

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA E
ELETROQUÍMICA DE REVESTIMENTOS DE (NbMo)
DEPOSITADOS POR *FLAME SPRAY*: UMA SOLUÇÃO
PARA A INDÚSTRIA DE PRETRÓLEO E GÁS**

MAURÍCIO CHAGAS DE MENEZES JÚNIOR

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA E
ELETROQUÍMICA DE REVESTIMENTOS DE (NbMo)
DEPOSITADOS POR *FLAME SPRAY*: UMA SOLUÇÃO
PARA A INDÚSTRIA DE PRETRÓLEO E GÁS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado na Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, como requisito para obtenção do grau de **Bacharel em Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Andre Lora

Co-orientador: Prof. Dr. Thiago Araujo Simões

Graduando: Maurício Chagas de Menezes Júnior

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA E
ELETROQUÍMICA DE REVESTIMENTOS DE (NbMo)
DEPOSITADOS POR *FLAME SPRAY*: UMA SOLUÇÃO
PARA A INDÚSTRIA DE PRETRÓLEO E GÁS**

Aprovado em ____/____/2022

AVALIADORES:

Profa. Dra. Juliana Ricardo de Souza

Ass: _____

Prof. Dr. Adillys Marcelo da Cunha Santos

Ass: _____

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

RESUMO

Melhorar a eficiência da extração de petróleo é um dos maiores desafios que a indústria de petróleo e gás enfrenta. Barreiras relacionadas à viabilidade da prospecção comercial, como salinidade, temperatura da água do mar e particulados carregados, podem causar desgaste e corrosão em dutos e outros dispositivos. O principal método para prevenir a corrosão em dutos, é o uso de inibidores. Eles são adsorvidos na superfície criando uma camada protetora contra a corrosão. No entanto, são suscetíveis às condições ambientais, o que pode afetar sua eficiência. Além disso, não são capazes de conferir propriedades mecânicas aos aços. O uso de revestimentos tem se mostrado uma boa alternativa para proteção de tubulações, face ao uso de inibidores. Neste sentido, materiais com propriedades promissoras são o nióbio (Nb), que forma naturalmente uma camada protetora de óxido e possui propriedades tribológicas desejáveis, e o molibdênio (Mo) que demonstra eficácia contra a corrosão. No presente estudo, o método de aspersão térmica por *flame spray* foi utilizado para depositar ligas à base de NbMo para revestir aços API x52. A análise de difração de raio-x (DRX), por refinamento de Rietveld foi realizada nos pós de metal utilizados para sinterizar o revestimento. Microscopia eletrônica de varredura (SEM), Espectroscopia de raio X por dispersão de energia (EDS), perfilometria, ensaios de dureza, erosão, tribologia e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram explorados para caracterizar os revestimentos depositados. Dentre os revestimentos estudados, o revestimento (C1), com 95% Nb₂O₅ e 5% Mo, indicou melhor comportamento sinérgico entre propriedades tribológicas e anticorrosivas, sendo recomendado para proteção de componentes críticos em oleodutos e gasodutos, pois apresenta excelente homogeneidade microestrutural, baixa rugosidade, alta dureza, baixo coeficiente de atrito e desgaste e aprimorado comportamento anticorrosivo.

Palavras-chave: *Flame spray*; nióbio; molibdênio; revestimento; tribocorrosão.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

ABSTRACT

Improving extraction efficiency is one of the biggest challenges facing the oil and gas industry today. Barriers related to the feasibility of commercial extraction, such as salinity and seawater temperature, can cause wear in pipelines and other devices (TAK; KIM, 2018). The main method to prevent corrosion today is the use of inhibitors. They adsorb to the surface creating a protective layer against corrosion (WANG; MELCHERS, 2017). However, they are susceptible to environmental conditions, which can affect their efficiency. Furthermore, they do not impart mechanical properties to steels. The use of coatings has been shown to be a good alternative for tube protection (ASKARI *et al.*, 2018). Niobium (Nb) naturally forms a protective oxide layer and has promising tribological properties, and molybdenum (Mo) has been shown to be effective against corrosion. In this study, the thermal spray method was used to deposit NbMo-based alloys to coat API steels. DRX analyzed with Rietveld refinement were performed on metallic powders. SEM, EDS, profilometry, Vickers microhardness, jet impact erosion testing, tribology testing using the test ball on flat (Reciprocating) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were applied to characterize the coatings. Among the coatings studied, the coating C1, table 1, with 95% Nb₂O₅ and 5% Mo, indicates better synergistic behavior between tribology and corrosion properties, and this coating is recommended for protection applications in oil and gas pipelines, as it presents excellent homogeneity microstructural, low roughness, high hardness, low coefficient of friction and wear and an improved anti-corrosive behavior.

Keywords: Flame spray; niobium; molybdenum; coating; tribocorrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do processo de deposição por <i>Flame Spray</i>	14
Figura 2.2 - Estrutura típica de um revestimento depositado por aspersão térmica.....	15
Figura 2.3 - Ensaio tribológico de deslizamento <i>Pin-on-disk</i>	17
Figura 2.4 - Ensaio tribológico de deslizamento <i>pin-on-flat reciprocating</i>	17
Figura 2.5 - Esquemática do ensaio eletroquímico com potenciostato.....	22
Figura 2.6 - EIS de um resistor em um gráfico esquemático de Bode e Nyquist.....	23
Figura 3.1 - Amostras de Filme de Nb ₂ O ₅ e Mo depositadas em substrato de aço API 5Lx 52 e catalogadas pela composição do filme de C1 a C4.....	28
Figura 3.2 - Amostras com superfície homogeneizada após lixamento e polimento.....	28
Figura 3.3 - Tentativa de realizar embutimento nas mostras.....	28
Figura 3.4 - difratômetro Miniflex II, da Rigaku.....	29
Figura 3.5 - TESCAN Vega 3.....	30
Figura 3.6 - Ensaio de tribologia.....	31
Figura 3.7 - Ensaio de tribologia.....	32
Figura 4.1 – Difratoograma (Nb ₂ O ₅) e (Mo) (a) Difratoograma de Nb ₂ O ₅ sem background da amorficidade, (b) Difratoograma de Nb ₂ O ₅ com background da amorficidade, (c) estrutura de Nb ₂ O ₅ , (d) difratograma de molibdênio sem fundo amorfo (e) estrutura de molibdênio.....	33
Figura 4.2 – Difratoogramas das composições estudadas, sem background amorfo (a) Difratoograma de composição C1, (b) Difratoograma de composição C2, (c) Difratoograma de composição C3, (d) Difratoograma de composição C4.....	34
Figura 4.3 – Microscopia eletrônica de varredura de superfície (SE-BSE) (a-c) amostra C1, (d-f) amostra C2, (g-i) amostra C3, (j-l) amostra C4.....	38
Figura 4.4 – Seção transversal SEM (BSE-SE) e EDS (a) Amostra C1, (b) Amostra C2, (c) Amostra C3, (d) Amostra C4, (e) EDS C1, (f) EDS C2, (g) EDS C3, (h) EDS C4.....	39
Figura 4.5 - Mapas de superfície 3D do substrato revestido, (a) Revestimento C1 (b) Revestimento C2, (c) Revestimento C, (d) Revestimento C4.....	41
Figura 4.6 - coeficiente de atrito, (a) Amostra C1 (b) Amostra C2, (c) Amostra C3, (d) Amostra C4 (e) Gráfico do coeficiente de atrito.....	42
Figura 4.7 - Microdureza dos revestimentos (a) Amostra C1, (b) Amostra C2, (c) Amostra C4.....	42
Figura 4.8 - Perda de peso (mg) em função da velocidade de impacto do jato, ângulo do jato (90°)	43
Figura 4.9 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Fase Bode e Z	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características tribológicas de revestimentos projetados para indústria de petróleo.....	19
Tabela 3.1 - Composição dos pós utilizados para aspersão térmica.....	27
Tabela 4.1 - Parâmetros de rede e <i>Goodness of Fit</i> (GOF).....	36
Tabela 4.2 - Rugosidade dos filmes.....	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Objetivos.....	11
2. Revisão da literatura.....	12
2.1. Aspersão térmica.....	12
2.1.1. Classificação das técnicas de aspersão térmica.....	13
2.1.2. Aspersão por <i>Flame Spray</i>	13
2.1.3. Aspectos morfológicos de revestimentos depositados por <i>Flame Spray</i>	14
2.2. Tribologia.....	15
2.2.1. Caracterização tribológica.....	16
2.2.2. Atrito e desgaste.....	17
2.2.3. A tribologia em revestimentos protetivos.....	18
2.3. Corrosão.....	21
2.3.1. Aspectos Eletroquímicos da Corrosão.....	21
2.3.2. Ensaios Eletroquímicos de Corrosão.....	22
2.3.3. Ensaio de impedância eletroquímica.....	22
2.4. Aspectos da Tribocorrosão.....	24
2.5. Nióbio e Molibdênio.....	25
2.5.1. Aspectos tribológicos e de resistência à corrosão do nióbio.....	25
2.5.2. Aspectos de resistência à corrosão do Molibdênio.....	26
2.5.3. Potencialidade da sinergia entre Molibdênio e Nióbio.....	26
3. Materiais e Métodos.....	27
3.1. Preparação das amostras.....	27
3.2. Análise cristalográfica dos pós de Nb₂O₅ e Mo.....	29
3.3. Caracterização da superfície.....	29
3.3.1. Análise microestrutural da seção transversal dos revestimentos.....	29
3.3.2. Rugosidade superficial.....	30
3.3.3. Avaliação da microdureza.....	30
3.3.4. Ensaio de erosão.....	30
3.3.5. Ensaio tribológico de erosão.....	31
3.3.6. Ensaio eletroquímico.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. Caracterização das fases e estrutura cristalina dos pós.....	33

4.2. Caracterização microestrutural dos revestimentos.....	37
4.3. Caracterização topográfica dos revestimentos.....	40
4.4. Comportamento da dureza e do desgaste.....	41
4.5. Comportamento da corrosão.....	44
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

Devido às propriedades mecânicas e ao seu baixo custo, o aço carbono é amplamente utilizado em tubulações e diversos dispositivos para a indústria de petróleo e gás. No entanto, é altamente suscetível à corrosão e degradação, sob condições severas de salinidade, temperatura e atrito de particulados, tornando-se um problema caro para o setor industrial (TAK; KIM, 2018; WANG; MELCHERS, 2017).

Os inibidores de corrosão são amplamente usados e quando adsorvidos na superfície criam uma camada protetora contra a corrosão, porém, são suscetíveis às condições ambientais, que podem afetar sua eficiência. Além do supramencionado, não conferem propriedades mecânicas aos aços e não são amigos do meio ambiente, apesar dos inibidores “verdes” que ainda estão em desenvolvimento (ASKARI *et al.*, 2018; VIEIRA CASANOVA MONTEIRO *et al.*, 2018).

O uso de filmes finos e revestimentos tem sido uma solução alternativa para preservar a integridade do aço carbono em equipamentos críticos. Estes revestimentos podem melhorar a prospecção do petróleo, reduzindo o desgaste por atrito e a corrosão química e eletroquímica do meio (BUENO *et al.*, 2018; SOLIS *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

Ligas metálicas que possuem camadas externas passivadas são úteis como revestimentos e filmes protetores, por serem menos propensas aos diversos tipos de desgaste (químico, eletroquímico e físico). Essa camada se deve à óxidos estáveis, espontaneamente formados, como o Cr_2O_3 e o TiO (GENTIL, 1996; MARQUES, 2014; SALES DA SILVEIRA, 2017).

O nióbio (Nb), elemento químico abundante no Brasil, tem chamado atenção de diversas pesquisas pelas suas propriedades, particularmente a resistência à corrosão e desgaste em diversos meios (KOUŘIL *et al.*, 2012a; WANG; MOHAMMADI; ALFANTAZI, 2012a). Dentre outras características do nióbio, destaca-se a formação espontânea do filme Nb_2O_5 , com alta aderência e resistência a corrosão em uma ampla faixa de pH e diferença de potenciais, mantendo sua passividade na presença de meios oxidantes e redutores, resistindo a uma larga variedade de produtos químicos (ASSELIN; AHMED; ALFANTAZI, 2007; DAMYANOVA *et al.*, 2003; FALS *et al.*, 2019; MATYLITSKAYA *et al.*, 2005; WOYDT; MOHRBACHER, 2014; YANG; AOKI; HABAZAKI, 2011). Do ponto de vista tribológico, ligas contendo Nb ou revestidas exclusivamente com Nb se beneficiam de propriedades mecânicas superiores (KRYSSINA *et al.*, 2020; WOYDT *et al.*, 2016; WOYDT; MOHRBACHER, 2014).

O molibdênio é um conhecido inibidor de corrosão localizada para o ferro quando imerso em soluções com cloreto (AMBROSE, 1978). Cerca de 2-4% em peso, até 6%, é frequentemente usado em aços inoxidáveis por causa de suas vantagens direcionadas a resistência à corrosão (HA *et al.*, 2018).

Neste sentido, revestimentos de nióbio e molibdênio, depositados por técnicas de pulverização térmica (*flame spray*), podem aumentar a proteção de componentes, modificar propriedades físico-químicas da superfície e contribuir para a redução dos custos industriais de reparação de danos causados por processos de degradação. Apesar das vantagens econômicas, crescimento significativo do uso da pulverização térmica e a crescente demanda por aplicações de Nb₂O₅ e do Mo estudos dedicados em caracterizar as propriedades sinérgicas de corrosão e resistência ao desgaste em filmes contendo estes materiais são inexistentes.

Apesar da extensão da literatura que investiga corrosão e tribologia do aço revestido por filmes protetivos, estudos sobre a sinergia das condições tribológicas em um meio corrosivo (tribocorrosão) usando aço carbono como substrato ainda é incipiente. A norma ASTM G40-10b define a tribocorrosão e aponta sua relação com os efeitos combinado e sinérgico entre tribologia e corrosão. Que resulta em efeitos distinto dos observados nos mecanismos de corrosão e desgaste tribológico, quando ativados separadamente (ASTM G40-10B, STANDARD TERMINOLOGY RELATING TO WEAR AND EROSION, 2010).

O comportamento dos materiais submetidos a tribocorrosão pode ser complexo devido ao número de parâmetros envolvidos no processo. Mas, estudos voltados para compreensão da tribocorrosão, que utilizam de sistemas tribológicos e eletroquímicos podem contribuir significativamente para melhor compreensão do efeito de deterioração sob tais condições (IGUAL MUNOZ; ESPALLARGAS; MISCHLER, 2020; LANDOLT; MISCHLER; STEMP, 2001; PONTTHIAUX *et al.*, 2004b).

Neste estudo, com intenção de aumentar a vida útil de dutos e equipamentos na indústria de óleo e gás, a técnica *flame spray* foi utilizada para depositar filmes finos de uma liga de Nb₂O₅ e Mo no substrato de aço API 5L x52, diferentes composições da liga foram analisadas. A difração de raios X (DRX) analisada por refinamento Rietveld fomentou a quantificação e identificação das fases predominantes nos pós de Nb₂O₅ e Mo. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) com microanálise de energia dispersiva (EDS) foi realizada para análise microestrutural e caracterização química, respectivamente. A topografia foi determinada por perfilometria. Microdureza, comportamento de desgaste e atrito foram investigados por análise de microdureza Vickers no padrão ASTM E92, teste de erosão por *jet impingement* e ensaio de

tribologia pelo método *test ball-on-flat (Reciprocating)*. A resistência à corrosão foi apresentada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os resultados obtidos são discutidos nas seções a seguir.

Ressalta-se que os dados e resultados obtidos neste presente estudo são de propriedade e direito autoral reservados ao Prof. Dr. Thiago Araújo Simões, aqui referido como co-orientador.

1.1 Objetivos

O estudo objetiva analisar a sinergia entre desgaste físico e químico nos filmes finos de NbMo utilizando tribologia e eletroquímica nas superfícies. Com isto, aumentar a vida útil de dutos e equipamentos na indústria de petróleo e gás, desenvolvendo e validando por técnicas de caracterização, ligas a base de NbMo para serem utilizadas como revestimentos protetivos.

Objetivos secundários:

- Obter ligas por mecanossíntese;
- Adequar as ligas a forma de deposição;
- Obter revestimentos por *flame spray*;
- Avaliar morfologia e microestrutura dos revestimentos;
- Avaliar aderência, dureza e tenacidade a fratura dos filmes;
- Avaliar característica sinérgica do desgaste por tribocorrosão dos filmes;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aspersão térmica

Com a evolução do uso dos metais foram descobertos diferentes métodos de revestir os próprios metais, por exemplo, o revestimento por imersão em metal (LIMA; TREVISAN, 2002). No início do século XX, uma equipe de pesquisadores, na Suíça, verificou a possibilidade de deposição de camadas de metais sobre uma superfície sem o uso de adesivo ou imersão, surgindo a tecnologia de deposição por aspersão (SOVOLEV; GUILMANY; NUTTING, 2004). Durante a Segunda Guerra Mundial foi a fase de maior desenvolvimento do processo de aspersão de revestimentos, devido à possibilidade de recuperação de peças com deposição de materiais sobre os componentes sem aquecê-los (LIMA; TREVISAN, 2002).

A aspersão térmica consiste em um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. A aspersão térmica é utilizada num grande número de aplicações, desde à proteção da superfície até a recuperação de superfícies que tenham sido desgastadas (BASTOS, 2014; MAGNANI, 2008). Esta técnica é geralmente utilizada para aumentar a resistência a corrosão e diminuir as taxas de desgaste e erosão. Além de ter sido utilizada para revestir peças que necessitam de isolamento elétrico e térmico ou adquirir compatibilidade biológica (PAREDES, 2012).

Segundo Paredes (2012), no Brasil, o desenvolvimento desta tecnologia se deve principalmente pela exploração do petróleo, um processo crítico, realizado em ambientes degradantes e com isso se tem um incremento na responsabilidade dos equipamentos para o seu processamento. Deste modo, o uso de revestimentos por aspersão, estabelece um conjunto de fatores vantajosos para que sistemas e peças sejam projetados para operar de forma confiável e satisfatória economicamente tanto na sua fabricação, quanto na manutenção. Uma das principais vantagens desta técnica encontra-se na ampla disponibilidade de materiais em pó para aspersão existente no mercado, o que torna possível a escolha de um revestimento com propriedades específicas para cada aplicação desejada (MIYAMOTO; SUGIMOTO, 1995).

Através da aspersão térmica, materiais metálicos ou não metálicos, são depositados em uma condição fundida ou semifundida sobre um substrato preparado, formando um depósito aspergido (LIMA; TREVISAN, 2002). O material a ser aspergido pode se apresentar em diferentes formas: pó, vareta, arame, etc. O equipamento de aspersão gera o calor necessário utilizando gases combustíveis ou um arco elétrico, ocasionando uma mudança de estado do material de aspersão, onde o material fundido quando na fase de solidificação é acelerado por

gases sob pressão contra o substrato que será revestido. Na colisão, o revestimento é obtido com a deformação das partículas que aderem ao material base e na sequência, sobre as partículas já depositadas, formando camadas sobrepostas (AMERICAN WELDING SOCIETY, 1985; BASTOS, 2014).

2.1.1 Classificação das técnicas de aspersão térmica

Os processos de aspersão térmica podem ser divididos em dois grupos principais, de acordo com o método de geração de calor. O primeiro, que utiliza chama e o segundo a energia elétrica como fontes de calor (JUNIOR, 2017; MAGNANI, 2008; PAREDES, 2012; PAWLOWSKI, 1995).

- Os que utilizam como fonte de calor uma reação provocada por combustão:
 - Aspersão por alta velocidade (HVOF)
 - Aspersão de arame por chama de alta velocidade (HVCW)
 - Aspersão por chama (FS)
 - Aspersão por detonação (DS)

- Os que utilizam uma fonte de calor a energia elétrica:
 - Arco elétrico
 - Plasma à vácuo (VPS)
 - Plasma atmosférico (APS)
 - Plasma em atmosfera controlada (CAPS)

Na atualidade, processos menos convencionais podem ainda ser identificados, como, “*combustion-arc*” um processo híbrido que deriva dos processos a arco elétrico e chama de elevada velocidade, o “*Cold Spray*” um processo de aspersão com gás frio CGSM (*Cold-Gas Spraying Method*), uma nova técnica que se vale da energia cinética para propelir as partículas ao substrato (PAREDES, 2012).

Como no presente trabalho os revestimentos foram obtidos por aspersão por chama ou *flame spray*, essa técnica será discutida sob o ponto de vista de revisão bibliográfica.

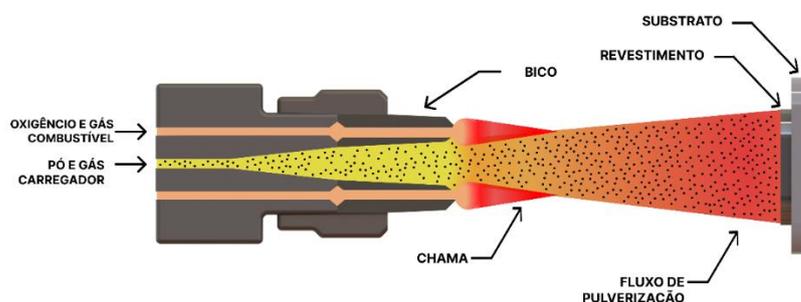
2.1.2 Aspersão por *Flame Spray*

Também conhecido como processo a chama oxiacetilênica, o processo de aspersão térmica a chama, ou *flame spray* – FS, é caracterizado por utilizar a combustão de uma mistura de gases, geralmente oxigênio-acetileno, para gerar calor e fundir o material de deposição e formar os revestimentos. Os materiais utilizados na técnica de *flame spray* podem ser utilizados

sob a forma de pó ou arame e podem ser metais e suas ligas, materiais cerâmicos e alguns polímeros (JUNIOR, 2017; PAWLOWSKI, 2008)

A mistura de gases combustíveis, no bico da pistola de aspersão, produz uma combustão capaz de fundir o material a ser depositado (PADILHA, 2011). Para que ocorra a transferência do material fundido até o substrato, um jato composto por gases da combustão e o gás de transporte projetam o metal fundido em alta velocidade contra a superfície de um substrato (JUNIOR, 2017). Um esquema do processo de deposição por *flame spray* pode ser identificado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Esquema do processo de deposição por *Flame Spray*.



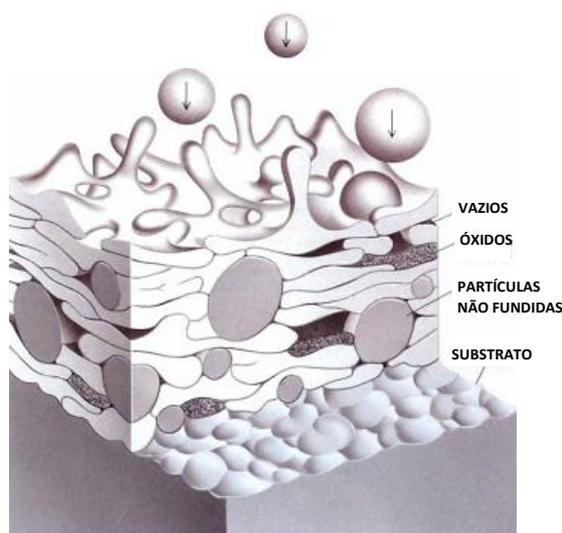
Fonte: Própria autoria

Quando é utilizado material de alimentação na forma de pó, este é transportado até a pistola por um gás de arraste (N_2 ou Ar). O pó entra em contato com a chama, funde e são projetadas contra o substrato. As velocidades de transferência das partículas em pó fundidas são alta, permitindo ao ar comprimido transferi-las com maior energia cinética até o substrato, que o material alimentado na forma de arame (PAWLOWSKI, 2008).

2.1.3 Aspectos morfológicos de revestimentos depositados por *Flame Spray*

Em geral, o princípio da aspersão por *flame spray* se baseia no aquecimento das partículas que, ao se fundirem ou semifundirem e colidirem com o substrato, as gotículas se resfriam a uma elevada taxa de resfriamento, fazendo com que se ancorem mecanicamente nas irregularidades da superfície, formando um revestimento de estrutura lamelar, que exibirá variações, dependendo dos parâmetros de processo, do tipo do material depositado e das características do substrato (LIMA; TREVISAN, 2002). A estrutura típica de um revestimento aspergido, Figura 2.2, é composta pelas lamelas, inclusões de óxidos, partículas sólidas, vazios e porosidade, e a presença desses componentes definirá as propriedades do revestimento (DAVIS, 2004; GUO *et al.*, 2014; PAWLOWSKI, 2008; SCHIEFLER, 2004).

Figura 2.2 – Estrutura típica de um revestimento depositado por aspersão térmica.



Fonte: Adaptado de (HERMAN, 1988).

Para produção de um revestimento de qualidade, são necessários estudos diversificados e avançados das suas características morfológicas e microestruturais. Características como a compatibilidade química dos materiais durante a deposição devem ser estudadas, além da adesão e baixa porosidade, visto que a resistência do revestimento dependerá da aderência com o substrato e da coesão entre as suas partículas (PADILHA, 2011).

2.2 Tribologia

A disciplina que investiga os fenômenos de atrito e desgaste é denominada tribologia. O termo tribologia vem do grego (Tribo - esfregar) e (Logos - estudo), foi utilizado oficialmente pela primeira vez em 1966 por H. Peter Jost para o comitê do departamento inglês de educação e ciência. Neste relatório, o termo foi definido como a “ciência e tecnologia de superfícies interativas, em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionados”. H. Peter apontava os impactos econômicos devido à utilização dos conhecimentos de tribologia, estimando elevadas reduções de gastos com perdas por desgaste, além de amenizar impactos ambientais decorrentes deste (JOST, 1990).

A tribologia envolve estudos do atrito e do desgaste de corpos e pode ser definida como uma tecnologia e ciência de superfícies que interagem em um movimento relativo. Os termos atrito e desgaste não podem ser descritos como propriedades intrínsecas dos materiais, mas, como uma característica relacionada a interação desses materiais com variáveis dos processos a que estão submetidos. O atrito é a resistência ao deslocamento e é gerado a partir da interação de sólidos em determinadas áreas de contato; já o desgaste é a perda progressiva de material da

superfície de um corpo sólido, decorrente do contato e do movimento relativo deste com outro corpo (ZUM GAHR, 1987).

Em decorrência da interação entre corpos e do conseqüente desgaste, para garantir a durabilidade, eficiência e confiabilidade, superfícies lubrificadas são desejadas e tratamentos superficiais são frequentemente requisitados, com a aplicação de diferentes tipos de revestimento (GENTIL, 1996; PAZDEROV; BRADAC; VALES, 2011). Para a tecnologia de revestimentos são reivindicados melhor resistência ao desgaste abrasão, auto lubrificação e resistência química e eletroquímica, que dependem principalmente das partículas utilizadas na síntese dos revestimentos, do tamanho, concentração, distribuição e morfologia das partículas, tecnologia de deposição, entre outros aspectos (BALAJI *et al.*, 2006; FARIAS *et al.*, 2009; LEE; LIM, 2004; RAMALHO; MIRANDA, 2005; SONG; ZHANG, 2006; ZHAO; LIU; ABEL, 2004).

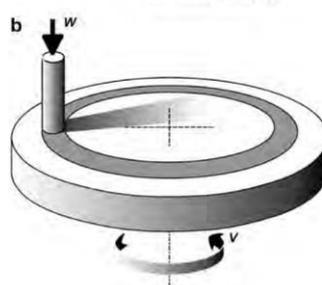
2.2.1 Caracterização tribológica

Quando o objetivo é compreender os mecanismos de degradação de um material quantificando o desgaste, medindo o atrito e mudar o regime de lubrificação, os testes de laboratório permitem uma situação idealizada em que todos os parâmetros do sistema podem ser definidos. São normalmente realizados sob condições idealizadas e bem controladas que permitem um tempo de resposta curto. O uso de geometrias simples e o tamanho das amostras a serem testadas é uma vantagem desse tipo de teste, onde dispositivos podem medir parâmetros de saída, permitindo reunir o máximo de informações do processo (CASABÁN JULIÁN; IGUAL MUÑOZ, 2011; ESPALLARGAS; TORRES; MUÑOZ, 2015; MISCHLER; MUNOZ, 2018; MISCHLER; PONTIAUX, 2001).

A avaliação tribológica pode ser realizada por meio de diferentes técnicas, os métodos e equipamentos de teste tribológico são largamente discutidos na literatura (BHUSHAN, 2001; BHUSHAN; GUPTA, 1991; CHUNG; LEE; KIM, 2004; CZICHOS; HABIG, 1992; HSU; GATES, 2005; SPIKES, 1999). Ensaio especialmente úteis são os de deslizamento, Bhushan e Gupta (1991), descrevem métodos de ensaio de desgaste e atrito para avaliação tribológica de superfícies revestidas. Dez parâmetros típicos são fornecidos, mas muitas variações destes estão em uso. Destes, o teste pino sobre disco ou no inglês *pin-on-disk*, Figura 2.3, é de longe o mais amplamente utilizado, sendo adequado como um teste para triagem de diferentes materiais, para análise de atrito entre o par tribológico e identificação do mecanismo de desgaste (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Segundo Holmberg e Matthews (2009), o teste do tipo *pin-on-disk*, é capaz de fazer uma determinação das taxas de desgaste e coeficiente de atrito do revestimento estudado, onde uma bola é colocada em atrito com uma placa giratória.

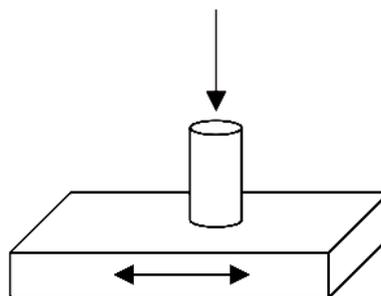
Figura 2.3 Ensaio tribológico de deslizamento *Pin-on-disk*.



Fonte: (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Os outros métodos de teste podem ser muito úteis nos casos em que simulam melhor as condições reais de contato entre o par tribológico. Um layout típico, que pode ser entendido como uma variação do *pin-on-disk*, é o teste *Ball-on-flat reciprocating*, ou *pin-on-reciprocating plate*, Figura 2.4, que funciona adequadamente para a determinação da taxa de desgaste e coeficiente de atrito em baixas cargas e velocidades e com corpos de prova pequenos, onde um pino ou uma bola é atritada contra uma placa retangular através de movimentos recíprocos. Neste teste a amostra pode estar seca ou totalmente imersa em um fluido, o que torna este ensaio imprescindível para análises de situações em que o par tribológico está em presença de fluido lubrificante ou em meio aquoso, como é o caso de sistemas submersos em meio salino (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

Figura 2.4 Ensaio tribológico de deslizamento *pin-on-flat reciprocating*.



Fonte: (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

2.2.2 Atrito e desgaste

É delineado por Holmberg e Matthews (2009), que o atrito é a resistência ao movimento que se observa quando um corpo se move tangencialmente a outro corpo em contato. Assim, o

atrito não é uma propriedade inerente ao material, mas, uma resposta do sistema na forma de uma força de reação. Portanto, o coeficiente de atrito (COF), Equação (2.1), é a força de atrito tangencial F dividida pela carga normal em contato (w):

$$\mu = \frac{F}{w} \quad (2.1)$$

Basicamente, o atrito pode ser dividido em dois componentes, uma força de adesão, devido à adesão entre as duas superfícies e uma força de deformação. O coeficiente de atrito depende do sistema de contato e pode variar muito em relação ao par tribológico do sistema (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009).

O desgaste é comumente definido como a remoção de material de superfícies sólidas como resultado do atrito gerado pelo contato de uma superfície movendo-se sobre outra. Assim, tanto o atrito quanto o desgaste são simultaneamente resultados do mesmo processo de contato tribológico que ocorre entre duas superfícies móveis (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009). É comum descobrir que um baixo atrito corresponde a um baixo desgaste, enquanto um alto atrito reflete em uma alta taxa de desgaste, conforme descrito por (SAKA, 1980). No entanto, esta não é uma regra e existem vários exemplos como em FRANKLIN, 1991, de comportamento contraditório.

Os mecanismos de desgaste típicos são adesivos, abrasivos, fadiga e desgaste químico. É muito comum que em uma situação real mais de um mecanismo de desgaste esteja agindo ao mesmo tempo (HOLMBERG, 1991).

2.2.3 A tribologia em revestimentos protetivos

Um uso crescente de abordagens que utilizam tratamentos de superfície e revestimentos tem sido estudados e aplicados para o controle de atrito e desgaste dos materiais. Isso tem levado ao crescimento da ciência e engenharia de superfície, estimulada pelo desenvolvimento de novos métodos de revestimento e tratamento superficial, que fornecem características e propriedades antes inatingíveis. Graças aos estudos nesta área foram obtidos avanços em economia de energia pela redução de atrito entre componentes de máquinas e equipamentos, redução de perdas por corrosão, fadiga, desgaste e aumento de confiabilidade de peças, visto que é na superfície que a maioria das falhas se originam, seja por desgaste, fadiga ou corrosão (HOLMBERG; MATTHEWS, 2009; REZENDE, 2010).

Inúmeros artigos publicados, dedicados ao estudo de revestimentos protetivos, descrevendo medições experimentais das propriedades de atrito e desgaste para diferentes

materiais e aplicações, podem ser encontrados no cenário acadêmico. Porém, devido a uma falta de padronização dos métodos de teste tribológicos e à extensão abrangente da literatura, se torna muito difícil encontrar resultados específicos, comparáveis ao conjunto de condições de contato tribológico que possa estar sendo estudado (BHUSHAN; GUPTA, 1991; SINGER, 1988; SUDARSHAN, 1992). Pensando nisto, para fomentar uma perspectiva abrangente do comportamento tribológico de tribo-sistemas explorados por pesquisadores, visando aplicação no setor de revestimentos para tubulações de óleo e gás ao longo dos anos e para diferentes materiais, é apresentada a Tabela 2.1, que é o resultado de uma avaliação de literaturas do setor.

Tabela 2.1: Características tribológicas de revestimentos projetados para indústria de petróleo e gás.

Autoria	Revestimento	COF	Tribômetro/Equipamento	Movimentação
PAZDEROV; BRADAC; VALES, 2011	FeZn	0.316	Tribômetro TOP 3	movimento alternativo linear
	FeZn + PTFE	0.302		
GAJEWSKA-MIDZIALEK <i>et al.</i>, 2006	NiB	0,045	Amsler A-135	Disco revestido, em movimento Circular e pino em movimento linear tangente ao disco
	NiB (KRN)	0,05		
	NiB (KRN + 0,05 mM ASB)	0,031		
	NiB (KRN + 0,10 mM ASB)	0,033		
	NiB (KRN + 0,10 mM SK)	0,062		
	NiB (KRN + 0,27 mM SK)	0,06		
	NiB (KRN + 0,04 mM WKF1)	0,042		
NiB (KRN + 0,11 mM WKF1)	0,051			
ABOURAYAK <i>et al.</i>, 1996	AgTiN	0,95	N/A	Disco revestido, em movimento Circular e pino em movimento linear tangente ao disco
	TiCN	0,9		
	TiCON	1.1		
	WTiN	1.1		
FU; FENG; LI, 2018	NiTi	0,484	N/A	N/A
	NiTiCu	0,359		
FUKUMASU <i>et al.</i>, 2018	a-C:H (Carbono amorfo hidrogenado)	0,091	Optimol SRV v4	N/A

GRIGORESCU <i>et al.</i>, 1991	NiMoAl A(Plama- deposited)	0.05-0.12	Falex LFW-1 block-on- ring	Amostra revestida estática e anel em movimento rotativo.
	NiMoAl B(Plama- deposited)	0.18		
	NiMoAl (flame- sprayed deposited)	0.05-0.12		
JIN; YANG, 1997	WC-12%Co (Seco)	0,16	Optimol SRV	N/A
	Cr2O3 (Seco)	0,5		
	Al2O3- 20%TiO2 (Seco)	0,75		
	Cr3C2- 25%NiCr (Seco)	0,98		
	WC-12%Co (Lubrificado)	0,14		
	Cr2O3 (Lubrificado)	0,13		
	Al2O3- 20%TiO2 (Lubrificado)	0,16		
VITRY; BONIN, 2017	NiB\NiP	0.46	Microtribômetro CSM	Disco revestido estático e pino em movimento circular.
	NiP\NiB	0.50		
	NiP	0.60		
	NiB	0.54		
JOHNSON; FARWICK, 1978	Tribaloy 700	0,15-0,4	WARD e no LMEC	Plano revestido estático e pino cilíndrico em movimento circular oscilatório.
MAGHAM <i>et al.</i>, 1992	Mo	0,2-0,4	N/A	N/A
SANTOS <i>et al.</i>, 2001	MoS2	0,32	N/A	N/A
	DLC	0,13		

SCHMITT; PAULMIER; LE HUU, 1999	Revestimentos de diamante orientação {111}	0,17	tribômetro (pin-on-disk) localizado em uma câmara de vácuo: oxigênio e água em vapor (Modelo não foi citado)	Disco revestido, em movimento Circular e pino em movimento linear tangente ao disco
STAIA; ENRIQUEZ; PUCHI, 1997	NiP	0,26	tribômetro (pin-on-disk) (Modelo não foi citado)	Disco revestido, em movimento Circular e pino em movimento linear tangente ao disco
STASZUK <i>et al.</i>, 2018	(Ti,Al)N (Ti,Al)N-hybrid	0,5-0,95 0,52-0,93	tribômetro (pin-on-disk) (Modelo não foi citado)	Disco revestido, em movimento Circular e pino em movimento linear tangente ao disco

2.3 Corrosão

A corrosão pode ser apresentada como a deterioração do material por uma ação química ou eletroquímica do meio. Esta deterioração causada pela interação físico-química entre o meio de operação e o material acarreta alterações prejudiciais como o desgaste gradativo, alterações químicas e modificações estruturais (GENTIL, 1996)

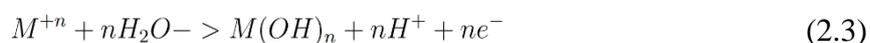
Nos aços a corrosão provoca a perda de íons do metal, principalmente o ferro. Essa perda de íons afeta diretamente a integridade estrutural, fragilizando o aço, através da deterioração que se inicia na superfície e segue para o interior do material (GONÇALVES, 2016).

O fenômeno eletroquímico presente na corrosão se encontra nas equações (2.2) e (2.3) abaixo (GENTIL, 1996):

- Dissolução do metal para formar cátions:



- Dissolução do metal para formar produtos de corrosão:



2.3.1 Aspectos Eletroquímicos da Corrosão

O conjunto de potenciais elétrico e químico de um material é chamado de potencial eletroquímico. Quando um metal é imerso em solução, surge uma diferença de potencial entre a fase sólida e líquida, esta diferença de potencial se origina pelas diferentes características químicas entre metal e solução e das diferenças elétricas, na carga de elétrons. Monitorar a diferença de potencial entre o estado de corrosão e o equilíbrio representa uma importante ferramenta de controle. Além disso, a projeção de potenciais através da aplicação de tensão

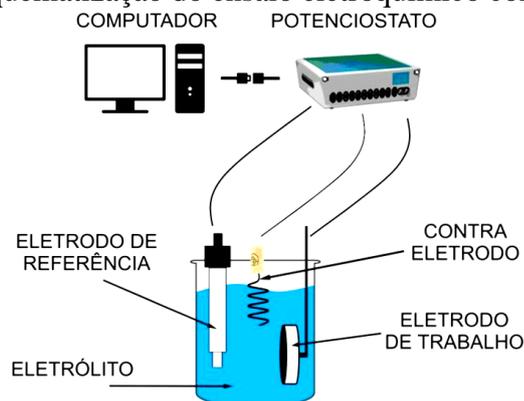
elétrica nos materiais, representa uma das maneiras de simular situações em que um material esteja exposto à um meio agressivo (GENTIL, 1996).

2.3.2 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

Consiste em técnicas capazes de mensurar a resistividade de um material em um meio de trabalho, enquanto este é submetido a uma corrente e potencial elétrico (NACE, 1997).

Para realização dos ensaios eletroquímicos, utiliza-se um potenciostato, capaz de monitorar as informações eletroquímicas referentes aos eletrodos da célula eletroquímica. A esquematização do ensaio eletroquímico que se vale do potenciostato, Figura 2.5, é composta de um reservatório onde se coloca o eletrólito, um contra eletrodo (por onde passa a corrente fornecida pelo potenciostato), um eletrodo de trabalho (que recebe o fluxo de elétrons enviado pelo contra eletrodo) e um eletrodo de referência (MELLO, 2011; NACE, 1997).

Figura 2.5 - Esquematização do ensaio eletroquímico com potenciostato.



Fonte: Adaptado de (RESENDE *et al.*, 2017).

Para ensaios eletroquímicos de corrosão, uma das aplicações do potenciostato direciona-se a medir a passagem de corrente pelo material através de uma faixa de potencial (V) aplicada, sendo possível observar o quanto um metal resiste à corrosão, pelo monitoramento da corrente (NACE, 1997; WOLYNEC, 2003).

2.3.3 Ensaio de impedância eletroquímica

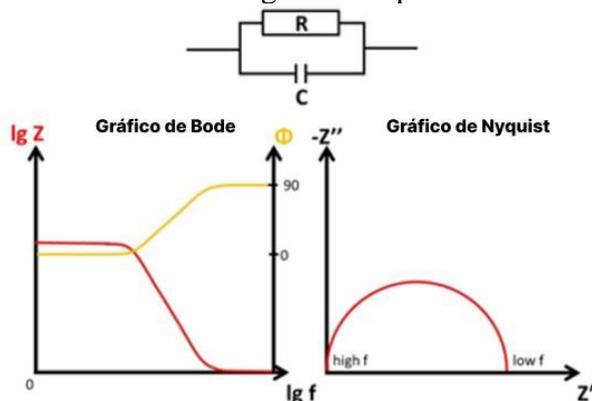
Os ensaios de impedância eletroquímica (EIS) são utilizados para medir a resistência à passagem de corrente do eletrodo de trabalho para o eletrólito e eletrodo auxiliar, durante o ensaio eletroquímico e tem sido empregada para estudar a interface metal/solução e avaliar a eficiência de revestimentos metálicos frente à corrosão (GENTIL, 1996; MCCAFFERTY, 2010).

A impedância eletroquímica fornece através de diagramas de impedância, informações sobre as propriedades da superfície do eletrodo, cinética e mecanismo de degradação, sendo, portanto, uma ferramenta primordial no estudo de corrosão (BRETT; BRETT, 1996; GENTIL, 1996; WOLYNEC, 2003). Este método é baseado no estudo da capacitância (C) e resistência (R) que pode ser representada por sua vez como um circuito elétrico, Figura 2.6. Os resultados são obtidos em função de uma frequência de um pequeno sinal de corrente alternada aplicado sobre o eletrodo de trabalho. A impedância explicitada pela variável (Z) é expressa em unidades de resistência, (Ω) e pode ser representada pela equação (2.4) a seguir (LASIA, 1999; WOLYNEC, 2003):

$$Z(jw) = Z' + jZ'' \quad (2.4)$$

As variáveis Z' e Z'' são respectivamente as componentes real e imaginária da impedância. Para dados experimentais a fórmula complexa de impedância é tipicamente apresentada na forma gráfica.

Figura 2.6 – EIS de um resistor em um gráfico esquemático de Bode e Nyquist.



Fonte: Adaptado de (PALMSENS, 2022).

As representações gráficas mais utilizadas são as de Nyquist e Bode, Figura 2.6. Uma desvantagem do formato Nyquist é a de que a dependência da frequência não é clara. No que diz respeito à frequência é vista na representação de *Bode* (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008; WOLYNEC, 2003).

O diagrama de Nyquist, é formado representando-se os valores experimentais das componentes (Z') e (Z'') de um sistema eletroquímico, num gráfico de ($-Z''$) em função de (Z'). Este diagrama normalmente possui a forma de semicírculo, outras curvas não esboçam o fechamento do semicírculo, o que é uma tendência natural neste tipo de gráfico, e o ponto mais alto representa a resistividade máxima do material (MCCAFFERTY, 2010; WOLYNEC, 2003).

Os diagramas de Bode são representados em termos do ângulo de fase (ϕ) e pelo módulo de impedância ($|Z|$) em função da frequência (f). Este diagrama complementa o diagrama de Nyquist e , maior resistência, havendo uma maior resistência à passagem da corrente, ocorre uma maior resistência à corrosão. (WOLYNEC, 2003).

2.4 Aspectos da Tribocorrosão

Em muitos sistemas tribológicos, os materiais em contato são expostos a um ambiente corrosivo e, portanto, estão sujeitos tanto ao estresse mecânico quanto aos efeitos químicos e eletroquímicos do ambiente. Neste caso, a taxa de degradação do contato por atrito não pode ser prevista simplesmente conhecendo a resistência ao desgaste na ausência de efeitos corrosivos, nem se pode prever a resistência à corrosão na ausência de desgaste mecânico. O motivo dessa incerteza é que, em sistemas de tribocorrosão, as degradações química e mecânica não são independentes, e a sinergia de ambas, tende a provocar efeitos distintos dos mecanismos ativados separadamente, além de possivelmente resultar em uma taxa de desgaste potencialmente mais altas e remoção acelerada do material (STEMP; MISCHLER; LANDOLT, 2001).

Muitos aspectos relacionados ao mecanismo de tribocorrosão não estão totalmente esclarecidos, principalmente face a grande complexidade dos processos químicos, eletroquímicos, físicos e mecânicos, bem como o fato de que a prática da tribocorrosão ainda não está bem definida. (PONTHIAUX *et al.*, 2004a).

O comportamento da tribocorrosão depende das condições e das propriedades dos materiais que estão em contato e dos parâmetros experimentais, incluindo os mecanismos tribológicos e as propriedades físico-químico do meio (LUZ, 2019; MATHEW *et al.*, 2009).

Nos processos de tribocorrosão ocorre a interação da corrosão com mecanismos de erosão de partículas sólidas, abrasão, erosão por cavitação, movimento recíproco de pequena magnitude, desgaste por deslizamento, entre outros. Do ponto de vista físico, a tribocorrosão inclui fenômenos de degradação mecânicos e químicos, tais como: desgaste corrosivo ou erosivo, corrosão acelerada pelo desgaste, corrosão por atrito, corrosão por erosão, corrosão sob tensão, desgaste oxidativo e fadiga por corrosão (LUZ, 2019; MATHEW *et al.*, 2009)

Os efeitos da sinergia entre desgaste corrosivo e tribológico, podem ter consequências adversas tanto positivas quanto negativas, dependendo das condições e características da superfície do material a ser analisado, um efeito de proteção da superfície pode ser observado, como no caso de camadas autolubrificantes e camadas auto reparadoras, ou pode gerar efeitos

de agravamento do processo de degradação do material (CAO; MISCHLER, 2018; HUTH, 2011; LUZ, 2019; MATHEW *et al.*, 2009).

2.5 Nióbio e Molibdênio

2.5.1 Aspectos tribológicos e de resistência à corrosão do nióbio

O nióbio e materiais à base de nióbio têm sido estudados em aplicações diversas devido as suas propriedades, particularmente a resistência à corrosão e desgaste em meios diversos (KOUŘIL *et al.*, 2012b; WANG; MOHAMMADI; ALFANTAZI, 2012b). O uso de nióbio como revestimento por pulverização na proteção de oleodutos tem sido objeto de diversos estudos, principalmente contra corrosão e desgaste (BRANDOLT *et al.*, 2014; MATOS *et al.*, 2012).

Pan *et al.* (2016) fabricaram filmes de Nb₂O₅ em substratos de aço inoxidável AISI 304, aumentando a estabilidade química do aço. Outro estudo, relata elevada inércia química da camada de Nb₂O₅ formada na superfície de um filme de nióbio eletrodepositado em substrato de aço inoxidável 316 (CAO; LIANG; HUANG, 2015). Boas propriedades de corrosão também foram relatadas em soluções de cloreto de sódio e estudos mostram que o revestimento de Nb não sofre desgaste por pites em solução com NaCl 3,5% (HSIEH *et al.*, 1991; LIU *et al.*, 2021).

Compostos à base de nióbio têm atraído a atenção como películas finas e revestimentos resistentes à corrosão em substratos de aços API 5L X80, alumínio, silício, ligas de magnésio e outros (ANDERSON; AITCHISON; JOHNSON, 2016; DESTRO *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2012). Também revestimentos depositados por aspersão em *flame spray*, de nióbio sobre substratos de aço carbono vem sendo testada alternativamente aos processos de revestimento por soldagem e cladeamento (MOTTA, 2011a).

As investigações realizadas por Fals *et al.* (2019), apontam que revestimentos de Nb₂O₅ tem maior resistência ao desgaste abrasivo do que Aços D2 e H13 e apresenta baixa perda de massa durante erosão por lama. Revestimentos de óxido de nióbio depositados em substratos Ti6Al4V, destacaram propriedades tribológicas superiores à do substrato não revestido e o revestimento com maior teor de nióbio apresentou menor coeficiente de atrito (COF) (DINU *et al.*, 2020a). Revestimentos contendo nióbio submetidos à ensaios de nanoindentação, exibem microdureza, módulo de elasticidade e resistência à deformação plástica superiores aos revestimentos livres de nióbio (CHENG *et al.*, 2020; CHENG; LIANG; XU, 2014; LIU *et al.*, 2021; PING *et al.*, 2020).

2.5.2 Aspectos de resistência à corrosão do Molibdênio

As influências positivas do Mo no comportamento de corrosão localizada foram observadas em variados aços, incluindo aços inoxidáveis ferríticos, duplex e austeníticos (LOABLE *et al.*, 2017; MESQUITA *et al.*, 2012; TOBLER; VIRTANEN, 2006). Foi relatado o efeito do molibdênio na melhoria do potencial de degradação da passividade e nas características de repassivação (KANEKO; ISAACS, 2002; MESQUITA *et al.*, 2013).

Foi extensamente relatado que o íon molibdato (MoO_4^{2-}), formado durante a dissolução do metal contendo Mo, aumenta a proteção do filme passivo e bloqueia efetivamente a adsorção do íon cloreto (Cl^-), pela redução da taxa de dissolução ativa em poços acidificados (HA *et al.*, 2018; NEWMAN, 1985; TOBLER; VIRTANEN, 2006).

2.5.2 Potencialidade da sinergia entre Molibdênio e Nióbio

Li *et al.* (LI *et al.*, 2017) estudaram membranas de $(\text{Nb, Mo})_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$. Os autores demonstraram que molibdênio é um elemento de liga desejável atrelado ao Nb, contribuindo para uma redução na absorção de hidrogênio e aumentando a difusão intrínseca de hidrogênio, sendo mais resistente à fragilização com mínima penalidade sobre a permeabilidade.

Mazzolai (MAZZOLAI, 2013) realizou um estudo de absorção de H em ligas de NbMo e identificou que, quando em teores de 5% de Mo os óxidos formados impedem a permeação por hidrogênio. Neste sentido, revestimentos de nióbio e molibdênio podem aumentar a proteção de componentes de tubulações de petróleo e gás, modificando propriedades físico-químicas da superfície e reduzindo dos custos industriais de reparação de danos causados por processos de degradação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras

Para desenvolvimento do estudo, foi necessária a escolha inicial de um substrato, o aço API 5L x52, cedido pela Petrobrás, o mesmo utilizado pela indústria nas tubulações de petróleo e gás, apresentando composição nominal de acordo com a norma (API, 2013). Os pós de molibdênio de alta pureza (99,99%, <20 μm) foram adquiridos da Merck Sigma-Aldrich. O nióbio, já na sua forma de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), foi gentilmente cedido pela AMG Brasil. O pó inicial tinha um tamanho de partícula de 15 μm . Os pós utilizados na aspersão térmica foram atomizados a gás. Ambos os pós foram misturados de acordo com a composição estequiométrica em peso, apresentada na Tabela 3.1. Um moinho de bolas planetário Fritsch Pulverisette, de alta energia foi usado para moer e realizar a mistura das composições de pó por 30 min utilizando jarras e bolas de cerâmica de zircônia.

Tabela 3.2 - Composição dos pós utilizados para aspersão térmica

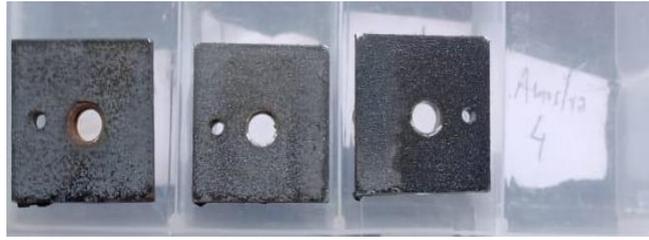
(wt%)	C1	C2	C3	C4
Nb₂O₅	95	90	85	80
Mo	5	10	15	20

Ao todo, quatro amostras em forma de pó foram preparadas para a posterior realização da caracterização, o que diferencia as amostras é o teor de molibdênio e pentóxido de nióbio presente em cada uma, onde, da amostra C1 para C4 o teor de Nb_2O_5 reduz, enquanto o teor de Mo aumenta, com intenção de verificar o efeito do aumento do teor de nióbio em detrimento do teor de pentóxido de nióbio.

O processo de *flame spray*, (Figura 2.1), foi realizado pela empresa OPT Brasil. Para melhorar a aderência, eliminando graxa e óxidos, a superfície da amostra API 5L x52 foi preparada previamente ao processo de *flame spray*. O modelo da pistola não foi fornecido pela empresa, o gás oxi-combustível, composto por acetileno e oxigênio, foi usado para produzir a chama, com temperatura de trabalho próxima de 3360,15 K. A distância de trabalho para aspersão foi de 160 ± 10 mm.

As amostras obtidas após preparação e revestimento com filmes de Nb_2O_5 e molibdênio, são representadas na figura 3.1. Dois grupos de quatro amostras devidamente catalogadas de 1 a 4, seguindo as proporções respectivas das composições C1 à C4 representadas na tabela 3.1 foram encaminhados para a preparação de superfície antes da caracterização.

Figura 3.1 - Amostras de Filme de Nb_2O_5 e Mo depositadas em substrato de aço API 5Lx52 e catalogadas pela composição do filme de C1 a C4.



Fonte: Própria autoria

As amostras obtidas após a deposição dos filmes foram preparadas para os posteriores ensaios seguindo dois processos diferentes. Para os ensaios tribológicos de deslizamento as amostras foram lixadas com lixas até o *mesh* de 1200 em uma politriz metalográfica e posteriormente polidas com alumina em suspensão, Al_2O_3 (95-99%) e na sequência limpas com álcool etílico. A preparação da superfície é de fundamental importância para que as amostras estejam com a superfície homogeneizada, a fim de minimizar a interferência da não uniformidade da superfície nos ensaios de tribologia. O procedimento foi realizado no laboratório de metalografia do SENAI-Feira de Santana, instituição parceira na realização deste procedimento. As amostras obtidas estão apresentadas na figura 3.2.

Figura 3.2 - Amostras com superfície homogeneizada após lixamento e polimento.



Fonte: Própria autoria

Era de intenção deste experimento realizar o embutimento das amostras com baquelite para permitir uma maior segurança no manuseio das amostras que seriam lixadas na politriz. No entanto como observado na figura 3.3, as amostras não couberam no equipamento disponível para tal procedimento.

Figura 3.3 - Tentativa de realizar embutimento nas mostras



Fonte: Própria autoria

Já as amostras utilizadas para caracterização microestrutural, ensaios de erosão, perfilometria, dureza e teste de impedância eletroquímica, foram preparadas no laboratório da UFRN, sendo lixadas até o mesh 1600, polidas com pasta de diamante e limpas por ultrassom em propanol por 10 minutos, seguido de enxágue em água destilada por 5 minutos.

3.2 Análise cristalográfica dos pós de Nb₂O₅ e Mo

Os pós moídos de acordo com a composição apresentada na tabela 3.1, foram investigados pela técnica de difração de raio-x e as fases foram identificadas e quantificadas pelo método de refinamento Rietveld, que refina perfis teóricos dos picos de difração até que se apresentem muito próximos dos perfis medidos, minimizando as diferenças pelo método dos mínimos quadrados (RIETVELD, 1969). Para o presente estudo, a análise por difração de raio-x foi realizada em um difratômetro Miniflex II, da Rigaku, com radiação λ (Cu $\kappa\alpha$) = 1,54184 Å, passo de 0,02 graus e tempo de aquisição de 2 s, visto na Figura 3.4.

Figura 3.4 – difratômetro Miniflex II, da Rigaku



Fonte: (RIGAKU, 2022)

3.3 Caracterização da superfície

3.3.1 Análise microestrutural da seção transversal dos revestimentos

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram adquiridas utilizando um TESCAN Vega 3, Figura 3.5. A seção transversal e as superfícies dos filmes depositados foram analisadas por (SEM), com elétrons retroespalhados (BSE), com contraste baseado no número atômico dos elementos presentes. Foi utilizado também um módulo EDS Bruker, acoplado para identificação da composição química elementar qualitativa dos revestimentos.

Figura 3.5 - TESCAN Vega 3



Fonte: (MEDICALEXPO, 2022)

3.3.2 Rugosidade superficial

Análise de perfilometria foi realizada analisando os principais parâmetros de textura de superfícies apresentados nas normas ISO 4287 e ISO 25178. A ISO 4287 contém termos, definições e parâmetros para a determinação do estado da superfície, como a rugosidade, ondulação e perfil primário, pelo método do levantamento do perfil. A análise da textura da superfície de acordo com a norma ISO 25178, para avaliação paramétrica tridimensional da superfície (ISO 25178-2:2012: GEOMETRIC PRODUCT SPECIFICATION (GPS). SURFACE TEXTURE: AREAL. PART 2: TERMS, DEFINITIONS AND SURFACE TEXTURE PARAMETERS, 2012; ISO 4287:1997: GEOMETRIC PRODUCT SPECIFICATION (GPS). SURFACE TEXTURE PROFILE METHOD: TERMS, DEFINITION AND SURFACE TEXTURE PARAMETERS, 1997).

3.3.3 Avaliação da Microdureza

A microdureza Vickers foi determinada pelo padrão ASTM E92 (ASTM INTERNATIONAL, 2017). Foi realizado ensaios de microdureza Vickers com cargas de 100, 250 e 500 mN (Mili Newton). Para efeito de comparação entre o substrato e os filmes depositados, o aço API 5L x52 foi previamente testado para dureza Vickers indicando 249 HV (237 HB).

3.3.4 Ensaio de Erosão

O ensaio de erosão (*jet impingement*) foi realizado a temperatura de 20 °C, com área exposta de 1 cm², concentração de areia de 10 mg/L, tamanho de particulado de 40 µm, que foram jateados nas amostras com ângulo de 90°, visto que já foi relatado como um ângulo crítico em outros estudos, e que leva a maior perda de massa em materiais quebradiços como o Nb₂O₅ (FALS *et al.*, 2019, 2020). A velocidade do fluido foi variada em 5, 15 e 30 m/s. O desgaste nas amostras foi determinado pela pesagem antes e após o ensaio de *jet impingement*.

Para o ensaio de microdureza vickers e jet impingement, foram utilizadas apenas as amostras do substrato, C1, C2 e C4 nas mesmas condições.

3.3.5 Ensaio tribológico de deslizamento

O equipamento utilizado para ensaio de tribologia foi o Multi Function Tribometer MFT5000 da Rtec, um tribômetro universal modular e versátil que permitiu realizar a análise do atrito e do desgaste, Figura 3.6. Foi usado o modo de ball-on-flat em movimento (Reciprocating), no módulo de deslizamento linear para o teste de fricção. Os ensaios foram realizados em um meio aquoso com NaCl diluído a 3,5% em massa, podendo simular o ambiente marinho.

Figura 3.6 - Ensaio de tribologia



Fonte: Própria autoria

O *Stroke* utilizado foi de 14 mm, os pares tribológicos foram esferas de cerâmica (Al_2O_3), e a carga aplicada foi 5N com velocidade de deslizamento médio de 0,22 m/s, por 20 min a uma frequência de 8 hz, a frequência máxima de ensaio que permite utilizar o reservatório para inserção da amostra com 75 ml de solução, sem que seja derramada durante o ensaio. O procedimento foi realizado sob elevado rigor de controle de humidade e temperatura. Para o teste tribológico todas as amostras da tabela 3.1 foram avaliadas.

3.3.6 Ensaio Eletroquímico

A célula convencional de três eletrodos foi usada, a platina como contra-eletródo, um eletródo de referência, prata/cloreto de prata [$\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{sat.})$] e uma amostra de aço API 5L x52 revestida, como um eletródo de trabalho. Um potenciostato/galvanostato da Autolab (PGSTAT204), Figura 3.7, controlado por computador e com módulo de impedância acoplado, foi utilizado para os testes eletroquímicos.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi realizada em amplitude de 5 mV ($\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}$) com faixa de frequência de 30 kHz – 1 MHz. Os testes de impedância

foram realizados com solução de NaCl 3,5% (35g de NaCl para 965g de H₂O), pH 6,5 e à temperatura ambiente (20-25 °C).

Figura 3.7 – Equipamento X para realização do ensaio de tribologia



Fonte: (METROHM, 2022).

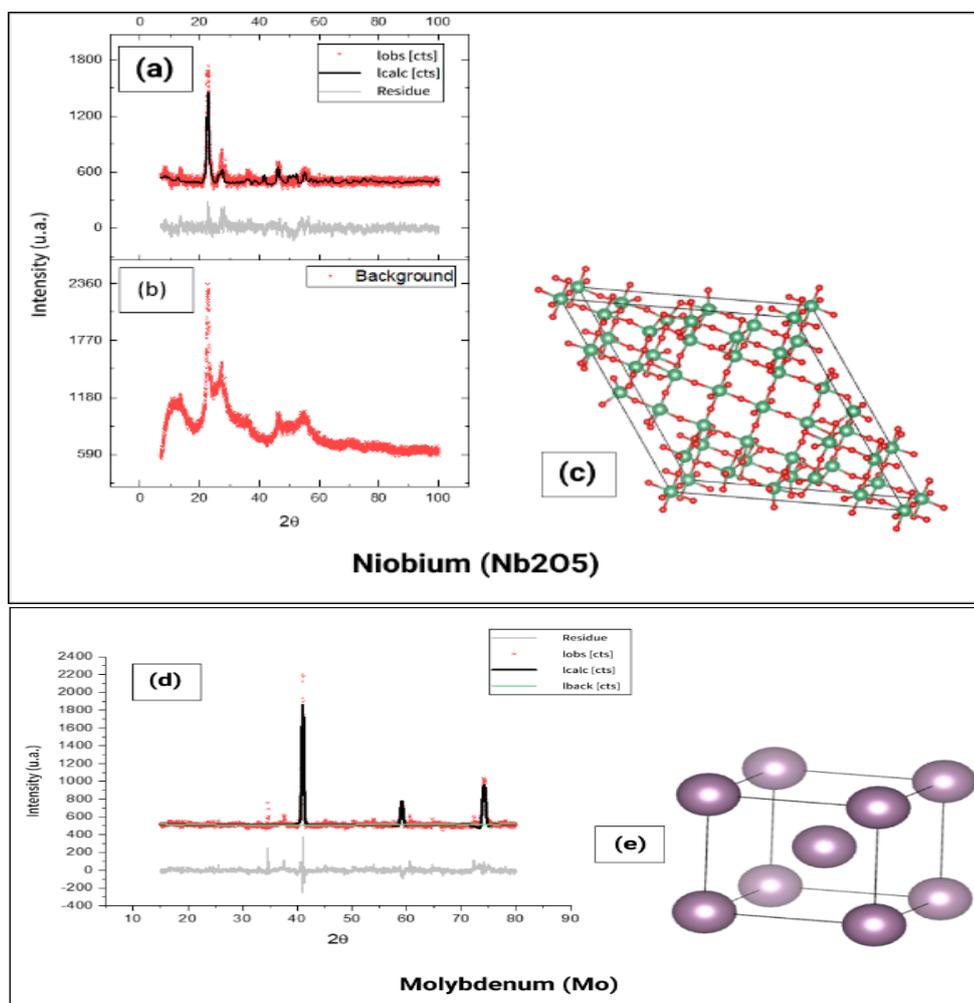
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da fase e estrutura cristalina dos pós

Inicialmente uma amostra do pó de Nb_2O_5 e a amostra contendo pó de molibdênio, foram caracterizadas por difração de raio x. Os difratogramas estão apresentados na figura 4.1.

Como representado na figura 4.1 (b), o difratograma obtido apresenta amorficidade, que é posteriormente retirada durante o refinamento Rietveld, figura 4.1 (a). Este procedimento é também executado para a amostra de molibdênio, figura 4.1 (d), para todas as composições da mistura de Nb_2O_5 e Mo, figura 4.2, onde só estão representados os difratogramas obtidos após a retirada do background amorfo.

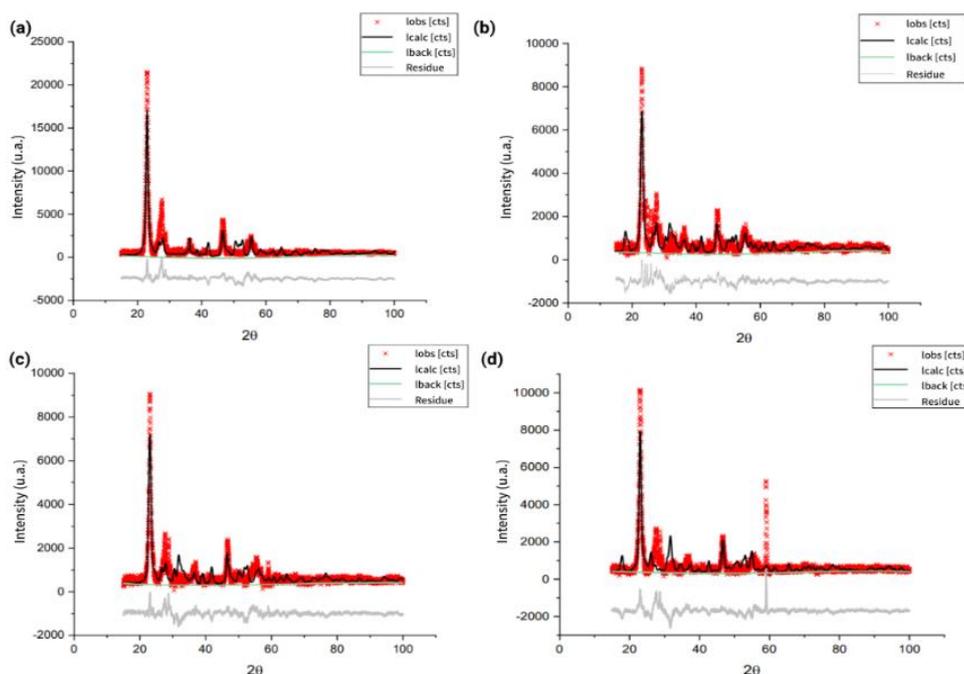
Figura 4.1 – Difratograma Nb_2O_5 e (Mo): (a) Difratograma de Nb_2O_5 sem *background* da amorficidade; (b) Difratograma de Nb_2O_5 com *background* da amorficidade; (c) estrutura de Nb_2O_5 ; (d) difratograma de molibdênio sem fundo amorfo (e) estrutura de molibdênio



Fonte: Própria autoria

Os difratogramas foram comparados a cartas de cristais de óxido de nióbio e de molibdênio da base de dados do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). As cartas cristalográficas selecionadas foram ICSD 1250113 para o Nb₂O₅ monoclinico, figura 4.1 (c), de grupo espacial P2 e a ICSD 0012937 para o molibdênio cúbico de corpo centrado, figura 4.1 (e) de grupo espacial Im-3m, que destacaram elevada compatibilidade com os difratogramas das amostras estudadas.

Figura 4.2 – Difratogramas das composições estudadas, sem background amorfo (a) Difratograma de composição C1, (b) Difratograma de composição C2, (c) Difratograma de composição C3, (d) Difratograma de composição C4



Fonte: Própria autoria

A presença de picos não identificados e ajuste insuficiente (ângulo 2 Θ), indicam que outras fases podem estar presentes, especialmente para as amostras C3 e C4, Figuras 4.2 (c) e 4.2 (d). A localização das intensidades dos picos sugere de forma qualitativa que a fase predominante, é o Nb₂O₅ monolítico, porém o sistema Nb-O tende a uma complexa análise, pois apresenta diversas formas polimórficas e fases cristalinas (FALS *et al.*, 2019).

Os difratogramas do pentóxido de nióbio e do molibdênio das amostras recebidas, assim como as cartas da (ICSD), podem ser utilizados para identificar qualitativamente que ambas as fases estão presentes nas amostras estudadas, da tabela 3.1, através da análise comparativa quanto aos ângulos de 2 Θ de bragg (POPE, 1997). Pode-se inferir, confrontando os difratogramas, que picos de pentóxido de nióbio monolítico, característicos de maneira mais pronunciada em 20° e outro de menor intensidade próximo dos 30° e o molibdênio, com pico

representativo principal em 40° , estão presentes nas amostras C1, C2, C3 e C4, da figura 4.2 (a), (b), (c) e (d).

Uma análise baseada no refinamento Rietveld foi realizada, permitindo identificar a quantidade das fases de solução sólida que são formadas nos padrões difratométricos. Para tal feito foi utilizado o software X'pert HigScore Plus, que foi manipulado para realização do refinamento, fornecendo os dados da Tabela 4.1, que apresenta a variação dos parâmetros de rede das fases encontradas para cada composição bem como o índice *goodness of fit* (GOF), relacionado com a qualidade do ajuste entre os difratogramas e que, valores muito próximos de 1 indicam um refinamento ideal, e na prática são frequentemente considerados refinamentos otimizados quando os valores estão abaixo de 5 (POST; BISH, 1989).

O refinamento chegou aos níveis ótimos para as amostras recebidas dos pós de Nb_2O_5 e Mo, quando caracterizados individualmente e para as amostras das composições analisadas, apenas a amostra C1 e C2 obtiveram resultados mais próximos da otimização, confirmando a suposição anterior, que outras fases não identificadas estão presentes para estas composições. Os resultados da tabela 4.1 informam que, aproximadamente, a composição C1 possui 99,2% da fase de Nb_2O_5 monolítico e 0,8% Mo cúbico de corpo centrado. As amostras C2 e C3, apresentaram 99,8%, de Nb_2O_5 monolítico e 0,2% de Mo cúbico de corpo centrado. A amostra C4 por não apresentar resultados promissores do refinamento Rietveld não teve sua composição quantificada.

As composições C1 e C2 com os valores de (GOF) mais próximos de 5,0 indicam a formação de uma fase diferente das de Nb_2O_5 e Mo, que como já relatadas, são diminutas ou até mesmo nulas. Este resultado é antagônico aos das amostras C3 e C4, pois ambas apresentaram elevado valor de (GOF). A fase não identificada nas amostras C3 e C4, representadas na figura 4.2 (C) e (d), que se pronunciam no ângulo de 60° , podem ter levado à resultados menos aprimorados durante o refinamento Rietveld. É provável que a nova fase é formada por uma solução sólida do Nb com o Mo, devido ao aumento do teor de molibdênio na composição. Pode-se determinar que o aumento do molibdênio tende a saturar a preparação durante a moagem, formando uma nova estrutura para as composições C3 e C4.

Tabela 4.1 - Parâmetros de rede e *Goodness of Fit* (GOF)

PARÂMETROS DE REDE										
	%		a	b	c	α	β	γ	Grupo espacial	GOF
ICSD 1250113	100	Nb2	19,35	3,82	20,37	90,	11	90,0	P2	-
		O5	00	20	00	0	5,7			
ICSD 0012937	100	Mo	3,141	3,14	3,141	90,	90,	90,0	Im-3m	-
			0	10	0	0	0			
Nb2O5 Recebido	100	Nb2	20,25	3,87	19,63	90,	12	90,0	P2	1,07
		O5	40	72	19	0	1,7			
Mo Recebido	100	Mo	3,150	3,15	3,150	90,	90,	90,0	Im-3m	0,84
			6	06	6	0	0			
C1	99,2	Nb2	20,16	3,84	19,24	90,	12	90,0	P2	7,09
		O5	06	93	59	0	1,4			
	0,8	Mo	3,440	3,44	3,440	90,	90,	90,0	Im-3m	
C2	99,8	Nb2	20,40	3,89	19,96	90,	12	90,0	P2	6,65
		O5	44	65	20	0	1,7			
	0,2	Mo	3,153	3,15	3,153	90,	90,	90,0	Im-3m	
C3	99,8	Nb2	20,10	3,86	19,88	90,	12	90,0	P2	9,79
		O5	98	95	53	0	2,2			
	0,2	Mo	3,282	3,28	3,282	90,	90,	90,0	Im-3m	
C4	-	Nb2	20,13	3,82	19,22	90,	11	90,0	P2	11,93
		O5	89	39	23	0	7,6			
	-	Mo	3,055	3,05	3,055	90,	90,	90,0	Im-3m	
			6	56	6	0	0			

4.2 Caracterização Microestrutural dos Revestimentos

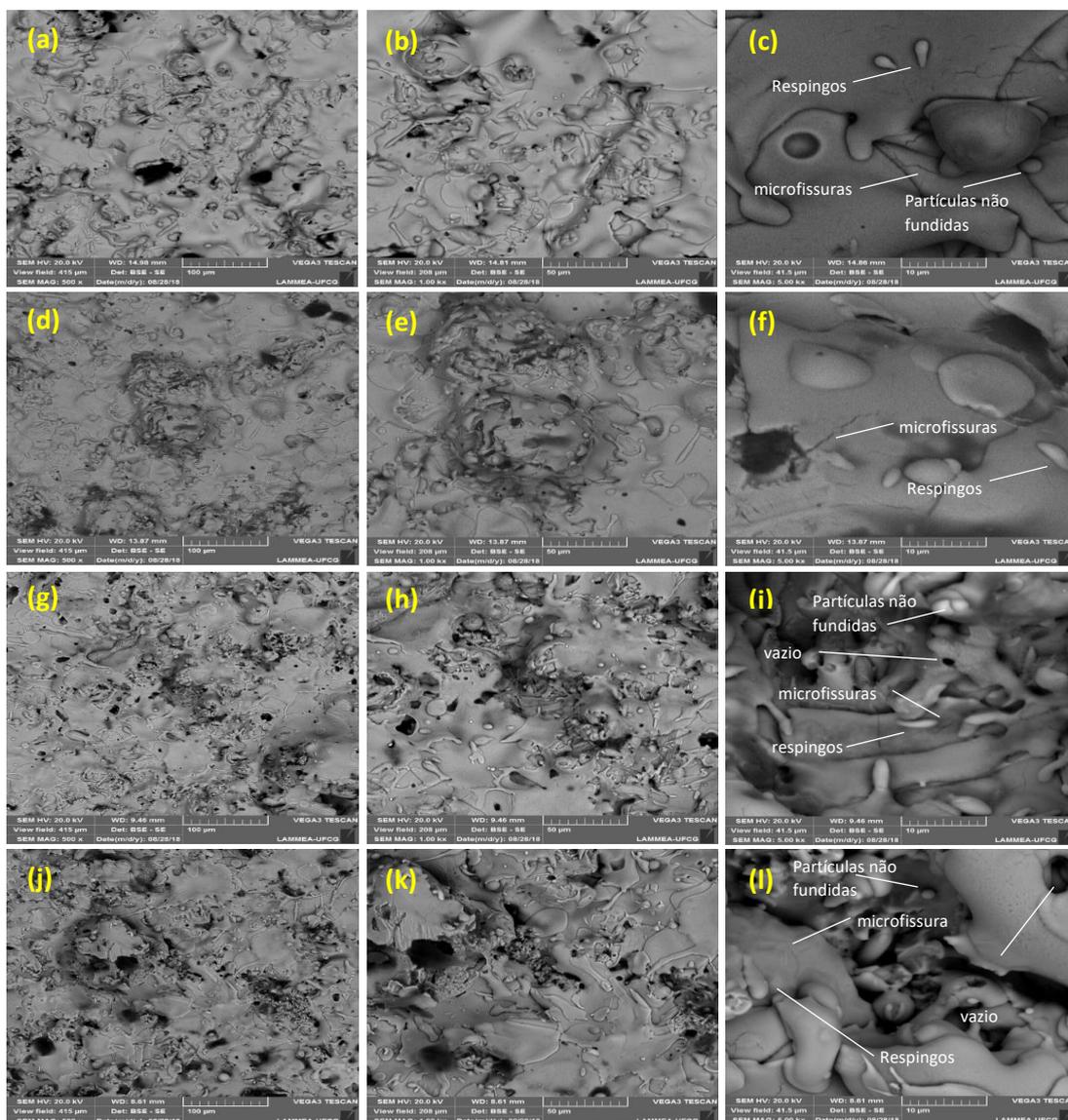
A superfície dos filmes de Nb₂O₅ e Mo está caracterizada por SEM na figura 4.3 (a-l). Uma característica destes filmes é a presença de partículas parcialmente fundidas e devido ao impacto das partículas aspergidas (*splat*) é gerada uma estrutura lamelar de partículas deformadas e sobrepostas, também apresentada pela figura 4.4 (a-d). Este resultado é também observado em outros estudos (BELÉM, 2019; FALS *et al.*, 2019, 2020; JUNIOR, 2011).

Microtrincas e respingos, relatados por diversos autores (FALS *et al.*, 2019; JUNIOR, 2011), podem ser identificadas em quaisquer uma das composições C1, C2, C3 e C4, melhor identificadas nas figuras 4.3 (c), (f), (i) e (l). Os respingos se devem ao resfriamento de partículas antes do impacto com o substrato e não apresenta um formato lamelar, reduzindo a aderência e a coesão entre as lamelas, o que pode vir a afetar a eficiência dos revestimentos (ABEDINI *et al.*, 2006; FALS *et al.*, 2019; JUNIOR, 2011). Fals *et al.* (2019), sugere que as fraturas são principalmente interlamelares, entre *splats*, formando-se a partir da delaminação pré-existente, podendo estar relacionada com uma partícula não derretida que inicia uma extensa rachadura translamelar em sua vizinhança. Outro autor relata que os trincamentos podem ser atribuídos a tensão residual durante a formação de novas superfícies (MOTTA, 2011b). O grande problema das trincas além da fragilização dos filmes é a maior facilidade de penetração do eletrólito, agravando problemas de corrosão.

Salpicos, vazios, trincas e má formação das lamelas são destaque para as composições C3 e C4, Figuras 4.3 (g-l). Esta observação deve estar estreitamente relacionado ao teor elevado de molibdênio que promove uma morfologia indesejável da microestrutura onde se espera que os filmes com maior quantidade destes defeitos tenham propriedades de desgastes e corrosão inferiores.

Nas imagens das seções transversais, figura 4.4 (a-d), pode-se identificar poros globulares de forma arredonda e porosidade interlamelar de forma alongada, que são formados por espaços vazios entre os *splats*, assim como já foi anteriormente discutido (BELÉM, 2019). Os poros mais alongados podem ser observados para todos os filmes especialmente nas regiões das interfaces entre o filme e o substrato. Este resultado pode estar estreitamente relacionado com os resultados que serão apresentados a seguir para o desgaste e adesão ao substrato.

Figura 4.3 – Microscopia eletrônica de varredura de superfície (SE-BSE) (a-c) amostra C1, (d-f) amostra C2, (g-i) amostra C3, (j-l) amostra C4.



Fonte: Própria autoria

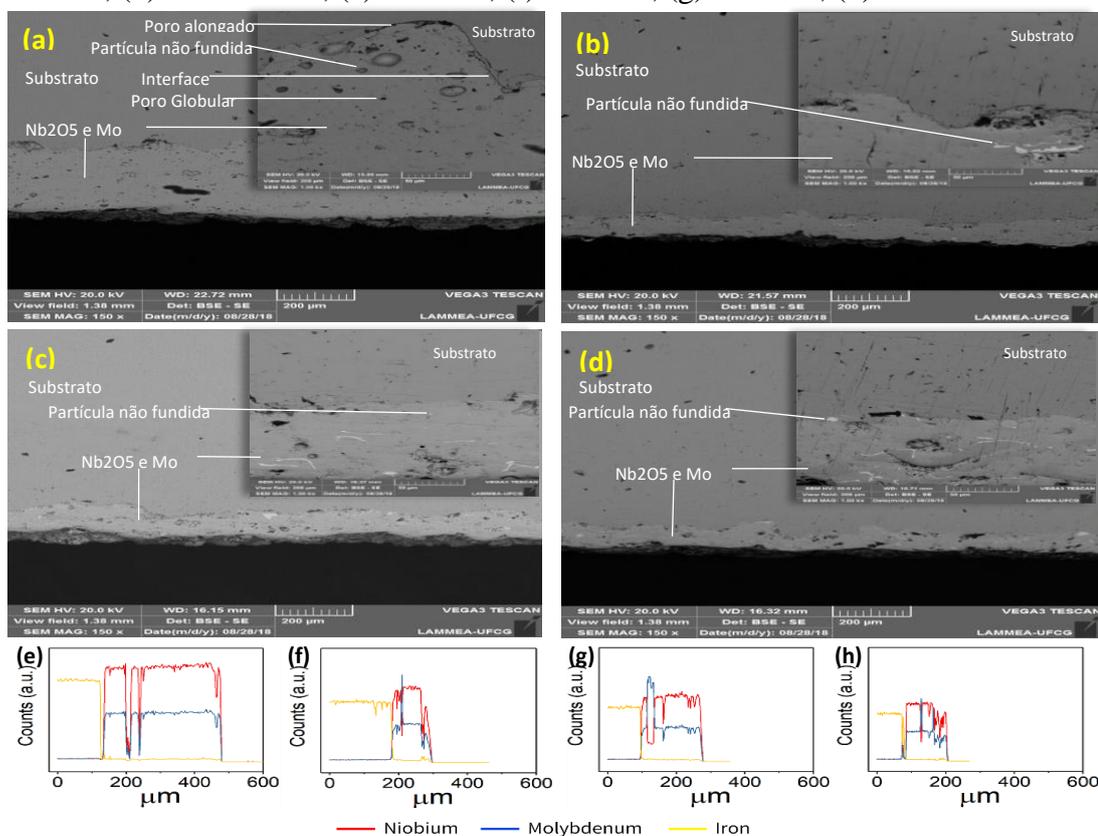
Além da já apresentada porosidade, entre as lamelas que formam a camada protetora, é observada a presença de partículas semifundidas com formato arredondado, especialmente para o filme C1, figura 4.4 (a), que exibe uma típica estrutura das partículas de pó (LEMOs *et al.*, 2021). Também são identificadas estruturas arredondadas e aglomerados alongados de cor mais clara para as imagens da figura 4.4 (b-d), formados durante a aspersão, que podem estar relacionadas com a saturação do molibdênio, e sua característica de apresentar um baixo coeficiente de difusão em altas composições pode levar a precipitação de uma nova fase, exibida como partículas e aglomerados de partículas de molibdênio ou de uma nova fase de Molibdênio e Nb_2O_5 . Também são identificadas micro trincas nas seções transversais dos filmes, com maior destaque para as composições C2, C3 e C4, figura 4.4 (b-d). Dentre os filmes

analisados, a composição C1, figura 4.3 (a-c) e figura 4.4 (a) foi a que evidenciou menos defeitos superficiais e uma melhor cobertura do substrato.

Com o mapeamento por EDS, da vista transversal dos revestimentos aplicados, pode-se identificar a distribuição dos elementos na camada aspergida. As Figuras 4.4 (e-h) mostra o resultado da análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) realizada nos filmes C1, C2, C3 e C4, respectivamente, indicando a presença dos principais elementos: nióbio, molibdênio e a interface com o substrato.

Outro aspecto importante que pode ser concluído é que perceptivelmente as amostras C1, C2, C3 e C4 é que o Nb_2O_5 predomina como matriz em todas as composições. No entanto, são destacados para as composições C2, C3 e C4 uma sobreposição dos espectros do molibdênio, figura 4.4 (f-h) que servem para comprovar o que foi supracitado sobre a saturação do molibdênio formando uma nova fase que se destaca na formação de aglomerados alongados que aparecem nas análises de SEM das seções transversais dos filmes, figura 4.4 (b-d).

Figura 4.4 – Seção transversal SEM (BSE-SE) e EDS (a) Amostra C1, (b) Amostra C2, (c) Amostra C3, (d) Amostra C4, (e) EDS C1, (f) EDS C2, (g) EDS C3, (h) EDS C4



Fonte: Própria autoria

4.3 Caracterização topográfica dos revestimentos

A redução da rugosidade da superfície é um dos postos-chave para desenvolver filmes de alta qualidade e eficiência (TIEN, 2010a). A morfologia da superfície 3D em uma determinada área de mapeamento para os substratos livres de revestimento e revestidos, foram perfiladas após lixamento e polimento, figura 4.5. Nenhum revestimento é completamente homogêneo, apresentando uma morfologia rugosa para todos os casos, evidenciando uma rugosidade característica de revestimentos aplicados por aspersão térmica.

Uma vez que a espessura do filme Nb_2O_5 e Mo é baixa, a morfologia do substrato pode também vir a interferir na característica final dos filmes, no entanto, o filme fino tende a promover um alisamento da superfície do substrato (MORETO *et al.*, 2021).

Tabela 4.2 – Rugosidade dos filmes

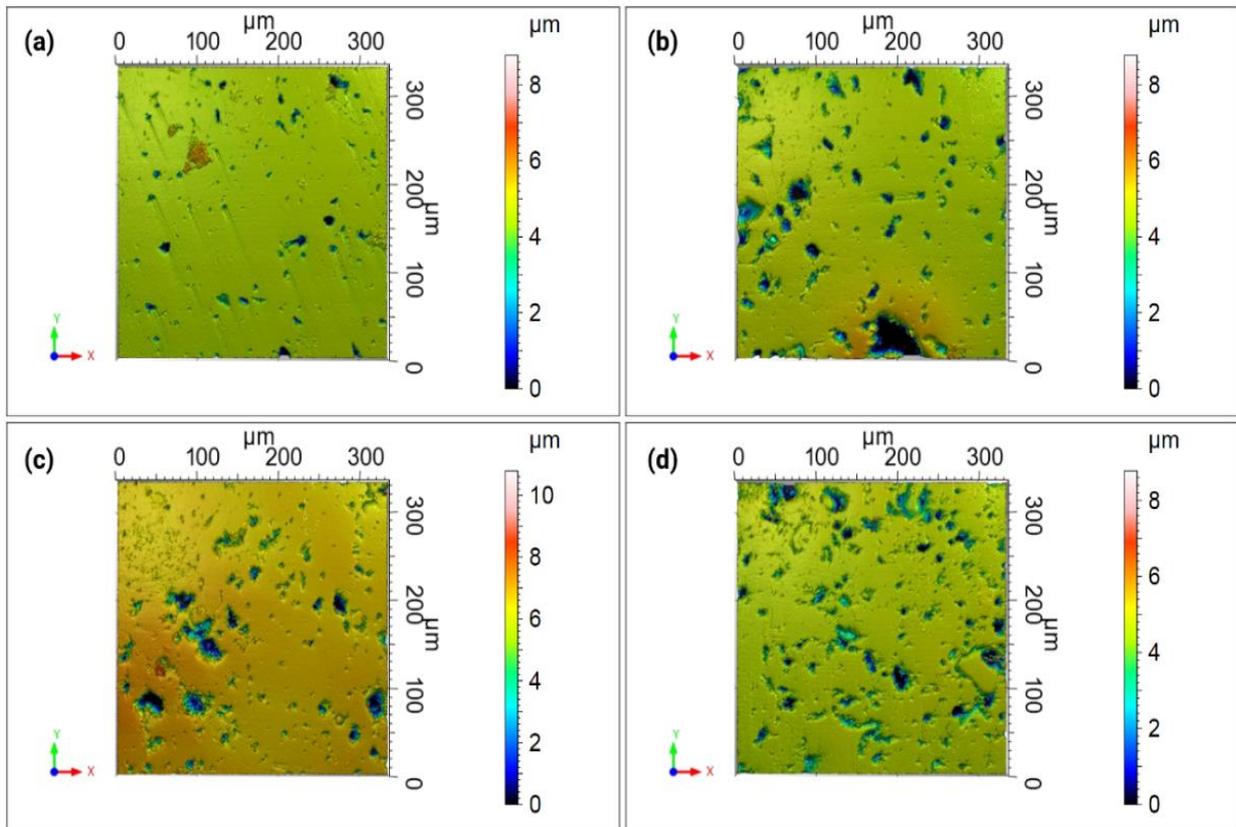
	C1		C2		C3		C4	
	Teste 1	Teste 2						
X	0,0617	0,267	1,59	1,67	0,763	2,20	1,54	0,630
Y	0,172	0,427	0,239	0,437	1,26	1,43	0,313	0,598

O filme com superfície mais homogênea é o C1, a Figura 4.5 (a). Indica que em comparação com as amostras C2, C3 e C4, o filme C1 é não apenas mais homogêneo como apresenta poros de menor tamanho e maior área superficial sem porosidade. De acordo com a tabela 4.2, pode-se observar que a amostra C1 é de fato a que obtém menores valores de rugosidade.

Os revestimentos com menor teor de molibdênio e maior teor em Nb_2O_5 na composição apresentam os filmes de melhor qualidade. Esta observação pode ser explicada pelos estudos de Tien (2010) (TIEN, 2010b) que relatam excelente qualidade superficial dos filmes de Nb_2O_5 depositados, com baixa rugosidade e alta suavidade. Outro estudo que pode esclarecer os resultados observados é o de Lemos *et al.*, (2021), que apresentou os efeitos da dopagem com molibdênio em um filme de Nb_2O_5 , o resultado investigado aponta que a adição de molibdênio para maiores teores tende a tornar os filmes mais rugosos e indica que isto pode estar relacionado com o tamanho do cristalino e com a baixa difusividade.

Os resultados apresentados podem ser corroborados com os aspectos anteriormente discutidos, que indicam que o filme de composição C1 tinha uma microestrutura mais livre de defeitos que as demais. E novamente o filme de composição C1 é o que traz melhores resultados.

Figura 4.5 - Mapas de superfície 3D do substrato revestido, (a) Revestimento C1 (b) Revestimento C2, (c) Revestimento C, (d) Revestimento C4

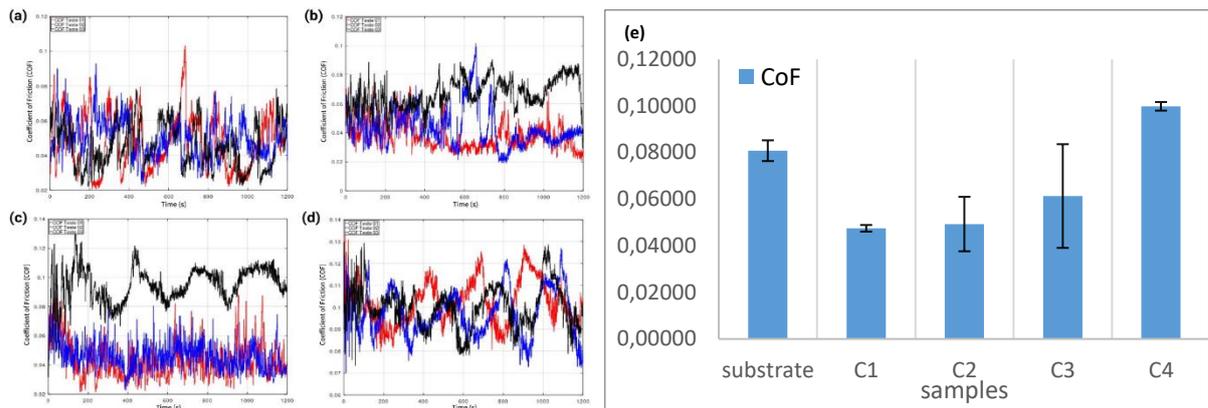


Fonte: Própria autoria

4.4 Comportamento da dureza e do desgaste

O desempenho tribológico dos revestimentos e do substrato nu, foram avaliados por meio de testes em solução de NaCl a 3,5%, considerando a variação dos coeficientes de atrito versus o tempo, Figura 4.6 (a-d) e a média do coeficiente de atrito (CoF), figura 4.6 (e). As amostras com as composições C1, C2 e C3 apresentam coeficientes de atrito mais baixos que o do substrato e todas estas poderiam ser utilizadas com a finalidade de redução de atrito entre o par tribológico e redução dos efeitos do desgaste. A composição C4, indicou um maior coeficiente de atrito (0,1) em comparação com o substrato (0,08). Entre todas as composições a amostra com propriedades aprimoradas foi a com maior quantidade de Nb_2O_5 em sua composição, a amostra C1.

Figura 4.6 - Coeficiente de atrito, (a) Amostra C1 (b) Amostra C2, (c) Amostra C3, (d) Amostra C4 (e) Gráfico do coeficiente de atrito.

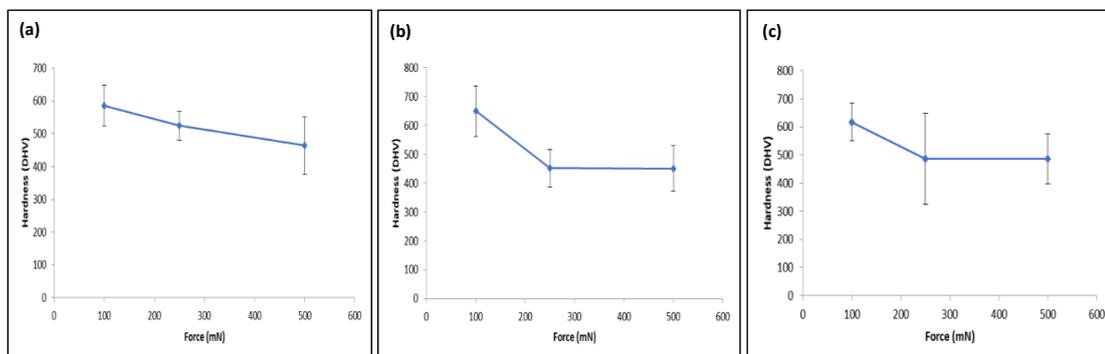


Fonte: Própria autoria

Este resultado pode ser comparado ao de Dinu et al. (2020) (DINU *et al.*, 2020b), que identificou que os menores coeficientes de atrito são observados em composições de maior teor de Nb_2O_5 . Relatou também, que os baixos valores dos coeficientes de atrito de todos os revestimentos são sustentados por diversos relatórios, sendo o nióbio um material altamente lubrificado, com coeficiente de atrito próximo ao do grafite.

Os maiores coeficientes de atrito identificados para C3 e C4, eram esperados. O comportamento identificado, que indica maiores CoF, são reflexos de filmes pouco homogêneos, presença de poros, trincas e partículas semifundidas, que são identificados em menor escala para a amostra C1 e C2.

Figura 4.7 - Microdureza dos revestimentos (a) Amostra C1, (b) Amostra C2, (c) Amostra C4



Fonte: Própria autoria

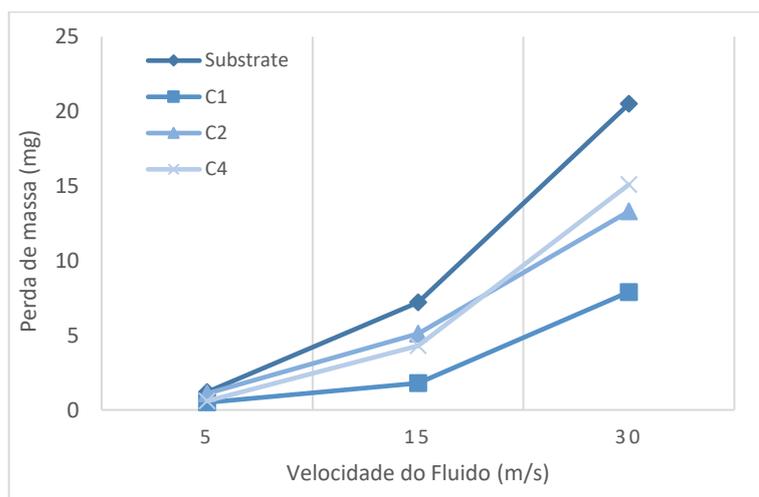
A média dos valores de microdureza Vickers obtidos nas superfícies dos revestimentos Nb₂O₅ e Mo são mostrados na figura 4.7. Todas as amostras apresentaram dureza Vickers superior à do aço 5L x52 utilizado como substrato (249 HV), mesmo para carregamentos elevados de 500 N.

Os valores de microdureza variaram na superfície dos revestimentos. Uma provável causa é a já conhecida heterogeneidade microestrutural, devido a partículas não totalmente fundidas e poros em diferentes pontos da mesma camada, resultados similares foram relatados para filmes de Nb₂O₅ depositados por spray térmico (FALS *et al.*, 2019, 2020).

Os revestimentos com maior teor de molibdênio, figura 4.7 (b,c), apresentaram maior variação, supostamente pela saturação do molibdênio que ocorre com o aumento do seu teor e eleva a heterogeneidade dos filmes.

Os revestimentos com composição mais alta de molibdênio apresentam maior dureza para baixos carregamentos e um platô próximo aos 250 mN, enquanto os filmes da composição C1, figura 4.7 (a), como menor teor de molibdênio apresenta uma dureza mais baixa para baixos carregamentos, porém mantém em níveis mais altos para carregamentos acima de 250 mN. Os valores obtidos para os filmes C1, com 95% de Nb₂O₅, apresentam valores próximos aos apresentados por Fals et al. (2020), valores típicos também relatados em outras literaturas para microdureza de matriz de Nb₂O₅ (FALS *et al.*, 2019; RAMÍREZ *et al.*, 2010).

Figura 4.8 - Perda de peso (mg) em função da velocidade de impacto do jato, ângulo do jato (90°).



Fonte: Própria autoria

A fim de avaliar a perda de camada por desgaste, foram realizados três testes de erosão para cada uma das três velocidades, 5, 15 e 30 (m/s) com ângulo de impacto de 90°, e os valores médios são apresentados, figura 4.8. A microdureza anteriormente apresentada, tem um efeito

importante sobre os processos de desgaste, independentemente da influência de outros fatores, como a morfologia e a quantidade de poros e outras propriedades, como composição química e resistência da camada de revestimento (FALS *et al.*, 2019).

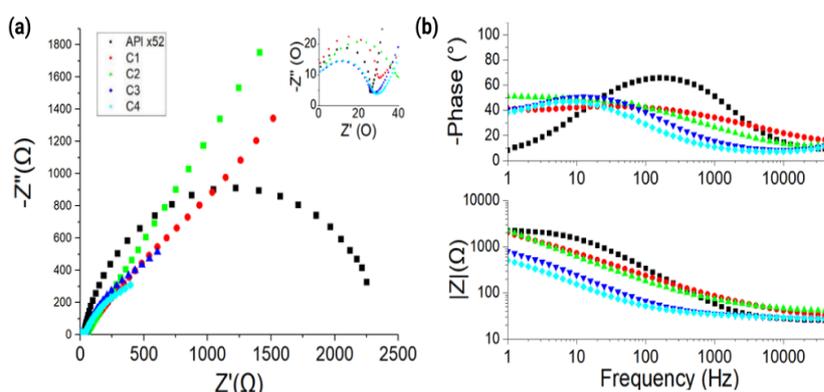
Como esperado e já apresentando uma dureza mais elevada, todas as amostras dos filmes perderam menos massa do que o substrato nu. O filme da amostra C1, figura 4.8, apresentou excelente aderência ao substrato, com baixa perda de massa mesmo a velocidades mais elevadas de fluxo de jateamento. A relação entre o desgaste erosivo dos filmes e o do substrato pode inferir que todos os filmes se comportam de maneira aprimorada, visto que o desgaste do substrato foi maior para todas as situações.

4.5 Comportamento da corrosão

Os gráficos de Nyquist e Bode dos filmes de óxido de nióbio e molibdênio obtidos da imersão em solução de NaCl 3,5% em peso à temperatura ambiente, são mostrados na Figura 4.9 (a, b). Os gráficos obtidos para o substrato não revestido também são mostrados para fins comparativos.

As plotagens para amostras com o revestimento de Nb_2O_5 e Mo, das composições C1 e C2, são caracterizadas por raios dos loops capacitivos maiores que os dos revestido das composições C3 e C4 e que o substrato nu, figura 4.9 (a). Este resultado é similar ao identificados em Pillis *et al.* (2016), os filmes estudados eram filmes de Nb_2O_5 , isto complementa o resultado aqui apresentado, pois os resultados mais promissores foram os das amostras com maior teor de óxido de nióbio. O ponto mais alto do diagrama representa a resistividade máxima do material, e as composições C1 e C2 apresentam as maiores resistividades a passagem da corrente, e sugere uma elevada resistência a corrosão, visto que a densidade de corrente é diretamente proporcional a corrosão.

Figura 4.9 - Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (a) Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Fase Bode e $|Z|$



Fonte: Própria autoria

A resposta do substrato nu e revestido foi avaliada por gráficos de Bode, de ângulo de fase e o módulo da impedância versus frequência, figura 4.9 (b). O gráfico de fase das amostras revestidas tem um comportamento próximo ao de um platô. Para o substrato não revestido, o comportamento é o oposto. É conhecido que uma resposta capacitiva da superfície do eletrodo daria um ângulo de fase de -90° e quanto maior o desvio, mais imperfeito o comportamento capacitivo da superfície do eletrodo, portanto os revestimentos, em especial C1 e C2, são mais estáveis para uma ampla faixa de frequências, diferente do substrato que para baixas e altas frequências não tem um resultado satisfatório (LIU *et al.*, 2003; PILLIS *et al.*, 2016).

O módulo da impedância, também na figura 4.9 (b), dos espécimes revestimentos C1 e C2 quando comparadas as amostras C3 e C4, determinam um comportamento anticorrosivo mais aprimorado que os dos demais revestimentos. Quando comparado com o substrato, as amostras C1 e C2 indicam um comportamento mais promissor, principalmente para altas frequências, visto que o comportamento de baixa e médias frequências são similares ao do substrato, porém ainda assim melhor que o das amostras C3 e C4.

Os resultados obtidos podem estar relacionados com as composições C1 e C2, respectivamente com teores de molibdênio de 2 e 5%, percentual que se enquadra nos padrões já relatados em alguma literatura, onde o potencial do molibdênio contra ataques corrosivos seja notado (HA *et al.*, 2018). Para estas composições é esperado que a evolução de determinados mecanismos de corrosão localizada, como por pitting sejam impedidos pelo bloqueio efetivo da adsorção do íon cloreto (Cl^-), através da deposição de molibdatos nos poços acidificados. Outra explicação plausível para os resultados de aprimorada resistência a corrosão se deve ao alto teor de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) nas amostras A1 e A2, que como já relatado, tem sido largamente investigado como películas finas de proteção e ainda é o óxido de nióbio mais termodinamicamente estável (JACOB *et al.*, 2010).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Novos filmes finos de Nb₂O₅ e Mo foram depositados por *flame spray* em substratos de aço API X52.

- A caracterização cristalográfica por DRX indicou através do refinamento Rietvel a quantidade das fases presentes nas composições C1, C2, C3 e C4 avaliadas, tabela 1. O estudo foi capaz de identificar a formação de uma nova fase que não foi identificada para as composições C3 e C4 e a preponderância de fases de Nb₂O₅ para todas as composições também foi identificada;
- A caracterização microestrutural evidenciou que a microestrutura da composição C1 apresenta menos defeitos que as demais, sendo mais homogêneo e menos susceptível ao desgaste e corrosão;
- A análise de EDS permitiu explorar a composição elementar dos revestimentos, indicando que as composições C2, C3 e C4 precipitam uma nova fase de molibdênio, que não foi determinada, mas que foi exibida nos difratogramas e nas imagens de SEM da seção transversal;
- A caracterização topográfica consolidou as suposições realizadas durante a análise das imagens de SEM, e identificaram que as amostras com maior teor de molibdênio e maior heterogeneidade microestrutural são as amostras com pior acabamento superficial e maior rugosidade. A amostra C1 foi a que apresentou melhor acabamento e menor rugosidade;
- As análises tribológicas apontam um comportamento mais eficiente para a amostra C1, com menor coeficiente de atrito, maior microdureza e resistência ao desgaste e, portanto, melhor adesão ao substrato;
- O estudo eletroquímico por impedância destaca que a amostra C1 é a que apresenta maior resistência a corrosão, com maior resistividade que o substrato e as demais amostras;

Dentre os revestimentos estudados o de composição C1, com 95% Nb₂O₅ e 5% de Mo é o que indica um comportamento sinérgico aprimorado entre propriedade de tribologia e corrosão. Desta forma, o revestimento C1, é altamente recomendado para aplicações de proteção em componentes críticos de tubulações de petróleo e gás em ambientes tribocorrosivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ISO 25178-2:2012: Geometric Product Specification (GPS). Surface Texture: Areal. Part 2: Terms, Definitions and Surface Texture Parameters. . Geneva: Int. Org. Stand.: [s. n.], 2012.

ABEDINI, A.; POURMOUSA, A.; CHANDRA, S.; MOSTAGHIMI, J. Effect of substrate temperature on the properties of coatings and splats deposited by wire arc spraying. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 6, p. 3350–3358, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.184>

ABOURAYAK, K.; FAYEULLE, S.; VINCENT, L.; RIBEIRO, C.; CAVALEIRO, A.; VIEIRA, M. T. Tribological behaviour at elevated temperatures of thin physical vapour deposited coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 80, n. 1–2, p. 171–175, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02705-X](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02705-X)

AMBROSE, J. R. The Role of Molybdenum as an Inhibitor of Localized Corrosion on Iron in Chloride Solutions. *CORROSION*, v. 34, n. 1, p. 27–31, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-34.1.27>

AMERICAN WELDING SOCIETY. Thermal spraying technology. Miami: [s. n.], 1985.

ANDERSON, M. D.; AITCHISON, B.; JOHNSON, D. C. Corrosion Resistance of Atomic Layer Deposition-Generated Amorphous Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 8, n. 44, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11231>

API. Specification for Line Pipe. [S. l.]: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 2013. Disponível em: https://zbook.org/read/1072_specification-for-line-pipe.html. Acesso em: 6 set. 2022.

ASKARI, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; GHAFARI, S.; HAJIZADEH, A. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 58, n. April, p. 92–114, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.07.025>

ASSELIN, E.; AHMED, T. M.; ALFANTAZI, A. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 C. *Corrosion Science*, v. 49, n. 2, p. 694–710, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.028>

ASTM G40-10b, Standard Terminology Relating to Wear and Erosion. . West Conshohocken, PA: [s. n.], 2010.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM E92-17, Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. [S. l.: s. n.]

BALAJI, R.; PUSHPAVANAM, M.; KUMAR, K. Y.; SUBRAMANIAN, K. Electrodeposition of bronze–PTFE composite coatings and study on their tribological characteristics. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 6, p. 3205–3211, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.039>

BASTOS, G. Estudo e Caracterização de Chapas de Aço Carbono SAE 1020 Modificadas pela Técnica de Aspersão Térmica para uso na Indústria de Beneficiamento de Arroz. Pelotas: [s. n.], 2014.

BELÉM, M. J. X. Avaliação do Desempenho de Revestimentos de Pentóxido de Nióbio aplicados por aspesão térmica. 2019. [s. l.], 2019.

BHUSHAN, B. MODERN TRIBOLOGY HANDBOOK Volume One Principles of Tribology. [S. l.: s. n.].

BHUSHAN, B.; GUPTA, B. K. Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments. New York: McGraw-Hill Inc., 1991.

BRANDOLT, C. de S.; SOUZA JUNIOR, J. G. de; KUNST, S. R.; VEGA, M. R. O.; SCHROEDER, R. M.; MALFATTI, C. de F. Niobium and niobium-iron coatings on API 5LX 70 steel applied with HVOF. Materials Research, v. 17, n. 4, p. 866–877, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000087>

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1996.

BUENO, A. H. S.; SOLIS, J.; ZHAO, H.; WANG, C.; SIMÕES, T. A.; BRYANT, M.; NEVILLE, A. Tribocorrosion evaluation of hydrogenated and silicon DLC coatings on carbon steel for use in valves, pistons and pumps in oil and gas industry. Wear, v. 394–395, n. 15 January 2018, p. 60–70, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.09.026>

CAO, C.; LIANG, C.; HUANG, N. Electrochemical behavior of niobium electrodeposited 316 stainless steel bipolar plate for PEMFC in choline chloride based ionic liquids. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., v. 30, n. 5, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1273-8>

CAO, S.; MISCHLER, S. Modeling tribocorrosion of passive metals – A review. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 22, n. 4, p. 127–141, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.06.001>

CASABÁN JULIÁN, L.; IGUAL MUÑOZ, A. Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluids. Tribology International, v. 44, n. 3, p. 318–329, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.10.033>

CHENG, J. B.; LIANG, X. B.; XU, B. S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings. Surface and Coatings Technology, v. 240, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.053>

CHENG, J.; SUN, B.; GE, Y.; HU, X.; ZHANG, L.; LIANG, X.; ZHANG, X. Nb doping in laser-cladded Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(B_{0.7}Si_{0.3})₂₅ high entropy alloy coatings: Microstructure evolution and wear behavior. Surface and Coatings Technology, v. 402, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126321>

CHUNG, K.-H.; LEE, J.-W.; KIM, D.-E. Nano-mechanical and tribological characteristics of ultra-thin amorphous carbon film investigated by afm. KSME International Journal, v. 18, n. 10, p. 1772–1781, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02984326>

CZICHOS, H.; HABIG, K. Tribologie-Handbuch. Vieweg, Wiesbaden, Germany: Friction and Wear (in German), 1992.

DAMYANOVA, S.; DIMITROV, L.; PETROV, L.; GRANGE, P. Effect of niobium on the surface properties of Nb₂O₅-SiO₂-supported Mo catalysts. Applied Surface Science, v. 214, n. 1–4, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00347-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00347-7)

DAVIS, J. R. Handbook of Thermal Spray Technology. [S. l.]: ASM International, 2004.

- DESTRO, F. B.; CILENSE, M.; NASCIMENTO, M. P.; GARCIA, F. G.; HEIN, L. R. O.; SIMÕES, A. Z. Corrosion behaviour of polycrystalline Nb₂O₅ thin films and its size effects. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, v. 52, n. 1, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S2070205116010081>
- DINU, M.; BRAIC, L.; PADMANABHAN, S. C.; MORRIS, M. A.; TITORENCU, I.; PRUNA, V.; PARAU, A.; ROMANCHIKOVA, N.; PETRIK, L. F.; VLADDESCU, A. Characterization of electron beam deposited Nb₂O₅ coatings for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 103, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103582>
- DINU, M.; BRAIC, L.; PADMANABHAN, S. C.; MORRIS, M. A.; TITORENCU, I.; PRUNA, V.; PARAU, A.; ROMANCHIKOVA, N.; PETRIK, L. F.; VLADDESCU, A. Characterization of electron beam deposited Nb₂O₅ coatings for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 103, p. 103582, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103582>
- ESPALLARGAS, N.; TORRES, C.; MUÑOZ, A. I. A metal ion release study of CoCrMo exposed to corrosion and tribocorrosion conditions in simulated body fluids. *Wear*, v. 332–333, p. 669–678, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.030>
- FALS, H. C.; BELÉM, M. J. X.; ROCA, A. S.; FANTON, L.; LIMA, C. R. C. Phase transformation of Nb₂O₅ during the formation of flame sprayed coatings and its influence on the adhesion strength, abrasive wear and slurry erosive wear. *Wear*, v. 426–427, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.081>
- FALS, H. C.; LOURENÇATO, L. A.; OROZCO, M. S.; BELÉM, M. J. X.; LIMA, C. R. C. Slurry erosion resistance of thermally sprayed Nb₂O₅ and Nb₂O₅+WC12Co composite coatings deposited on AISI 1020 carbon steel. *Ceramics International*, v. 46, n. 17, p. 27670–27678, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.264>
- FARIAS, M. C. M.; SANTOS, C. A. L.; PANOSSIAN, Z.; SINATORA, A. Friction behavior of lubricated zinc phosphate coatings. *Wear*, v. 266, n. 7–8, p. 873–877, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.10.002>
- FRANKLIN, S. The friction and wear characteristics of several wear-resistant surface coatings. Philips CFT Technology, 1991.
- FU, B.; FENG, K.; LI, Z. Study on the effect of Cu addition on the microstructure and properties of NiTi alloy fabricated by laser cladding. *Materials Letters*, v. 220, p. 148–151, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.030>
- FUKUMASU, N. K.; BERNARDES, C. F.; RAMIREZ, M. A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; SOUZA, R. M.; MACHADO, I. F. Local transformation of amorphous hydrogenated carbon coating induced by high contact pressure. *Tribology International*, v. 124, p. 200–208, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.04.006>
- GAJEWSKA-MIDZIAŁEK, A.; SZEPTYCKA, B.; DEREWNICKA, D.; NAKONIECZNY, A. Wear resistance of nanocrystalline composite NI-B coatings. *Tribology International*, v. 39, n. 8, p. 763–768, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.07.005>
- GENTIL, V. Corrosão. 1996.

GONÇALVES, R. R. Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Martensíticos Através de Ensaio de Impedância Eletroquímica Localizada. 2016. - UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

GRIGORESCU, I. C.; SOTO-ROSA, R.; GONZALEZ, J. J.; DE VITA, Y. Tribological behaviour of sprayed coatings for shaft restoration. *Surface and Coatings Technology*, v. 45, n. 1–3, p. 263–272, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90232-L](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90232-L)

GUO, X.; PLANCHE, M.-P.; CHEN, J.; LIAO, H. Relationships between in-flight particle characteristics and properties of HVOF sprayed WC-CoCr coatings. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 214, n. 2, p. 456–461, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.09.029>

HA, H.-Y.; LEE, T.-H.; BAE, J.-H.; CHUN, D. Molybdenum Effects on Pitting Corrosion Resistance of FeCrMnMoNC Austenitic Stainless Steels. *Metals*, v. 8, n. 8, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/met8080653>

HERMAN, H. Plasma-Sprayed Coatings. *Scientific American*, v. 259, n. 3, p. 112–117, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0988-112>

HOLMBERG, K. Tribological Bases for Accelerated Testing. *Em: Operational Reliability and Systematic Maintenance*. [S. l.: s. n.].

HOLMBERG, K.; MATTHEWS, A. *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. [S. l.: s. n.].

HSIEH, J. H.; LEE, R.; ERCK, R. A.; FENSKE, G. R.; SU, Y. Y.; MAREK, M.; HOCHMAN, R. F. Niobium coatings on 316L stainless steel for improving corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, v. 49, n. 1–3, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90036-V](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90036-V)

HSU, S. M.; GATES, R. S. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism. *Tribology International*, v. 38, n. 3, p. 305–312, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.08.021>

HUTH, S. Metallic materials for tribocorrosion systems. *Em: Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*. [S. l.]: Elsevier, 2011. p. 265–295. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857093738.2.265>

IGUAL MUNOZ, A.; ESPALLARGAS, N.; MISCHLER, S. *Tribocorrosion*. Cham: Springer International Publishing, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-48107-0>

ISO 4287:1997: Geometric Product Specification (GPS). *Surface Texture Profile Method: Terms, Definition and Surface Texture Parameters*. . Geneva: Int. Org. Stand.: [s. n.], 1997.

JACOB, K. T.; SHEKHAR, C.; VINAY, M.; WASEDA, Y. Thermodynamic Properties of Niobium Oxides. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 55, n. 11, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jc1004609>

JIN, Y.; YANG, Y. Tribological behavior of various plasma-sprayed ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 88, n. 1–3, p. 248–254, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(96\)02918-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(96)02918-0)

JOHNSON, R. N.; FARWICK, D. G. Friction, wear and corrosion of laves-hardened nickel alloy hardsurfacing in sodium. *Thin Solid Films*, v. 53, n. 3, p. 365–373, 1978. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90229-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90229-8)

JOST, H. P. Tribology- origin and future. *Wear*, 1990.

JUNIOR, O. R. Viabilidade dos revestimentos anticorrosivos com Nb 2 O 5 / Cu, Nb 2 O 5 / Ni e Nb 2 O 5 / Al aplicados por aspensão térmica para estruturas enterradas de Linhas de Transmissão. 2011. Curitiba, 2011.

JUNIOR, P. R. C. A. PROPRIEDADES MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE METAL PATENTE DEPOSITADO POR ASPERSÃO TÉRMICA. Ponta grossa: [s. n.], 2017.

KANEKO, M.; ISAACS, H. S. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions. *Corrosion Science*, v. 44, n. 8, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00003-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00003-3)

KOUŘIL, M.; CHRISTENSEN, E.; ERIKSEN, S.; GILLESBERG, B. Corrosion rate of construction materials in hot phosphoric acid with the contribution of anodic polarization. *Materials and Corrosion*, v. 63, n. 4, 2012 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.201006021>

KOUŘIL, M.; CHRISTENSEN, E.; ERIKSEN, S.; GILLESBERG, B. Corrosion rate of construction materials in hot phosphoric acid with the contribution of anodic polarization. *Materials and Corrosion*, v. 63, n. 4, p. 310–316, 2012 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.201006021>

KRYSINA, O. V.; IVANOV, Yu. F.; PROKOPENKO, N. A.; SHUGUROV, V. V.; PETRIKOVA, E. A.; DENISOVA, Yu. A.; TOLKACHEV, O. S. Influence of Nb addition on the structure, composition and properties of single-layered ZrN-based coatings obtained by vacuum-arc deposition method. *Surface and Coatings Technology*, v. 387, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125555>

LANDOLT, D.; MISCHLER, S.; STEMP, M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. *Electrochimica Acta*, v. 46, n. 24–25, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00679-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00679-X)

LASIA, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York: [s. n.], 1999. v. 32

LEE, J.-Y.; LIM, D.-S. Tribological behavior of PTFE film with nanodiamond. *Surface and Coatings Technology*, v. 188–189, p. 534–538, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.102>

LEMO, R. M. J.; BALBONI, R. D. C.; CHOLANT, C. M.; AZEVEDO, C. F.; PAWLICKA, A.; GÜNDEL, A.; FLORES, W. H.; AVELLANEDA, C. O. Molybdenum doping effect on sol-gel Nb₂O₅:Li⁺ thin films: Investigation of structural, optical and electrochromic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 134, p. 105995, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105995>

LI, X.; LIANG, X.; LIU, D.; CHEN, R.; HUANG, F.; WANG, R.; RETTENMAYR, M.; SU, Y.; GUO, J.; FU, H. Design of (Nb, Mo)₄₀Ti₃₀Ni₃₀ alloy membranes for combined enhancement of hydrogen permeability and embrittlement resistance. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 209, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00335-0>

LIMA, C. C.; TREVISAN, R. *Aspersão térmica: fundamentos e aplicações*. São Paulo: ArtLiber, 2002.

LIU, C.; BI, Q.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. *Corrosion Science*, v. 45, n. 6, p. 1257–1273, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00214-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00214-7)

LIU, E. B.; CUI, X. F.; JIN, G.; LI, Q. F.; SHAO, T. M. Effect of Niobium Film on Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy. *Key Engineering Materials*, v. 525–526, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.525-526.9>

LIU, X.; WANG, H.; LIU, Y.; WANG, C.; SONG, Q.; CUI, H.; ZHANG, C.; HUANG, K. The effect of Nb content on microstructure and properties of laser cladding 316L SS coating. *Surface and Coatings Technology*, v. 425, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127684>

LOABLE, C.; VIÇOSA, I. N.; MESQUITA, T. J.; MANTEL, M.; NOGUEIRA, R. P.; BERTHOMÉ, G.; CHAUVEAU, E.; ROCHE, V. Synergy between molybdenum and nitrogen on the pitting corrosion and passive film resistance of austenitic stainless steels as a pH-dependent effect. *Materials Chemistry and Physics*, v. 186, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.049>

LUZ, A. R. *CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DE TRIBOCORROSÃO DE SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS OBTIDAS EM SUPERFÍCIES DE LIGAS Ti-Nb POR OXIDAÇÃO ANÓDICA*. Curitiba: [s. n.], 2019.

MAGHAM, H. G.; BLOUET, J.; GRAS, R.; TURA, J. M.; TRAVERIA, A.; DE CASTELLAR, M. D.; PEDRON, J. P.; BELAIR, P.; HANAU, T.; ROMERO, A. Paper VII (vi) Frictional Properties and Tribo-Chemical Wear of a Molybdenum Coating. *Em: [S. l.: s. n.]*. p. 301–311. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(08\)70537-6](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(08)70537-6)

MAGNANI, M. *Estudo da resistência ao desgaste e à corrosão de revestimentos metálico-cerâmicos aplicados na liga AA7050 mediante aspersão térmica oxicombustível de alta velocidade (HVOF)*. São Paulo: [s. n.], 2008.

MARQUES, R. A. *Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico AISI 444 para aplicação como biomaterial*. São Paulo: [s. n.], 2014.

MATHEW, M. T.; SRINIVASA PAI, P.; POURZAL, R.; FISCHER, A.; WIMMER, M. A. Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status. *Advances in Tribology*, v. 2009, p. 1–12, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2009/250986>

MATOS, J. F.; MOTTA, F. P.; RIEDER, E. S.; MALFATTI, C. F. Caracterización de Revestimientos de Niobio formados por Aspersión Térmica a Plasma sobre Acero API 51 X65. *Información tecnológica*, v. 23, n. 4, p. 97–104, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.4067/S0718-07642012000400012>

MATYLITSKAYA, V. A.; BOCK, W.; THOMA, K.; KOLBESEN, B. O. Formation of niobium oxynitrides by rapid thermal processing (RTP). *Applied Surface Science*, v. 252, n. 1, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.119>

- MAZZOLAI, G. Absorption and desorption of H by NbMo alloys at high temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, n. 14, p. 5717–5723, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.027>
- MCCAFFERTY, E. *Introduction to Corrosion Science*. [S. l.]: Springer Science, 2010.
- MEDICALEXPO. TESCANA VEGA 3. [s. l.], 2022.
- MELLO, L. da S. Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial. 2011. - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- MESQUITA, T. J.; CHAUVEAU, E.; MANTEL, M.; KINSMAN, N.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R. P. Lean duplex stainless steels—The role of molybdenum in pitting corrosion of concrete reinforcement studied with industrial and laboratory castings. *Materials Chemistry and Physics*, v. 132, n. 2–3, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.042>
- MESQUITA, T. J.; CHAUVEAU, E.; MANTEL, M.; NOGUEIRA, R. P. A XPS study of the Mo effect on passivation behaviors for highly controlled stainless steels in neutral and alkaline conditions. *Applied Surface Science*, v. 270, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.118>
- METROHM. Autolab (PGSTAT204). [s. l.], 2022.
- MISCHLER, S.; MUNOZ, A. I. Tribocorrosion. *Em: Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 504–514. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13424-9>
- MISCHLER, S.; PONTIAUX, P. A round robin on combined electrochemical and friction tests on alumina/stainless steel contacts in sulphuric acid. *Wear*, v. 248, n. 1–2, p. 211–225, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00559-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00559-7)
- MIYAMOTO, T.; SUGIMOTO, S. Current conditions in a future trends of thermal spray technology in the Japanese automobile industry. [S. l.]: INTERNATIONAL THERMAL SPRAY CONFERENCE, 1995.
- MORETO, J. A.; GELAMO, R. V.; NASCIMENTO, J. P. L.; TARYBA, M.; FERNANDES, J. C. S. Improving the corrosion protection of 2524-T3-Al alloy through reactive sputtering Nb₂O₅ coatings. *Applied Surface Science*, v. 556, p. 149750, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149750>
- MOTTA, F. P. Propriedades de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica a plasma sobre aço API 5L X65. 2011a. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2011.
- MOTTA, F. P. Propriedades de revestimentos de nióbio obtidos por aspersão térmica a plasma sobre aço API 5L X65. 2011b. Porto Alegre, 2011.
- NACE. *Electrochemical Techniques for Corrosion*. Huston: [s. n.], 1997.
- NEWMAN, R. C. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum—1. Coulometric studies of FeCr and FeCrMo alloys. *Corrosion Science*, v. 25, n. 5, 1985. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(85\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(85)90111-8)
- ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. USA: John Wiley e Sons, 2008.

PADILHA, H. Desenvolvimento “in situ” de intermetálicos Ni-Al em superfícies de aço inoxidável AISI 304 através da aplicação por aspersão térmica de mistura de pós de níquel e alumínio. 2011. Doutorado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PALMSENS. Bode and Nyquist Plot. [s. l.], 2022.

PAN, T. J.; CHEN, Y.; ZHANG, B.; HU, J.; LI, C. Corrosion behavior of niobium coated 304 stainless steel in acid solution. *Applied Surface Science*, v. 369, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.088>

PAREDES, R. S. C. ASPERSÃO TÉRMICA. Curitiba: [s. n.], 2012. Disponível em: <http://www.bccresearch.com/report/AVM015C.html>.

PAWLOWSKI, L. The science and engineering of thermal spray coatings. New York: Wiley & Sons, 1995.

PAWLOWSKI, L. The science and engineering of thermal spray coatings. John Wiley & Sons ed. England: [s. n.], 2008. v. 2

PAZDEROV, M.; BRADAC, M.; VALES, M. Tribological Behaviour of Composite Coatings. *Procedia Engineering*, v. 10, p. 472–477, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.080>

PILLIS, M. F.; GERIBOLA, G. A.; SCHEIDT, G.; DE ARAÚJO, E. G.; DE OLIVEIRA, M. C. L.; ANTUNES, R. A. Corrosion of thin, magnetron sputtered Nb 2 O 5 films. *Corrosion Science*, v. 102, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.023>

PING, X.-L.; FU, H.-G.; SUN, S.-T.; LIN, J.; GUO, X.-Y.; LEI, Y.-P. Microstructure and performance of Nb-bearing Ni60A-Cr₃C₂ coatings manufactured by laser cladding. *Surface Engineering*, v. 36, n. 12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1631510>

PONTHIAUX, P.; WENGER, F.; DREES, D.; CELIS, J. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. [S. l.]: Wear, 2004 a.

PONTHIAUX, P.; WENGER, F.; DREES, D.; CELIS, J. P. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear*, v. 256, n. 5, 2004 b. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00556-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00556-8)

POPE, C. G. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. *Journal of Chemical Education*, v. 74, n. 1, p. 129, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed074p129>

POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder x-ray diffraction data. *Em*: BISH, D. L.; POST, J. E. (org.). *Modern Powder Diffraction*. Berlin, Boston: De Gruyter, 1989. p. 277–308. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/9781501509018-012>

RAMALHO, A.; MIRANDA, J. C. Friction and wear of electroless NiP and NiP+PTFE coatings. *Wear*, v. 259, n. 7–12, p. 828–834, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.052>

RAMÍREZ, G.; RODIL, S. E.; MUHL, S.; TURCIO-ORTEGA, D.; OLAYA, J. J.; RIVERA, M.; CAMPS, E.; ESCOBAR-ALARCÓN, L. Amorphous niobium oxide thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 356, n. 50–51, p. 2714–2721, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.073>

- RESENDE, C.; DINIZ, A. F.; MARTELLI, P. B.; BUENO, A. H. S. Corrosion Inhibitor Efficiency Rating to Concrete in Environments Contaminated with CO₂ and Chloride Ions. *Revista Virtual de Química*, p. 699–716, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170042>
- REZENDE, J. L. T. L. Análise tribológica de conjugados (CrAl)N depositados por PAPVD sobre ferramentas de metal duro com diferentes rugosidades superficiais. 2010. - UFMG, Belo Horizonte, 2010.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- RIGAKU. MiniFlex. [s. l.], 2022.
- SAKA, N. Effect of microstructure on friction and wear of metals. *Fundamentals of Tribology*, 1980.
- SALES DA SILVEIRA, R. M. Caracterização da camada de óxido formada na superfície externa das colunas de fornos de reforma a vapor. [S. l.: s. n.].
- SANTOS, L. v.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; IHA, K.; CORAT, E. J.; SALVADORI, M. C. Diamond-like-carbon and molybdenum disulfide nanotribology studies using atomic force measurements. *Diamond and Related Materials*, v. 10, n. 3–7, p. 1049–1052, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(00\)00394-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00394-0)
- SCHIEFLER, M. F. O. Estudo Microestrutural e Eletroquímico de Revestimentos Metálicos depositados por Aspersão Térmica. 2004. Doutorado - UFSC, Florianópolis, 2004.
- SCHMITT, M.; PAULMIER, D.; LE HUU, T. Influence of diamond crystal orientation on their tribological behaviour under various environments. *Thin Solid Films*, v. 343–344, p. 226–229, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01631-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01631-9)
- SINGER, I. L. Solid Lubricating Films for Extreme Environments. *MRS Proceedings*, v. 140, p. 215, 1988. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/PROC-140-215>
- SOLIS, J.; ZHAO, H.; WANG, C.; VERDUZCO, J. A.; BUENO, A. S.; NEVILLE, A. Tribological performance of an H-DLC coating prepared by PECVD. *Applied Surface Science*, v. 383, p. 222–232, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.184>
- SONG, H.-J.; ZHANG, Z.-Z. Study on the tribological and hydrophobic behaviors of phenolic coatings reinforced with PFW, PTFE and FEP. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 3–4, p. 1037–1044, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.014>
- SOVOLEV, V.; GUILMANY, J. M.; NUTTING, J. High velocity oxy-fuel spraying. Londres: [s. n.], 2004.
- SPIKES, H. A. Thin films in elastohydrodynamic lubrication: The contribution of experiment. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, v. 213, n. 5, p. 335–352, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1243/1350650991542712>
- STAIA, M. H.; ENRIQUEZ, C.; PUCHI, E. S. Influence of the heat treatment on the abrasive wear resistance of electroless Ni-P. *Surface and Coatings Technology*, v. 94–95, p. 543–548, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00463-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00463-5)

- STASZUK, M.; PAKUŁA, D.; CHLADEK, G.; PAWLYTA, M.; PANCIELEJKO, M.; CZAJA, P. Investigation of the structure and properties of PVD coatings and ALD + PVD hybrid coatings deposited on sialon tool ceramics. *Vacuum*, v. 154, p. 272–284, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.04.032>
- STEMP, M.; MISCHLER, S.; LANDOLT, D. Electrochemical aspects of tribocorrosion. *Em: [S. l.: s. n.]*. p. 539–547. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-8922\(01\)80137-1](https://doi.org/10.1016/S0167-8922(01)80137-1)
- SUDARSHAN, T. S. Wear resistant coatings. *TechTrends, International Reports on Advanced Technologies, Innovation*, 1992.
- TAK, K.; KIM, J. Corrosion effect on inspection and replacement planning for a refinery plant. *Computers & Chemical Engineering*, v. 117, p. 97–104, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.05.027>
- TIEN, C.-L. Effect of sputtering anisotropic ejection on the optical properties and residual stress of Nb₂O₅ thin films. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 2, p. 481–486, 2010 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.017>
- TIEN, C.-L. Effect of sputtering anisotropic ejection on the optical properties and residual stress of Nb₂O₅ thin films. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 2, p. 481–486, 2010 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.017>
- TOBLER, W. J.; VIRTANEN, S. Effect of Mo species on metastable pitting of Fe₁₈Cr alloys—A current transient analysis. *Corrosion Science*, v. 48, n. 7, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.049>
- VIEIRA CASANOVA MONTEIRO, M.; PESSU, F.; BARKER, R.; ANTÔNIO DA CUNHA PONCIANO GOMES, J.; NEVILLE, A. Analysis of the use of environmentally friendly corrosion inhibitors for mild steel in a carbon dioxide saturated chloride solution via experimental design. *Materials and Corrosion*, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/maco.201810407>
- VITRY, V.; BONIN, L. Formation and characterization of multilayers borohydride and hypophosphite reduced electroless nickel deposits. *Electrochimica Acta*, v. 243, p. 7–17, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.152>
- WANG, W.; MOHAMMADI, F.; ALFANTAZI, A. Corrosion behaviour of niobium in phosphate buffered saline solutions with different concentrations of bovine serum albumin. *Corrosion Science*, v. 57, 2012 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.039>
- WANG, W.; MOHAMMADI, F.; ALFANTAZI, A. Corrosion behaviour of niobium in phosphate buffered saline solutions with different concentrations of bovine serum albumin. *Corrosion Science*, v. 57, p. 11–21, 2012 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.12.039>
- WANG, X.; MELCHERS, R. E. Long-term under-deposit pitting corrosion of carbon steel pipes. *Ocean Engineering*, v. 133, p. 231–243, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2017.02.010>
- WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. *[S. l.]*: Edusp, 2003. v. 49

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H. The tribological and mechanical properties of niobium carbides (NbC) bonded with cobalt or Fe₃Al. *Wear*, v. 321, p. 1–7, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.09.007>

WOYDT, M.; MOHRBACHER, H.; VLEUGELS, J.; HUANG, S. Niobium carbide for wear protection – tailoring its properties by processing and stoichiometry. *Metal Powder Report*, v. 71, n. 4, p. 265–272, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2015.12.010>

YANG, S.; AOKI, Y.; HABAZAKI, H. Effect of electrolyte temperature on the formation of self-organized anodic niobium oxide microcones in hot phosphate–glycerol electrolyte. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 19, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.041>

ZHANG, T. F.; XIE, D.; HUANG, N.; LENG, Y. The effect of hydrogen on the tribological behavior of diamond like carbon (DLC) coatings sliding against Al₂O₃ in water environment. *Surface and Coatings Technology*, v. 320, p. 619–623, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.045>

ZHAO, Q.; LIU, Y.; ABEL, E. W. Effect of Cu content in electroless Ni–Cu–P–PTFE composite coatings on their anti-corrosion properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 87, n. 2–3, p. 332–335, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.028>

ZUM GAHR, K.-H. *Microstructure and wear of materials*. [S. l.]: Elsevier, 1987.