

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção a corrosão marinha

Carolina Mariano¹, Ramón S. C. Paredes²

Abstract

In the process of oil extraction and refining, a very important problem is the corrosion of equipment caused by chloride ions present in the marine environment where these processes occur and the attack on naphthenic compounds and sulfurous compounds in the composition of oil. The use of coatings applied by Thermal Spray in offshore environment has been intensely investigated over the last two decades by the ability of these metals to protect the steel with better mechanical resistance systems than the painting. Among the materials studied for this purpose there is the Niobium, ductile metal and easy to manufacture that shows high resistance to sulfurous compounds. In Brazil are located the two largest Niobium ore reserves of the world. Analysis carried out by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive system (EDS) and x-ray diffraction has enabled the evaluation of the metal niobium and niobium pentoxide on condition of coating, deposited by flame thermal spraying process. The results revealed that there may be coating the basis of niobium with high mechanical strength, good morphology, resistance to high temperature, presenting itself as a good alternative to protect the corrosion of materials.

Resumo

No processo de extração e refino de petróleo, um dos grandes problemas encontrados é a corrosão de equipamentos causada por íons cloreto presentes no ambiente onde estes processos ocorrem e pelo ataque de compostos naftênicos e sulfurosos presentes na composição do petróleo. O uso de revestimentos aplicados por AT como proteção anticorrosiva em ambientes “offshore”, tem sido intensamente investigado ao longo das duas últimas décadas pela capacidade desses metais protegerem catodicamente o aço e por possuírem resistência mecânica superiores aos sistemas de pintura. Entre os materiais estudados para este fim destaca-se o Nióbio, metal dúctil e de fácil fabricação que apresenta elevada resistência à sulfuração. No Brasil estão localizadas as duas maiores reservas de minério de Nióbio do mundo. Análises realizadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X possibilitaram a avaliação do nióbio metálico e do pentóxido de nióbio na condição de revestimento, depositados pelo processo de aspersão térmica a chama. Os resultados revelaram que é possível obter revestimentos a base de nióbio, com elevada resistência mecânica, morfologia adequada e resistência à elevada temperatura, apresentando-se assim como boa alternativa na proteção de materiais à corrosão.

Palavras-chave: aspersão térmica, nióbio, corrosão marinha.

¹ Mestre, Engenheira de Materiais – UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

² Dr., Professor – UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Introdução

No processo de extração, transporte e refino do petróleo, equipamentos e tubulações utilizados para tal finalidade estão constantemente expostos interna e externamente à ação deletéria do ambiente onde esses processos ocorrem, ou seja, o ambiente marinho, e da própria composição do hidrocarboneto.

O tipo de exploração mais utilizada no Brasil é a exploração marinha em águas profundas. Óleos considerados pesados (elevado índice de acidez) e com grande quantidade de ácidos naftênicos e compostos de enxofre.

Dados de campo, apresentados por Carvalho, mostram que a corrosão causada pela acidez naftênica é provocada quando o petróleo possui índice de acidez total (IAT) igual ou superior a 0,5 mg KOH/g em temperaturas de processo variando de 220°C a 400°C, e em elevadas velocidades de escoamento que, em processos de refino, estão na faixa de 60 a 100 m/s.

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos com objetivo de encontrar soluções que evitem ou amenizem problemas de corrosão. Entre os materiais estudados o Nióbio tem recebido destaque devido às suas superiores resistências mecânica e resistência à corrosão e por estarem localizadas no Brasil as maiores reservas de minério de Nióbio do mundo.

Estudos desenvolvidos por Carvalho constataram a resistência deste metal quando em contato com petróleos de elevada acidez naftênica e/ou na presença de compostos de enxofre. O óxido de nióbio estudado apresentou-se quimicamente inerte aos agentes corrosivos que provocam corrosões severas, normalmente presentes em refinarias.

Sendo assim, o revestimento de nióbio que visa proteção por barreira pode ser uma excelente alternativa para a redução de custos com o reparo de danos causados por corrosão e na proteção de equipamentos. Entre as técnicas utilizadas na obtenção de revestimentos destaca-se a aspersão térmica, processo no qual partículas finamente divididas são aquecidas e lançadas com elevada velocidade contra o substrato previamente preparado. O revestimento obtido caracteriza-se pela sua elevada aderência, baixa porosidade e boas propriedades mecânicas.

Revisão bibliográfica

Corrosão

A origem das diferentes formas de corrosão está ligada tanto à composição química do petróleo, como devido à presença de impurezas e condições ambientais como água do mar e atmosfera marinha [1,4,6].

Nas operações de extração do petróleo o meio marítimo é o ambiente mais corrosivo de todos os meios naturais. A água do mar é uma solução salina uniforme consistindo predominantemente de cloretos de sódio e magnésio dissolvidos em água. Embora em pequenas quantidades, muitos outros minerais solúveis presente têm os efeitos individuais e cumulativos insignificantes na presença dos cloretos dominantes.

Os ácidos naftênicos são compostos orgânicos presentes no petróleo, e outros materiais sedimentares, em composições e quantidades variáveis. Estes ácidos foram descobertos por Eicher, a partir da nafta oriunda do Cáucaso, daí o nome naftênico.

Possuem temperatura de ebulição variando entre 177 e 343°C e, quase sempre, são responsáveis pela acidez total do petróleo.[3,4,5,11]

A acidez naftênica é comumente confundida com a acidez total do petróleo. É comum fazer-se previsões relativas à agressividade dos ácidos naftênicos presentes no petróleo e em suas frações aos materiais construtivos dos equipamentos de uma planta de

destilação através do nível de acidez presente no próprio petróleo bem como pelo modo com que se distribui nas várias frações. [14,15,16]

A presença destes componentes é prejudicial no processamento devido à sua agressividade evidenciada pela alta taxa de corrosão observadas nos equipamentos das refinarias que processam petróleos considerados ácidos. Com o processamento do petróleo, ocorre elevação da concentração de ácidos naftênicos no resíduo atmosférico, o que agrava o potencial de problemas nas torres de vácuo.[3,4,5,7,17,18,19]

A aplicação de revestimentos, além de atuar na proteção contra a corrosão, também provê uma maneira econômica de combinar as propriedades do substrato metálico e a do revestimento, para obtenção de um material composto com boas propriedades mecânicas, e resistência à corrosão adequada. Há muitas categorias de revestimentos protetores, e estas podem ser classificadas como: Revestimentos metálicos e revestimentos não metálicos.

O Nióbio

Nióbio e ligas de Nióbio têm sido usadas em um grande número de aplicações industriais por muitos anos. Essas aplicações incluem aços e metais reativos, anodos para proteção catódica, supercondutores, turbinas de foguetes, rebites de aeronaves, lâmpadas de Sódio a vapor, jóias, lanças de oxigênio para oxidação sob pressão de minérios, assim como aplicações em processamentos químicos. Durante os últimos 10-15 anos, o Nióbio tem sido considerado e aplicado em cada vez mais processos químicos devido à sua excelente resistência à corrosão em muitos ambientes. Importantes aplicações químicas do Nióbio incluem ácido hidrolórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido crômico, ácidos orgânicos, sais e metais líquidos [29 - 33].

O número atômico do nióbio na tabela periódica é 41 e sua massa atômica é 92.906. Apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Seu ponto de fusão é de 2465°C. O ponto de ebulição está entre 4740°C e 4930°C. A densidade do nióbio sólido é 8,57g/cm³ a 20°C enquanto que o nióbio líquido tem densidade de 7,7g/cm³, valores moderados comparados com a maioria dos metais de alto ponto de fusão, sendo apenas metade da densidade do tântalo, que é de 16,65g/cm³. Apresenta também módulo elástico menor que outros metais refratários, de 102GPa [29,30,34].

É um metal macio e dútil que pode ser trabalhado a frio até 90% antes que o tratamento de recozimento seja necessário. Pode ser endurecido com a adição de Zr, Ti e Hf [30,34].

As propriedades físicas e mecânicas do nióbio são amplamente influenciadas pela pureza do metal, assim, mesmo pequenas quantidades de impurezas intersticiais causam degradação de propriedades do metal. [35]

O nióbio metálico é usado como material estrutural na indústria aeroespacial e em tecnologias químicas e nucleares. O extensivo uso do nióbio é devido seu elevado ponto de fusão, resistência preservada em elevadas temperaturas, plasticidade excepcional mesmo em temperaturas criogênicas (-200°C), supercondutividade favorável, densidade relativamente baixa quando comparada com outros metais de elevada temperatura, o que assegura notável economia de peso com boa condutividade térmica. A excelente resistência à corrosão do nióbio em ácidos e outros meios, faz dele um material valioso na manufaturas de equipamentos químicos e metalúrgicos (aquecedores, agitadores, etc). [34]

Por ser um metal dútil e macio é facilmente trabalhado a frio. Seu bom comportamento em trabalho a quente é uma importante propriedade do nióbio, pois aquecendo-o em temperatura de deformação a quente pode levá-lo a reagir com muitos gases ativos. [34]

Suas ligas encontram amplo campo de aplicações industriais. Entre as principais aplicações está seu uso como elemento de liga (formador de Carbonetos) em aços e em superligas a base de Níquel como as Inconels e Rene 95, onde ele adquire resistência pela formação de solução sólida, precipitação de carbonetos e formação de fases coerentes. Ele é usado como o principal componente em aplicações que exigem elevada resistência em aplicações em temperaturas elevadas, sem a perda de elementos como Tungstênio ou Tântalo. É utilizado, especialmente nos Estados Unidos, em joalherias e objetos de arte.[35]

O Nióbio e suas ligas têm excelente resistência a uma ampla variedade de ambientes corrosivos. Estes ambientes incluem ácidos minerais, maioria dos ácidos orgânicos, metais líquidos como lítio, sódio e suas ligas com potássio. Recentemente o Nióbio tem sido considerado na aplicação em armazenadores de aço onde o ácido clorídrico é usado. Ele também é resistente a algumas soluções com teores de Flúor. [34]

Um dos usos mais comuns tem sido em condensadores e seções de trocadores de calor. Também tem sido considerado para uso na indústria farmacêutica, onde elevada resistência à corrosão é necessária.

Por mais de vinte anos tem sido usado em projetos de proteção catódica para equipamentos de perfuração, casco de navios, pontes e tanques de estoque subterrâneos.

Processo de Aspersão Térmica

Basicamente a AT consiste de um grupo de processos por meio dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. As principais características da AT, no que concerne ao aspecto típico das camadas depositadas, são esquematicamente apresentadas na Figura 01.[1,9,48]

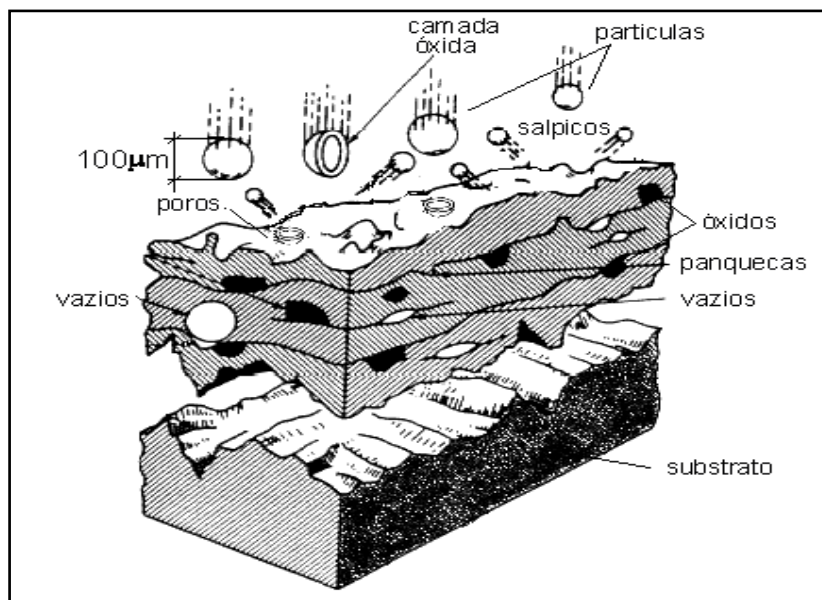


FIGURA 01 Características da formação da camada depositada por AT [48]

Nos processos de AT, os materiais de deposição são fundidos ou aquecidos em uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada por meio de combustão de gases, de arco elétrico ou por plasma. Imediatamente após a fusão, o material finamente atomizado é acelerado por gases sob pressão contra a superfície a ser revestida, atingindo-a no estado fundido ou semi-fundido. Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e

aderem ao material base e na sequência sobre as partículas já existentes, originando-se assim uma camada de estrutura típica e diferente de qualquer outra forma metalúrgica. Essas camadas são constituídas de pequenas partículas achatadas em direção paralela ao substrato, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade. É usado para depositar uma variedade de camadas protetoras anti-corrosão, resistência ao desgaste e outras aplicações. Essas camadas são geralmente menores do que 1 mm de espessura.[1,48,49,50]

De acordo com esta definição, qualquer material que não se decomponha quando fundido pode ser utilizado como revestimento. Na prática, uma grande quantidade de materiais, incluindo a maiorias dos metais e suas ligas, materiais cerâmicos, cermets, carbonatos, boretos e hidretos são depositados por aspersão térmica.

Geralmente nos processos de AT de uso industrial as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa3. Na AT a limpeza é obtida através do jateamento abrasivo, permitindo com isso obter no substrato limpeza e rugosidade que permitam o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto. [48,49]

Os materiais para revestimentos podem utilizar-se sob a forma de pó ou arame (sólido e tubular) e ser metais e ligas metálicas, materiais cerâmicos e alguns plásticos.

A mistura dos gases no bico da pistola produz a combustão, que permite apenas fundir o material e não é utilizada para transferir as partículas contra o substrato. Para isso se utiliza normalmente jato de ar comprimido que atomiza o metal fundido e o projeta até o substrato.[1,48,51]

Quando é utilizado material de aporte na forma de pó, este é alimentado para a pistola geralmente por gravidade, onde as partículas contem mínima velocidade no momento do encontro com a chama que as funde, no instante, o jato de ar comprimido as projeta contra o substrato.[1,48,51]

As principais variáveis que devem de ser reguladas no processo de Aspersão Térmica a Chama são pressão e fluxo de ar comprimido, utilizado para transferir as partículas da fonte de calor até o substrato e para fornecer à turbina a pressão suficiente para alimentar com arame o bico da pistola e, o fluxo de acetileno e oxigênio para formar e manter a chama (neutra) que permite a fusão do material. Neste processo as partículas oxidam, pelo oxigênio contido no ar, prejudicando a aderência. Pode-se, também, utilizar para o transporte das partículas gás inerte em lugar de ar comprimido para minimizar a oxidação.[1,48,51]

Materiais e Métodos

Foram preparadas amostras de aço Carbono AISI 1020, as quais foram revestidas com Pentóxido de Níbio (Nb_2O_5) e Níbio metálico pelo processo de Aspersão Térmica a Chama Oxiacetilênica. A pistola utilizada foi do tipo 6P-II da marca Sulzer Metco, apresentado na figura 02.

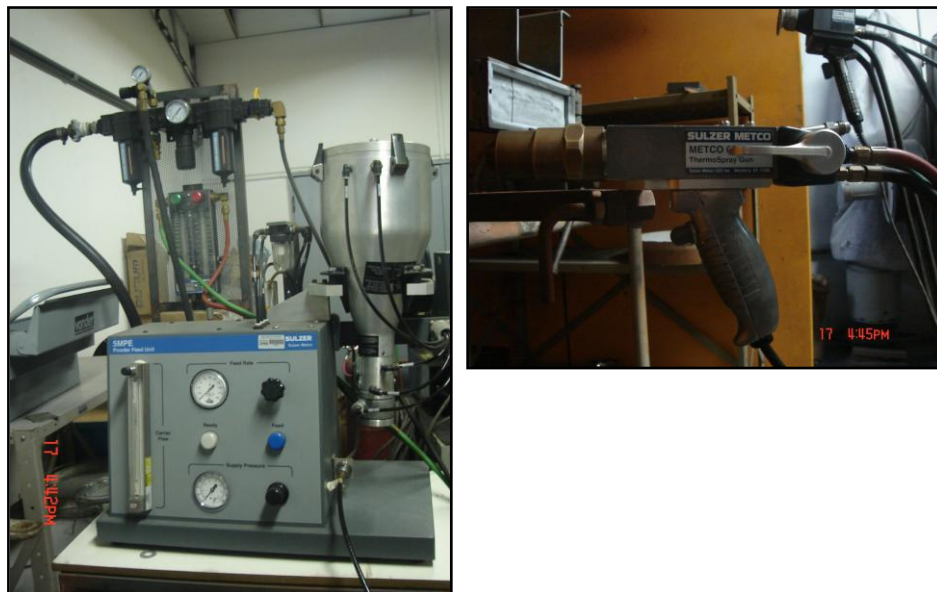


FIGURA 02 Pistola de Aspersão Térmica a Chama com sistema de alimentação de pó

Preparação do Substrato

Para obtenção da limpeza e rugosidade superficial necessária para a aderência do Nióbio metálico e do Pentóxido de Nióbio ao substrato foi selecionado o jateamento abrasivo com óxido de Al branco (granulometria 30 / Alundum 38 A). O grau de limpeza Sa3 foi obtido por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN - 0170. Para o preaquecimento do substrato foi considerada a norma AWS C2.18/93, que recomenda utilizar uma temperatura de 120 °C para garantir melhor ancoramento das partículas. A temperatura de 120°C foi obtida com a utilização dos gases de combustão (oxigênio- acetileno) da pistola de aspersão.

Revestimento das Amostras

Após a preparação das amostras realizou-se a deposição do Nióbio Metálico e do Pentóxido de Nióbio. Pelo processo de peneiramento automático realizado com equipamento CT-025 da marca Vibrotech, separou-se o pó de granulometria entre 250 – 325 Mesh Tyler (0,063 - 0,045 mm).

Os parâmetros utilizados na obtenção dos revestimentos estão apresentados na tabela 01.

Parâmetros	Valores
Pré-aquecimento	120°C
Fluxo de Oxigênio	45m ³ pés/h
Fluxo de Acetileno	55m ³ pés/h
Fluxo de Nitrogênio	10m ³ pés/h
Taxa de alimentação	20g/min
Número de passes	2
Distância	150mm

Tabela 01: Parâmetros de aspersão

Teste de aderência por dobramento

Foram realizados teste de dobramento para avaliação da aderência dos revestimentos. O ensaio foi realizado em amostras revestidas com Nióbio metálico e em amostras revestidas com pentóxido de nióbio. Foi realizado com corpos de prova de dimensões 1,25x50x75 mm, velocidade de avanço de $1,25 \times 10^{-3}$ m/s, diâmetro de cutelo de 13mm, diâmetro de apoios de 32mm, distância entre apoios de 22mm e ângulo de dobramento de 180°. O ensaio utilizou equipamento montado no Laboratório de Aspersão térmica da UFPR seguindo as recomendações da norma MIL 2138 A e PETROBRAS N-2568.

Tratamento Térmico

Com o objetivo de avaliar a integridade dos revestimentos em temperaturas elevadas realizou-se tratamento térmico nas amostras revestidas com Pentóxido de Nióbio. Corpos de prova confeccionados foram submetidos a tratamento térmico de 300, 400 e 900°C, sendo encaminhadas três amostras para cada temperatura, em forno durante doze horas, com resfriamento ao forno.

Caracterização dos Corpos de Prova

Foram analisados os pós de nióbio metálico e de pentóxido de nióbio, os respectivos revestimentos sem tratamento térmico e os revestimentos de pentóxido de nióbio após tratamento térmico.

Os corpos de prova utilizados na análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foram apenas seccionados para obtenção de amostras com tamanho adequado. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30.

A análise química das superfícies estudadas foi obtida por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. Dentre as vantagens do sistema EDS, destacam-se os perfis e mapas químicos. O perfil químico determina a variação da composição da amostra ao longo de uma linha preestabelecida.

A microscopia ótica foi utilizada para observação da secção transversal do revestimento e para verificação da sua espessura. Para análise microscópica fez-se embutimento a quente, lixamento com lixas d'água de granulometria 200, 400, 600, 1200mesh, polimento com solução de alumina 0,5 μ m e ataque químico com solução de 80mL de HCl, 30mL de HF e 15mL de HNO₃.

Também foram empregadas técnicas de difração de raios-X para identificação das fases presentes nos pós e nos seus respectivos revestimentos.

Resultados e Discussão

Avaliação da influência do pré aquecimento

As amostras revestidas sem realização do pré aquecimento do substrato não apresentaram resistência mecânica. Todos os revestimentos descolaram do substrato durante o resfriamento, mostrando a importância desta etapa de preparação do substrato para garantir melhor ancoramento das partículas depositadas. A Figura 03 apresenta uma das amostras revestidas sem a realização do pré aquecimento.



FIGURA 03 Amostra sem pré aquecimento

Teste de dobramento

As amostras submetidas ao teste de dobramento mostram que os revestimentos obtidos apresentaram boa aderência. A amostra de nióbio metálico não apresentou trincas a olho nu. As amostras de pentóxido de nióbio apresentaram delaminação nas periferias dos corpos de prova, por serem regiões de maior energia, porém sem grande criticidade. Esses resultados comprovam que os parâmetros utilizados na deposição dos pós de Nióbio metálico e de Pentóxido de Nióbio são adequados para obtenção de revestimento por aspersão. As amostras de nióbio metálico e de pentóxido de nióbio submetidas a este ensaio são apresentadas nas Figuras 04 e 05 respectivamente.



Figura 04 Amostra Nióbio metálico

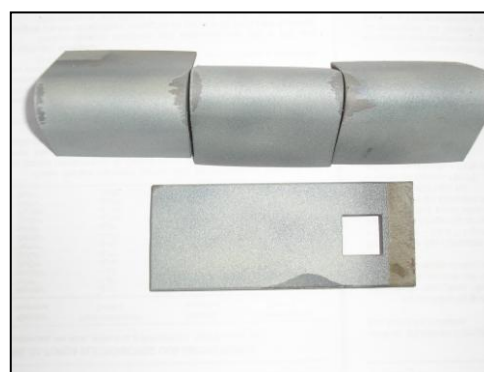


Figura 05 Amostra Pentóxido de Nióbio

Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Nióbio Metálico

As análises de MEV da amostra do pó de Nióbio metálico é apresentada na Figura 06.

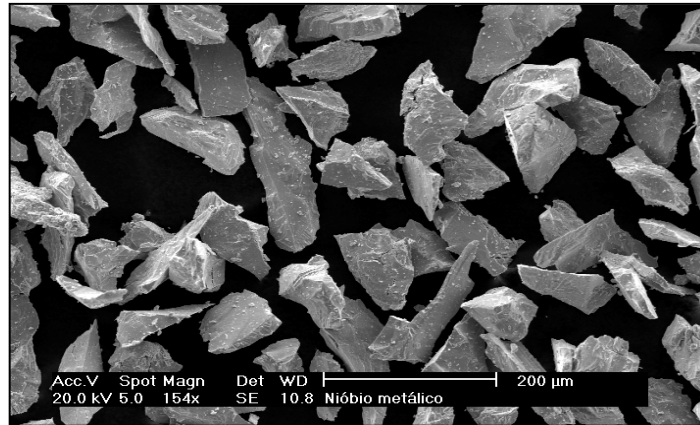


FIGURA 06 Pó de Nióbio metálico. Aumento 154x

Observando a imagem obtida pode-se verificar que o pó de Nióbio Metálico utilizado apresenta superfície irregular com aparência de “lascas” sem porosidade.

As figuras 07 e 08 mostram a superfície da amostra de aço Carbono revestida com Nióbio Metálico. Observa-se que houve a formação da estrutura típica de um revestimento aspergido termicamente, com a presença de camadas de lamelas, salpicos, poucos poros, vazios e elevada rugosidade. A espessura do revestimento obtido foi de 325µm, medida obtida através da análise por microscopia ótica.

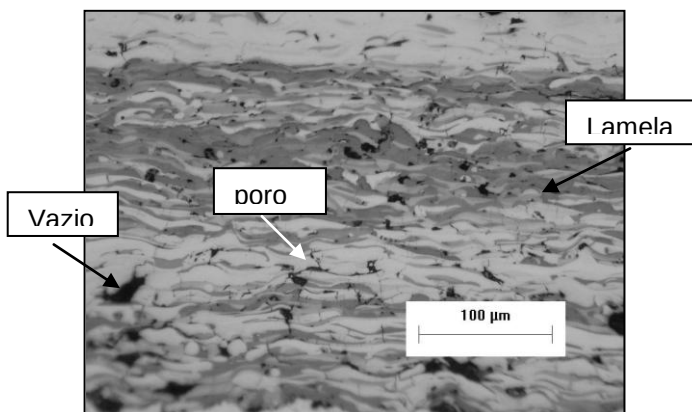


FIGURA 07 MO revestimento de Nb metálico

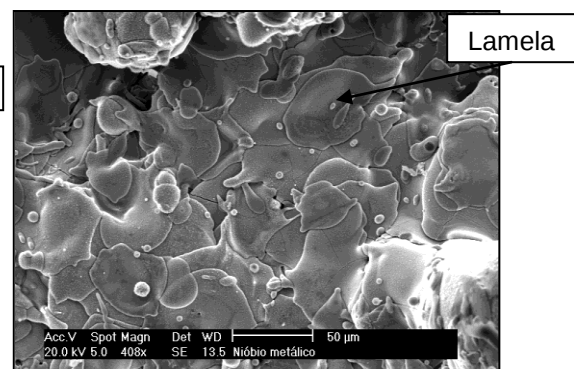


FIGURA 08 MEV Revestimento de Nb metálico

Pentóxido de Nióbio

As análises de MEV das amostras do pó de Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) é apresentada na Figura 09.

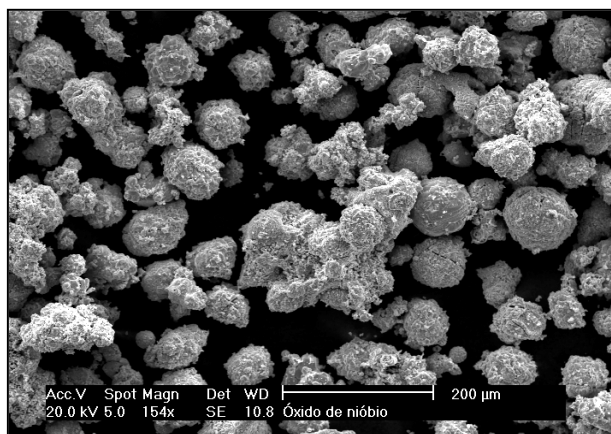


Figura 09 Pó de Nb₂O₅

Observa-se que o pó de Pentóxido de Nióbio é formado por partículas esféricas com superfície porosa. Esta morfologia é mais favorável para obtenção de revestimentos de boa qualidade depositados por aspersão térmica a chama devido à maior área superficial total exposta ao calor da chama produzida durante o processo.

Obteve-se um revestimento com espessura de 170µm. Este valor foi obtido através da análise de imagem obtida por microscopia ótica.

Observa-se que a superfície formada difere da superfície obtida com Nióbio Metálico. O revestimento formado apresentou lamelas menores e mais compactas, com presença de poros e de vazios. A presença desses poros não garante que a amostra seja atacada, em ambiente aquosos, pois a estrutura em camadas ajuda que estas imperfeições não atinjam o substrato. As figuras 10 e 11 apresentam a estrutura transversal do revestimento e os componentes do mesmo.

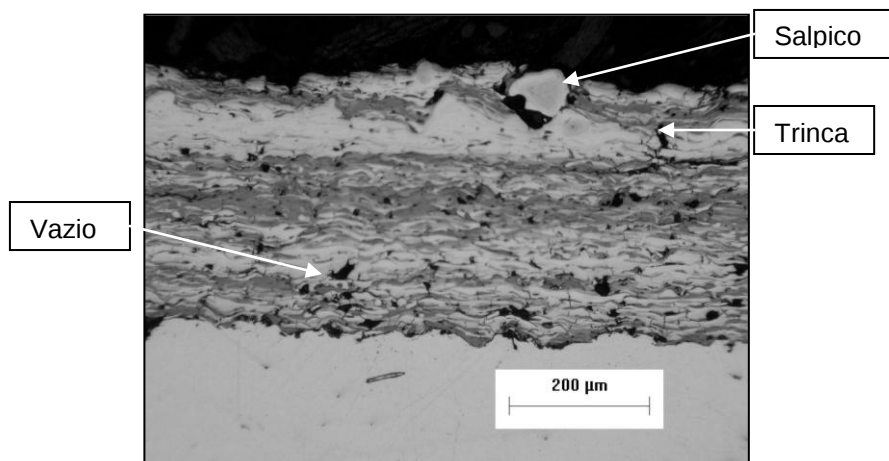


FIGURA 10 MO revestimento de Nb₂O₅

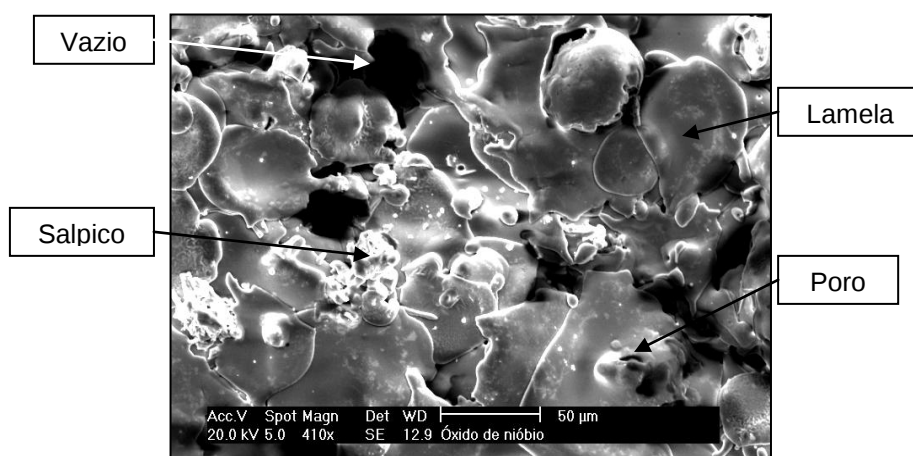


FIGURA 11. MEV revestimento de Nb_2O_5

Após o tratamento térmico, as amostras revestidas com Pentóxido de Nióbio apresentaram as seguintes microestruturas.

300°C

As amostras submetidas ao tratamento térmico de 300°C mantiveram a integridade de seus revestimentos. Estes não se descolaram do substrato e não houve perda de revestimento. O revestimento permaneceu intacto e através da análise por EDS observou-se que a temperatura utilizada não foi suficiente para a ocorrência de difusão do substrato para o revestimento e vice versa.

400°C

Nas amostras submetidas a 400°C, observou-se que o revestimento permaneceu intacto, com todos os componentes do revestimento apresentados no revestimento sem tratamento térmico, porém através do EDS observou-se a presença de uma pequena quantidade de ferro

900°C

Nas amostras que permaneceram sob aquecimento por doze horas não houve deslocamento do revestimento, porém houve formação de grande quantidade de trincas. A análise por EDS da região detectou a presença de ferro, devido às trincas presentes no revestimento. Realizando uma análise pontual, observa-se que não houve difusão de ferro no revestimento.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos e discussões apresentadas, pode-se concluir que é possível a obtenção de revestimentos de Nióbio Metálico e de Pentóxido de Nióbio através do processo de Aspersão Térmica a chama utilizando pistola do tipo 6P-II da marca Sulzer Metco, com as características próprias de revestimentos depositados por AT.

O processo não influenciou na composição dos pós utilizados.

A avaliação da microestrutura mostrou que as camadas do revestimento são coesas e homogêneas com presença de poucos poros. O nióbio e o pentóxido de nióbio na condição de aspergidos mantiveram sua ductilidade e demonstraram boa aderência do revestimento ao substrato quando submetido ao pré aquecimento, apresentando boa estabilidade a elevadas temperaturas.

Referências bibliográficas

- [1] CAPRA, A.R. **Desenvolvimento de intermetélicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e tratamento posterior**. 137f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.
- [2] SKIPPINS, J. et al. **High Acid Crude**. Chevron Texaco, 2002.
- [3] CARVALHO, L.J. de. **Estudo do Comportamento de revestimentos a base de Nióbio em presença de petróleo com elevado índice de acidez**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1998.
- [4] CARVALHO, L.J. de. **Estudo do comportamento de revestimentos à base de Nióbio aplicados por Aspersão Térmica a Chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.
- [5] GOMES, A.C.T. **Estudo do comportamento corrosivo de ácidos naftênicos em escoamento**. Curitiba: UFPR, 2003. (PIPE - Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia). Projeto concluído.
- [6] GUIMARÃES, R.F. *et al.* **Avaliação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis submetidos a ciclos de fadiga térmica**. Trabalho apresentado no 3º Congresso Brasileiro de Pesquisa & Desenvolvimento em Petróleo e Gás.
- [7] UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION. Miranda et al. **Niobium based paints and coatings, its oxides and anticorrosive use**. US 2004/0132885 A1. Jul.8,2004.
- [8] DERUNGS, W.A. **Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries**. Materials Performance, vol.16.nº10,pp24-35. 1977.
- [9] CAPRA, A. R. **Revestimentos protetores por barreira contra corrosão pelo ácido naftênico**. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.
- [10] SANTOS, T. dos. **Corrosão por ácidos naftênicos em unidades de destilação atmosférica e a vácuo**. Relatório Interno Petrobrás/ REPLAN.
- [11] SCATTERGOOD, L. *et al.* **Naphthenic Acid Corrosion, na update of control methods**. Corrosion, paper n.197. 1987.
- [12] SLAVCHECA, E. *et al.* **Review of naphthenic acid corrosion in oil refining**. British Corrosion Journal, vol.34, nº2. 1999
- [13] GABETTA, G.; MANCINI, N.; MONTANARI, L. **Preliminary results of a project on crude oil corrosion**. Corrosion paper, 2003
- [14] ALVISI, P.P. **Ocorrência de Corrosão naftênica em carcaça de bomba de diesel leve**. 6º COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. 22º CONBRSCORR Congresso Brasileiro de Corrosão. Bahia, 2002.
- [15] SLAVCHECA, E.; SHONE,B.; TURNBULL,A. **Factors controlling naphthenic acid corrosion**. Corrosion 98 – NACE, paper 579. 1998.
- [16] LEWIS, K. R.; DAANE, M.L.; SHELLING, R. **Processing corrosive crude oils**. Corrosion 99 – NACE, paper 337. 1999.
- [17] BABAIAN-KIBALA, E. *et al.* **Naphthenic acid corrosion in refinery settings**. Materials Performance, vol.32, nº4.1993.

- [18] GUTZEIT, J. **Naphthenic acid corrosion in oil refineries**. Materials Performance, vol.16, nº10. 1977.
- [19] FARAH, M.A. **Caracterização do petróleo e seus produtos: combustíveis**. Rio de Janeiro, 1985
- [20] PIEHL, R.L. **Naphthenic acid corrosion in crude distillation units**. Materials Performance, vol.27, nº1, 1988.
- [21] GARVERICK, L. **Corrosion in the petrochemical industry**. ASM International, USA. 1995.
- [22] MIRANDA, L.R.M.; CARVALHO, L.J.; PAIVA, G.J.M.; FONTES, R.G.M. **Estudo do comportamento do nióbio em presença de petróleo com elevado índice de acidez**. ABRACO. Resumo
- [23] JONES, D.A. **Principles and prevention of corrosion**. Second Editions. Prentice Hall. Upper Saddle River. 1996.
- [24] DILLON, C.P. **Corrosion control in the chemical process industries**.
- [25] RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. Editora Hemus. São Paulo, 1995.
- [26] COOPER, C.M. **Naphthenic acid corrosion: Hydrocarbon processing**, vol.51, nº8. 1972.
- [27] BLANCO, E.F. et al. **Experience with naphthenic acid corrosion in refinery distillation process units**. Corrosion, nº99. 1983.
- [28] GILLESBERG, B. **Future use of Tantalum within corrosion engineering and energy production**. TIC – Tantalum-Niobium international Study Center. Bulletin nº129, pp2-3. 2007
- [29] GRAHAM, Ronald A.; SUTHERLIN, Richard C. Wah Chang. **Niobium and Niobium Alloys in Corrosive Applications**. Niobium Science and Technology, pp 337 – 355. TMS, 2001
- [30] ASM International. **Alloying: understanding the basics**. The Materials Informations Society. Ohio, 2001.
- [31] SIMON, H., **Aspectos de La corrosion em El procesamiento de crudos pesados**. Boletim Técnico ARPEL, 9, 196-98. Rio de Janeiro, 1980.
- [32] BABAIAN-KIBALA, E. et al. **Naphthenic acid corrosion in refinery settings**. Materials Performance, vol.32, nº4. 1993.
- [33] BLANCO, E.; HOPKINSON, B. **Experience with Naphtenic Acid Corrosion in refinery Distillation Process Units**, Corrosion paper 99, 1999
- [34] LYAKISHEV, N.P. **Niobium in steels and alloys: Metallurgical aspects of niobium from mineral deposits to alloy production and applications**. São Paulo, CBMM, 1984.
- [35] GRILL, Robert. **Niobium for coins**. TIC Tantalum - Niobium International Study Center. Bulletin n.129, p.6-8. Bruxelas, Bélgica, 2007.
- [36] INOUE, Henry. **Niobium in high temperature applications**. Metals and Ceramics Division Oak Ridge National Laboratory, Tennessee. USA
- [37] DEARDO, A.J. **Fundamental metallurgy of niobium in steel**. Basic Metal Processing Research Institute. Department of Materials Science and Engineering. University of Pittsburg, Pittsburg, PA 15261, U.S.A.
- [38] CORREA, L. A. **Resistência da liga Ferro-Alumínio à corrosão pelo ácido naftênico**. Boletim Técnico Petrobrás, Jan/Mar Rio de Janeiro, Brasil, 1990.
- [39] DOS SANTOS I. **Corrosão por ácidos naftênicos em unidades de destilação atmosférica e a vácuo**. Relatório interno Petróbras/REPLAN, 1992
- [40] COVINO, B.S.; CARTER Jr, J.P.; CRAMER, S.D. **The corrosion behavior of niobium in hydrochloric acid solutions**. US Bureau of Mines., NACE, 1980.

- [41] ROBIN, A.; ROSA, J. **Corrosion behavior of niobium, tantalum and their alloys in hot hydrochloric and phosphoric acid solutions**, International Journal of Refractive Metals & Hard Materials, vol. 18 (1), 2000, 13-21
- [42] Fairbrother, F. **The chemistry of niobium and tantalum: Topics in inorganic chemistry and general chemistry**, Ed.P. Robinson, Monograph 10, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- [43] MENON, E.S.K.; MENDIRATTA, M.G.; DIMIDUK, D. M. **Oxidation Behavior of Complex Niobium Based Alloy**. Niobium Science and Technology, pp 121 – 145. TMS, 2001
- [44] MARIANO, N.A.; PIRES, A.C.; MUROLO, J.P.; KURI, S.E. **Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas**. Universidade São Francisco, 2005.
- [45] MARIANO, N.A.; SOUZA, C.A.C., MAY, J.E.; KURI, S.E. **Influence of Nb content in the corrosion resistance and saturation magnetic density of FeCuNbSiB alloys**. Materials Science and Engineering, p. 354.1-5. UFSCar, São Carlos. Sp, Brazil, 2003.
- [46] HAMDY, A.S.; EL-SHENAWY, E.; EL-BITAR, T. **The corrosion behavior of niobium bearing cold deformed austenit stainless steels in 3.5%NaCl solution**. Materials Letters Science Direct. Cairo Egito, 2006.
- [47] THORPE, M. L. **Thermal Spray**. Advanced Materials & Processes, p.50-61. 1993.
- [48] PAREDES, R. S. C. **Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersão térmica para a proteção do aço contra corrosão marinha**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.
- [49] RODRIGUEZ, R. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.
- [50] AWS American Welding Society, Inc. **Thermal Spraying: practice, theory, and applications**. 1985
- [51] KREPSKI, R.P. **Thermal Spray coatings applications in the chemical process industries**. Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries. Inc. NACE International. Georgeown, 1993.