

FABIANO BRASIL

**ESTUDO DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM TUBOS DE AÇO
INOXIDÁVEL AISI 304 L, ASPERGIDOS TERMICAMENTE
COM ALUMÍNIO POR ARCO ELÉTRICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón S. C. Paredes

CURITIBA

2003

FABIANO BRASIL

**ESTUDO DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM TUBOS DE AÇO
INOXIDÁVEL AISI 304 L, ASPERGIDOS TERMICAMENTE
COM ALUMÍNIO POR ARCO ELÉTRICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais. Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón S. C. Paredes

CURITIBA

2003

À minha família, em especial à minha esposa Caroline, filhos Fabiano e Natalia, pelo carinho e compreensão a mim transmitido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a todas as pessoas que, pelas mais variadas razões, contribuíram e empenharam-se para a realização deste trabalho, com destaque especial:

-Ao meu orientador Prof. Dr. Ramón S. Cortés Paredes, pela inexorável orientação, esplêndida contribuição e capacidade de síntese;

-Ao Eng. Marcelo Piza, da PETROBRÁS, pela consulta e explanação de temas relacionados à corrosão;

-A todos os diretores e funcionários da empresa REVESTTEEL, pelo apoio e contribuição imprescindível na determinação dos parâmetros e preparação dos corpos de prova para os experimentos;

-Ao Eng. André Capra pela contribuição na realização da aspensão térmica realizada nas amostras;

-Ao CENPES/ PETROBRÁS, pelo empréstimo de equipamentos destinados aos ensaios de corrosão sob tensão;

-Aos funcionários, bolsistas e pós-graduandos do LABMAT- UFPR pela contribuição na utilização dos equipamentos;

-Aos funcionários e professores do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia pela acessibilidade e profundo conhecimento;

-Aos funcionários, bolsistas e pós-graduandos do laboratório de corrosão do LACTEC;

-Ao Prof. Dr. José Maurilio, pelo incentivo, co-orientação e fundamental apoio na realização dos ensaios eletroquímicos realizados;

-Ao MSc. Eng. José Lazaris pela orientação e aprimoramento técnico, fundamental para a realização dos ensaios eletroquímicos realizados;

-Aos MSc.Eng. Carlos Celli e Eng. Ana C. Gabardo pelas traduções e desenvolvimento da revisão bibliográfica;

-A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram ou participaram deste trabalho;

-A DEUS por tornar possível cumprir mais esta etapa de minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

RESUMO

OBJETIVO

I.	INTRODUÇÃO	01
II.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.0	CORROSÃO SOB TENSÃO (CST)	04
2.1	FATORES AGRAVANTES DA CST	07
2.1.1	FATOR MEIO AMBIENTE	08
2.1.1.1	CST em Aços Inoxidáveis Austeníticos em Meios Contendo Cloretos	08
2.1.1.2	CST em Alumínio em Meios Contendo Cloretos	10
2.1.2	FATOR METALURGICO	10
2.1.2.1	Susceptibilidade dos Aços Inoxidáveis	11
2.1.2.2	Susceptibilidade de Ligas de Alumínio	12
2.1.3	FATOR TENSÃO SUSTENTADA	17
2.1.3.1	Tensões para Aços Inoxidáveis	17
2.1.3.2	Tensões em Alumínio	18
2.1.4	FATOR TEMPO PARA OCORRÊNCIA DA FRATURA	20
2.1.5	FATOR TEMPERATURA	21
2.2	FATOR CINÉTICO	23
2.2.1	Termodinâmica Eletroquímica	24
2.3	MECANISMO DE PROPAGAÇÃO DA FRATURA	37
2.3.1	Propagação Intergranular	37
2.3.2	Propagação Transgranular	37
2.4	IDENTIFICANDO A CST	39
2.4.1	Identificação da CST para Aços Inoxidáveis Austeníticos	39

2.4.2	Identificação da CST para o Alumínio	39
2.5	MORFOLOGIA DA FRATURA	40
2.6	ASPERSÃO TÉRMICA (Deposição do Alumínio).....	42
2.6.1	Processos de Aspersão Térmica.....	43
2.6.1.1	Processo de Aspersão Térmica por Arco Elétrico - ASP (Arc Spray Process).....	45
2.6.2	Principais Características e Propriedades dos Revestimentos Depositados por AT.	47
2.6.2.1	Aderência.....	47
2.6.2.2	Limpeza	50
2.6.2.3	Rugosidade	51
2.6.2.4	Pré-aquecimento	52
2.6.2.5	Óxidos	53
2.6.2.6	Porosidade	55
2.6.3	Corrosão de Camadas Aspergidas	56
2.6.4	Microestrutura	56
III.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	58
3.1	Materiais Empregados.....	58
3.1.1	Metal de Base	58
3.1.2	Metal de Deposição por Aspersão Térmica	59
3.1.3	Soluções	60
3.2	Preparo dos Corpos de Prova	60
3.2.1	Procedimento para Jateamento	60
3.2.2	Equipamentos para Jateamento.....	61
3.3	Aspersão Térmica.....	62
3.3.1	Pré-aquecimento	62
3.3.2	Equipamentos e Parâmetros para Aspersão Térmica.....	63
3.3.3	Procedimento para Aspersão Térmica	64
3.3.4	Procedimento para Refusão	65
3.4	Ensaio na Célula CUI Teste.....	65
3.4.1	Cálculo das Tensões Residuais no Tubo AISI 304 L sem Tratamento Térmico.	66

3.4.2	Equipamentos e Parâmetros para o Ensaio da CST	67
3.5	Ensaio na Célula de Polarização (CEL. POL)	71
3.5.1	Cálculo da Tensão Aplicada.....	71
3.5.2	Equipamentos e Parâmetros para os Ensaio Eletroquímicos ...	72
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1	Ensaio de CST em Tubos contendo Tensões Residuais.....	78
4.2	Ensaio Eletroquímicos em tubos com Tensão Sustentada	85
4.2.1	Ensaio Eletroquímicos do Potencial em Função do Tempo para Solução de Ácido Clorídrico	86
4.2.2	Ensaio Eletroquímicos do Potencial em Função do Tempo para Solução de Cloreto de Sódio.....	89
4.3	Ensaio Potencidinâmico	91
4.3.1	Ensaio Potencidinâmico em Solução de Ácido Clorídrico.....	91
4.3.2	Ensaio Potencidinâmico em Solução de Cloreto do Sódio	97
4.4	Ensaio de Resistência a Polarização Linear (RPL)	107
V.	CONCLUSÃO	113
VI.	SUGESTÕES PARA PESQUISAS POSTERIORES	116
VII.	BIBLIOGRAFIA	117

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	ASSUNTO	PÁGINA
01.	Corrosão em arames de aço AISI 304	02
02.	Micrografia mostrando direção de orientação dos grãos de Al .	12
03.	Efeito da orientação da liga 7075-T6 extrudada dado a espessura na resistência da CST.....	13
04.	Curvas das taxas K_{ICST} para variação severa dos platôs e variação aparente K_{ICST}	14
05.	Relativo aos tipos de aços inoxidáveis austeníticos em meio de $MgCl_2$ em ebulição	17
06.	Método de generalizar alta tensão sustentada na direção transversal curta, em liga de alumínio susceptível	18
07.	Comparação Teoria/Experimento entre o efeito da temperatura na taxa de CST, no aço inoxidável austenítico exposto em solução de cloretos.....	22
08.	Dissolução do Fe em solução ácida	24
09.	Representação gráfica da lei de Tafel	26
10.	Esquema de CST com migração de cargas.	29
11.	Curva de polarização potenciocinética e valores do potencial do eletrodo com CST.	30
12.	Curvas de polarização potenciocinética e valores do potencial do eletrodo com CST intergranular e transgranular ..	31
13.	Curvas de polarização esquemática para aço inox em solução de ácido sulfúrico	32
14.	Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 321.....	33
15.	Diagrama de polarização anódica, referente ao comportamento do Al (1100) em solução aquosa (NaCl) neutra desaerada	35
16.	Curvas de polarização anódica de compósitos e liga de alumínio 6061.....	36

17.	Seqüência de eventos na corrosão sob tensão, assumindo a não relaxação das tensões de tração.....	38
18.	Fotomicrografia mostrando típica CST transgranular em aço inoxidável austenítico AISI 304.....	41
19.	Fotomicrografia mostrando CST intergranular em ligas inconell (NiAl, NiSi).....	41
20.	Micrografia eletrônica mostrando típica CST intergranular da liga de Al- 7075.....	42
21.	Características da formação da camada depositada por AT.	44
22.	Partícula de alumínio depositada por arco elétrico.....	44
23.	Esquema das instalações (a) e Pistola do processo a arco elétrico (b).	46
24.	Esquema do ancoramento mecânico da panqueca na superfície rugosa do substrato.	48
25.	Forma esquemática as fontes de oxidação na AT.	54
26.	Microestrutura da superfície de camadas de alumínio depositadas pelos processos arco elétrico.....	57
27.	Cabine com cortina de água.....	62
28.	Pistola e equipamento utilizado na aspensão térmica, respectivamente	63
29.	Esquema para o cálculo das tensões Residuais.....	66
30.	Tipo de fixação das amostras na célula teste	67
31.	Anéis de aço inoxidável austenítico AISI 304 L.....	68
32.	Disposição do isolamento térmico na célula de teste, (CUI Test).....	69
33.	Esquema de montagem da célula de corrosão (CUI-test)	70
34.	Protótipo CUI test.	70
35.	Equipamentos utilizados na CEL-Pot.....	73
36.	Anéis preparados para a célula potenciodinâmica.....	74
37.	(a) Furação dos anéis e (b) Preparo do parafuso tensor.....	74
38.	Célula eletroquímica (CEL.Pot.).	75
39.	Aparelhagem eletrônica completa para os ensaios eletroquímicos	76
40.	Anéis utilizados para determinação das tensões residuais	79

41.	Fotografia vista de cima, mostrando ataque localizado transversal ao centro do anel.	80
42.	Fotografia mostrando vista frontal, evolução da fratura no interior do anel.	80
43.	Fotografia vista de cima da junta soldada, mostrando degradação avançada do cordão de solda e trincas na ZTA	80
44.	Propagação da trinca no interior do anel.	81
45.	Propagação da trinca apresentando ramificação lateral	82
46.	Micrografia vista frontal da trinca na zona termicamente afetada	82
47.	Trinca transgranular no tubo de aço inox 304 L ..	84
48.	Curvas de E x T em meio de HCl 1N	86
49.	Amostra A02, demonstrando a dissolução completa da camada de alumínio.	89
50.	Curvas E X T em meio de NaCl 3,5%	90
51.	Curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes fatores agravantes. Aço inox 304 L sem revestimento, meio HCl 1N.	92
52.	Amostra A01, ensaio E13. Formação de pite raso.	94
53.	Amostra A01, ensaio E15. Aumento da rugosidade superficial e profundidade do pite	95
54.	Amostra A01, ensaio E17. Formação de pite profundo, meio HCl 1N	95
55.	Amostra A02, ensaio E03 sem refusão. Apresentando trincas na camada de alumínio.	96
56.	Amostra A05, ensaio E05. Mostrando região de intermetálico Al-Cr-Fe-Ni	97
57.	Comparativo entre as curvas potenciodinâmicas dos tubos sem tratamento, aspersão com alumínio e aspersão com alumínio refundido.	98
58.	Amostra A01, ensaio E19. Formação de pite pela quebra de passividade do óxido de cromo	100
59.	Ensaio A02, ensaio E21. Degradação da camada de alumínio aspergido	101

60.	Amostra A05, ensaio E23. Degradação da zona epitaxial e propagação da trinca a partir do intermetálico Cr-Al-Fe-Ni. ..	102
61.	Comparativo entres as curvas potenciodinâmicas para os tubos com diferentes espessuras de alumínio aspergido.	103
62.	Amostra A02, ensaio E25. Dissolução da camada de Alumínio e formação de pites. Camada 50 μ m.	105
63.	Amostra A03, ensaio E27. Degradação da camada de Alumínio e formação de pites. Camada 100 μ m.....	105
64.	Amostra A04, ensaio E29. Degradação da camada de Alumínio. Camada 200 μ m	106
65.	Curva de polarização linear amostra A01. Meio HCl 1N, T=70°C e $\sigma = 240$ MPa.	107
66.	Curva de polarização linear amostra A02. Meio HCl 1N, T=70°C e $\sigma = 240$ MPa.	108
67.	Curva de polarização linear amostra A04. Meio NaCl 3,5%, T=70°C, $\sigma = 240$ MPa	110

LISTA DE TABELAS

TABELA N.º	ASSUNTO	PÁGINA
2.0	Categorias de susceptibilidade aquosa de ligas comerciais no plano de orientação transversa curta.....	17
2.1	Valores de Taxa de corrosão para $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$	33
2.2	Ponto de fusão e energia molar de formação de alguns óxidos.....	49
2.3	Parâmetros característicos dos processos de AT.....	55
3.0	Composição química (% em peso) do metal de base AISI 304 L.....	59
3.1	Composição química do arame de alumínio.....	60
3.2	Condições de jateamento.....	61
3.3	Valores utilizados no processo AT.....	64
3.4	Aspersão térmica nos corpos de prova.....	64
4.1	Valores de tensão residual nos tubos 1 a 5.....	79
4.2	Resultados dos ensaios de CST realizados nos corpos de prova com tensão residual.....	85
4.3	Resultados dos ensaios eletroquímicos E x T para HCl 1N....	87

4.4	Resultados dos ensaios eletroquímicos E x T para o cloreto de Sódio	91
4.5	Resultados obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica para os fatores agravantes de temperatura e tensão	93
4.6	Resultados das curvas potenciodinâmicas das amostras A01, A02 e A05 em meio NaCl 3,5 %.	99
4.7	Resultados das curvas potenciodinâmicas para diferentes camadas de Al, em meio de NaCl 3,5 %.	104
4.8	Resultados dos ensaios eletroquímicos para determinação da R_p e i_{cor} . Para o meio de HCl 1N.....	109
4.9	Resultados dos ensaios eletroquímicos para determinação da R_p e i_{cor} . Para o meio de NaCl 3,5%.....	111

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO
a	tamanho atômico
A	área da superfície do metal
β	coeficiente de transferência
β_a	taxa de constante anódica
β_c	taxa de constante catódica
D_s	coeficiente de difusão superficial
d	densidade do metal
D_o	diâmetro externo inicial
D_f	diâmetro externo final
D	diâmetro medido (OD- t_p)
e	perda de metal
E_{cor}	potencial de corrosão
E_{pp}	potencial primário de passivação
E_p	potencial de pite
E_t	potencial da região de transpassivação
E_l	módulo de elasticidade
f_c	fator de conversão
f	tensão desejada
F	constante de Faraday
i	densidade de corrente média
i_{cor}	corrente de corrosão
i_{pass}	corrente de passivação

K	constante de Boltzman
$K_{I_{cst}}$	intensidade de tensão máxima
L	distância de difusão de uma vacância
n	número de oxidação da espécie eletroativa
η	sobretensão em relação ao potencial
OD	diâmetro externo do anel em C sem tensão
OD_f	diâmetro externo final tencionado
R	constantes dos gases
R_p	resistência de polarização
T_c	tamanho crítico da falha
T	temperatura
T_m	ponto de fusão na absorção superficial das impurezas
t	n.º de segundos /ano
t_p	espessura da parede
TC	taxa de corrosão
σ_{th}	tensão tração limite
σ_l	tensão de tração aplicada
σ_r	tensão residual
σ	tensão superficial elástica na ponta da trinca
V_p	velocidade da fratura
Δ	mudança de OD dado à tensão
ΔI	variação de corrente
ΔE	variação de potencial
Z	fator de correção da curva

RESUMO

Um problema que está sempre presente em tubulações expostas a meios que contêm cloretos é a corrosão sob tensão (CST), fato este mais crítico quando as tubulações trabalham com temperatura elevada.

Para avaliar a resistência a CST foram preparados dois protótipos, células de corrosão “CUI-Test.(corrosão sob isolamento) e CEL-Pot.(célula potenciodinâmica)”, onde foram montados corpos de prova em forma de anéis, de tubos de aço inoxidável AISI 304L, contendo tensões residuais e tensões sustentadas de tração, testados em soluções de ácido clorídrico e cloreto de sódio, temperatura variando da ambiente até 70°C e tempo de exposição controlado.

No protótipo “CUI-Test”, procurou-se avaliar os efeitos das tensões residuais contidas nos anéis das amostras, frente ao meio ácido contendo cloretos, simulando condições severas do meio ambiente industrial, avaliando-se as trincas causadas em função do meio agressivo.

No segundo protótipo “CEL-Pot.”, foram feitos ensaios eletroquímicos em diferentes meios contendo cloretos, simulando ambientes industrial e marinho, tomando como base os anéis sem revestimento e comparando-os aos anéis revestidos com alumínio aspergido, com diferentes camadas e tratamento térmico de refusão.

Corroborou-se a importância das técnicas de resistência de polarização linear para o monitoramento dos efeitos da CST, nos tubos aspergidos termicamente com alumínio, avaliando os efeitos benéficos de proteção catódica e proteção por barreira, que estas camadas podem proporcionar a diferentes metais de base.

ABSTRACT

A problem that is always present in pipes displayed in chlorides environments is the stress corrosion cracking (SCC), fact that is more critical when the pipes work with high temperature.

To evaluate the resistance to SCC, had been prepared two archetypes, corrosion cells: the CUI-Test and CEL-Pot. On these cells, bodies of test, in ring form, had been mounted. These where made of stainless steel pipes AISI 304L, contend residual stresses and supported tensions of traction. The archetypes were tested in solutions of chloride acid and sodium chloride, temperature varying of the environment until 70°C and controlled time of exposition.

In the archetype CUI-Test, it was looked to evaluate the effect of the residual stresses contained in sample rings front to the acid way contend chlorides, evaluating fracture caused by the environment aggressive way.

In the archetype CEL-Pot, electrochemical assays in different ways had been made, taking as base the rings without covering and comparing them to the rings coated with aluminum sprinkled with different layers and thermal treatment of remelting.

Importance of the techniques of resistance of linear polarization for the monitored of the effect of the SCC was corroborated, in the pipes sprinkled thermal with aluminum, evaluating the beneficial effect of cathodic protection and protection for barrier.

OBJETIVO

O propósito deste estudo nasceu da necessidade de se avaliar o comportamento de tubos de aço inoxidável austenítico AISI 304 L, sem tratamento superficial e compará-lo com tubos metalizados com alumínio por aspersão térmica a arco elétrico, com diferentes espessuras de camada depositada.

A avaliação foi executada em meios contendo cloretos, com faixa de temperatura e tensão (residual ou sustentada de tração), onde casos de corrosão sob tensão (CST) ocorrem nos aços inoxidáveis austeníticos com mais frequência.

Os ensaios foram divididos da seguinte maneira:

1.º No protótipo CUI-Test. (corrosão sob isolamento):

a) Ensaio de CST em tubos sem revestimento, somente com tensões residuais, frente ao ambiente ácido agressivo contendo cloretos e temperatura elevada;

2.º No protótipo CEL-Pot. (célula potenciodinâmica):

a) Determinar o potencial de repouso em função do tempo, em anéis retirados de tubos de aço inoxidável, sem tratamento superficial e anéis com alumínio depositado por aspersão térmica, em meios contendo cloretos;

b) Determinar as curvas de polarização linear e potenciodinâmica em anéis de tubos de aço inoxidável austenítico sem tratamento superficial e comparar com anéis aspergidos com camadas de 50, 100 e 200 μm e 50 μm refundida, submetida a esforços de tensão sustentada de tração. Em temperatura elevada e em meio agressivo contendo cloretos.

I. INTRODUÇÃO

Os prejuízos causados pela corrosão dos metais constituem uma notável evasão de recursos para a indústria. O aumento dos custos decorre, não só da necessidade de substituir peças danificadas, mas também dos danos causados por contaminação, paradas desnecessárias e perda de rendimento. Além disso, existem os fatores psicológicos decorrentes da suspeita de insegurança em equipamentos, que minam a produtividade do pessoal. Tais problemas, podem ser minimizados, usando-se técnicas de revestimento superficial protetor, que aumentam a vida útil dos equipamentos ^[1].

O fenômeno da corrosão pode ser caracterizado como a destruição do metal através de uma ação mecânica, química ou eletroquímica, que, uma vez iniciada, tende a continuar com progressiva intensidade, levando a rápida deterioração do metal. Em alguns casos, a própria película formada por reações de oxidação, age como uma camada protetora, retardando o processo corrosivo. Nestes materiais, a formação desta película de óxido do próprio metal, que, por si só, não é prejudicial ao metal de base, a menos que sua continuidade superficial seja alterada ou rompida por agentes mecânicos, físicos ou químicos, protege o substrato e impede a progressão do efeito corrosivo destrutivo.

Dentre estes materiais, temos os aços inoxidáveis (12 à 26% de *Cr* e até 25% de *Ni*), que estão protegidos por uma camada ou filme de óxido com espessura média de cerca de 0,02 μm ^[2]. Esta película passivadora de óxido é resistente e uniforme, tem excelente aderência, plasticidade, baixa porosidade, volatilidade e solubilidade praticamente nula, sendo que, o grau de inoxidabilidade do aço, dependente da estabilidade dessa película.

Existe uma grande variedade de aços inoxidáveis, só a ASTM define 80 tipos diferentes. Dentre os mais importantes estão os aços inoxidáveis austeníticos, de onde, o tipo AISI 304 (denominado “aço 18-8”) é o mais conhecido, por ter uma combinação de excelente resistência à corrosão e custo adequados.

Embora a resistência à corrosão destes aços seja boa em meios oxidante, redutores ou pobres em oxigênio, não significa dizer que sejam imunes a qualquer oxidação e muito menos a qualquer processo corrosivo. Uma vez rompida a camada passivadora e há, não ocorrência de regeneração do filme, temos como resultado diversos tipos de corrosão.

Numa classificação mais abrangente os tipos de corrosão que ocorrem nos aços inoxidáveis são: corrosão generalizada, corrosão alveolar, corrosão por fresta, corrosão intergranular e corrosão sob tensão fraturante entre outros casos.

Conforme artigo apresentado pela Sandvick do Brasil ^[3] a incidência, em 954 amostras de casos de corrosão em arames de aço inoxidável austenítico AISI 304, são relacionados na figura 01 abaixo.

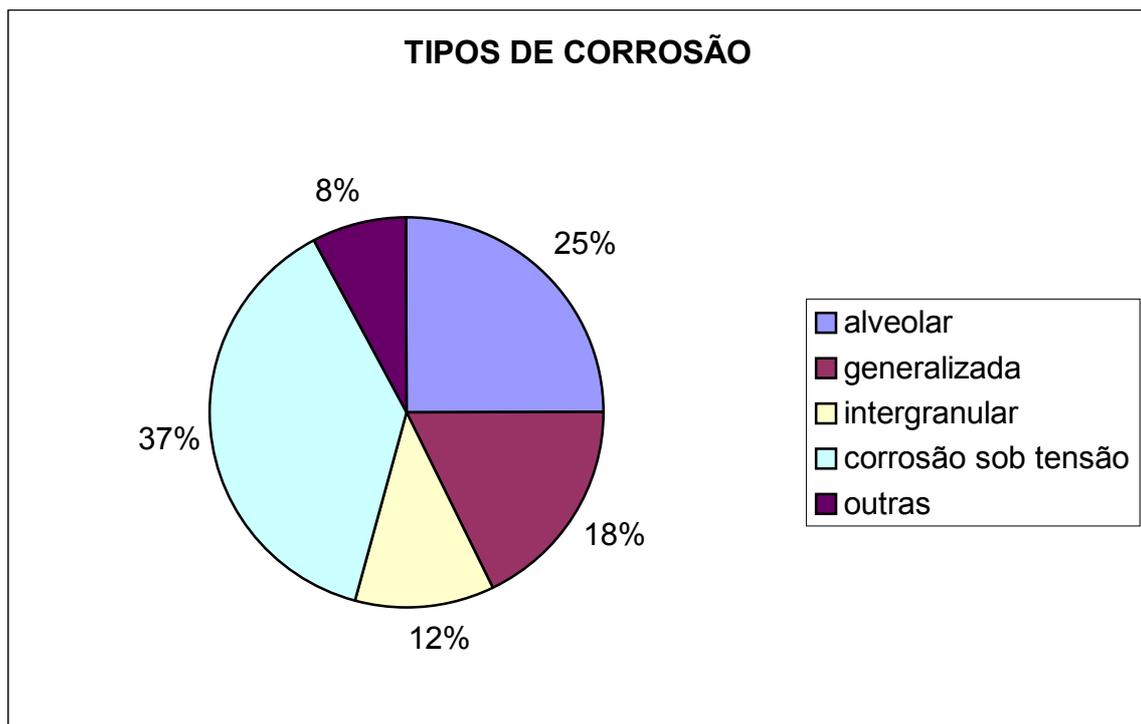


FIGURA 01. - Corrosão em arames de aço inoxidável AISI 304 ^[3].

A figura 01 aborda os principais casos de corrosão, mostrando que dentre o material selecionado, juntamente com o processo de fabricação, a corrosão sob tensão (CST) é o caso de maior incidência. Este fato foi confirmado em estudo similar feito no IPT (Instituto de Pesquisa

Tecnológica), por Tanaka e colaboradores ^[4] que resultou na presença de CST em aço AISI 304 para 36% dos 46 casos analisados. No estudo destes casos é de fundamental importância conhecermos as condições em que este material será utilizado, abrangendo os seguintes tópicos: tipo de corrosão, temperatura operacional e tipo de tensão, seja ela, estática ou dinâmica.

Visando uma proteção maior contra a corrosão em equipamentos, surgiu juntamente com os aços inoxidáveis, uma técnica de proteção por barreira que, através do revestimento de superfície com um segundo metal, vem a proteger de uma maneira diferenciada o substrato do metal base.

A deposição de uma camada de alumínio aspergido termicamente, vem formar uma segunda camada protetora de óxido de alumínio (Al_2O_3).

A aderência do alumínio ocorre por ancoramento mecânico e por efeito metalúrgico na interface aço/alumínio, formando pontos de micro soldagem ^[5], tendo como vantagens: (i) Ser um processo de deposição a frio, pois o substrato não sofre modificações significativas por efeito térmico; (ii) Apresentar facilidade de reparos; (iii) Tempo reduzido de deposição e custos mais vantajosos em relação a outros métodos de proteção por barreira. Como desvantagem temos um menor ancoramento da camada aspergida no metal de base.

Dentre os diferentes métodos de aspersões térmicas utilizadas, consegue-se uma vida útil superior a 20 anos, sem reparos, em estruturas sujeitas à ambientes onde ocorre corrosão marinha e industrial.

A aspersão térmica, através de um aprimoramento técnico de equipamentos e desenvolvimento de novas ligas, vem sendo utilizada por empresas como a Petrobrás, por servir de opção na proteção contra corrosão em refinarias e em plataformas “Off-Shore” ^[6].

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.0 CORROSÃO SOB TENSÃO (CST)

O envolvimento de três disciplinas, metalurgia, mecânica e química não conseguiu ainda elucidar, mesmo que qualitativamente, o mecanismo exato da corrosão sob tensão (CST). Suspeita-se que todos os tipos de corrosão, sejam elas por empolamento pelo hidrogênio, metal líquido e CST têm em comum 12 características, citados a seguir, como fortes elementos causadores de falhas ^[7,8]:

- (1.) Mesmo em materiais dúcteis, todos os três processos, empolamento por hidrogênio, metal líquido e CST, podem produzir fratura frágil;
- (2.) Acredita-se ocorrer escoamento plástico localizado;
- (3.) Podem ocorrer em tensões menores que as requeridas para tensões de ruptura;
- (4.) Somente tensões de tração vão produzir este tipo de fratura;
- (5.) Ocorre em eixo perpendicular ao eixo da tensão, isto é, uma fratura em “módulo aberto” (como a abertura de um livro). Nenhuma analogia ao “shear-lip” foi notada como gerado pela fratura em carga sustentada em meio agressivo, no entanto, em alguns casos, o que aparenta ser um “shear-lip” puramente mecânico, foi formada como uma borda após a passagem do meio agressivo;
- (6.) Existe uma grande gama de suscetibilidade entre variações de ligas e meios agressivos;
- (7.) Em CST somente uma pequena parte de espécies químicas causam problemas de fraturas em dadas ligas;
- (8.) Os espécimes químicos não são necessariamente em grandes concentrações e temperaturas;
- (9.) A combinação de ligas e meios agressivos que leva a fraturas mais severas são usualmente aquelas em que a liga não é inerte ao meio;

(10.) Mesmo que a fratura macroscopicamente aparente ser frágil, em um nível microscópico, os processos de fratura em carga sustentada em meios agressivos, envolvem plasticidade localizada e segue padrões diferentes da mecânica da fratura frágil, devendo ser a fratura em padrões intergranular ou transgranular, dependendo do meio, composição da liga, nível de tensão, ou variáveis de processo;

(11.) As fraturas podem ser simples ou ramificadas;

(12.) Adicionalmente a essas 11 generalizações que se aplicam aos três processos de falhas, citados no item 1., a CST aparenta ocorrer somente quando certas condições eletroquímicas estão disponíveis.

Estabeleceu-se que a CST em materiais metálicos são controladas por micro-características e micro-processos. No caso de micro-características estão inclusas as estruturas dos materiais, os grãos, contornos de grão e partículas precipitadas.

Por micro-processos incluímos o movimento de deslocamento, passagem de átomos em estado ionizado (corrosão), redução e difusão do hidrogênio.

Dentre as várias teorias de CST podemos classificar em 6 diferentes grupos ^[7]:

(1.) Ruptura do filme de óxido de cromo, com propagação da fratura por dissolução do filme passivo;

(2.) Dissolução do metal base acelerada por tensão de tração;

(3.) Empolamento por Hidrogênio;

(4.) Adsorção e interação das espécies com o vínculo de tração;

(5.) Formação de filme frágil e ruptura, repetida ciclicamente;

(6.) Formação de filas de corrosão puntiforme que se estende em forma de túneis de corrosão paralela, com paredes não corroídas entre os túneis, rompendo mecanicamente.

Na CST temos a ação de tensões de tração e meio corrosivo agressivo agindo mutuamente, ocasionando um processo destrutivo por

trincamento em um curto espaço de tempo, sem que haja deterioração substancial do metal de base ^[8].

Dentre as solicitações mecânicas estáticas, podemos citar a soldagem e deformação a frio, vindo a causar mudanças na estrutura cristalina e sensitização (precipitação de carbonetos) do aço inoxidável, atrelados às tensões residuais. O material sofre fratura frágil, sob uma tensão nominal, dentro da zona elástica, sem que haja presença de um meio altamente agressivo.

No caso de meios agressivos um aço inoxidável austenítico “18-8”, pode romper-se em menos de 100 horas e à medida que as tensões aumentam o tempo de ruptura diminui ^[9].

Para os aços inoxidáveis os íons mais indesejáveis são os cloretos e hidróxidos (Cl^- e o OH^- respectivamente). No primeiro caso, alguns ppms podem causar CST, enquanto que para hidróxidos (OH^-) são necessárias concentrações maiores. Os casos mais comuns ocorrem em meios contendo cloretos e em temperaturas superiores a 60°C, sendo freqüentemente associada à corrosão intergranular e/ou corrosão localizada.

A velocidade de penetração de trincas intergranulares, sob ação de tensões é maior em diversas ordens de grandeza (10^4), sendo a penetração descontínua, consistindo em períodos alternados de corrosão e fratura mecânica. Esse conceito assistido por efeitos mecânicos é então, na maioria das vezes, suficiente para explicar os fenômenos observados de velocidades de penetração na ordem de 0,5 cm/h ^[10].

Para casos de fratura intergranular o fenômeno está associado à natureza eletroquímica e a sua formação e propagação podem ser detidas pela imposição de correntes catódicas.

Galvele e colaboradores ^[11] formularam as teorias que visam à explicação de uma fratura intergranular, devendo poder determinar a natureza dos pontos de nucleação das trincas, assim como os caminhos preferenciais na malha cristalina. Esses caminhos cristalográficos que, em geral, são planos $\{111\}$ da malha, também são os de deslizamento dos

cristais, o que leva a associação das discordâncias como região mais propensa ao ataque químico.

Alternadamente, a propagação contínua de trincas por meio de um processo exclusivo de dissolução química, conduz a valores de altas densidades de corrente no local da dissolução. Postula-se que o metal em escoamento na extremidade da trinca passa a estar despolarizado o suficiente para permitir as densidades de corrente elétrica necessária ^[12].

O tempo necessário para que ocorra a fratura num material metálico está relacionado com alguns fatores agravantes, como:

Tensão - quanto maior a intensidade, menor o tempo para que ocorra a fratura, daí procura-se evitar regiões de concentração de tensões, como furos (pites), entalhes, frestas, etc;

Concentração e Natureza do Meio - certos materiais estão mais propensos a que ocorra a CST, como exemplo: temos latão em meio amoniacal;

Temperatura - dependendo do meio, pode ocorrer CST em temperaturas a partir de 60⁰C em aços inoxidáveis austeníticos;

Estrutura e Composição do Material - os materiais com menor tamanho de grão são mais resistentes a CST, mas não se pode tomar isso como regra, principalmente quando o meio corrosivo é muito agressivo.

2.1 FATORES AGRAVANTES DA CST

Os agentes que podem vir a causar e/ou agravar os problemas de CST são resumidos da seguinte forma ^[13]:

- Meio Ambiente, soluções aquosas contendo cloretos ou outro eletrólito;
- Tensões sustentadas trativas;
- Metalúrgico, susceptibilidade da estrutura do metal ou liga metálica;
- Presença de oxigênio ou outro oxidante;
- Temperatura elevada;
- Potencial eletroquímico favorável;
- Oportunidade de acidez local;

- Oportunidade de quebra local do filme passivo.

2.1.1 FATOR MEIO AMBIENTE

A CST é usualmente associada com soluções aquosas, mas não se deve tomar isto como base, pois, pode ocorrer em líquidos contendo sais fundidos, gases e líquidos não aquosos orgânicos e inorgânicos. Como exemplos temos falhas ocorridas com alumínio na presença de mercúrio e em aços inoxidáveis na presença de soluções cáusticas. Mas os casos mais comuns onde ocorre a CST são os meios contendo cloretos, sendo necessário estudo aprofundado sobre a influência deste íon (cloreto) em relação aos aços inoxidáveis e alumínio.

O íon cloreto é suprido por diversas fontes, como: água do mar, atmosfera marinha, águas de rios (com mecanismo de concentração de cloretos), mãos suadas, dejetos humanos, comidas salgadas, contaminantes solúveis de isolamentos térmicos, *HCl* e outros contaminantes contendo cloro, lubrificantes, selantes, produtos da decomposição do *PVC* em incêndios.

2.1.1.1 CST em Aços Inoxidáveis Austeníticos em Meios Contendo Cloretos

Dentre as substâncias que, mesmo em pequenas concentrações (ppm), podem danificar a película protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3), está o íon cloreto (Cl^-), que em combinação com temperatura, pH, solicitações mecânicas, velocidade, frestas, áreas de estagnação, tempo de contato e concentrações de tensões, podem reduzir em muito à vida útil de um equipamento.

A adsorção do íon cloreto (Cl^-) na película protetora e conseqüente nucleação de uma trinca por pite, funciona como um ânodo, para uma grande área catódica, gerando alta densidade de corrente elétrica na ponta da trinca. O processo corrosivo, através da hidrólise de íons

metálicos, causa decréscimo de pH , impedindo a passivação da película e acelerando o ataque corrosivo [14].

Em aços inoxidáveis o íon cloreto origina a formação de pites inicialmente lento, mas aumentando com o decorrer do tempo, em função do seu poder ser considerado autocatalítico.

Em meio aquoso o íon cloreto (Cl^-), em sua ação catalítica, pode ser explicado no interior do pite pelas seguintes reações químicas:

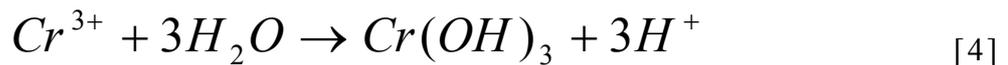
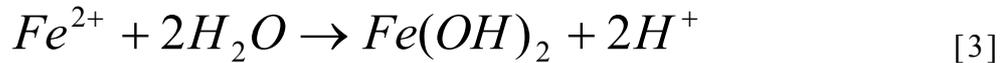
Área anódica, dentro do pite:



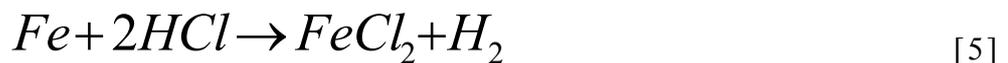
Num primeiro instante após o íon cloreto romper a camada passivante o Cl^- migra para o interior do pite devido ao excesso de cargas positivas (reação 01), aumentando a concentração de $FeCl_2$, que sofre novamente hidrólise formando o HCl (reação 02):



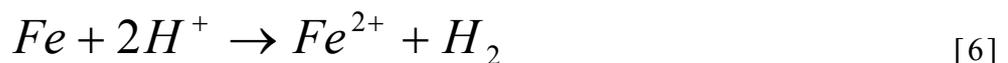
ou hidrólise de íons Fe^{2+} e Cr^{3+} :



O processo corrosivo é acelerado pela presença de íons H^+ (reação 03 e 04), ocasionando decréscimo de pH e ataque por HCl :



ou



Formando novamente $FeCl_2$ (reação 5), que sofrerá nova hidrólise, mantendo o processo de corrosão. Os casos de CST em aços inoxidáveis

austeníticos em solução aquosa contendo cloretos (Cl^-), continuam sendo os mais comuns encontrados na literatura [8,14].

2.1.1.2 CST em Alumínio em meios contendo cloretos

A maioria das falhas em serviço do tipo CST em alumínio e suas ligas ocorre por causa da água, vapor de água ou em soluções aquosas contaminadas. Para situações em engenharia, podemos considerar a água como condição em detalhe.

A água no estado líquido causa fratura mais rápido que o vapor de água, então, faz-se necessário projetar estruturas de tal forma que não se acumule em bolsas ou fendas, evitando a coleta de sais que se concentram por evaporação e vêm acelerar a CST, evitar estes tipos de concentrações são exemplos aplicados em veículos espaciais.

Em artigos publicados pela Nasa Marshall Space Flight Center (NSFC) [15], para controle da CST, foram realizados testes de laboratório em ambiente marinho e industrial. A fratura é observada não somente em água e soluções aquosas contaminadas, mas também no ar e em gases inertes livres de umidade relativa abaixo de 1%. Em umidade tão baixa os produtos de corrosão não produzem soluções líquidas por deliquescência, no entanto, a água não é considerada uma condição essencial para a fratura. Neste caso, somente os íons na fase gasosa, podem vir a prejudicar a estrutura do filme passivo e iniciar o processo corrosivo.

2.1.2 FATOR METALURGICO (Susceptibilidade, Tratamento Térmico)

A composição química altera a susceptibilidade de algumas ligas em relação a CST, então, faz-se necessário à escolha de materiais que sejam imunes a este tipo de corrosão. Por exemplo, as ligas de *Al-Mg* (contendo 4% de *Mg*), são totalmente susceptíveis a CST, devendo reduzir a quantidade deste elemento na liga. Já no caso dos aços inoxidáveis

compostos por *Fe-Cr-Ni*, a susceptibilidade máxima é alcançada com Níquel (*Ni*), em torno de 9%.

2.1.2.1 Susceptibilidade dos Aços Inoxidáveis

Quando relacionamos a susceptibilidade a CST em função dos teores de Níquel (*Ni*), começando de 0,1% *Ni* (em solução de $MgCl_2$ em ebulição), as ligas tornam-se mais susceptíveis, alcançando a vulnerabilidade máxima em torno de 8-12% *Ni*, onde se incluem os aços austeníticos mais comuns. Quando se evolui para concentrações maiores, chegando a 42% de *Ni* ou mais, as ligas aparentam ser imunes a fraturas, possivelmente pela diminuição considerável da corrente de passivação e aumento da estabilidade da estrutura austenítica.

Elementos como nitrogênio (*N*), usado para reduzir as quantidades de Níquel (*Ni*) e produzir estruturas austeníticas, são danosos, pois tornam o aço mais susceptível. Outro elemento danoso é o fósforo (*P*), pois promove corrosão puntiforme ou sulcamento do contorno de grão, estabelecendo acidez local, estimulando a CST.

Em processos onde ocorrem soldas, causando sensitização (formação de carboneto de cromo) e presença de área termicamente afetada (ZTA), faz-se necessário o uso de aços com baixo teor de carbono (AISI 304 L) ou aços com um grau maior de estabilidade, dentre estes, são recomendados os aços (AISI 347) ^[16].

Em resumo, todos os aços inoxidáveis são susceptíveis à fratura por cloretos (Cl^-), não existindo diferenças significativas entre a resistência a corrosão. No entanto, com o intuito de minimizar estes efeitos, podemos definir o aço, a ser utilizado, por quatro categorias (não quantitativas) de susceptibilidade relativa, como se segue:

- Alta susceptibilidade : AISI 303, 301 e 304 sensitizado;
- Intermediária susceptibilidade : AISI 304 não sensitizado, 304L;
- Baixa susceptibilidade : AISI 316, 316 L, 347, 347 L;
- Baixíssima susceptibilidade : AISI 310, 314, US 1818-12.

Mais recentemente, houve importantes avanços na tecnologia dos aços inoxidáveis ferríticos, que os tornaram possíveis ou mesmo preferíveis em relação aos aços austeníticos. Este desenvolvimento inclui a descoberta de que, limitando os teores de *Ni* e *Cu* e mantendo o *C* e *N* (intersticiais) a níveis muito baixos, confere-se aos aços inoxidáveis resistência superior à fraturas por cloretos (Cl^-), porém não totalmente imunes ^[16].

2.1.2.2 Suscetibilidade de ligas de Alumínio

As suscetibilidades das ligas e tipos de têmperas (tratamento térmico ou mecânico) podem variar muito.

Quando essas ligas são extrudadas, forjadas ou tracionadas, os grãos são alongados na direção de escoamento máximo. A estrutura ou textura dos grãos é de grande importância no comportamento dessas ligas frente a CST, sendo o padrão de ruptura invariavelmente intergranular.

Estas direções de orientação do grão são mostradas na figura 02, sendo o eixo mais longo do grão, designado de direção longitudinal e as propriedades de fratura (incluindo CST), determinadas por tensões paralelas a estas dimensões mais longas, mesmo que a fratura se propague no mínimo nominalmente em uma direção transversal.

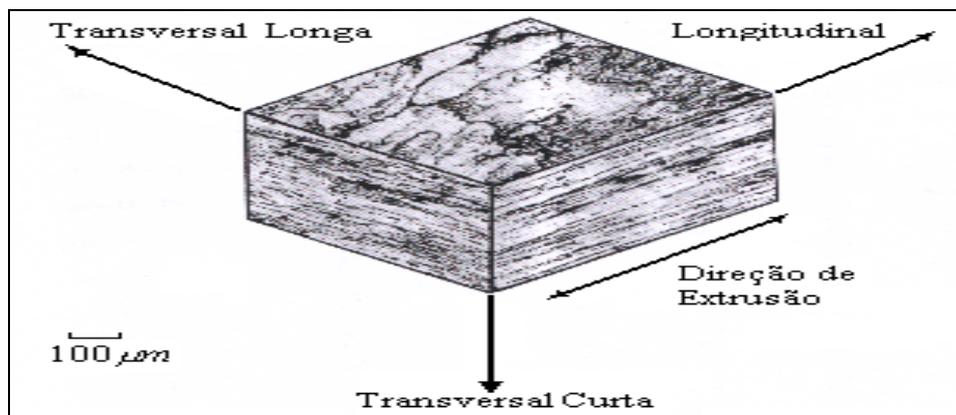


FIGURA 02.- Micrografia mostrando direção de orientação dos grãos de Al ^[17].

Correspondente a menor dimensão do grão, designa-se transversal curta e a direção intermediária do grão é designada de transversal longa.

A susceptibilidade relativa de diferentes ligas e de ligas iguais com diferentes tratamentos térmicos, é vista em duas maneiras:- Em um primeiro método, empregam-se corpos de prova homogêneos que possuem várias formas. Estes corpos de prova são colocados sob tensões sustentadas de vários níveis, expostos a meios selecionados, sendo observado o tempo total para que ocorra a ruptura do corpo.

Dois características deste método aparecem na figura 03, a primeira é que a tensão tração limite σ_{th} aparece por um patamar, sendo que abaixo deste, a CST não se inicia e a segunda é que o σ_{th} para a direção longitudinal é muito maior do que para a direção transversal curta, constituindo a grande maioria dos casos de CST em serviço^[17]. O valor de σ_{th} na orientação transversal curta, forma a principal base de classificação de ligas e temperas de acordo com a susceptibilidade.

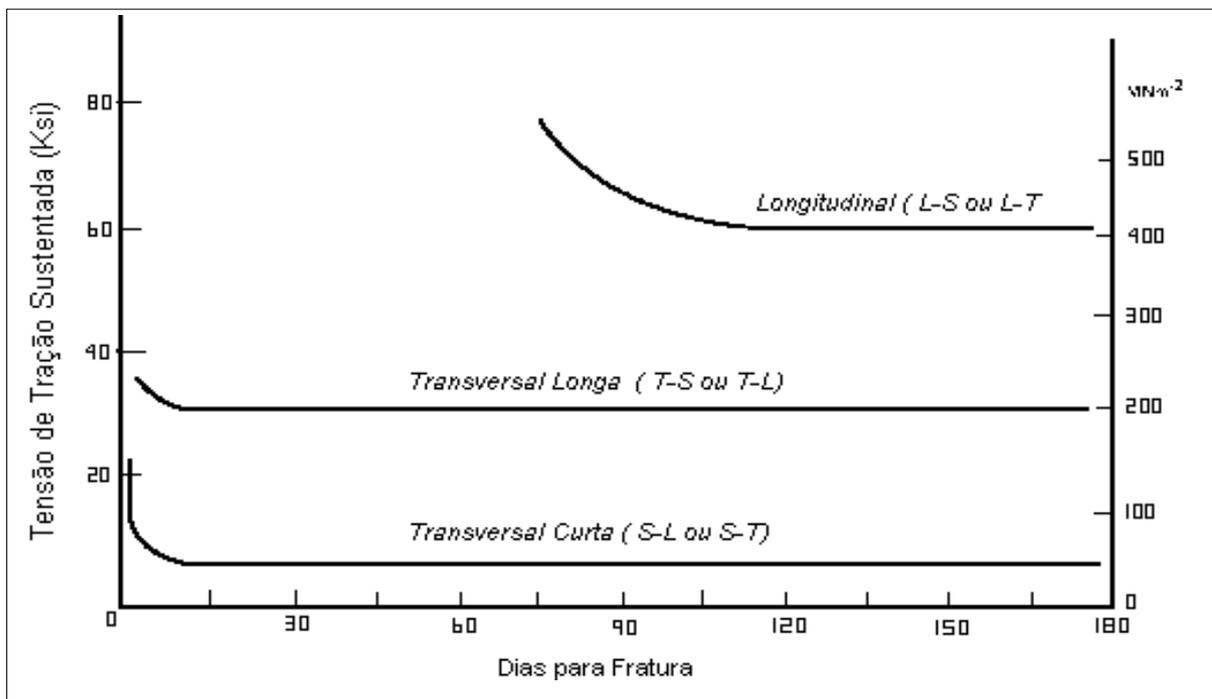


FIGURA 03.- Efeito da orientação do grão da liga 7075-T6 extrudada, dado à espessura na resistência da CST ,em solução de NaCl 3,5 % ^[17].

Um segundo método de avaliar a susceptibilidade relativa das ligas e têmperas é pré-fraturar mecanicamente corpos de prova e medir a taxa de crescimento do patamar da fratura. A intensidade de tensão máxima aparente, representado por $K_{ICST}^{[1]}$, também pode ser utilizado para classificar ligas, mas neste caso, existem incertezas sobre o valor limite absoluto de K abaixo do qual a CST não irá ocorrer, pois em algumas ligas de alumínio, muitos gráficos K vs Taxa de crescimento da fratura, não mostram sinais claros deste limite.

Nestes dois métodos citados acima, como não existem ambientes padronizados para classificar diferentes tipos de ligas, os meios mais utilizados são soluções contendo 3,5% de NaCl.

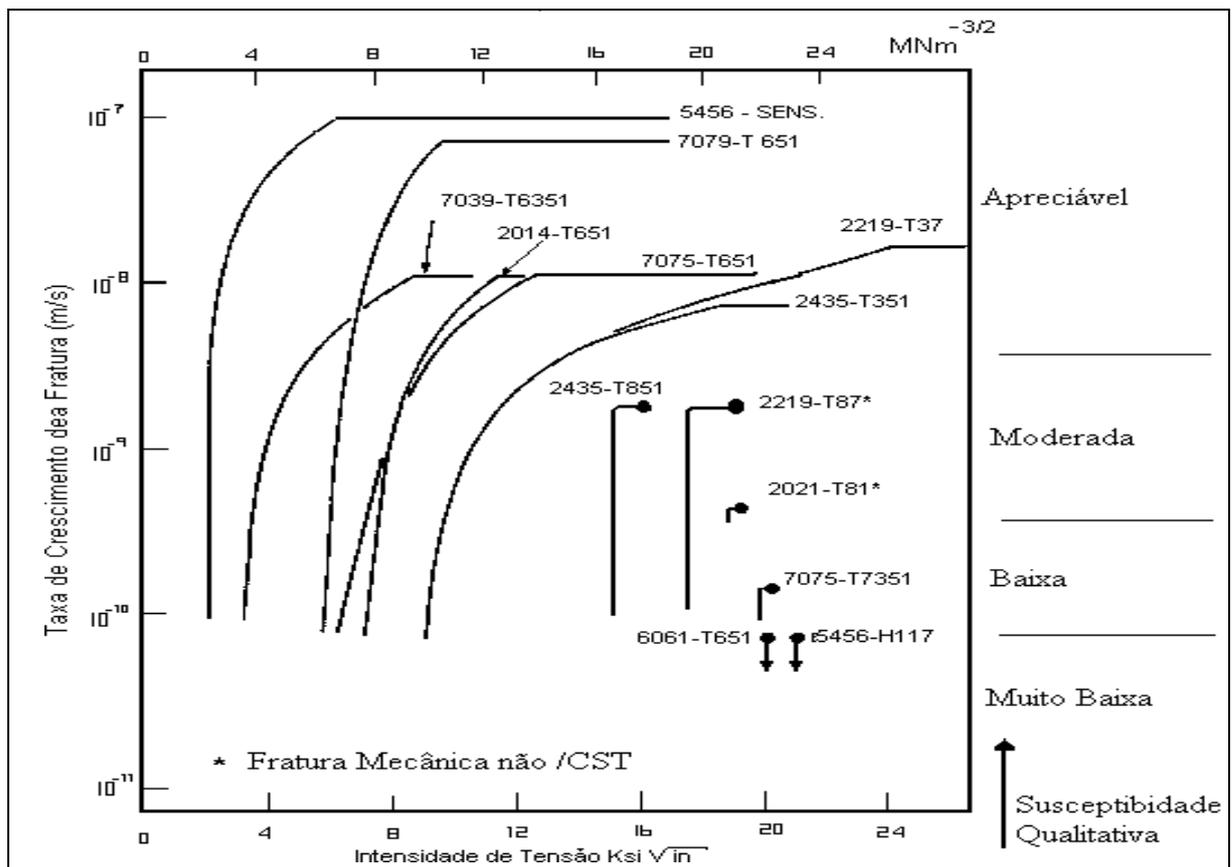


FIGURA 04- Curvas das taxas K_{ICST} para variação severa dos platôs e variação aparente K_{ICST} . para pH 4, tempo de ensaio 2000h^[18].

¹ K_{ICST} - Fator de intensidade de tensão, demonstrado na forma de platô.

Um meio ambiente mais complexo formado por $0,6M NaCl + 0,02M Na_2Cr_2O_7 + 0,07M NaC_2H_3O_2 + HC_2H_3O_2$ é mostrado na figura 04, sendo observados alguns patamares típicos e alguns valores de K_{ICST} aparente para algumas ligas.

Podemos através deste gráfico comparar duas ligas, a 7039-T6351 e a 6061-T651, dois casos extremos, onde temos uma liga com apreciável susceptibilidade, que se romperia em um curto espaço de tempo, devido a sua grande velocidade de propagação de fraturas, com baixa intensidade de tensão. Caso totalmente diferente da segunda liga que, com susceptibilidade muito baixa, suportaria tensões tração maiores e apresentaria velocidade de crescimento de trincas inferiores se comparado à liga 7039-T6351, aumentando a vida útil do possível equipamento envolvido.

Com os ensaios realizados para diferentes ligas, determinando os valores de σ_{th} , velocidade de fratura e dados de K_{ICST} aparentes, forma-se a base para a classificação de susceptibilidade relativa ^[18].

De acordo com os dados apresentados na figura 03 e 04, podemos diferenciar as ligas da seguinte maneira:

- *Susceptibilidade muito Baixa:*

Nenhum caso de CST em serviço ou teste de laboratório padrão;

- *Susceptibilidade Baixa:*

Nenhum caso de CST em serviço, a fratura ocorre em teste padrão somente em níveis de alta tensão (intensidade);

- *Susceptibilidade moderada:*

Nenhum caso de CST em serviço. A CST não é antecipada em serviço, devido as tensões transversais curtas causadas pelo tratamento térmico e resfriamento rápido ou projeto e montagem, serem tensões abaixo de 40, 50% do mínimo garantido. Qualquer tensão sustentada de qualquer fonte deve ser evitada;

- *Susceptibilidade apreciável:*

Apreciável CST em serviço, para se evitar a CST é requerido métodos sofisticados de controle, como a proteção da textura do final do

grão de ambientes aquosos, peening e proteção catódica. A CST não aparece se a tensão é apenas longitudinal a direção do grão.

Usando estas categorias de susceptibilidade relativa, mostrada na tabela 2.0 abaixo, pode-se escolher ligas (ex. 1100 ou 1200), que apresentem melhor desempenho de proteção frente a ambientes que contenham agentes corrosivos, minimizando possível ataque preferencial do metal de base e agindo como ânodo de sacrifício ou camada barreira.

TABELA 2.0- Categorias de susceptibilidade em meio aquoso de ligas comerciais no plano de orientação transversal curta ^[18].

Susceptibilidade	Ligas	Têmpera
A. Muito baixa	1100,1200	Todas
	3003,3004,3005	Todas
	5000,5050,5052,5154, 5454,6063	Todas
	5586	O, H32, H34
	6061 ,6062	O, T6
	2014 ,2219 ,6061 ,7075	Todas
B. Baixa	2219	T6,T8
	5086	H36
	5083,4556	Controlando
	6061	T4
	6161,5351	Todas
	6066,6070,6071	T6
	2021	T8
C. Moderado	2024,2114	T8
	7050,7175	T736
	7049,7075,7178	T6
D. Apreciável	2024,2219	T3,T4
	2014,7075,7079,7178	T6
	5083,5086,5456	Sensitizado
	7005,7039	T5,T6

2.1.3 FATOR TENSÃO SUSTENTADA

Neste item faz-se necessário o estudo do fator tensão para os diferentes metais utilizados, no caso, aço inoxidável e alumínio.

2.1.3.1 Tensões para Aços Inoxidáveis

A susceptibilidade relativa à tensão de vários aços inoxidáveis austeníticos foi avaliada em solução de cloreto de magnésio em ebulição.

Os resultados são mostrados na figura 05:

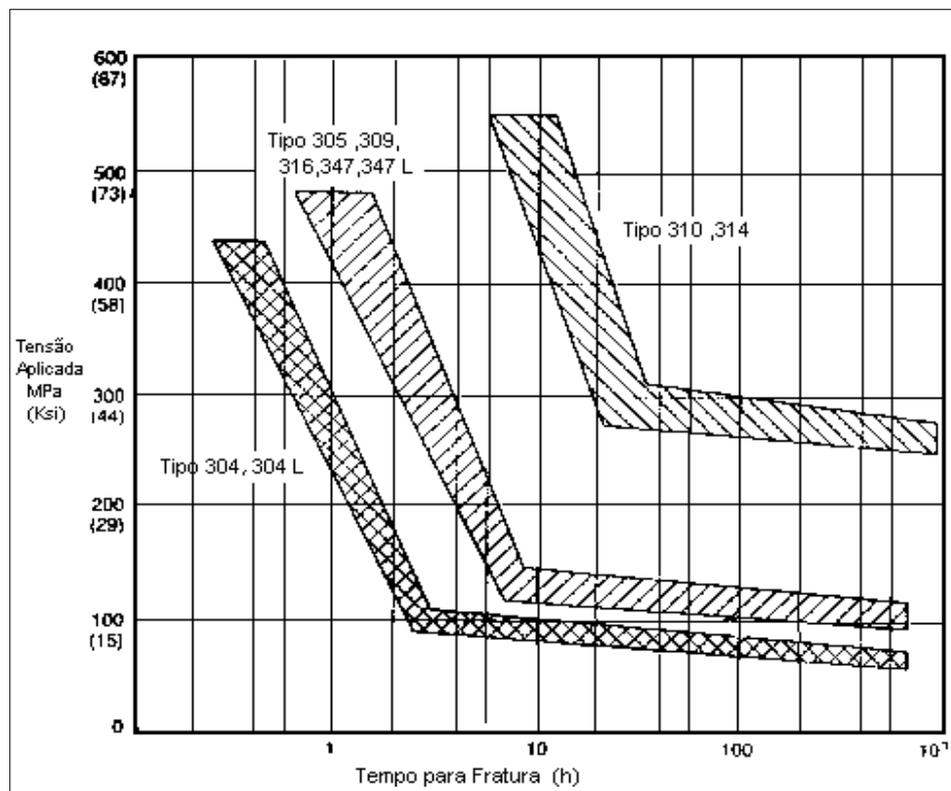


FIGURA 05.- Relativo aos tipos de aços inoxidáveis austeníticos AISI em meio de $MgCl_2$ em ebulição ^[19].

Na figura 05 temos o tempo de fratura em função da tensão aplicada para diversos tipos de aços inoxidáveis, verificando que com o aumento da tensão aplicada temos diminuição do tempo de fratura.

Hoar e Hines et. al.^[20] constataram a necessidade de uma tensão mínima girando em torno de 140 MPa, para originar a fratura em arames de aço inoxidável. Posteriormente Krafft et. al.^[20] concluiu que esta tensão mínima depende das tensões residuais existentes e a densidade de trincas é proporcional ao valor da tensão aplicada.

2.1.3.2 Tensões em Alumínio

As tensões que causam a CST em ligas de alumínio podem ser produzidas por tensões de trabalho (tensões de projeto), mas a maioria das falhas em serviço, são causadas pelo conjunto de tensões ou tensão do tratamento térmico ou ambos. Componentes usinados na forma que exponham a textura transversal curta ou final de grão, conforme figura 06, onde existe uma forte tensão sustentada através da textura transversal curta é um local excelente para que ocorra uma falha por CST se a liga for susceptível.

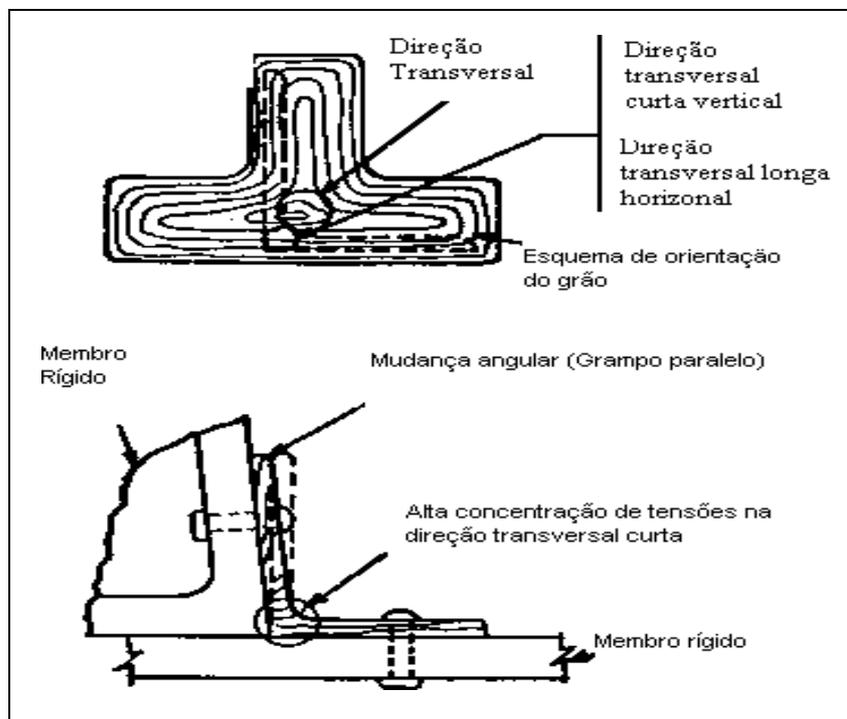


FIGURA 06.- Método de generalizar alta tensão sustentada na direção transversal curta, em liga de Alumínio susceptível ^[18].

A figura 06 pode ser entendida através de várias situações diferentes, porém semelhantes. É o caso de porcas hexagonais usinadas a partir de tarugos cilíndricos. Em serviço, esta porca, quando apertada, experimenta tensões circunferenciais que cruzam as texturas transversais curtas vulneráveis do material estudado. Quando feitas de ligas 2024 T4 que tem apreciável susceptibilidade a CST, neste caso, fraturam por este tipo de corrosão em umidade atmosférica. Já quando usamos uma liga 6061 T6 o problema é eliminado, mesmo que qualitativamente ambas as ligas possuam a mesma textura de fabricação.

Na aspersão térmica (AT), devemos levar em consideração as tensões residuais que surgem no recobrimento, devido basicamente a três mecanismos ^[21]:

- 1.) Resfriamento das partículas depositadas de sua temperatura de fusão, ou daquela em que chega ao substrato, até a temperatura do substrato (resfriamento primário). Neste mecanismo as micro-tensões induzidas pelo resfriamento rápido, podem mudar a distribuição de tensão dentro do revestimento e substrato. Os valores das tensões são proporcionais ao módulo de elasticidade, coeficiente de dilatação térmica do material que esta sendo depositado e da variação de temperatura;
- 2) Diferença de contração térmica entre o material de recobrimento, no caso o alumínio e o do substrato durante o resfriamento do conjugado;
- 3) Diferença de contração devido à distribuição de temperatura não uniforme ao longo da espessura do conjugado durante o resfriamento secundário.

Outros mecanismos tais como o efeito “peening” provocado por partículas não fundidas ou semi-fundidas, principalmente em partículas aspergidas com alta velocidade, podem influenciar nas tensões presentes na camada depositada^[22]. Outro fator que influencia essas tensões é a condição de chegada ao substrato, isto é, partículas não fundidas e semi fundidas tendem a produzir baixas tensões pela baixa coesão entre as lamelas formadas, ao contrário de partículas completamente fundidas que

produzem um recobrimento coeso. No recobrimento com partículas semi fundidas temos tensões residuais com elevados valores, podendo chegar a ordem de 100 MPa [23].

2.1.4 FATOR TEMPO PARA OCORRÊNCIA DA FRATURA

Em geral a CST pode ser dividida em duas fases distintas: (1) Iniciação e (2) Propagação. O tempo para a iniciação da CST varia de poucos minutos em condições severas, há anos, dependendo da liga, natureza do meio ambiente e magnitude da tensão. O parâmetro tempo de iniciação usado para projetos é essencialmente equivalente a expectativa de vida em serviço das partes envolvidas, desde que a maior avaria estrutural ocorra e se propague dentro da zona crítica, resultando na completa fratura do componente da estrutura [24].

Uma vez iniciada a fratura, a taxa de propagação é bastante similar para um certo número de ligas. A taxa de propagação da CST é muito vagarosa no início, mas após a fratura formada o mecanismo propagação é rápido até a ruptura (aproximadamente um quarto da velocidade do som no metal). Para algumas ligas de Ferro-Carbono, ligas de alumínio, aços inoxidáveis e ligas a base de cobre, o processo corrosivo, a composição do meio e a tensão são fatores dominantes e a taxa de propagação da fratura esta na ordem de $0,277 \mu\text{m/s}$ (1mm/h) [25].

Em outros casos, a taxa de propagação está na ordem de grande magnitude, $2,77 \mu\text{m/s}$ (10mm/h) para ligas de titânio e aços com altas tensões, sendo aqui os efeitos da tensão dominantes em relação à corrosão.

Pouco ou nenhuma correlação tem sido baseada entre a tenacidade do material e a susceptibilidade para CST ou entre as taxas de propagação da fratura para materiais de algumas famílias de ligas. Propriedade de tenacidade da fratura, no entanto, são importantes na aplicação da generalização de ligas susceptíveis a CST, sendo desejável conhecer o tamanho geral da fratura que pode ser tolerada, antes que ocorra uma falha catastrófica, sendo possível operar em níveis de tensão mais baixos [25].

O tamanho crítico da falha (Tc), que é a profundidade de uma fratura longa, pode ser suposta para a CST inicial, pela tensão para que esta falha se propague e é dado pela equação 1:

$$Tc = 0,2 * \left(\frac{K_{ICST}}{\sigma_I} \right)^2 \quad [1]$$

sendo K_{ICST} a intensidade de tensão máxima que não causa propagação da falha em um dado meio e σ_I é a tensão de tração aplicada a determinada liga.

2.1.5 FATOR TEMPERATURA

Na literatura alguns documentos citam que a temperatura afeta diretamente à CST. Aumentando a temperatura, temos o aumento da velocidade da fratura.

O mecanismo de mobilidade superficial prediz que, não há mudança significativa nas taxas de controle durante a mudança de temperatura, sendo assim a velocidade da fratura pode ser calculada para temperaturas conhecidas ^[26].

Para esta preposição são usadas as equações 2 e 3 :

$$Vp = \frac{Ds}{L} \left[\exp \left(\frac{\sigma a^3}{KT} \right) - 1 \right] \quad [2]$$

onde:

Vp = velocidade da fratura (m/s);

Ds = coeficiente de difusão superficial (m²/s);

L = distância de difusão de uma vacância (m);

σ = tensão superficial elástica na ponta da trinca (N/m²);

a = tamanho atômico (m);

K = constante de Boltzman J/K;

T = temperatura (K).

Ou ainda uma segunda equação:

$$Ds = 740 \times 10^{-4} \exp \left[- \left(\frac{30Tm}{RT} \right) \right] + 0.014 \times 10^{-4} \exp \left[- \left(\frac{13Tm}{RT} \right) \right] \quad [3]$$

Onde:

D_s = coeficiente de auto-difusão superficial (m^2/s);

R = constantes dos gases ($R=1.987$ (cal/molK));

T = temperatura absoluta (K);

T_m = ponto de fusão na absorção superficial das impurezas (K).

Speidel ^[27] reportou uma série de medidas de velocidade da trinca para aços AISI 304 na presença de cloretos, para várias temperaturas. Na figura 07, Speidel compara os resultados experimentais com os valores teóricos. Para o cálculo foram usados os parâmetros:

- $T_m = 1100$ (C°), no caso de T_m foi utilizado o ponto de fusão do $CrCl_3$;
- $\sigma = 240$ (MPa).

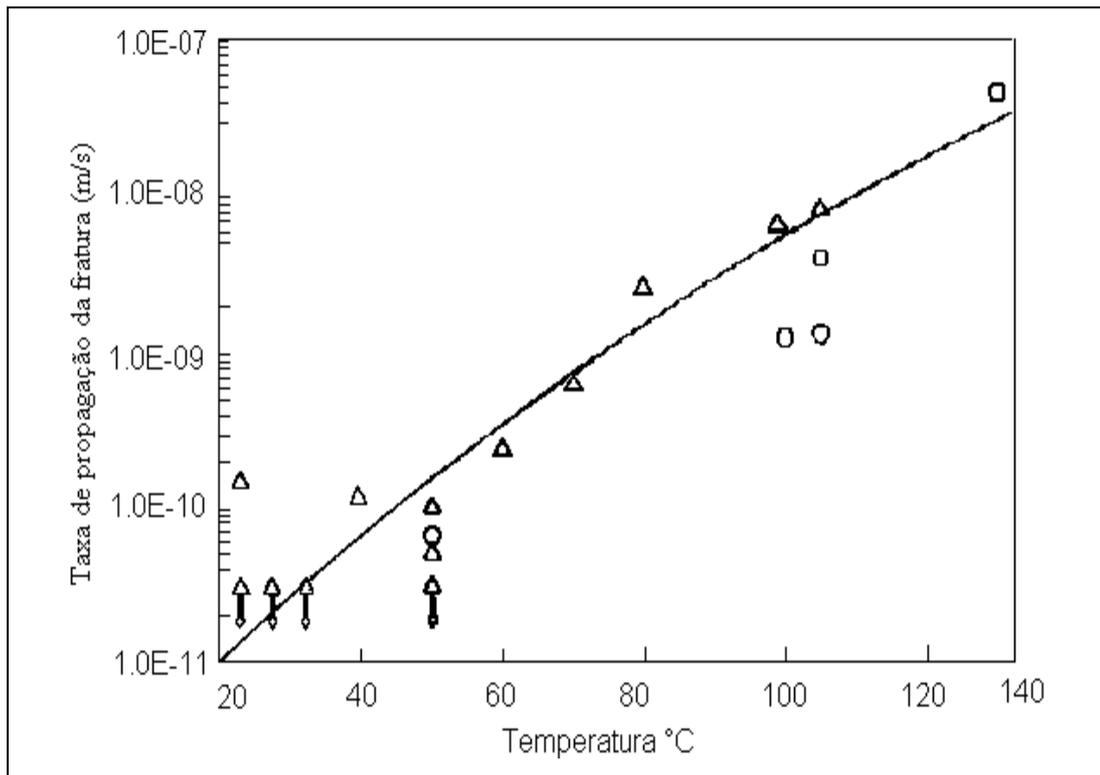


FIGURA 07.- Comparação Teoria/Experimento entre o efeito da temperatura na taxa de CST, no aço inoxidável austenítico exposto em solução de cloretos. Δ, Aço AISI 304 sensibilizado; O, Aço AISI 304; □, Aço AISI 304L. Em solução de NaCl 22% e $\sigma = 240$ MPa ^[27].

A CST dos aços inoxidáveis austeníticos, em solução aquosa contendo cloretos é avaliada no potencial do “pitting” da liga, sendo o $CrCl_3$ formado, o componente mais provável, responsável pela CST no sistema. Conseqüentemente, o valor de T_m é o suporte no mecanismo de mobilidade superficial da CST.

O experimento demonstra que utilizando a temperatura de 70°C, temos taxas de propagação de fratura teórica intermediárias, sendo assim, a cinética de reação ocorre mais lentamente que para temperaturas muito elevadas. Ideal para se relacionar os fatores agravantes de tempo e tensão de tração nos experimentos realizados em laboratório.

Outro motivo para a escolha da temperatura de 70°C é a grande volatilidade dos íons cloreto, podendo contaminar o ambiente e danificar os equipamentos de medição.

2.2 FATOR CINÉTICO

Juntamente com a intensidade de tensão, composição da liga, tratamento térmico, temperatura e tempo, o fator potencial eletroquímico afeta a cinética da CST com grande importância.

O aumento da quantidade de água, seja em soluções não aquosas ou como umidade relativa na atmosfera, concentração e temperatura, pode aumentar a velocidade de reação na ordem de 10^x , entre o ponto de fusão e o ponto de ebulição da água ^[28]. Já o efeito do potencial eletroquímico é tal que, métodos de proteção catódica são medidas importantes para redução da tendência à corrosão puntiforme, sendo esta um estímulo para o aparecimento de fraturas.

Como complemento ao efeito catódico, recobrindo uma liga susceptível com uma cobertura de sacrifício, podemos elevar uma liga de apreciável susceptibilidade, atrasando a velocidade de ruptura e decrescendo a velocidade de fratura abaixo do K_{ICST} .

2.2.1 Teoria Eletroquímica

Quando um eletrodo de metal /liga é imerso em um meio de condução eletroquímica, há poder suficiente para que ocorra a oxidação ou redução deste metal. Há dois processos envolvidos simultaneamente de reações.

No lado anódico, o metal está passando da superfície sólida para a solução adjacente, deixando elétrons na superfície do metal complementar.

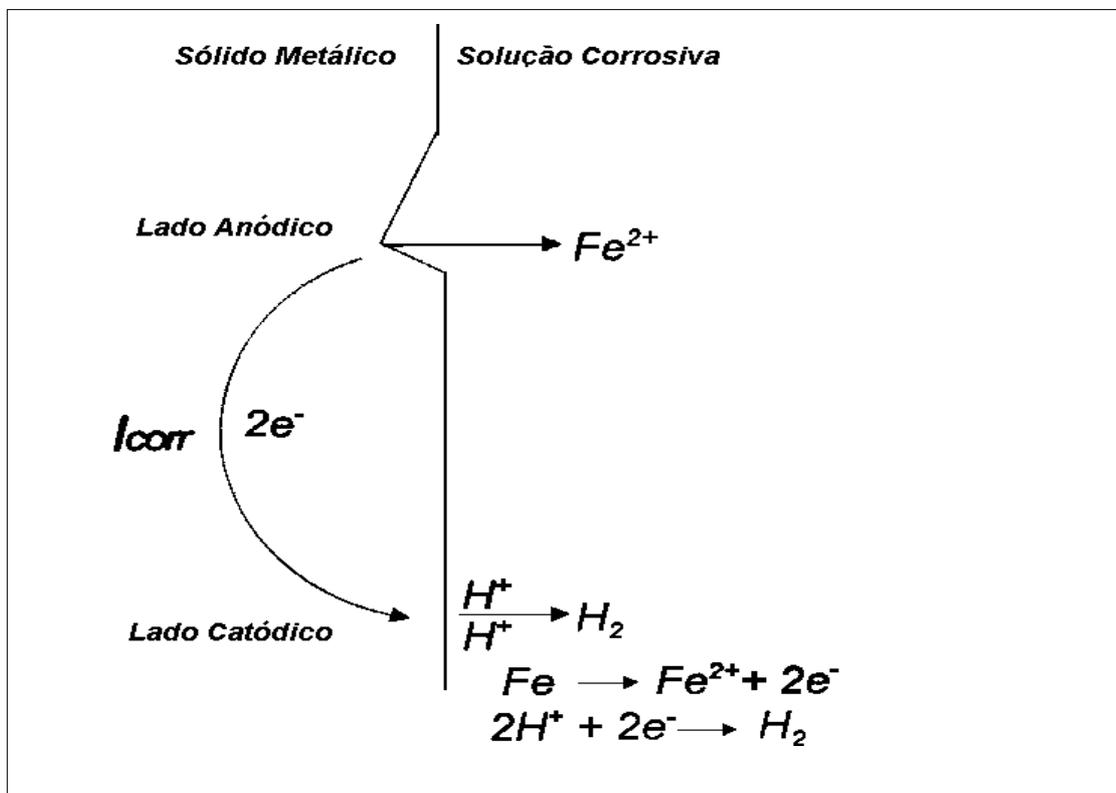


FIGURA 08.- Dissolução do Fe em solução ácida ^[29].

Os elétrons em excesso fluem para o lado vizinho, designado de lado catódico, onde são consumidos pela reação de redução do meio corrosivo.

Um exame simplificado do metal (ex. *Fe*) dissolvido na solução é ilustrado na figura 08. Todo metal possui um potencial “E” dado pela equação de Nernts e se uma corrente circular por esse eletrodo, ocorrerá

variação do potencial e o novo valor de potencial “E'” dependerá da corrente aplicada.

Essa diferença entre os dois potenciais é conhecida como *sobrepotencial* e é calculado pela equação 4, abaixo.

$$\eta = E' - E \quad [4]$$

O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo esta variação conhecida por polarização. Dentre os três tipos de polarização temos: (i) polarização por concentração; (ii) por ativação e (iii) polarização por queda ôhmica, faz-se necessário um estudo mais detalhado do segundo caso.

A polarização por ativação ($\eta_{ativ.}$) é causada pela energia de ativação requerida para o reagente (átomos de metal no retículo, no caso das reações de dissolução) vencer a barreira de energia que existe entre os estados de energia do reagente e do produto.

A relação entre corrente e sobre-tensão de ativação foi deduzida por Butler-Volmer^[30] para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, uma analogia a estas equações, foi verificada empiricamente por Tafel, demonstrada na equação 5.

$$\eta = a + b \cdot \log i \text{ (Lei de Tafel)} \quad [5]$$

cujos termos têm o seguinte significado:

- para polarização anódica tem-se,

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a$$

onde:

$$a_a = \left(\frac{2,3 * R * T}{\beta * n * F} \right) * \log i_{cor} \quad e \quad b_a = \frac{2,3 * R * T}{\beta * n * F}$$

- para polarização catódica tem-se,

$$\eta_c = a_c - b_c \log i_c$$

onde:

$$a_c = \left(\frac{2,3 * R * T}{(1 - \beta) * n * F} \right) * \log i_{cor} \quad e \quad b_c = \frac{2,3 * R * T}{(1 - \beta) * n * F}$$

Nestas expressões, tem-se:

- a e b são as constantes de Tafel que reúnem,

- R = constantes dos gases;
- T = temperatura;
- β = coeficiente de transferência;
- n = número de oxidação da espécie eletroativa;
- F = constante de Faraday;
- i = densidade de corrente média;
- i_{cor} = corrente de corrosão;
- η = sobretensão em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{cor}$).

A lei de Tafel ^[31] pode ser representada graficamente pelo diagrama E vs $\log i$, mostrado na figura 09.

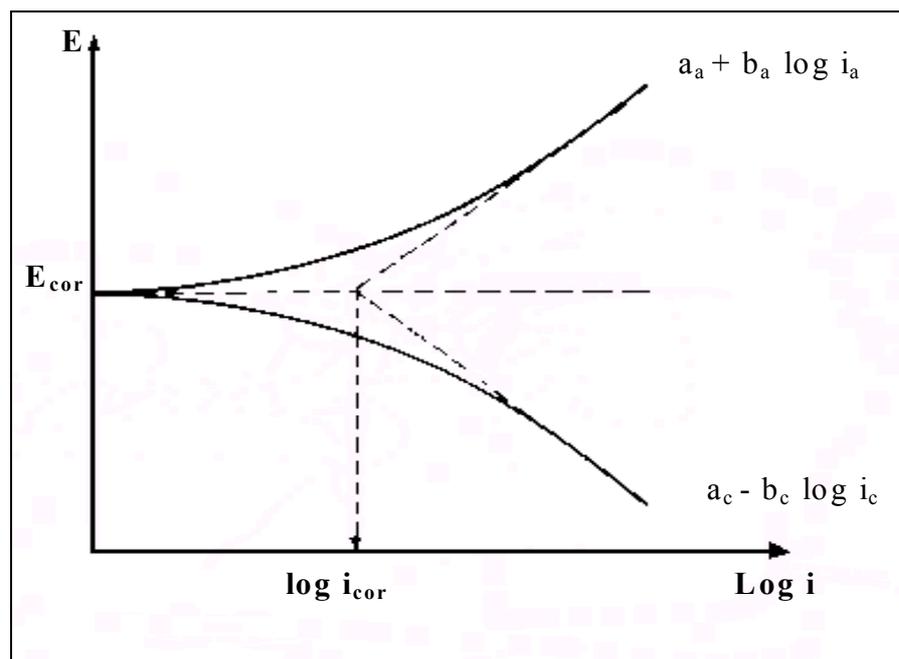


FIGURA 09.- Representação gráfica da lei de Tafel ^[31].

A partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo-se para cada sobrepotencial a corrente característica. À medida que a polarização avança, os dois fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e aproximam-se das retas de Tafel. A

extrapolação dessas retas possibilita a obtenção da corrente de corrosão. Em E_{cor} , $i_a = |i_c| = i_{cor}$.

O elétron fluindo ou a mudança de movimento dos elétrons, constitui uma corrente elétrica (i_{cor}). Depois do fluir da corrente elétrica, uma situação semelhante pode ser equacionada pela perda de massa do metal, regida pelas *Leis de Faraday*, onde i_{cor} é medida para se calcular a taxa de corrosão.

O relacionamento das taxas de corrosão é mostrado na equação 6:

$$TC = \frac{i_{cor}}{A} * \frac{t}{F} * \frac{e}{d} * f_c \quad [6]$$

Onde:

- TC = taxa de corrosão em (mm);
- i_{cor} = corrente de corrosão (mA);
- A = área da superfície do metal (cm²);
- t = n.º de segundos /ano (31.536.000 s);
- F = constante de Faraday (96494 coulombs/g_{mol}.eq);
- e = perda de metal (g_{mol}/g_{eq});
- d = densidade do metal (g_{mol}/cm³);
- f_c = fator de conversão, (cm para mm).

A equação [6] é reduzida para:

$$TC = 3,27 * 10^{-3} * \frac{i_{cor}}{A} * \frac{e}{d} \quad [7]$$

A taxa de corrosão por um período de tempo pode ser calculada, desde de que, “ e ” e “ d ” sejam conhecidos e A fixado, sendo assim, uma medida de i_{cor} determinaria a taxa corrosiva. Na realidade as regiões anódicas e catódicas alteram-se constantemente, não sendo reparáveis.

As medidas indiretas das intensidades de corrente (i_{cor}) são possíveis. Estas podendo serem alcançadas pela aplicação de mudanças no potencial (ΔE), para uma corrosão superficial do metal e medindo a

variação de corrente (ΔI) requerida para manter o potencial de deslocamento.

O valor de $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ é chamado de resistência de polarização (R_p) e é inversamente proporcional ao i_{cor} .

A relação é personalizada na equação 8 de Stern-Geary ^[32]:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{\Delta I}{\Delta E} = 2,303 * \left(\frac{\beta a + |\beta c|}{\beta a * \beta c} \right) * i_{cor} \quad [8]$$

onde :

- R_p = resistência de polarização (Ω);
- βa = taxa de constante anódica (mV/dec.);
- βc = taxa de constante catódica (mV/dec.);

Rearranjando a equação 8:

$$i_{cor} = \frac{\Delta I * (\beta a * \beta c)}{2,303 * (\beta a + \beta c) * \Delta E} \quad [9]$$

Substituindo 9 em 7, temos:

$$TC = 3,27 * 10^{-3} \frac{\Delta I (\beta a * |\beta c|)}{2,303 * A * \Delta E * (\beta a + |\beta c|)} * \frac{e}{d} \quad [10]$$

As condições termodinâmicas para determinar anodicamente a CST são que a dissolução ou oxidação do metal e a dissolução no eletrólito seja termodinamicamente possível e que uma camada protetora, semelhante a um óxido ou sal, termodinâmica estável. A primeira condição torna-se um requerimento porque, sem oxidação, a falha avança por dissolução sem resultados.

O processo é controlado pela dissolução da camada, mas não é uma prioridade para indicar a extensão total da fratura, mas sim o cálculo do número total de Coulombs trocados.

Este processo de discussão, converte-se no mecanismo de propagação da fratura, conforme visto anteriormente. No entanto, é importante notar que o avanço do processo da fratura frágil é iniciado e controlado por dissolução anódica, podendo a taxa de crescimento ser zero

para densidade de corrente anódica e aumentar com a elevação da densidade de corrente, demonstrando períodos alternados de dissolução química e propagação da trinca [33].

O requerimento termodinâmico de formação das camadas simultâneas e oxidação pelo crescimento da fratura por CST é melhor exemplificado pelo diagrama da figura 10, sendo a proporção de corrente corrosiva na ponta da trinca um parâmetro crítico.

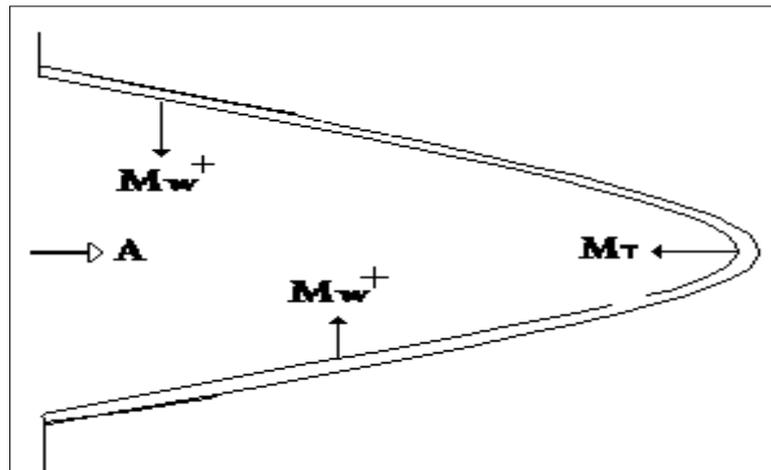


FIGURA 10.- Esquema de CST com migração de cargas [33].

A figura 10 demonstra um importante transporte e reações de corrosão simultaneamente, o A representa as cargas negativas de ânions migrando para a ponta da fratura, M_w^+ representa os íons metálicos interagindo das paredes da fratura para a solução e M_T^+ são íons metálicos interagindo da ponta da fratura para a solução.

Esta proporção entre cargas da parede e ponta da trinca fluindo para a solução precisa ser menor que 1, para que a propagação da trinca não ocorra bruscamente, ou a ponta da trinca se torne saturada.

A fratura inicial também deve ser controlada, pois uma propagação acelerada da ponta da trinca, que tem altas taxas de corrosão, pode alargar as paredes da falha e se tornar uma corrosão generalizada, acionando uma proteção relativa da fratura, conseqüência da dinâmica de tração ao longo da proteção.

Um requerimento simultâneo da formação de filme e oxidação do metal é a identificação do potencial crítico na presença ou ausência de CST. Um exemplo deste potencial para a formação filme passivo no aço inoxidável é mostrado na figura 11.

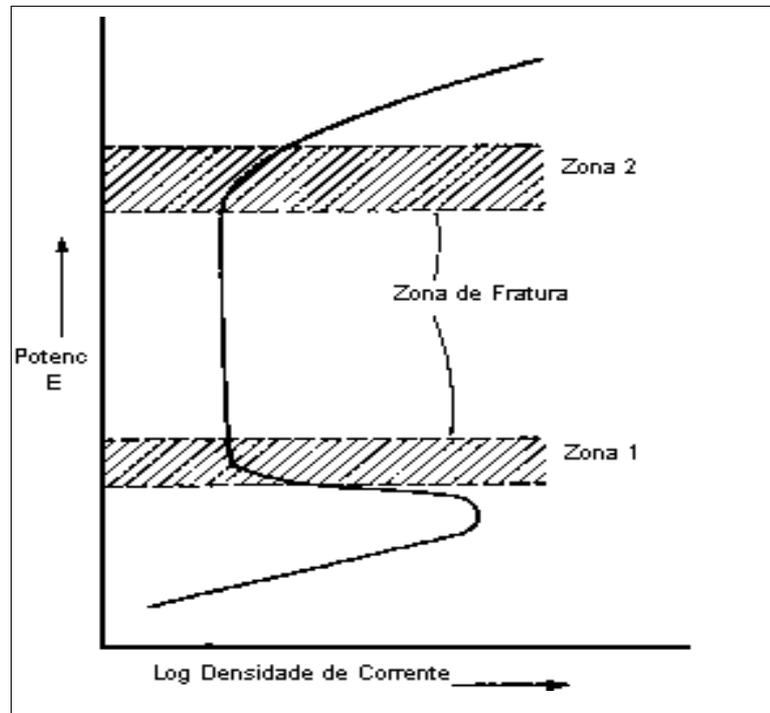


FIGURA 11.- Curva de polarização potenciocinética e valores do potencial do eletrodo com CST ^[33].

Nas zonas 1 e 2 é provável que ocorra corrosão sob tensão transgranular, já a corrosão sob tensão intergranular, pode ocorrer acima de uma extensa variedade de potenciais na zona 2.

A CST transgranular ocorre na zona 1 porque o material está numa transição de corrosão ativa e formação de um filme passivo, assim como formação de filme protetor na fratura e corrosão na ponta da trinca. Uma condição similar existe na zona 2, com um fator adicional ao potencial, a da formação da fratura por “pitting” somando, ao potencial mencionado, o potencial do pite ^[33].

A CST intergranular ocorre numa larga variedade de potenciais mostrados na zona 1 e 2, porque não há homogeneidade química nos

contornos de grão produzindo diferenças eletroquímicas relativas, responsáveis a maior parte do material. Por isso, fratura passiva nas paredes e ativa na ponta da trinca pode resultar em variações do potencial das zonas 1 e 2.

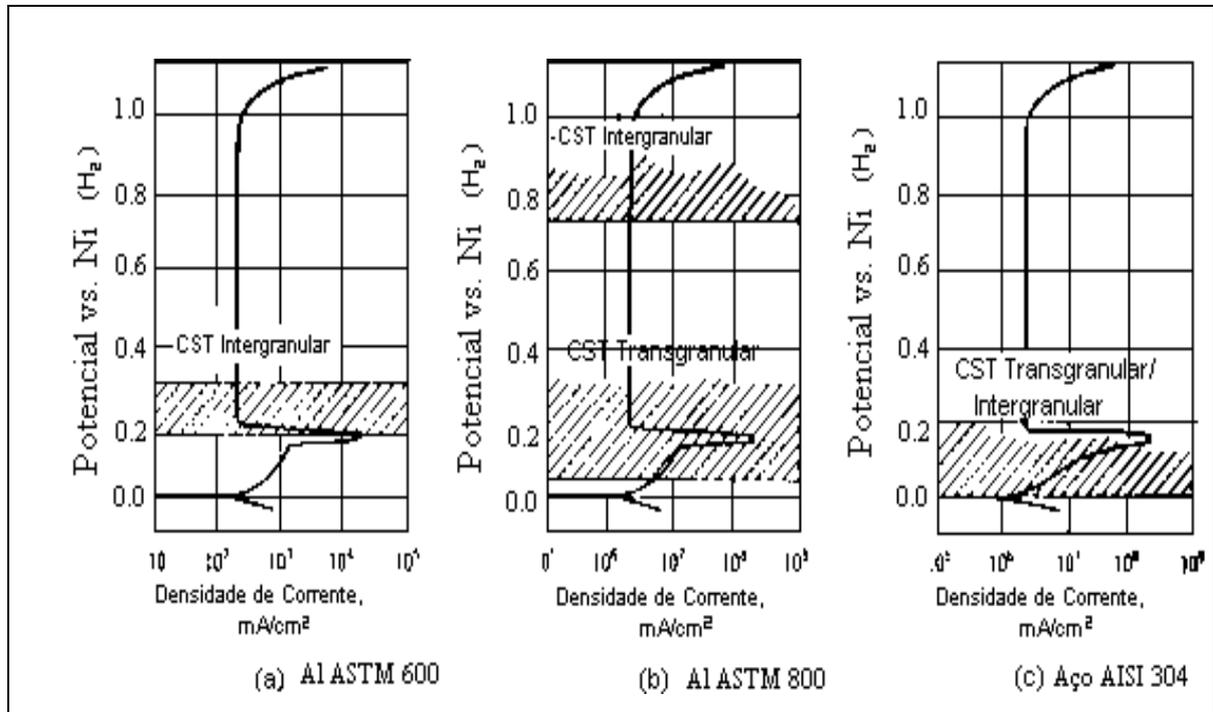


FIGURA 12.- Curvas de polarização potenciocinética e valores do potencial do eletrodo com CST intergranular e transgranular em solução de 10% NaCl à 288 °C. a) Liga Al 600, b) Liga Al 800 e c) Aço Inoxidável AISI 304 [34].

Os exemplos de potencial crítico para a CST são mostrados na figura 12 para vários materiais. A identificação do potencial crítico da CST tem conduzido ao uso de métodos eletroquímicos para assegurar a susceptibilidade de várias ligas. As zonas 1 e 2 são identificadas por determinação do potencial eletroquímico vs. curvas de corrente, mostrados nas figuras 11 e 12. As formas das curvas determinadas com alta e baixa varredura de potencial, indicam condições simultâneas de formação de camada e ocorrência de oxidação do metal [34].

A seguir mostra-se na figura 13, um diagrama esquemático, referente ao comportamento potenciodinâmico anódico de um aço inox

austenítico em ácido sulfúrico. Este comportamento é atribuído à presença de um filme protetor (Cr_2O_3), variando de 1 a 2 nm (0,001 a 0,002 μm) de espessura sobre a superfície do aço [35]. A figura 13, mostra o potencial de corrosão (E_{corr}), o potencial primário de passivação (E_{pp}), o potencial de pite (E_{p}), o potencial da região de transpassivação (E_{t}) e a corrente de passivação (i_{pass}).

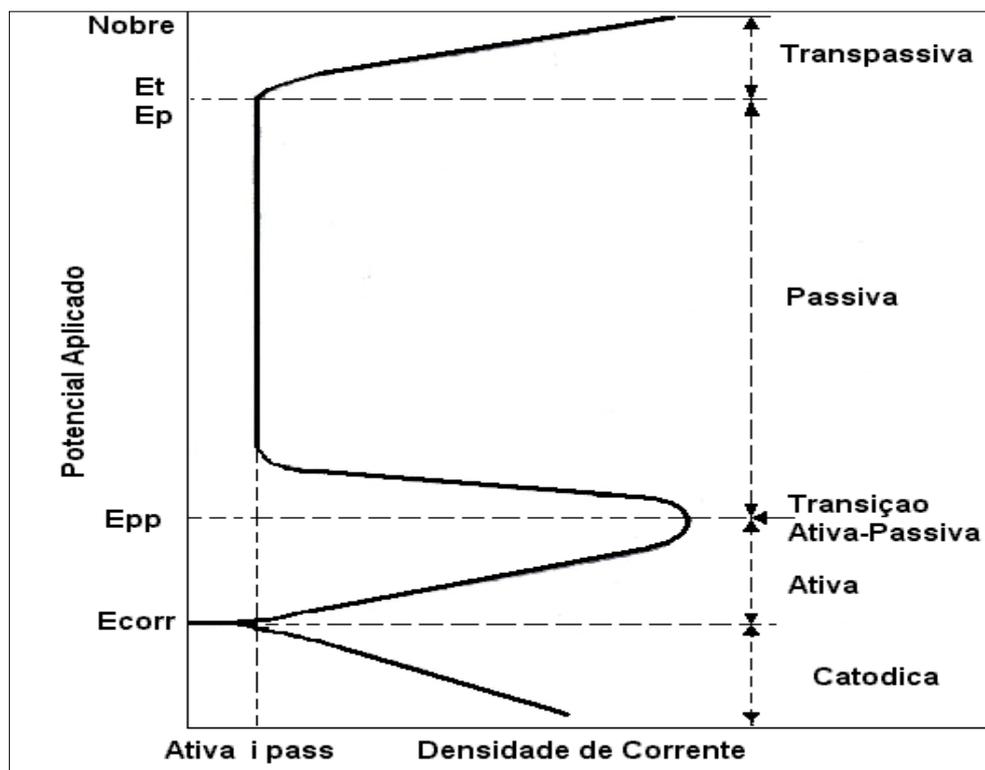


FIGURA 13.- Curva de polarização esquemática para o aço inoxidável austenítico em solução de ácido sulfúrico [36].

Normalmente consideramos o aço inoxidável austenítico como padrão pelo fato de ocorrer à formação do óxido de cromo (Cr_2O_3) considerado sem defeitos, logo uma passivação mais efetiva. O comportamento potenciodinâmico anódico de outros metais ou ligas apresentam o trecho de passivação, com uma certa inclinação devido a uma passivação menos efetiva que o aço inoxidável austenítico.

O estado de passivação caracteriza-se por apresentar baixas densidades de corrente e constantes ao longo de uma ampla faixa de

potencial. Uma corrente de passivação em torno de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, corresponde a taxas de corrosão da ordem de alguns milésimos de mm/ano (vide Tabela 2.1), desprezível portanto, em termos de vida útil de estruturas e equipamentos. Quanto menor o valor de i_{pass} , menor a taxa de corrosão do filme passivo e conseqüentemente maior seu poder protetor.

Tabela 2.1- Valores de Taxa de corrosão para $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Metais	Densidade (g/cm^3)	Desgaste (Kg/ano)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Zn	7,14	10,7	15
Al	2,70	2,9	11
Sn	7,31	19	26
Fe	7,87	9,2	12

Outros estudos realizados por Chen e Wu ^[37], mostram as curvas de polarização do aço inoxidável AISI 321 em meios contendo cloretos, pH 2 e temperatura de 90°C , usando amostras tensionadas trativamente em forma de U.

As curvas de polarização são mostradas na figura 14, abaixo:

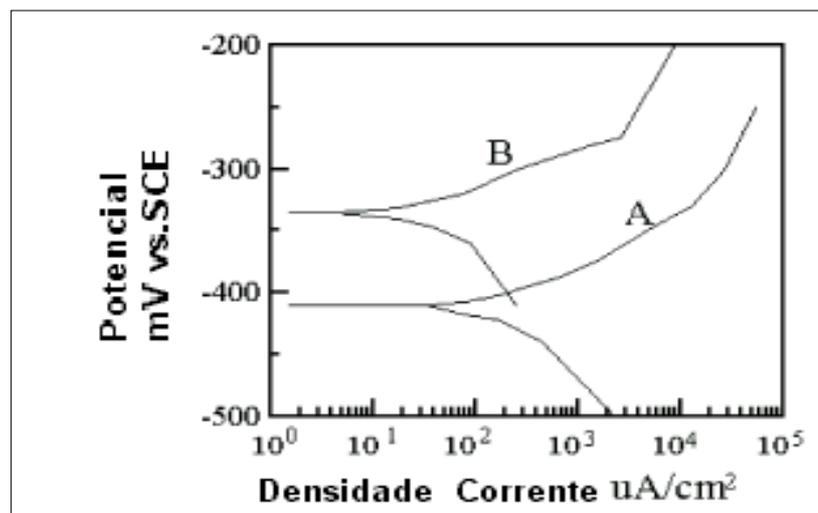


FIGURA 14.- Curvas de polarização do aço inoxidável AISI 321 ^[37].

- Solução (A): 0,5 mol/l HCl + 0,5 mol/l NaCl ;
- Solução (B): solução (A)+ 0,005 mol/l KI.

Posteriormente, estes estudos foram confirmados por Cao et.al. (1991) e Huang et. al. (1993), que propuseram um método quantitativo para descrever os efeitos inibidores de agentes químicos nas reações anódica e catódica, através da polarização linear em diferentes meios ^[38].

Nestes experimentos utilizou-se como inibidor dos efeitos sinérgicos da CST e “pitting”, o iodeto de potássio. Concluíram que através da introdução de inibidores no meio agressivo, houve alívio de tensões na ponta da trinca, minimizando a interação do deslocamento no substrato e as vacâncias existentes na estrutura da matriz, reduzindo a dissolução anódica do óxido formador de película ^[39].

Para metais não ferrosos, mostrado na figura 15, foi construído um diagrama esquemático referente ao comportamento potenciodinâmico anódico típico de uma liga relativamente pura de *Al* (tipo ASTM 1100) em uma solução neutra de *NaCl* isenta de reagentes catódicos, como o oxigênio.

O potencial de Corrosão E_{cor} e a densidade de corrente de corrosão da liga i_{cor} são definidos pela interseção da curva anódica (linha cheia), com a curva pontilhada da reação catódica (no caso a reação de redução do oxigênio dissolvido, em concentrações variáveis). Com baixas concentrações de oxigênio observam-se valores de i_{cor} de no máximo $10\mu A/cm^2$, exibindo a liga *Al* ASTM 1100, portanto, um filme com características passivas ^[40].

Este comportamento é resultante da barreira de óxido hidratado de alumínio formada na presença da solução aquosa nestas condições (com uma espessura na faixa de 20 a 200nm). Mais espesso do que o filme passivo do aço inox desenvolvido nestas mesmas condições, a barreira passivante do alumínio apresenta defeitos microscópicos na sua estrutura, como porosidade e vazios. Analisando-se o primeiro trecho da curva, observa-se que a mesma apresenta-se levemente inclinada para direita, podendo esta característica estar associada a estes defeitos.

Cabe ainda mencionar, que o aço inox quando submetido a procedimento similar de polarização anódica em solução neutra de *NaCl*,

exibe um trecho passivo inteiramente vertical e com densidades de corrente na faixa de 0,1 a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [40].

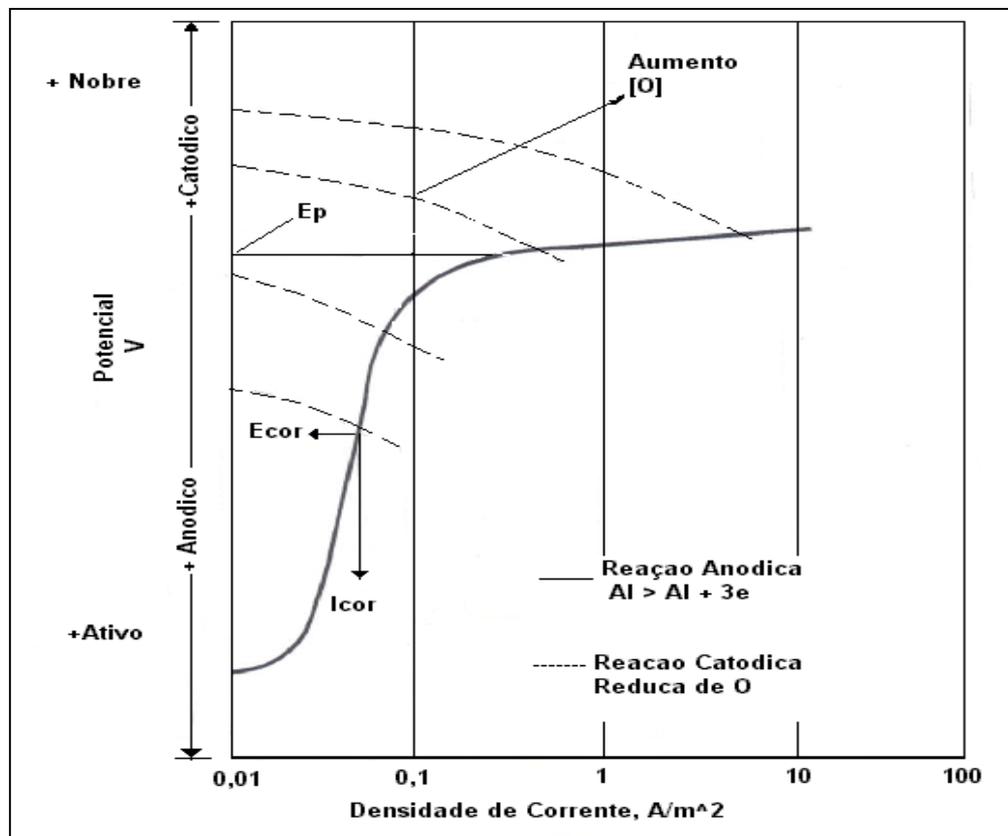


FIGURA 15.- Diagrama de polarização anódica, referente ao comportamento do Al (ASTM 1100) em solução aquosa (NaCl) neutra desaeerada [40].

A quebra ou perda da passividade com início de corrosão pode ocorrer quando fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos produzem remoção da película passiva.

A quebra eletroquímica pode ocorrer se a película passivante tiver pontos fracos onde áreas anódicas locais poderiam se desenvolver na ausência de agente oxidante na solução. Essa quebra também pode ocorrer devido à formação de escamações e presença de trincas ou poros no óxido podendo causar a entrada da solução e ataque do metal abaixo do óxido.

A quebra mecânica da película passiva pode ocorrer devido ao curvamento, riscos, impactos ou a tração do substrato. Uma vez que os óxidos ou outras películas passivantes são geralmente frágeis, a auto-

regeneração da película é possível somente se o metal continuar a existir na solução, sob condições eletroquimicamente apropriadas para ele recuperar a película. Em diversas circunstâncias, a formação de pites no metal segue a quebra da passividade ^[41].

Para compósitos formados por $SiC / Al_2O_3 / Al_{compósito}$ podemos citar os experimentos eletroquímicos realizados Kolman e Butt ^[42], através da construção de curvas potenciodinâmicas com taxas de 0,05 mV/s em meio desaerado de $NaCl$ 0,6 M, comparando os resultados com curvas de ligas de Al ASTM 6061, mostradas na figura 16.

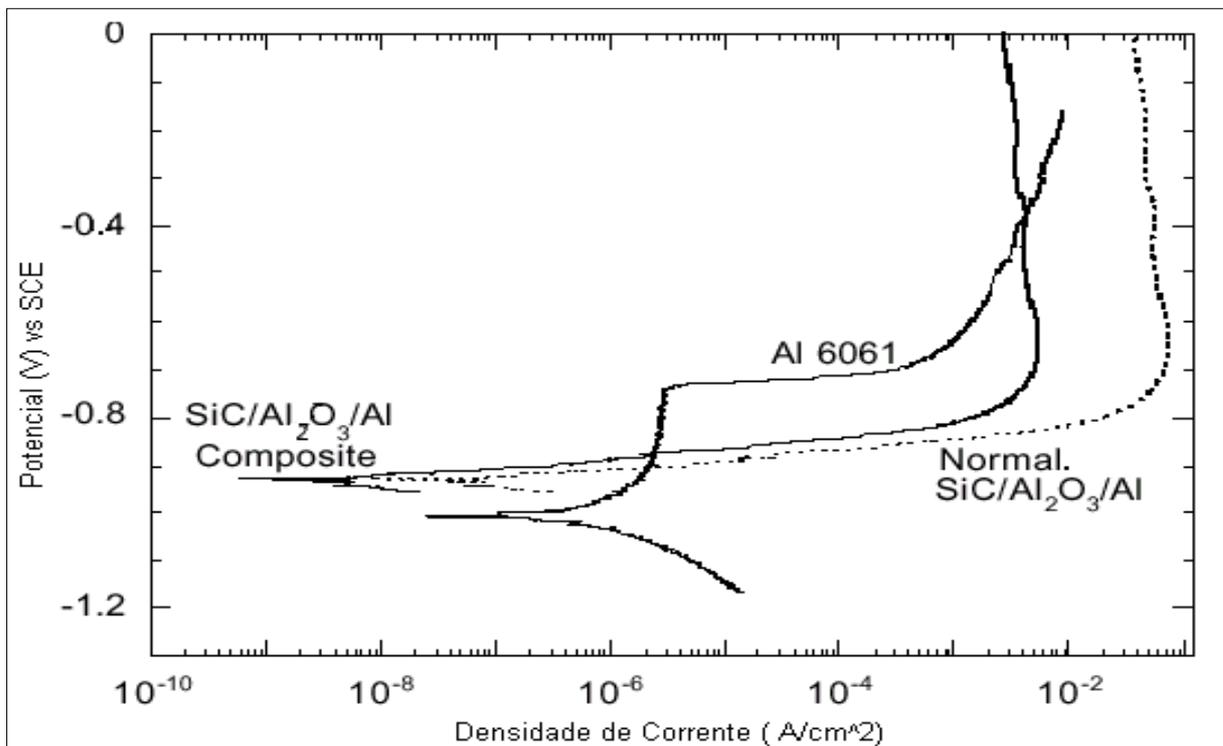


FIGURA 16.- Curvas de polarização anódica de $SiC / Al_2O_3 / Al_{compósito}$,

$SiC / Al_2O_3 / Al_{compósito}$ compósito e liga de alumínio 6061 em solução $NaCl$ 0,6 M ^[42].

A inclinação da curva no lado anódico para a liga ASTM 6061 é muito maior, podendo ter sido influenciada e controlada pela formação de “pitting”, aumentando o processo de dissolução puntiforme do alumínio. Em contraste a este efeito a inclinação da região anódica do compósito parece ser menor, sofrendo uma passivação espontânea. Nesta polarização

revelamos que o potencial do “pitting” tem influência relevante na degradação da película e início do processo corrosivo, podendo intensificar os efeitos agravantes da corrosão sob tensão.

2.3 MECANISMO DE PROPAGAÇÃO DA FRATURA

A CST envolve duas etapas: Primeiro a nucleação e segundo a propagação da trinca.

A nucleação tem sido associada à formação de pites, ou discordâncias sucessivas na camada superficial que se rompe, expondo o metal de base ao ataque químico.

Na propagação da trinca temos dois comportamentos diferentes o primeiro é a propagação intergranular, também conhecida por intercrystalina e segundo é a propagação intragranular, conhecida por transgranular.

2.3.1 Propagação Intergranular

No mecanismo de propagação intergranular tem uma região preferencial com maior nível de energia, o contorno de grão, em relação a matriz. Esta maior energia se dá, não somente pelo desarranjo cristalino, mas também pelo acúmulo de discordâncias e átomos de impurezas, tendo essa região uma composição química que difere do restante da malha cristalina.

Com a união dos fatores químicos e mecânicos esta região está sujeita à separação das faces da trinca, promovendo despolarização e rompimento da camada protetora superficial, como também, escoamento e aumento da sua reatividade ^[43].

2.3.2 Propagação Transgranular

Há numerosos fatores que afetam diretamente a CST transgranular, por exemplo, estrutura cristalina, anisotropia, forma e

contorno de grão, geometria e densidade de deslocamento, tensões de tração, composição, energia, ordenamento e composição das fases. Alguns destes fatores afetam a corrosão intergranular, outros a corrosão transgranular, sendo relacionados os efeitos em algumas ligas específicas.

Este tipo de mecanismo envolve uma disputa de metal a passivação e a interrupção do filme protetor, pela formação de bandas de escorregamento que se rompem. Esta competição leva ao trincamento transgranular ^[43].

Manfredi et. al. ^[44] verificou o trincamento por mecanismo transgranular por CST em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 em solução de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), ocorrendo por reação anódica com o meio, onde compostos de baixo ponto de fusão, normalmente filmes salinos ricos em cloretos são formados sob a superfície. Sendo que a propagação se dá pelo rompimento do filme passivo, conforme descrito acima.

Geralmente, a seqüência de eventos em teste de CST, em corpos de prova macroscópica é mostrada da esquerda para direita na figura 17, abaixo:

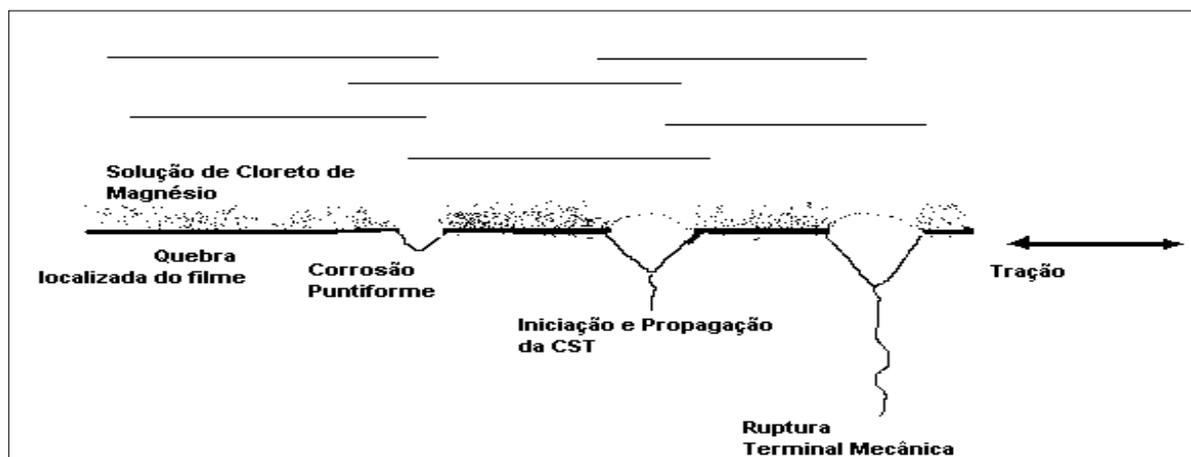


FIGURA 17 –Seqüência de eventos na corrosão sob tensão, assumindo a não relaxação das tensões de tração ^[45].

A seqüência de eventos se inicia pela quebra de passividade da película protetora e nucleação de pontos de corrosão. A degradação é

acelerada pelos efeitos de tensões de tração e tensões residuais presentes no substrato. Uma vez nucleada a trinca, esta se propaga em um curto espaço de tempo, sem corrosão substancial do metal envolvido ^[45].

2.4 IDENTIFICANDO A CST

2.4.1. Identificação da CST para aços inoxidáveis austeníticos

Fraturas por cloretos, de aços inoxidáveis austeníticos, são tipicamente transgranulares e extensivamente ramificadas, exceto em aços que sofreram sensitização, nos quais esta pode ser também intergranular.

O padrão de ruptura em soluções alcalinas varia de acordo com a concentração. Um estudo realizado por Logan ^[46] indica fratura ramificada intergranular a baixas concentrações e fratura ramificada transgranular a altas concentrações. A fratura por ácidos poliônicos de aços inoxidáveis austeníticos (sensitizados) é invariavelmente intergranular.

A fratura ocasional de aços inoxidáveis AISI 304 sensitizados e sob altas tensões, que ocorrem em água com concentração de cloro extremamente baixa, porém contendo aproximadamente 0,2 ppm de oxigênio é invariavelmente intergranular ^[46].

2.4.2 Identificação da CST para o alumínio

Todas as falhas de CST em serviço para ligas de alumínio são intergranulares, algumas vezes com padrões de plasticidade disseminados numa escala microscópica e em outros casos isento de plasticidade aparente.

Numa pesquisa em plano metalográfico normal ao plano principal, pode-se comumente encontrar uma fratura ramificada, variando de incipiente à extensa.

Em ambientes marinhos um padrão “MUD CRACK”⁽²⁾ pode ser visto em superfícies fraturadas por CST, mas há necessidade de medidas de microscopia eletrônica de varredura para se ver na maioria dos casos^[47]. Este padrão comumente inexistente em CST na presença de umidade atmosférica, porém esta ausência não é uma exceção a CST. O padrão pode ser visto no meio de corrosão puntiforme, também não se enquadrando como prova absoluta de CST.

O material no qual o padrão se forma parece ser um óxido não cristalino ou hidróxido podendo ser removido por replicação. Fraturas puramente mecânicas em ligas de alumínio, particularmente na orientação S-L podem ser intergranulares em ligas com altas tensões de tração, comumente mostram ambas, fratura ramificada e padrão “MUD CRACK”.

Apesar de todas as fraturas por CST em serviço serem reportadas como intergranulares, fraturas em laboratório das ligas da série 7000 com têmpera T3 apresentaram ruptura transgranular. No entanto, estas ligas e têmperas requerem longos tempos e altos níveis de tensão se comparadas com têmperas T6.

2.5 MORFOLOGIA DA FRATURA

A fratura por CST tem aparência de uma fratura frágil, dependendo da composição da liga e natureza do meio corrosivo, propaga-se através dos grãos intergranular ou transgranular. Sendo, em geral, o modelo da fratura similar à dos grupos das ligas. Por exemplo, fraturas em aço carbono, ligas de cobre, ligas de níquel e ligas de alumínio predominantemente intergranulares, em aços inoxidáveis austeníticos e ligas de magnésio são características, fraturas transgranulares. Outras características típicas da CST são fraturas com grandes ramos naturais e a presença significativa de fraturas secundárias^[48].

² Padrão “MUD CRACK”, fratura específica num grão formado por Al puro e óxido de Alumínio.

Na figura 18, temos a micrografia de uma fratura transgranular em aço inoxidável austenítico, ilustrando a natureza dos ramos típicos da fratura.

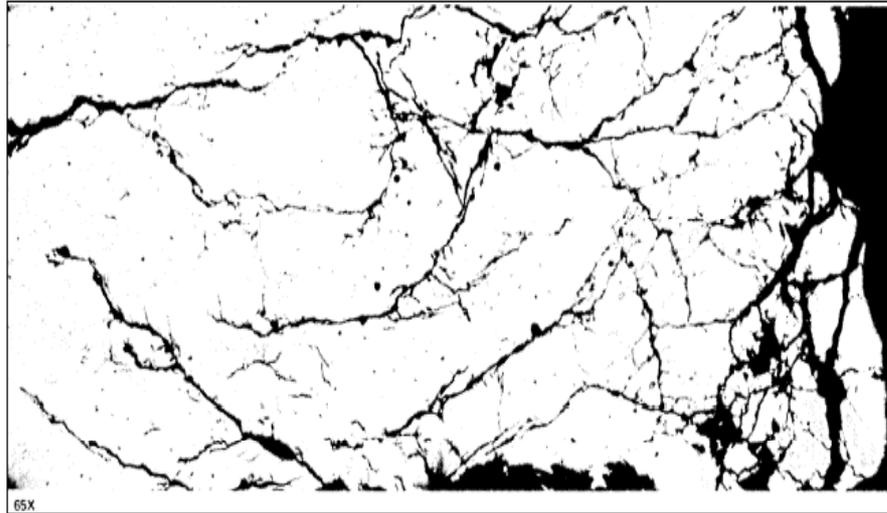


FIGURA 18.- Fotomicrografia mostrando típica CST transgranular em aço inoxidável austenítico AISI 304 ^[49].

Exemplos de fratura intergranular causados por CST são mostrados na figura 19 .

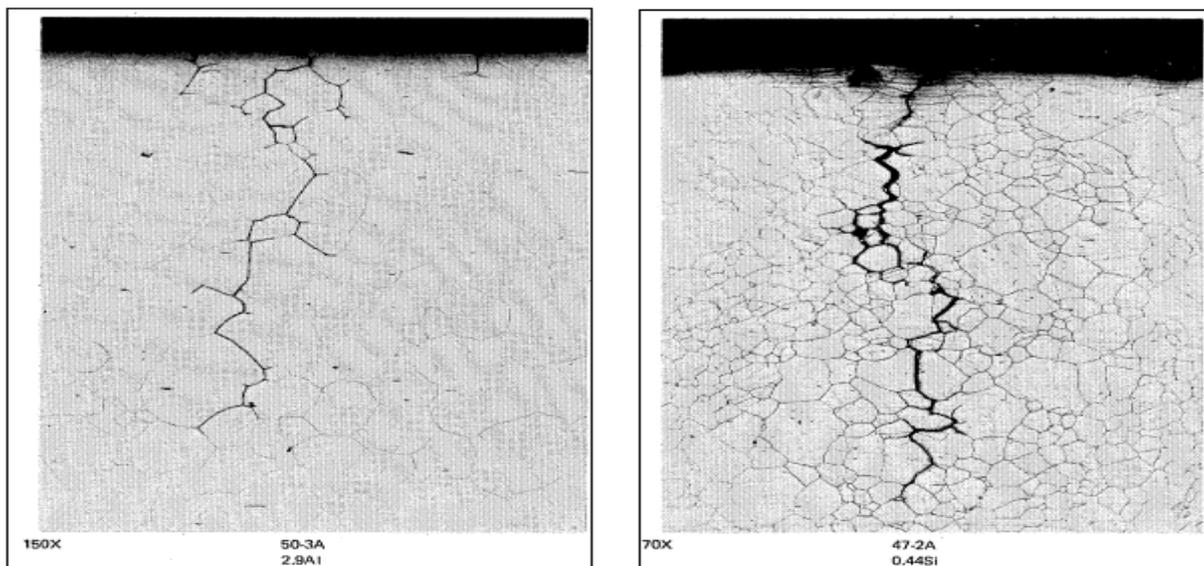


FIGURA 19.- Fotomicrografia mostrando CST intergranular em ligas Inconel (NiAl, NiSi) ^[49].

A fratura intergranular é revelada por microscopia eletrônica em ligas de alumínio conforme figura 20.

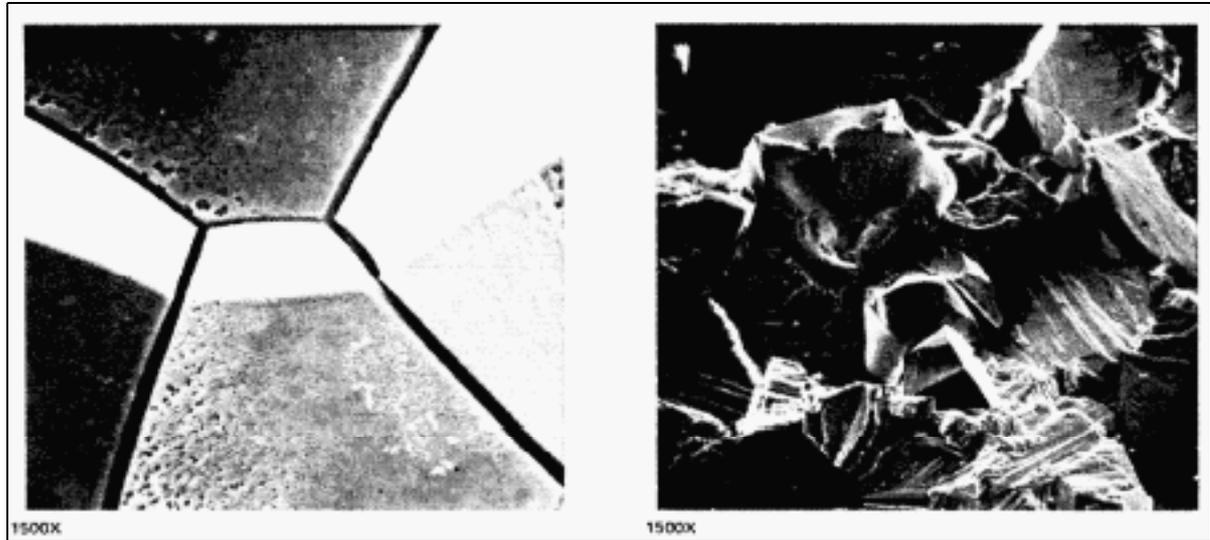


FIGURA 20.- Micrografia eletrônica mostrando típica CST intergranular da liga de Al ASTM 7075 ^[49].

A presença de precipitados nos contornos de grão com riqueza ou pobreza de elementos de liga pode ser sugerida como pré-requisito necessário para fraturas transgranulares, indicando metalograficamente evidências de fraturas preferenciais em certos planos cristalográficos ^[50].

2.6 ASPERSÃO TÉRMICA (Deposição do Alumínio)

As aplicações de revestimentos protetores através da aspensão térmica (AT), têm como objetivo a diminuição das taxas de desgaste e aumento da resistência à corrosão dos materiais, peças e componentes estruturais. Baseando-se tecnologicamente em:

- Necessidade de elevar o desempenho dos sistemas mecânicos, onde se tem solicitação térmica e mecânica.
- Aumento da vida útil de partes e peças com elevado custo de reposição, tendo a vantagem de recuperar peças, com igual ou mais vida que as novas.

A aspersion térmica é dirigida para a proteção de superfícies contra a corrosão, com a utilização de materiais e ligas tais como: alumínio, ligas base Al, aços inoxidáveis, ligas *NiAl*, *ZnAl*, *AlZn*, carbetos, cerâmicos, etc.

De acordo com os processos de aplicação de revestimentos protetores, podemos classificá-los em três grandes grupos ^[51]:

- Envolvendo fusão do metal e do material de aporte;
- Envolvendo somente a fusão do material de aporte;
- Envolvendo processo de difusão.

Para a seleção do revestimento e do processo de deposição a ser utilizado, deve-se conhecer as propriedades superficiais da peça ou componente e o tipo de corrosão presente, protegendo o material de base, com camadas passivadas (barreiras) ou com metais de sacrifício.

Os processos de aspersion térmica, devem garantir elevada aderência, baixa porosidade, facilidade de aplicação e custo adequado quando comparado com outras técnicas de proteção superficial.

2.6.1 Processos de Aspersion Térmica.

A AT desenvolveu-se, evolutivamente, a partir de 1910, tendo como seu precursor M.U. Schoop de Zurique, Suíça, que empregava um equipamento alimentado por arames metálicos como matéria prima de deposição, fusão do metal por meio de chama a gás e transporte até a peça, através de ar comprimido ^[51].

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 camada depositada por aspersion térmica, são apresentadas na figura 21.

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 através de arco elétrico ou por plasma.

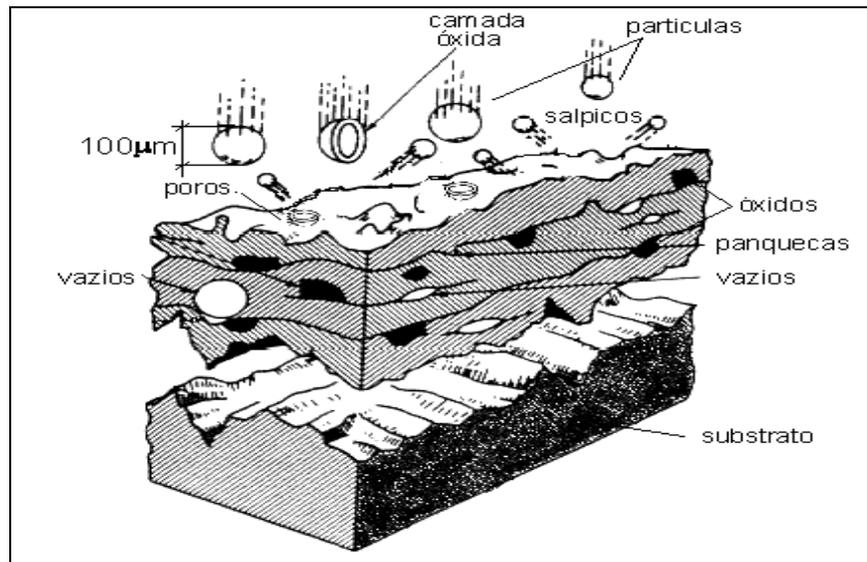


FIGURA 21.- Características da formação da camada depositada por AT ^[52].

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 semifundido.

Ao se chocarem contra a superfície, as partículas achatam-se e aderem ao substrato e na seqüência sobre as partículas já existentes, originando assim uma camada de estrutura típica, diferente de qualquer outra forma metalúrgica.

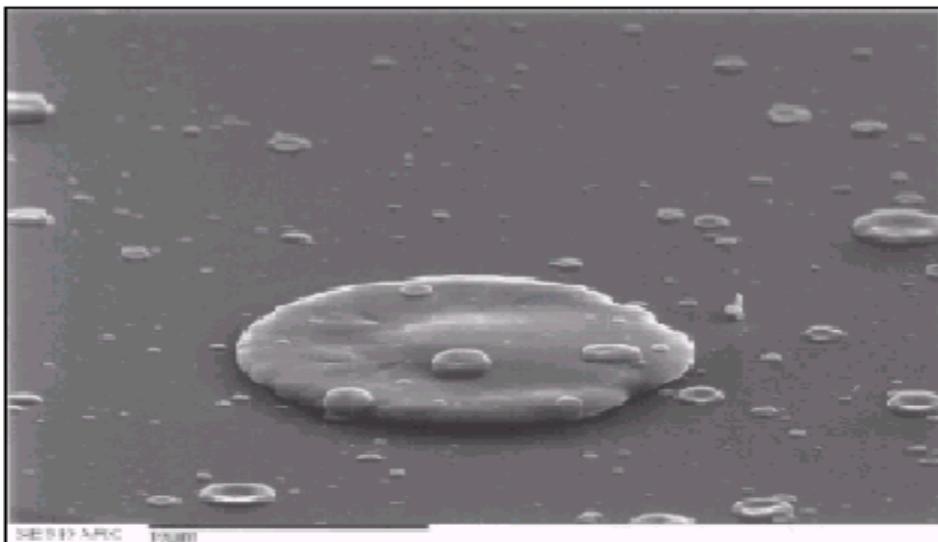


FIGURA 22.- Partícula de alumínio depositada por arco elétrico. Mev. 3500 X^[53].

Essas camadas, mostradas na figura 21, são constituídas de pequenas partículas achatadas na direção paralela ao substrato, detalhadas na figura 22, com estrutura típica lamelar contendo inclusões de óxidos, vazios e porosidade [53,54].

Geralmente nos processos de AT de uso industrial as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e para se obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa 3 ⁽²⁾.

Na AT a limpeza é obtida através do jateamento abrasivo, permitindo com isso obter no substrato, limpeza, rugosidade e o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto. O processo de AT por arco elétrico admite um grau de limpeza Sa 2^{1/2} ⁽³⁾ da superfície a ser aluminizada, sem prejudicar a aderência das partículas ao substrato no momento do impacto.

2.6.1.1 Processo de Aspersão Térmica por Arco Elétrico - ASP (Arc Spray Process)

Processo que utiliza um arco elétrico como fonte de calor para fundir o arame de deposição. O arco elétrico é obtido por diferencial de potencial no bico de uma pistola, onde chegam 2 arames do material de deposição. Um jato de ar comprimido é dirigido ao arco elétrico, na região onde se funde o material, atomizando-o e projetando-o contra o substrato.

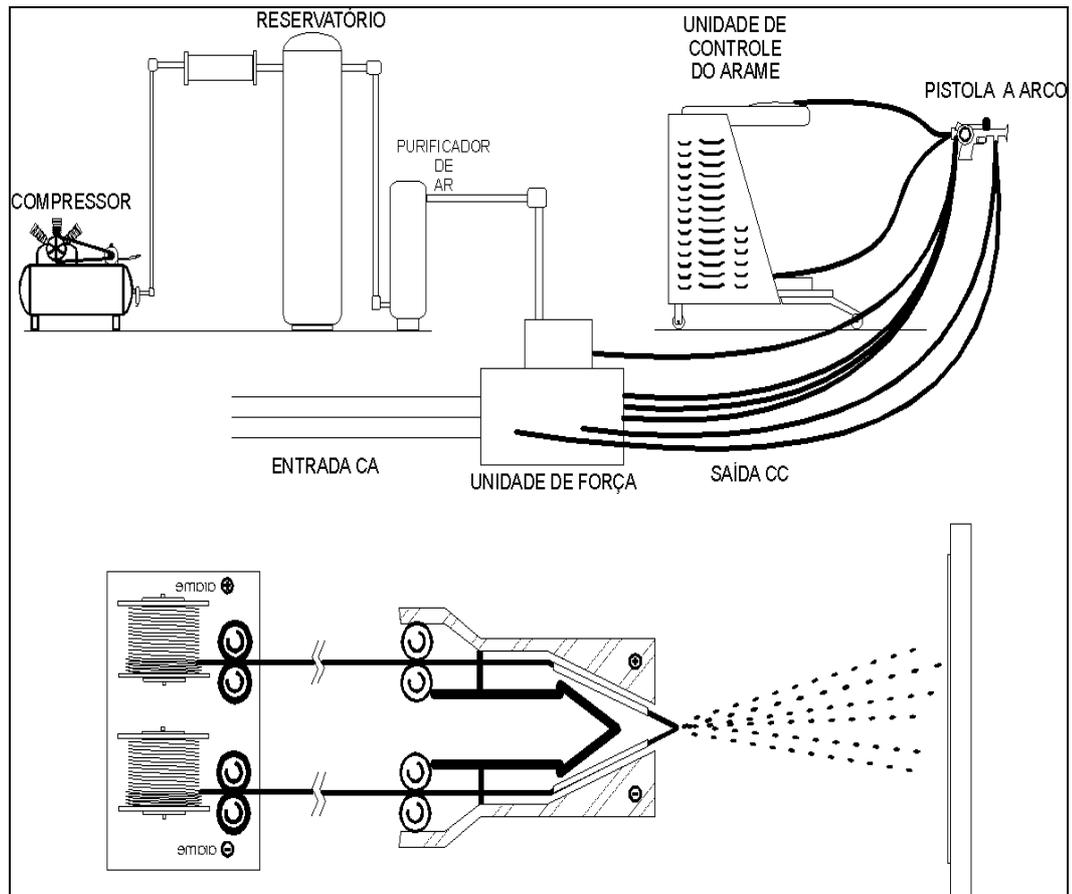
Na figura 23 (a) e (b) são mostrados os componentes normais de um equipamento a arco elétrico e um esquema da pistola de ASP onde o ar comprimido atua em forma concêntrica:

- (a) *ar comprimido primário;*
- (b) *ar comprimido secundário.*

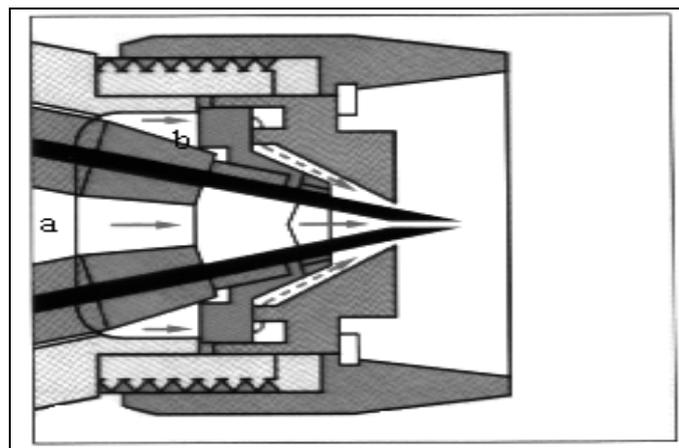
O acionamento do mecanismo de alimentação contínua do arame pode ser feito por meio de pequena turbina movida a ar comprimido ou pô motor elétrico. A velocidade de projeção de partículas atinge até 250 m/s.

² Grau de limpeza Sa 3: Obtido por jateamento, deixando o metal branco isento de sujidades e oxidação.

³ Grau de limpeza Sa 2^{1/2}: Obtido por jateamento, deixando o metal quase branco isento de sujidades e oxidação



(a)



(b)

FIGURA 23.-(a) Esquema das instalações (b) Pistola do processo a arco elétrico ^[55].

Na unidade de controle são ajustados a alimentação dos arames, o suprimento de ar comprimido e a energia elétrica.

O retificador de corrente contínua trabalha entre 18 e 40 V, permitindo operação com vários materiais, sejam puros ou ligados (sólidos e tubulares). A abertura do arco e o tamanho das partículas aumentam com a elevação da voltagem, devendo ser mantida nos níveis mais baixos possíveis, para que haja estabilidade do arco, resultando em camadas mais densas e uniformes. As temperaturas geradas no arco elétrico são da ordem de 4000 a 6000°C, onde quaisquer dos materiais empregados neste processo são fundidos.

2.6.2 Principais características e propriedades dos revestimentos depositados por AT.

Os revestimentos depositados pelos processos de AT apresentam diferentes propriedades e ciclos de vida variados, dependendo do processo de AT e procedimento de aplicação utilizado. Nesses procedimentos deve haver consenso nos parâmetros a serem utilizados, visando uma melhor aderência e aumento da vida útil do material aspergido.

2.6.2.1 Aderência

A resistência mecânica de um revestimento efetuado por AT depende da aderência entre a camada e o substrato, bem como da coesão entre as partículas depositadas, sendo um requisito essencial para o bom desempenho do revestimento.

A análise da aderência do revestimento normalmente considera três mecanismos fundamentais, de acordo com a natureza das forças atuantes: *ancoramento mecânico, químico-metalúrgico e físico*. Sendo a aderência uma combinação destes três mecanismos ^[51,56].

No *ancoramento mecânico*, as partículas aquecidas e aceleradas contra o substrato, achatam-se numa forma lenticular, resfriam-se rapidamente e aderem nas irregularidades da superfície, como mostra o esquema da figura 24.

No ancoramento *químico-metalúrgico*, dependendo da natureza do material a ser depositado, se metálico ou cerâmico e do calor transferido pela partícula para o substrato, pode ocorrer um maior ou menor grau de micro soldagem, podendo haver fusão localizada, difusão atômica com formação de soluções sólidas e compostos intermetálicos

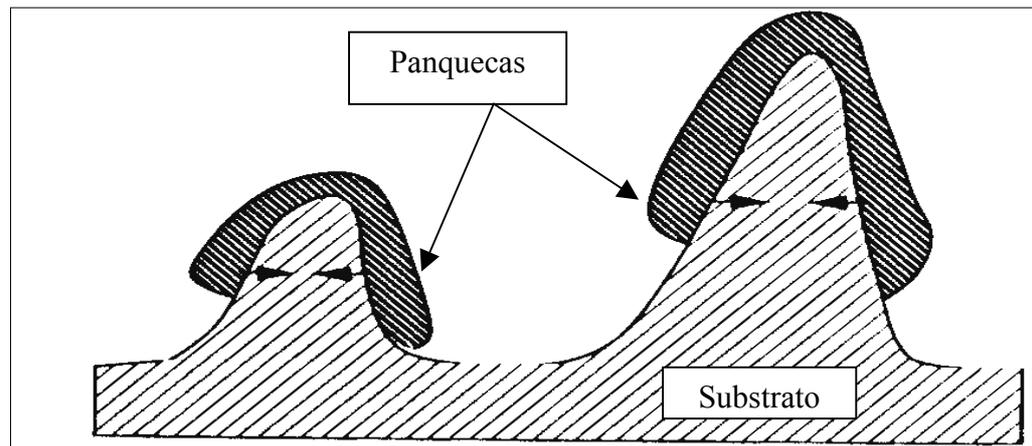


FIGURA 24.- Esquema do ancoramento mecânico da panqueca na superfície rugosa do substrato ^[51].

O terceiro mecanismo considerado secundário é o *ancoramento físico*, são ligações fracas que contribuem para a atração interatômica do material, chamadas forças de Van der Waals, onde o componente de ligação entre as moléculas mais importante pode ser atribuído às interações entre dipolos elétricos.

Sob a ótica da tecnologia do processo, o problema de aderência entre a camada e o substrato, pode ser analisado a partir dos fatores principais que dela participam:

a) *Material de Aporte e Gás de Transporte;*

O material de aporte participa em primeiro lugar através de suas propriedades físico-químicas, ou seja, sua maior ou menor tendência à oxidação. O oxigênio, normalmente gás de transporte presente no ar utilizado, atua decisivamente na fase de transferência da partícula. Com a oxidação das gotas de metal líquido-fundidas, por meio do oxigênio do ar,

forma-se um filme de óxido, relacionado com uma liberação da energia de reação que se produz durante a formação da camada de óxido.

Na deposição de *Al*, conforme é de se esperar, a conversão $Al \rightarrow Al_2O_3$ possui a máxima energia molar de formação, como pode ser observado na tabela 2.2. Esta oxidação deveria conduzir a uma adicional elevação da temperatura das gotas metálicas e causar, por meio da elevação de energia, uma melhora da aderência. A isso se contrapõe :

- Resfriamento intensivo por meio do gás de transporte (ar comprimido), especialmente quando da AT por *ASP* ⁽⁴⁾ e *FS* ⁽⁵⁾. Nestas condições, processa-se um resfriamento das partículas que irão atingir o substrato, já com temperaturas abaixo das necessárias, para que ocorram fenômenos aluminotérmicos e metalúrgicos;
- Curto tempo de transferência (pistola/substrato) \rightarrow tempo de reação, de maneira que só se pode formar uma película delgada de óxido.

Tabela 2.2.-Ponto de fusão e energia molar de formação de óxidos ^[57].

Óxidos	Ponto de Fusão (°C)	Energia Molar (KJ/mol)
Al₂O₃	2046	1668
FeO	1360	270
Fe₂O₃	1570	816
Fe₃O₄	1530	1115
MoO₃	795	738
NiO	1990	244
ZnO	Sublima	348
Cr₂O₃	2430	1120

A constituição da estrutura das camadas revela que, para distâncias usuais de aspersão as partículas alcançam o substrato em estado

⁴ ASP- Aspersão por arco elétrico.

⁵ FS- Aspersão por chama.

plástico e não na forma líquida. A oxidação não pode, por conseguinte, contribuir para favorecer a aderência da camada por meio da elevação do valor de energia. Pelo contrário, resulta, através da formação de películas de óxido em torno das gotas metálicas, uma fase não metálica, a qual deve impedir reações epitaxiais ^[57].

Os dados dos óxidos metálicos (tabela 2.2) admitem que, devido ao alto ponto de fusão do Al_2O_3 , este não existe no processo de aspensão na fase líquida. O óxido envolve a gota líquida com um invólucro sólido, formado no trajeto da pistola até o metal de base, rompendo-se por ocasião do impacto com o substrato e não mais reagindo como fase sólida, prejudicando o contato entre o *Al* e o substrato. Isto explica a força de aderência relativamente fraca das camadas, especialmente no processo de deposição por chama (*FS*).

b) Preparo da superfície para AT:

Com vistas ao preparo da superfície, para garantir a aderência adequada dos revestimentos ao substrato deve-se ativar a superfície, para permitir que as partículas projetadas no momento do impacto fiquem totalmente aderidas e livres de impurezas residuais. Esta ativação da superfície consta de três etapas:

- *Limpeza* (obtida por processos químicos, térmicos ou mecânicos) ^[58];
- *Rugosidade da superfície* (obtida pelos processos de jateamento abrasivos ou mecânicos);
- *Pré-aquecimento* (atingido por chama externa ou chama da própria pistola de aspensão).

2.6.2.2 Limpeza

A tecnologia de AT e os mecanismos de aderência requerem o substrato limpo, isento de ferrugem, crostas de óxido de ferro, graxa, óleo e umidade. Os padrões de limpeza na AT são alcançados através dos processos de jateamento abrasivo com a maioria dos abrasivos, porém o grau de aderência varia com o tipo de material utilizado. O uso de

partículas abrasivas de materiais como granalha de aço, granalha de ferro e óxido de *Al* são os métodos mais eficientes de limpeza.

A seguir são descritas as classificações para o acabamento final por jateamento abrasivo e as definições dos graus de corrosão, observados nos padrões visuais recomendadas pela norma SIS 055900/67 ^[58].

a) Graus de preparação com jateamento abrasivo:

- Jateamento ligeiro - grau Sa1 (norma NACE 4);
- Jateamento comercial - grau Sa2 (norma NACE 3);
- Jateamento ao metal quase branco - Sa2^{1/2} (norma NACE 2);
- Jateamento ao metal branco - Sa3 (norma NACE 1).

b) Graus de corrosão ^[58]:

- *A*: Substrato de aço sem corrosão, com carepa de laminação ainda intacta;
- *B*: Substrato de aço com início de corrosão e destacamento da carepa de laminação;
- *C*: Substrato de aço onde a carepa de laminação foi eliminada pela corrosão ou possa ser removida por raspagem, com pouca formação de cavidades visíveis;
- *D*: Substrato de aço onde a carepa de laminação foi eliminada pela corrosão e com grande formação de cavidades visíveis.

2.6.2.3 Rugosidade da Superfície

É usual, após a limpeza do substrato, trabalhá-la, o que pode ser realizado por jateamento abrasivo ou usinagem. Na AT de peças de grande porte comumente se utiliza o jateamento para obter ao mesmo tempo limpeza e rugosidade. Superior aderência é atingida com abrasivos que, sem contaminar a superfície, proporcionam rugosidade adequada ^[59].

Aqueles que melhor se enquadram são os abrasivos a base de óxido de Al. A forma das partículas do abrasivo também tem influência primordial na aderência, isto é, o impacto de partículas com formas

angulares acarretam o arrancamento de material da superfície jateada (facilita o lascamento do material do substrato), originando mais irregularidades e pontos de ancoramento favoráveis à aderência do material depositado no substrato, elevando a energia superficial da base de ancoramento. Ao contrário, partículas esféricas tendem a aplainar a superfície [59,60].

A superfície preparada por jateamento abrasivo ou usinagem tem a finalidade de facilitar o ancoramento mecânico e de eliminar os planos preferenciais de cisalhamento que existem nas camadas depositadas em virtude da sua estrutura típica lamelar. Desenvolve-se nestas camadas grandes tensões paralelas a base, que são responsáveis pela sua baixa resistência à tração, sendo isto verificado quando se fazem testes de aderência.

A medição da rugosidade se enquadra em dois sistemas:- sistema da envolvente e sistema da linha média. No Brasil é adotado o sistema da linha média através da norma P-NB-13 da ABNT. As medições tomam como base medidas verticais, medidas horizontais e medidas proporcionais. Dentre das medidas da profundidade da rugosidade temos [60]:

- R_a , desvio médio aritmético;
- R_z , altura das irregularidades de 10 pontos;
- R_y , altura máxima das irregularidades;
- S_m , medições horizontais do espaçamento médio das irregularidades.

Na AT são utilizadas principalmente as medidas R_y e S_m .

2.6.2.4 Pré-aquecimento:

Outra atividade que deve fazer parte do processo de preparação de superfície para AT é o pré-aquecimento do substrato, o qual tem como objetivo proporcionar a queima e volatilização de graxas, óleos e umidade retidos junto à superfície do metal. Este pré-aquecimento pode ser feito por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica, por um

equipamento independente ou ainda por indução quando o tamanho da peça seja apropriado.

As temperaturas recomendadas para melhorar a limpeza do substrato estão na faixa de 90 °C até 150 °C [61,62]. As temperaturas dependem ainda das tensões térmicas residuais, da natureza dos materiais da camada e do substrato e de suas propriedades físicas (condutividade térmica, dilatação). Por outro lado, podem também ser um fator de influência sobre o desempenho esperado da camada, no que diz respeito à proteção contra a corrosão/oxidação.

O pré-aquecimento favorece a redução das tensões internas, que por sua vez influencia na aderência e coesão da camada. Quando as partículas se chocam com o substrato há um resfriamento muito rápido, acompanhado de contração do material depositado. O substrato por sua vez dilata-se (por estar frio) ao absorver a energia de impacto (cinética) contida nas partículas, além daquela transferida pela chama ou plasma da pistola de aspersão. Em função disso ocorrem tensões contrárias na interface substrato/camada, que podem ser reduzidas e melhor distribuídas através do pré-aquecimento.

O pré-aquecimento não é uma prática comum na preparação da superfície para a AT, mesmo com a grande quantidade de trabalhos e recomendações técnicas que demonstram grandes vantagens para garantir uma adequada aderência. A faixa de temperatura recomendada para o processo de utilização *FS* é de 120 °C, para eliminar as tensões residuais e reduzir o diferencial de temperatura entre a camada e substrato [63].

2.6.2.5 Óxidos

As formações de óxidos estão relacionadas com a atmosfera pela qual são transferidas e depositadas as partículas fundidas ou superaquecidas no bico das pistolas de cada processo de AT. As principais fontes de oxidação são:

- Fonte de calor (Arco Elétrico), n.º1;

- Gás de transporte, geralmente ar comprimido (FS, ASP), n.º2;
- Ar do meio ambiente que envolve a zona de transferência das partículas, n.º3;
- Ar do meio ambiente que rodeia as partículas e/ou camadas já ancoradas ao substrato após deslocamento da pistola, n.º4.

Sendo estas as principais fontes de oxidação dos revestimentos depositados, como observado na figura 25.

A proteção contra a corrosão, em especial atmosferas marítimas, é beneficiada pela presença de conteúdos de óxidos na faixa de 2,5% a 3,0% no processo *ASP*, embutidos na camada e os formados na superfície da camada de *Al*. Além de que, estes níveis de óxidos não prejudicam a aderência, mesmo utilizando o grau de limpeza Sa 2^{1/2} da superfície a ser aluminizada [64].

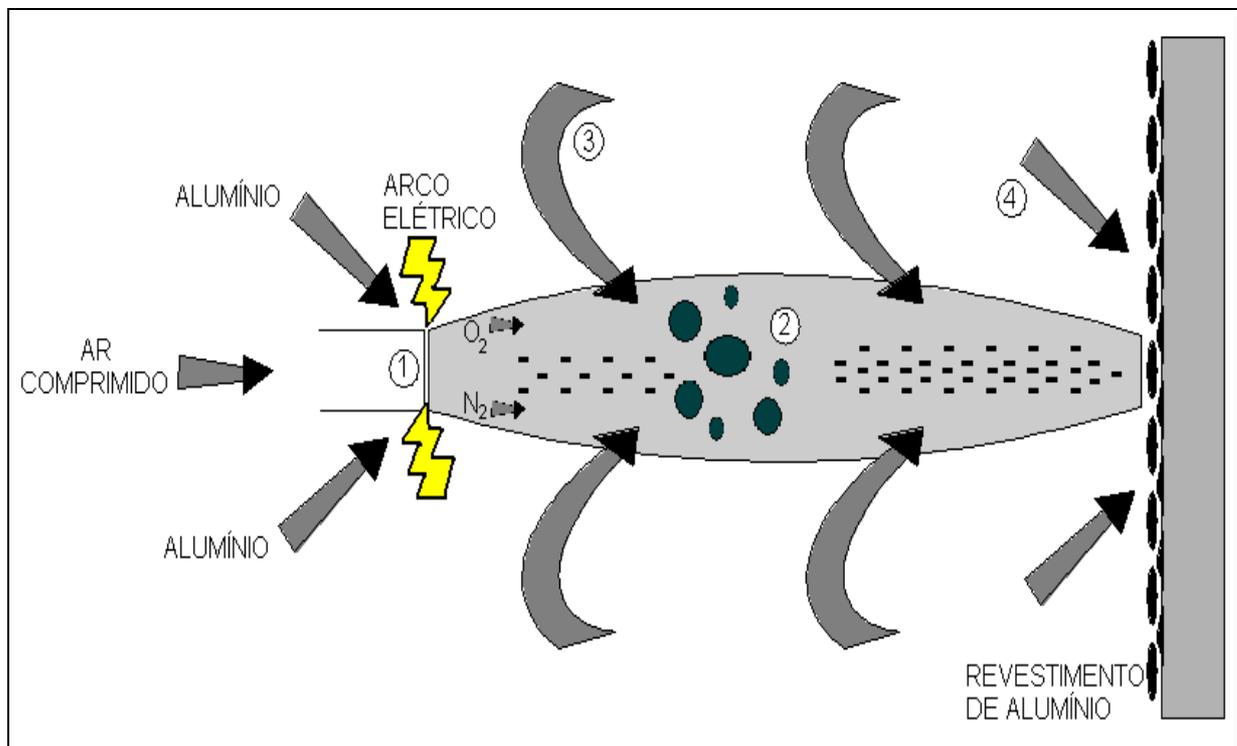


FIGURA 25.- Observação em forma esquemática das fontes de oxidação na AT [64].

2.6.2.6 Porosidade

A porosidade consiste em cavidades isoladas e de poros interconectados. É importante ressaltar que, através da aspensão térmica, obtêm-se revestimentos com porosidade variável, normalmente considerada inerente a estes processos. Ela afeta diretamente propriedades físicas como condutividade elétrica e térmica, diminui a coesão das camadas e sua aderência ao substrato. Além disso a porosidade contínua e interconectada ao substrato, é indesejável em revestimentos que visam a proteção contra a corrosão.

A formação de revestimentos contendo porosidade está relacionada com os parâmetros de cada processo de AT, tais como: temperatura da chama ou arco elétrico, gás de transporte, velocidade das partículas, distância pistola/substrato e qualidade do substrato a ser revestido.

Com base na tabela 2.3 temos a análise da influência dos parâmetros de processo, relacionando a porosidade e o teor de óxidos para o caso de camadas de *Al* depositadas pelo processo de aspensão a arco elétrico *ASP* (metal de depósito em forma de arame).

Tabela 2.3. Parâmetros característicos dos processos de AT ^[65].

Processo		Parâmetros ASP (arame)
Temperatura Arco	[°C]	4000-6000
Veloc. Transferência	[m/s]	100 - 250
Atmosfera do Arco		N ₂ - O ₂
Teor de Óxidos	[%]	2,5 - 15
Porosidade	[%]	3 - 15
Aderência	[MPa]	10 a 36

2.6.3 Corrosão de Camadas Aspergidas

Existe na literatura referência feita à utilização do *Al* depositado por AT como camadas protetoras ao aço em meios atmosféricos marítimos, pela formação de uma película de óxido protetora, sendo que, em alguns casos, se utiliza adicionalmente pintura para conferir ao revestimento maior resistência à corrosão. Também é reportado que camadas da liga *AlZn* depositadas por AT além do mecanismo básico de proteção por barreira, os revestimentos podem dar proteção por outros meios, tais como proteção catódica e passivação.

Na utilização da AT com a finalidade de obter camadas resistentes contra a corrosão, vários estudos realizados confirmaram a superioridade dos revestimentos de *Al* em relação aos de *Zn*, podendo-se citar entre eles, os realizados pelo American Welding Society. Nestes estudos verifica-se que, em atmosfera marinha severa e atmosfera industrial, revestimentos de *Al* com espessura entre 80 e 150 μm são suficientes para proteção de aço durante o período de ensaio [54,63].

2.6.4 Microestrutura

Através da figura 26, pode-se observar as características microestruturais típicas de camadas depositadas pelo processo a arco elétrico ASP de revestimento de *Al*. A gota na forma de lamelas é circundada por salpicos de óxidos, vazios, poros e defeitos, os quais são preenchidos por novas demãos de camadas de *Al* aspergido, viabilizando uma espessura que garanta o menor nível de porosidade e/ou elimine os poros passantes.

A espessura mínima é controlada pelo diâmetro do arame, considerando constantes a velocidade de avanço da pistola e fluxo do material. Para se obter camadas mais densas são preferíveis o uso de poucas demãos, isto é, velocidades menores e fluxos maiores.

O aumento da espessura da camada, juntamente com a vedação dos poros e vazios, reduz a área exposta do metal de base, minimizando a

III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a avaliação da susceptibilidade a CST, no tubo de aço inox 304 L sem aspensão térmica, em meio contendo cloretos, foram utilizadas duas células de ensaio.

Na primeira célula (CUI teste), foi avaliado a influência das tensões residuais na propagação de trincas, utilizando solução de ácido clorídrico 1N, temperatura de 70°C, por um período de 72 horas de ensaio.

Na segunda célula (CEL Pot.), fabricada no laboratório de materiais (LABMAT. UFPR), especialmente para a realização deste estudo, foram feitos ensaios eletroquímicos de potencial de corrosão em função do tempo, polarização linear e potenciodinâmica, em circuito aberto com um eletrodo de referência no meio em consideração, comparando as curvas entre o tubo sem aspensão térmica e os tubos com diferentes camadas aspergidas, visando obter a melhor espessura de camada a ser depositada, para resistir aos efeitos de meios contendo cloretos.

O acompanhamento foi feito através de exame morfológico da superfície com auxílio de microscópio ótico.

Apresentam-se, a seguir, informações detalhadas a respeito dos materiais empregados e procedimentos experimentais adotados.

3.1 Materiais Empregados

Segue descrição detalhada dos materiais e equipamentos adotados na realização dos experimentos.

3.1.1 Metal de Base (Substrato)

Para avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão (CST) por ambientes contendo cloretos, foi utilizado como substrato um tubo de aço inoxidável austenítico AISI 304 L com costura, com diâmetro de 2 polegadas e espessura de 3,05 mm. Este aço é largamente utilizado na

indústria química e petroquímica, em equipamentos que trabalham em altas pressões e temperaturas, tais como trocadores de calor, os quais, quando em serviço, estão sujeitos a falhas por CST.

São relacionadas às propriedades mecânicas mais representativas para o aço AISI 304 L, tais como:

- Limite de Escoamento: 300 MPa
- Limite de Resistência: 627 MPa
- Alongamento em 2 in: 51,0 %
- Ensaio não destrutivo Pneumático: 100 (Kgf/cm²)
- Ensaio não destrutivo Hidrostático: 9,0 (Kgf/cm²)

Na tabela 3.0, temos a composição química do tubo de aço AISI 304 L, utilizado no experimento.

TABELA 3.0- Composição química (% em peso) do metal de base AISI 304 L

LIGA (AISI)	ELEMENTO QUÍMICO PRESENTE (%)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S
304 L	0,029	1,79	0,44	18,17	8,08	0,00	0,025	0,004

Nota: Certificado n.º 10105-2001, fornecido pela divisão Tubra Inox Tech Servicenter, grupo Feital.

3.1.2 Metal de Deposição por Aspersão Térmica

Objetivando o estudo da proteção do substrato de aço AISI 304 L, utilizou-se como material a ser depositado por aspersão térmica, arame de alumínio, fornecido pela Sulzer Metco Company, com diâmetro de 2 mm, tipo (AW, 14 Ag).

São relacionadas às propriedades mecânicas mais representativas para o alumínio ASTM 1200, tais como:

- Têmpera: H 14;
- Resistência a Tração: 18000 lb./in²;

- Força de Rendimento: 17000 lb./in²;
- Alongamento: 15%;
- Dureza Brinell: 32.

Na tabela 3.1, temos a composição química do arame de alumínio utilizado no experimento.

TABELA 3.1 – Composição química do arame de alumínio.

LIGA (ASTM)	ELEMENTO QUÍMICO PRESENTE (%)										
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Outros Elementos		Al
									Cada	Total	
1200	1,0Si+Fe	0,087	0,06	0,03	0,0065	0,083	0,013	0,00	0,00	99,11	

Nota: Certificado n.º 12361-2002, fornecido pela Sulzer Metco Company.

3.1.3 Soluções

As soluções descritas abaixo foram utilizadas para os ensaios de CST e eletroquímicos:

- Solução de *Ácido Clorídrico 1N*: Preparado a partir de ácido clorídrico P.A, fabricado pela Alphatec Ltda. e água destilada conforme norma ASTM D 1103-99 ^[67].
- Solução de *Cloreto de Sódio 3,5%*: Preparado a partir de cloreto de sódio P.A, fabricado pela Alphatec Ltda., diluído em água destilada conforme norma ASTM G 44 item 8 ^[68].

3.2 Preparo dos Corpos de Prova

3.2.1 Procedimento para Jateamento

O tubo de aço AISI 304 L, utilizado na preparação dos corpos de prova, foi fornecido pela Engemo Engenharia Ltda. com comprimento total de 1000 mm. Este foi dividido em 5 partes, com comprimento de 200 mm, visando o melhor aproveitamento do tubo.

Numa etapa seguinte ao corte, os tubos foram jateados, buscando um grau de limpeza (Sa3) adequado e um grau de rugosidade (70 Ry).

Na limpeza da superfície seguiu-se a norma sueca SIS 055900/1967 ^[58], sendo precursora das normas ABNT e Petrobrás utilizadas no Brasil.

Os parâmetros de jateamento (ângulo, distância, pressão) foram definidos de acordo com o abrasivo Alundum 38 A. Sendo relacionadas às condições nas etapas de jateamento na tabela 3.2.

TABELA 3.2- Condições de jateamento

DESCRIÇÃO	ESPECIFICAÇÃO UTILIZADA
Abrasivo	Alundum 38 A
Grau de Interperismo**	C
Granulometria	30
Rugosidade	50 / 70
Dist. Bocal/Peça (mm)	200
Ângulo de jateamento (°)	90
Pressão de jateamento (kPa/psi)	90 / 100
Velocidade de Translado (m/s)*	2,0
Rotação do Torno (rpm)*	200

Obs.:

* Velocidade e rotação estipulada pelo operador .

** Grau C – Superfície onde a carepa de laminação tenha sido removida pela corrosão atmosférica ou possa ser retirada por meio de raspagem e que apresenta pequenos alvéolos. Norma SIS O55900/67.

3.2.2 Equipamentos para Jateamento

Nesta etapa do processo foi utilizado um equipamento de jato de pressão modelo JM 90 com as seguintes características:

Dimensões do recipiente de abrasivo:

- Altura = 600mm;

- Diâmetro = 350mm;
- Pressão máxima = 1400kPa (200 psi);
- Diâmetro do bocal = 6,4mm;
- Diâmetro da mangueira de alimentação = 12,7 mm.

O jateamento foi executado dentro de uma cabine modelo A200 com cortina de água, conforme figura 27 e um torno modelo Nardine 1200, acondicionados numa sala, evitando assim contaminação do ambiente.



FIGURA 27.- Cabine com cortina de d'água .

3.3 Aspersão Térmica

3.3.1 Pré-aquecimento

Do ponto de vista da limpeza, o pré-aquecimento visa proporcionar a queima e volatilizar graxas, óleos e umidade retidos na superfície do metal. As temperaturas variam de 90°C à 150°C, favorecendo

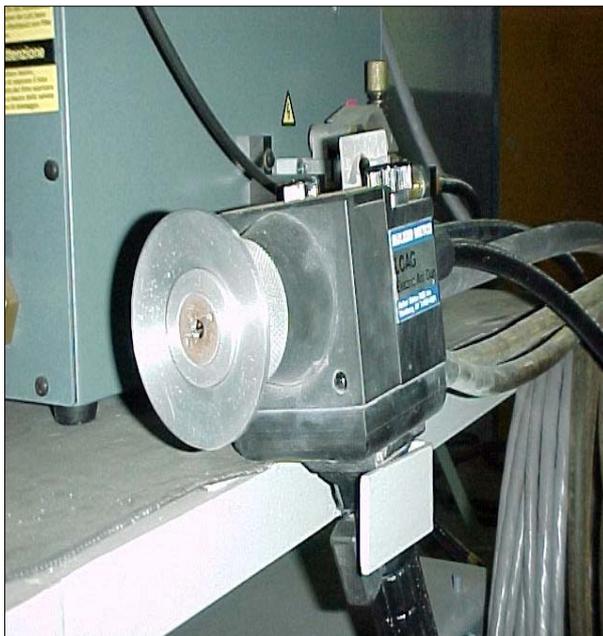
a redução das tensões internas, que por sua vez, influencia na coesão da camada aspergida.

Após a montagem do corpo de prova no torno, o pré-aquecimento foi efetuado com maçarico de oxi-acetileno com chama redutora. A temperatura dos corpos de prova ($120^{\circ}\text{C} \pm 5$) foi medida usando termômetro digital a laser marca RAYTEK, modelo MX-2 16 PT, variação de -32 até 900°C .

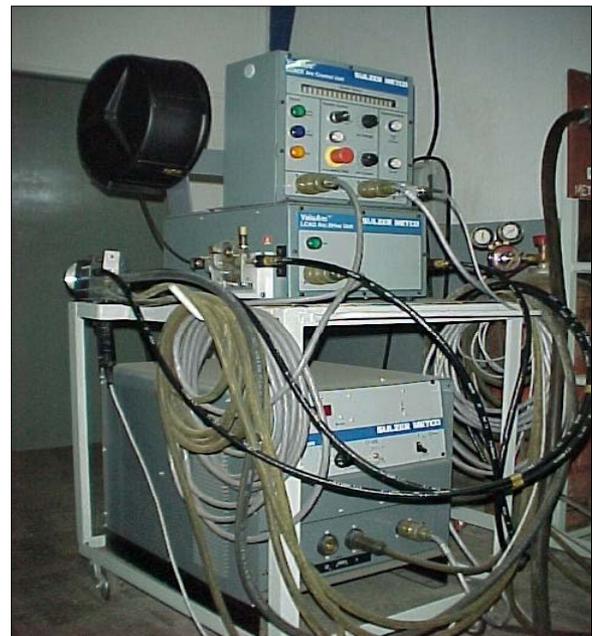
3.3.2 Equipamentos e Parâmetros para Aspersão Térmica

No processo de aspersão térmica, o material de deposição na forma arame, foi fundido por uma fonte geradora de calor elétrica e impulsionado por ar comprimido tratado.

Foi utilizada para a deposição das camadas de alumínio uma pistola de aspersão a arco elétrico – *ASP* (Arc Spray Process) da marca SULZER MECTO, modelo ValuArc 300 E, conforme figura 28a e 28b.



(a)



(b)

FIGURA 28a e 28b. - Pistola e equipamento utilizado na aspersão térmica, respectivamente.

Os parâmetros de processo estão relacionados na tabela 3.3, a seguir:

TABELA 3.3- Valores utilizados no processo AT:

DESCRIÇÃO	ESPECIFICAÇÃO UTILIZADA
Pressão ar comprimido	0,55 MPa (80psi), vazão 45 m^3/s
Distância entre pistola/peça	200 mm
Diâmetro do arame	2 mm
Tensão	28 volts
Corrente	160 A

3.3.3 Procedimento para Aspersão Térmica

A aspersão térmica foi efetuada antes de transcorrer 1 hora, após o jateamento, evitando a oxidação da superfície. Após a montagem do corpo de prova no torno, a aspersão térmica seguiu a sequência da tabela 3.4, abaixo:

TABELA 3.4- Aspersão Térmica nos Corpos de Prova

NÚMERO DA AMOSTRA	TIPO DE TRATAMENTO
01	Sem Tratamento
02	Com pré-aquecimento ($120^{\circ}\text{C} \pm 5$) Com Aspersão Térmica Camada de 50 μm
03	Com pré-aquecimento ($120^{\circ}\text{C} \pm 5$) Com Aspersão Térmica Camada de 100 μm
04	Com pré-aquecimento ($120^{\circ}\text{C} \pm 5$) Com Aspersão Térmica Camada de 200 μm
05	Com pré-aquecimento ($120^{\circ}\text{C} \pm 5$) Com Aspersão Térmica Camada de 50 μm Com Refusão

Obs.: - Tubo n.º 01 foi utilizado como amostra em branco.

3.3.4 Tratamento de Refusão

O tratamento de refusão foi executado logo após a deposição da camada de 50 μm de *Al* na amostra A05. Este procedimento consiste no aquecimento do tubo aspergido, com maçarico oxi-acetileno, até atingir a temperatura de $900^{\circ}\text{C} \pm 20$, deve-se tomar cuidado com a distância do maçarico e a superfície da amostra, evitando pontos de aquecimento diferenciado, que podem acarretar degradação do metal de deposição.

Um referencial utilizado é a mudança de cor do tubo para rubro, a qual deve permanecer por um curto espaço de tempo. Depois de feito o aquecimento, retira-se a fonte de calor e resfria-se ao ar.

Este tratamento térmico visa obter, a migração de metais contidos no tubo e revestimento, formando um intermetálico composto, neste caso, por *Al-Ni-Cr-Fe*, segundo Paredes e colaboradores ^[75].

3.4 Ensaios na Célula CUI Test.

Este ensaio consiste na simulação da corrosão do tubo sem aspersão térmica, incluindo os casos de ataque generalizado e localizado (CST), exposto a um ambiente corrosivo contendo cloretos, usualmente a temperatura isotérmica elevada.

A aplicação deste equipamento é larga e pode incorporar uma grande variedade de materiais e ambientes, alcançando um único padrão. O aparelho e procedimentos, são direcionados principalmente a estabilidade aceitável para a simulação da CST, propondo a evolução da corrosividade dos tubos de aço inoxidável AISI 304 L e tratamentos anticorrosivos das superfícies posteriores.

Os aspectos especiais do aparato e metodologia contidos nesta simulação de CST são:

- Geometria anular observado entre o tubo e o isolamento térmico;
- Aquecimento interno para produzir uma parede quente na superfície, podendo ser quantificada;

- Introdução de vários controles entre o tubo e a cavidade anular do isolamento térmico;
- Controle da entrada da solução para procedimento seco ou molhado;
- Controle de temperatura do processo isotérmico ou condições cíclicas.

3.4.1 Cálculo das Tensões Residuais no Tubo AISI 304 L sem Tratamento Térmico.

Os cálculos de tensão residuais, foram feitos por amostragem. Retirou-se um anel de 5 mm de largura, de cada tubo de 200 mm descrito na seção 3.2.1. no qual foi medido o diâmetro externo das amostras antes do corte e após o corte, com micrômetro digital marca MITUTOYO, modelo 293-523-30, variação 50 a 75 mm, conforme figura 29:

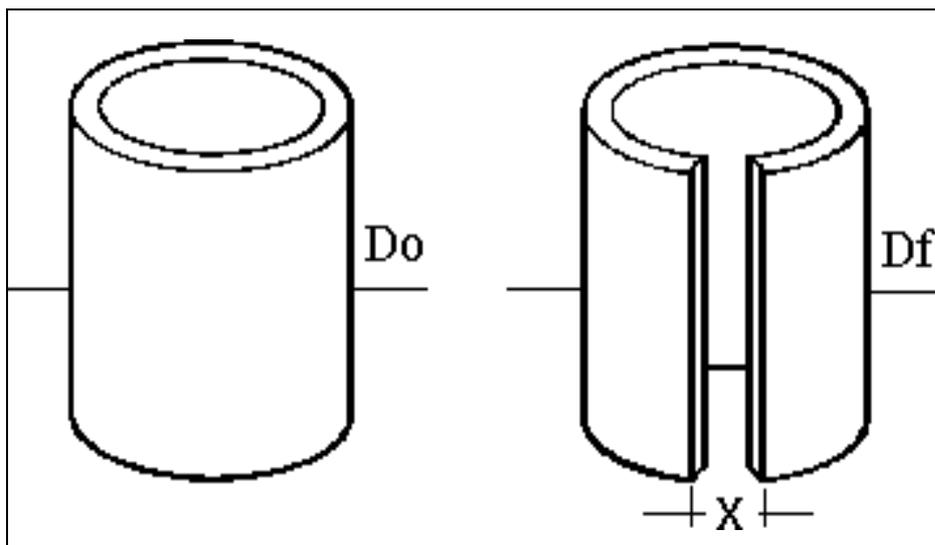


FIGURA 29.- Esquema utilizado para o cálculo das tensões residuais no tubo AISI 304 L sem tratamento de aspensão. D_o , diâmetro externo inicial; D_f , diâmetro externo após o corte; X , abertura ^[69].

Para o cálculo da tensão residual circunferencial com geometria simples foi utilizado o método de deflexão ^[69], através da equação 11 abaixo:

$$\sigma = El * t_p \left(\frac{1}{D_o} - \frac{1}{D_f} \right) \quad [11]$$

Na equação 11, temos:

- σ = tensão residual (MPa);
- El = módulo de elasticidade (193 GPa ou 28.0×10^6 psi, para aço inox);
- t_p = espessura da parede do tubo;
- Do = diâmetro externo inicial;
- Df = diâmetro externo final.

3.4.2 Equipamentos e Parâmetros para o Ensaio da CST

Inicialmente a célula de teste foi desenvolvida para a simulação severa da CST, na superfície externa dos anéis das amostras selecionadas.

A prática necessita de um período relativo de tempo de 72 horas, assegurando que variações de temperatura inicial até que ocorra a estabilidade, não influencie nos dados obtidos.

A célula CUI Test. consiste em dois tubos com diâmetro nominal de duas polegadas e espessura de parede de 0,187 in, especificados pela norma ASTM A 106 (grade B), um para cada lado da célula. Entre os tubos a colocação das amostras e anéis de isolamento elétrico, alternadamente. O alinhamento é feito por quatro parafusos fixados em uma dos flanges, com a aproximação dos flanges temos a vedação dos anéis conforme figura 30.

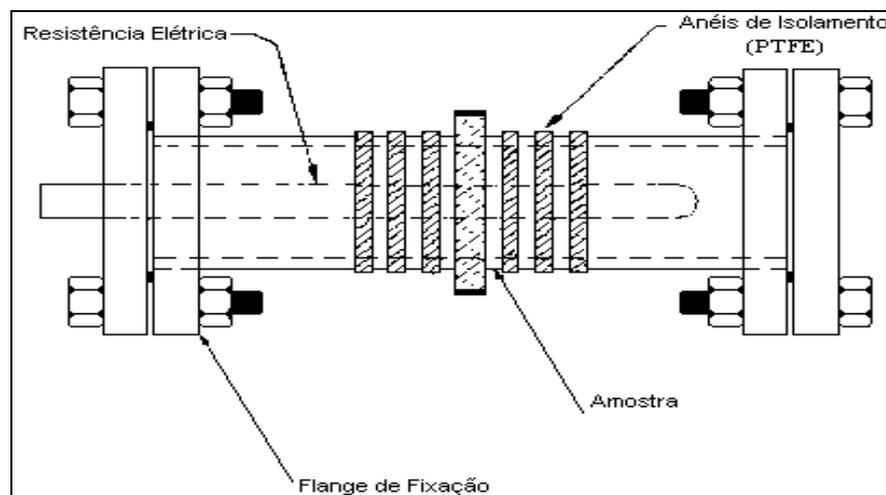


FIGURA 30.-Tipo de fixação das amostras na célula CUI-test.

Os componentes principais da célula incluem:

a) Seções de Flange Cegas:

Este é composto por dois tubos de aço AISI 1045, rosqueados em dois flanges, onde serão fixadas as amostras;

b) Anéis de amostras:

A célula de corrosão é constituída de três a seis anéis (retirados do Tubo n.º 01) com diâmetro nominal de 2 in e 10 mm de largura, conforme figura 31, separadas por espaçadores não condutivos de politetrafluoretileno (PTFE). As amostras foram lixadas com lixa grana 600. Após o lixamento as amostras foram desengraxadas, por 2 minutos, em solução de álcool por ultra-som.

A montagem parte com a inclusão alternada dos anéis amostras e anéis não condutores, unidos e selados por dois tubos flangeados.



FIGURA 31.- Anéis de aço inoxidável austenítico AISI 304 L.

c) Aquecimento Interno e controle de temperatura:

O aquecimento nas superfícies das amostras é realizado por uma resistência elétrica de 400W e diâmetro de 16 mm, localizada no centro dos anéis e fixada por uma conexão NPT no centro dos flanges conforme figura 30. A troca térmica é feita por um óleo estável a temperatura desejada. O controle de temperatura é feito por termo-controlador com variação de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ e um termopar fixado entre as amostras e o isolamento térmico;

d) Dosador da solução:

Para se manter a dosagem da solução de HCl 1N na célula teste foi utilizado uma bomba dosadora eletrônica, modelo Milton Roy PW 5, feita de polipropileno de alta densidade (HPDE), com volume específico de dosagem de 0,5 até 5 ml/min. Utilizado no experimento 0,5 ml/min.

A tubulação de entrada e saída da solução na célula é feita de aço inoxidável AISI 316L com diâmetro de 0,125 in, bem como os 4 registros esfera para regulagem de vazão, mostrados na figura 33. Após a passagem da solução pela célula, esta era novamente direcionada para o reservatório.

e) Meio Ambiente:

A solução utilizada neste experimento foi HCl 1N, temperatura de $70^{\circ}\text{C} \pm 1$, por um período de 72 horas.

f) Isolamento Térmico:

As duas meias luas do isolamento térmico, foram unidas e seladas com silicone. O espaçamento entre a superfície das amostras e o isolamento foi de 0,25 in e a furação de entrada/saída da tubulação está especificada em 0,25 in, mostrada na figura 32.

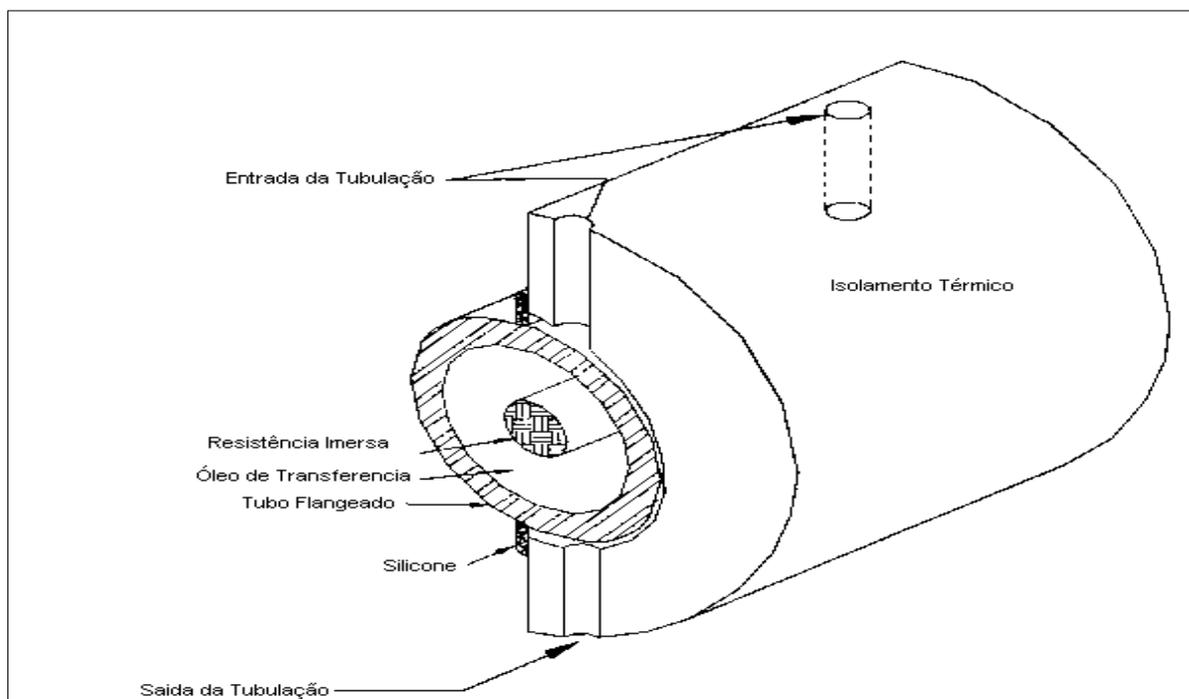


FIGURA 32.-Disposição do isolamento térmico na célula de teste. (CUI-test.).

O aparato completo é mostrado na figura 33 e 34.

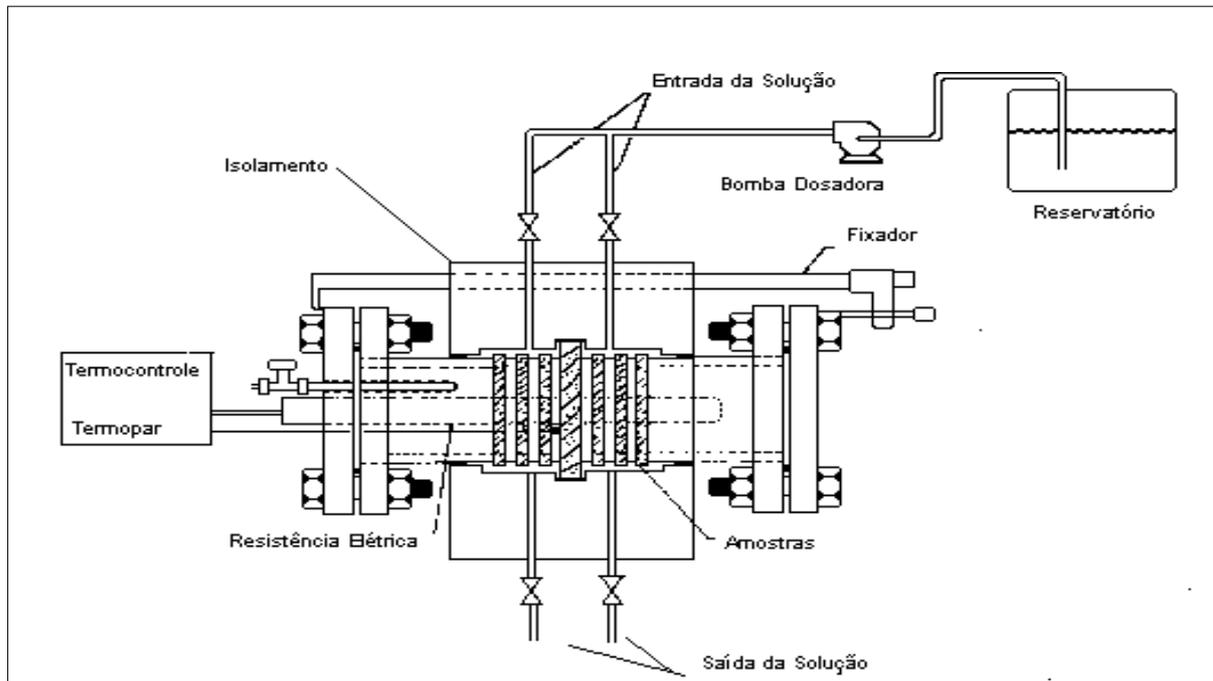


FIGURA 33.-Esquema de Montagem da Célula de Corrosão (CUI-test.)

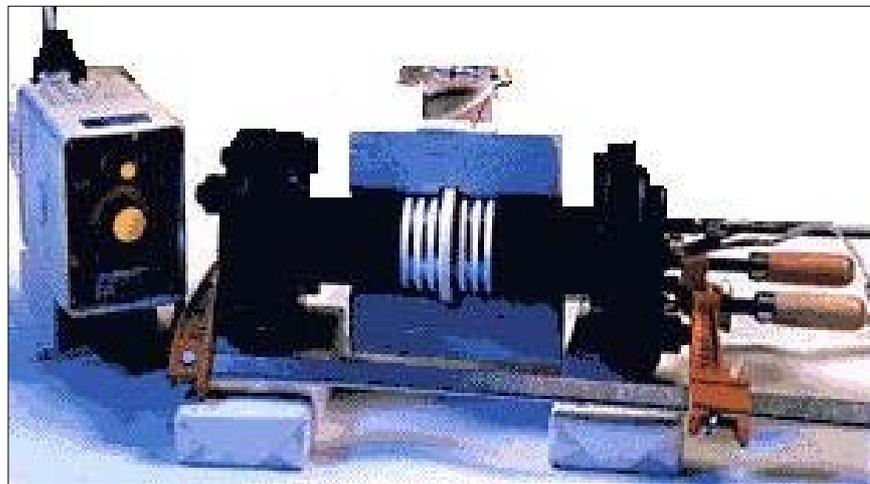


FIGURA 34.- Protótipo CUI-test.

Ao iniciar o ensaio foram registrados os seguintes dados:

- Data e hora de início do teste;
- Identificação do corpo de prova;
- Tempo necessário para atingir a temperatura de trabalho.

As análises transcorreram no período de tempo de 72 h, conforme recomendado pelo fabricante do protótipo. Encerrado este período, às amostras eram removidas e a limpeza feita com solução de álcool e ultrassom, por um período de 2 minutos. Para posteriores análises metalográficas revelando o tipo de falha, as amostras foram mergulhadas, se assim houvesse necessidade, em solução de ácido oxálico 10% e corrente impressa de 6A.

3.5 Ensaios na Célula de Polarização (CEL. Pot.)

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em duplicata nos anéis retirados dos tubos da tabela 3.4. Consistiram na obtenção de pares de valores do potencial de corrosão em função do tempo (ΔE & Δt), até a estabilidade da temperatura e do potencial para as diversas amostra a serem utilizadas.

Em um segundo plano os ensaios foram realizados para levantar as curvas de polarização linear, seguindo a norma ASTM G3-89^[70], para medidas eletroquímicas em testes de corrosão e resistência de polarização (R_p). Os ensaios potenciodinâmicos para determinação dos pares potencial de corrosão e intensidade de corrente (ΔE & ΔI), seguiram a norma ASTM G5-94^[71].

3.5.1 Cálculo da Tensão Aplicada

Para o controle da tensão de tração superficial aplicada nas amostras, o carregamento foi restrito ao alcance elástico do aço inoxidável austenítico AISI 304 L, seguindo a norma ASTM G 38-73^[72]. A magnitude da tensão aplicada pode ser calculada pelas medidas de tensão e módulo de elasticidade. O carregamento típico é medido diretamente através da redução do diâmetro externo do tubo conforme equação 12 e a tensão calculada pela equação 13, apropriada para a configuração da amostra e o método de carregamento.

O cálculo do diâmetro final requerido (OD_f) é mostrado nas equações 12 e 13:

$$OD_f = OD - \Delta \quad [12]$$

onde,

$$\Delta = \frac{f * \pi * D^2}{4 * El * t_p * Z} \quad [13]$$

temos:

- OD = diâmetro externo do anel em C sem tensão (mm ou in);
- OD_f = diâmetro externo final tensionado (mm ou in);
- f = tensão desejada (MPa);
- Δ = mudança de OD dado à tensão (mm ou in);
- D = diâmetro medido (OD- t_p) (mm ou in);
- t_p = espessura da parede (mm ou);
- El = módulo de elasticidade (MPa);
- Z = fator de correção da curva

3.5.2 Equipamentos e Parâmetros para os Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com os seguintes equipamentos:

a) Instrumentação Eletrônica:

Foram utilizados: um potenciostato, com precisão de 1 mV, modelo PAR 173 POTENCIOSTAT/GALVANOSTAT, acoplado ao conversor de corrente-tensão, modelo 176. A medida de potencial em função do tempo foi realizada com o auxílio de um multímetro digital modelo 175 da Data Precision (impedância de entrada de 10 m Ω) e um cronômetro digital modelo Casio. As correntes foram registradas num registrador modelo SERVOGOR RE 511;

b) *Eletrodo de Referência:*

Em todos os ensaios foi empregado como eletrodo de referência, um eletrodo de calômelano saturado (SCE) e todos os potenciais foram a ele referidos;

c) *Contra-Eletrodo:*

Nos ensaios estacionários foi utilizado como contra-eletrodo, uma placa de platina com 4 mm de largura, espessura de 0,5 mm e comprimento de 20 mm. Conforme figura 35.

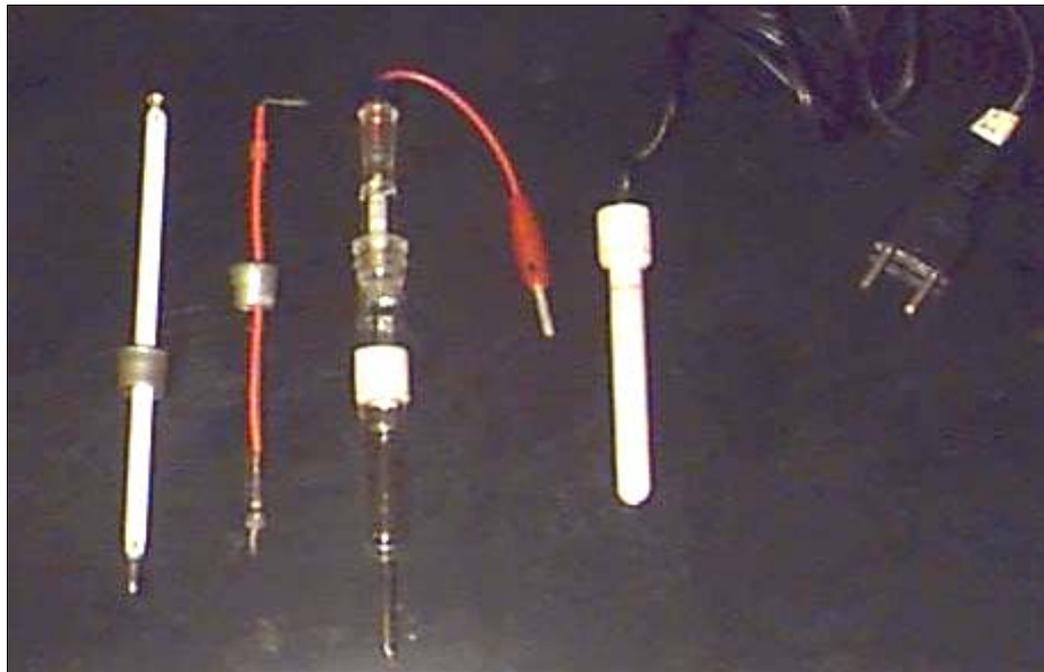


FIGURA 35.- Equipamentos utilizados na CEL-Pot.. Da esquerda para direita: termômetro, contra-eletrodo de Pt, eletrodo de referência (calômelano saturado), resistência elétrica (30W).

d) *Eletrodo de Trabalho (amostras):*

Os eletrodos de trabalho estacionário, foram preparados a partir dos corpos de prova dos tubos citados na tabela 3.4. Os anéis foram

cortados com 25,4 mm de largura e furados no centro com 10 mm de diâmetro, num passo seguinte os anéis foram cortados a partir do centro do anel com um ângulo de 60°, sendo retirado o cordão de solda, conforme norma ASTM G 38-73 ^[72], mostrado na figura 36.

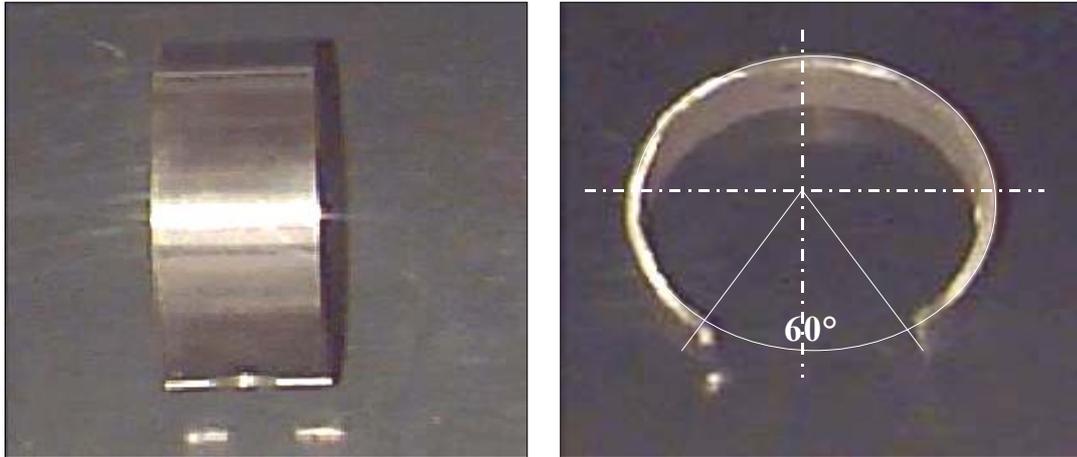


FIGURA 36.- Anéis preparados para a célula potenciodinâmica (Cel. Pot.)

Em seguida foi colocado o parafuso tensor de aço inox e apertado a porca sextavada, até se alcançar o diâmetro externo final calculado para que a tensão de tração desejada atingisse 240 MPa. Posteriormente era feito o desengraxe em solução de álcool por ultra-som e fixação na célula eletroquímica, mostrado na figura 37.

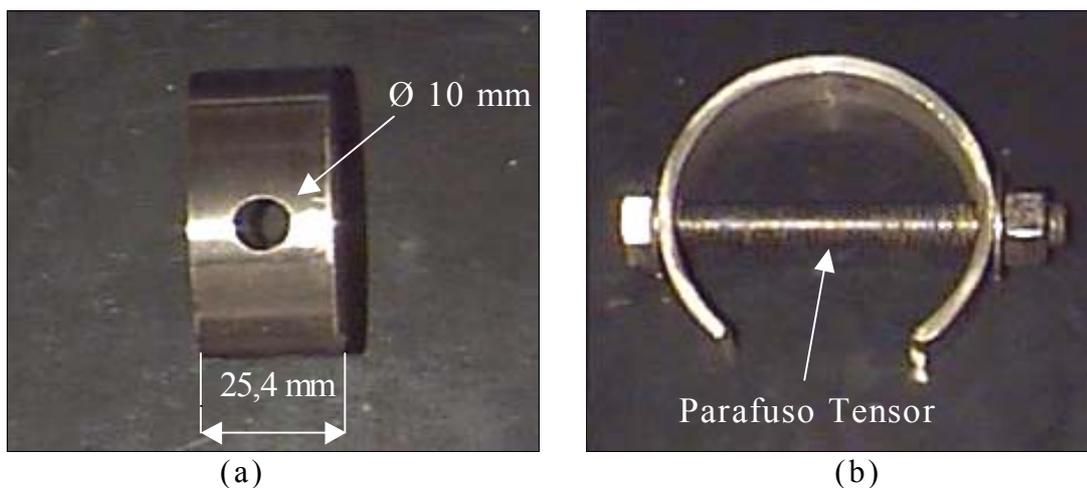


FIGURA 37- (a) Furação dos Anéis e **(b)** Preparo do parafuso tensor.

e) *Célula Eletroquímica (Cel. Pot.):*

A célula utilizada nos ensaios eletroquímicos (Cel.Pot.) com eletrodo estacionário está esquematizada nas figuras 38 e 39. Esta célula foi construída em polipropileno. No tampo de vedação superior, foram feitos 4 furos onde eram fixados os eletrodos de referência (calômelano saturado), contra-eletrodo (placa de platina), resistência elétrica (30W) com campânula de vidro para o aquecimento da solução e um termômetro.

Todos os ensaios foram realizados utilizando-se 300 ml de eletrólito, com a vedação célula eletroquímica/amostra ocorrendo através de um o-ring de borracha, pressionado pela própria célula e 4 parafusos laterais acoplados no suporte de aço AISI 1020 que faz a aproximação do conjunto.

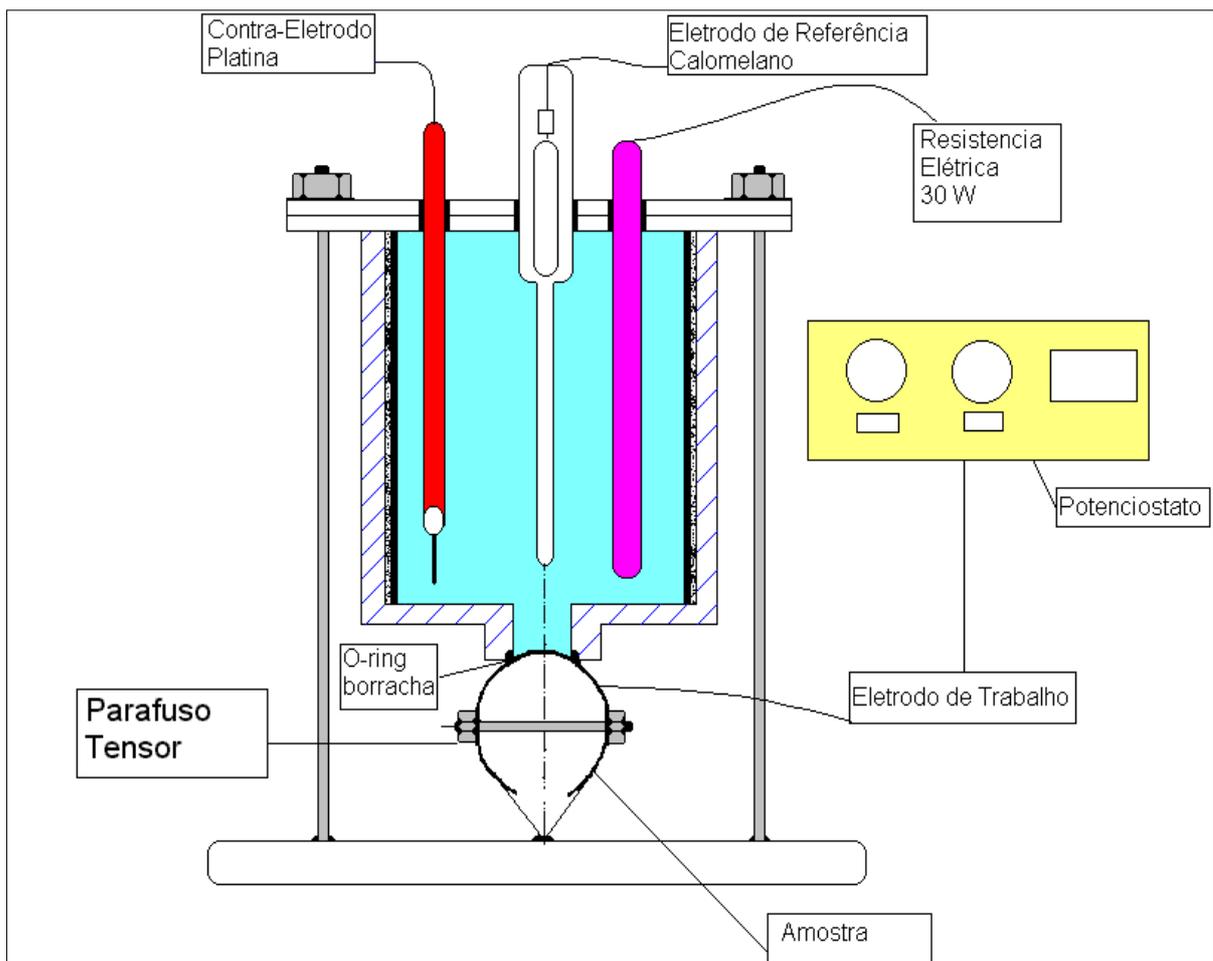


FIGURA 38.– Célula Eletroquímica (Cel. Pot.).

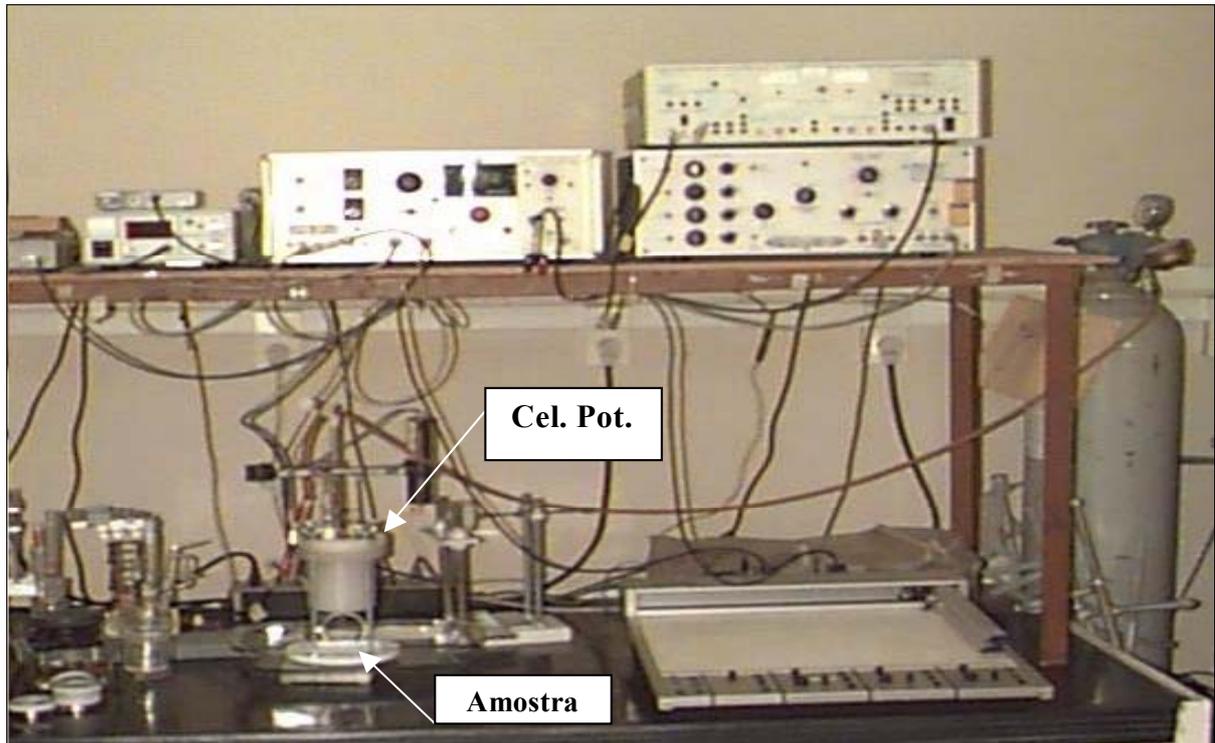


FIGURA 39.- Aparelhagem eletrônica completa para os ensaios eletroquímicos.

No procedimento com a célula de ensaios eletroquímicos a área do eletrodo de trabalho (A) foi fixada em $1,8 \text{ cm}^2$ e o tempo para o equilíbrio de temperatura (t), 24 horas.

O primeiro procedimento após a montagem da célula foi o preenchimento do reservatório com a solução de $HCl \ 1N$, acomodação em uma capela e determinação das curvas de potencial em função do tempo com o multímetro e o cronômetro. Inicialmente os dados foram coletados com ciclos de 30s até chegar a 5 minutos, ciclo de 1 minuto até 20 minutos, ciclos de 20 minutos até completar 2 horas e ciclos de 2 horas até completar às 24 horas. Este procedimento foi realizado tanto para solução a temperatura ambiente, como para solução com temperatura isotérmica de 70°C . Determinando o potencial de repouso para o metal de ensaio.

Após a estabilidade do potencial para os diferentes meios, fez-se a transferência da célula eletroquímica para a bancada de teste.

Nos ensaios realizados com temperatura elevada, utilizou-se agitação forçada através de ar comprimido até a estabilidade da temperatura. Após estes procedimentos, iniciou-se a segunda etapa dos ensaios, baseado nas normas ASTM G 3-89, G 96-96 e NACE 3D0170 [70,73], visando à determinação da resistência de polarização (R_p) e a corrente de corrosão (i_{cor}), através da aplicação de pequenas variações de potencial (10 a 20mV) a partir do potencial de repouso ($E_{rep.}$). Os cálculos foram baseados no coeficiente de Stern-Geary ($B=26mV/Década$), determinado a partir das inclinações de Tafel para sistemas comerciais.

Neste procedimento para determinarmos a resistência de polarização para os devidos metais em função do meio de HCl 1N e $NaCl$ 3,5%, a velocidade de polarização linear anódica e catódica escolhida foi $V_a = V_c = 0,1 \frac{mV}{s}$.

Na terceira etapa foram realizados os ensaios potenciodinâmicos, de potencial em função da corrente, este procedimento seguiu a norma ASTM G5-94 [71], sendo a velocidade de $0,1 \frac{mV}{s}$. Neste ensaio determinamos as inclinações anódica e catódica de Tafel, posteriormente utilizadas para as correções dos cálculos das taxas de corrosão.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados experimentais obtidos serão agrupados em diferentes temas, a saber:

- Aparecimento de trincas por CST em solução ácida contendo cloretos, em tubos de aço inoxidável austenítico sem revestimento com presença somente de tensões residuais;
- Comparativo entre as curvas de polarização linear e potenciodinâmica para tubos de aço inoxidável austenítico sem tratamento superficial e com revestimento de alumínio aspergido termicamente, com camadas de espessuras diferentes;
- Avaliação dos efeitos de refusão em camadas aspergidas termicamente em meios contendo cloretos a quente e com aplicação de tensão sustentada de tração;

4.1 Ensaio de CST em tubos contendo Tensões Residuais.

Os ensaios de CST na célula CUI test. foram realizados em triplicata, utilizando três corpos de prova em forma de anel para cada ensaio, retirados de um tubo de 200 mm, previamente cortado. Neste ensaio duas amostras receberam o meio corrosivo diretamente sobre a superfície e uma terceira foi usada como amostra comparativa.

Todos os ensaios foram realizados com solução de HCl 1N a uma temperatura de 70°C por um período de 72 horas, seguindo os padrões estabelecidos anteriormente.

Antes do ensaio na CUI test. foram determinados os valores de tensões residuais para o tubo sem aspersão térmica e os tubos com diferentes camadas de alumínio aspergido termicamente, para este cálculo foi utilizada a equação 11 do item 3.4.1, demonstrado na figura 40, sendo os valores apresentados na tabela 4.1.

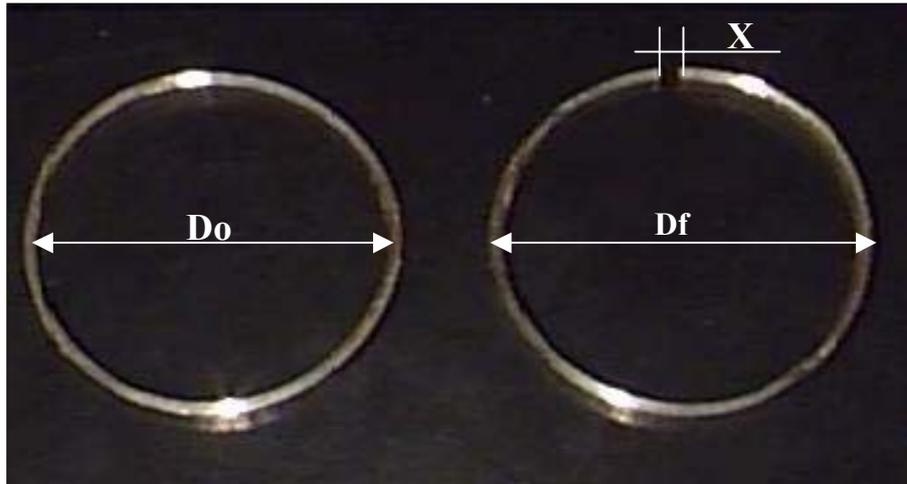


FIGURA 40.- Anéis utilizados para determinação das tensões residuais

Tabela 4.1 – Valores de Tensão Residual nos tubos 1 a 5:

Amostra N.º	Espessura da parede do tubo t_p (mm)	Módulo de Elástica El (GPa)	Diâmetro Inicial D_o (m)	Diâmetro Final D_f (m)	σ_r Tensão Residual (MPa)
O1	3,05	193E+9	0,0601267	0,0610543	146,303824
O2	3,05	193E+9	0,0601249	0,0610757	149,914940
O3	3,05	193E+9	0,0601194	0,0610547	147,535237
O4	3,05	193E+9	0,0601267	0,0610577	146,831906
O5	3,05	193E+9	0,0601289	0,0610676	148,016888
Média	3,05		0,060125	0,061062	147,720559

As morfologias das superfícies que sofreram ataque preferencial em relação ao tempo de exposição, foram às amostras onde foi direcionado meio agressivo. Após a retirada da célula CUI test., as amostras eram desengraxadas em solução alcóolica por ultra-som por um período de 2 minutos, secas e fotografadas com uma lupa. As figuras 41 e 42 mostram a morfologia da superfície dos corpos de prova, que sofreram corrosão preferencial nas bordas e centro do anel, evidenciado pela presença de alguns pites e trincas superficiais.

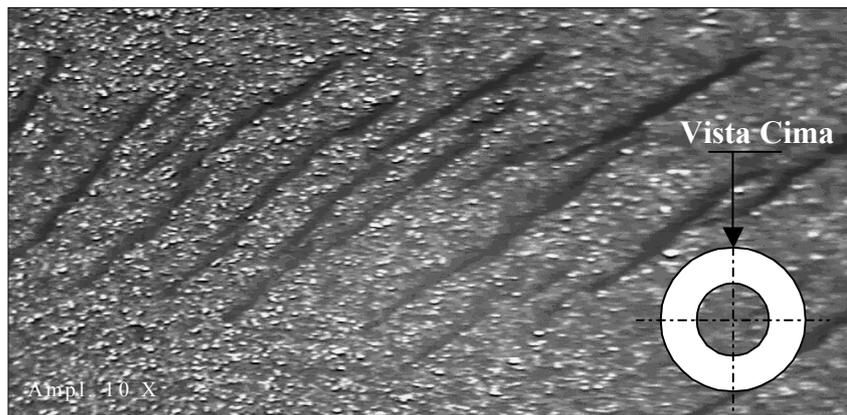


FIGURA 41.- Fotografia vista de cima, mostrando ataque localizado transversal ao centro do anel. Meio HCl 1N, T=70°C .

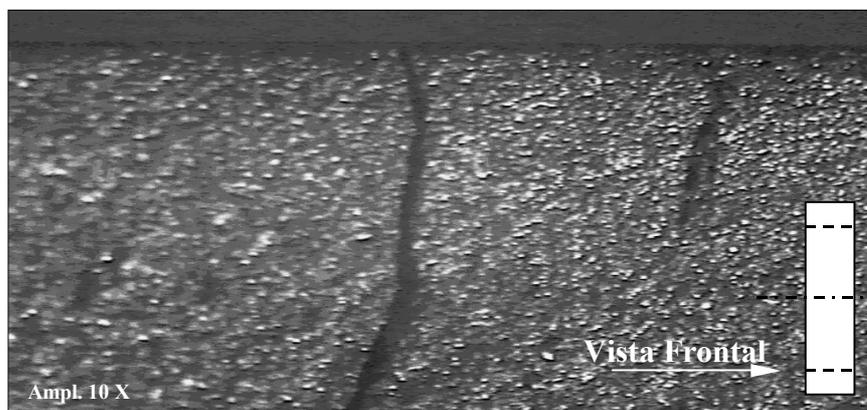


FIGURA 42.- Fotografia mostrando vista frontal, evolução da fratura no interior do anel. Meio HCl 1N, T=70°C.



FIGURA 43.- Fotografia vista de cima da junta soldada, mostrando degradação avançada do cordão de solda e trincas na ZTA. Meio HCl 1N, T=70°C.

Na figura 43, temos fatores combinados de tensões residuais e o fenômeno de sensitização do aço inoxidável, ocasionado pelo efeito da soldagem das juntas, produzindo uma zona termicamente afetada pelo calor gerado (temperaturas variando entre 400 e 800°C). Nesta região sensitizada ocorre à precipitação de fases ricas em cromo para contorno de grão.

Menos estável, com maior energia de ativação e estrutura cristalina amorfa, no contorno de grão da austenita, há formação principalmente de carbonetos $(FeCr)_{23}C_6$, ocorrendo formação de célula local que produz dissolução anódica avançada em relação a matriz catódica, ocasionando empobrecimento das regiões adjacentes aos contornos de grão, principalmente de cromo, responsável pela película passivadora da matriz.

Após a fotografia, as amostras foram cortadas e embutidas em baquelite para posterior polimento. A análise metalográfica em microscópio óptico revelou que em um período curto de tempo (72h), houve grande propagação das trincas a partir pites formados devido à quebra da passividade superficial.

Esta propagação das trincas que foram iniciadas por pites, são mostradas nas figura 44 e 45, as quais também apresentaram, em alguns casos grandes ramos laterais, característica típica da CST.

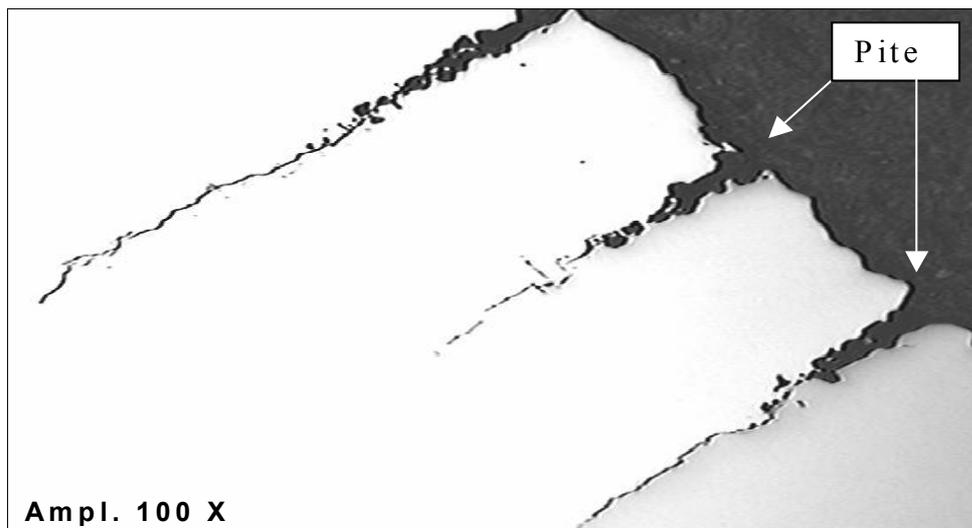


FIGURA 44.-Propagação da trinca no interior do anel. Meio HCl 1N, T=70°C.

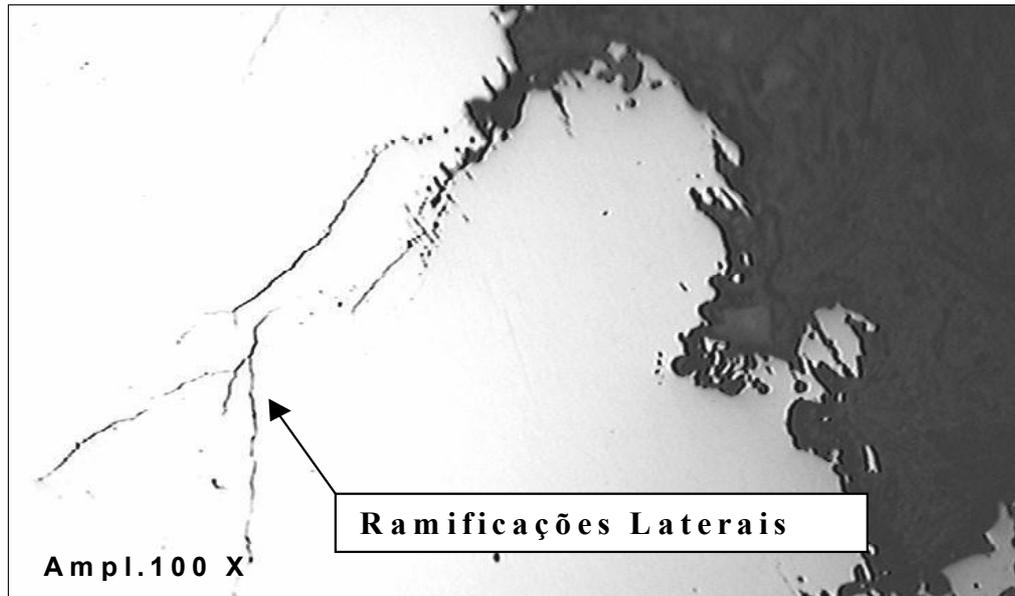


FIGURA 45.-Propagação da trinca apresentando ramificação lateral
Meio HCl 1N, T=70°C.

No caso, o meio ácido contendo cloretos, extremamente agressivo, associado à temperatura elevada produziu pites com diâmetros pequenos e profundos, já no cordão de solda houve dissolução completa do metal de

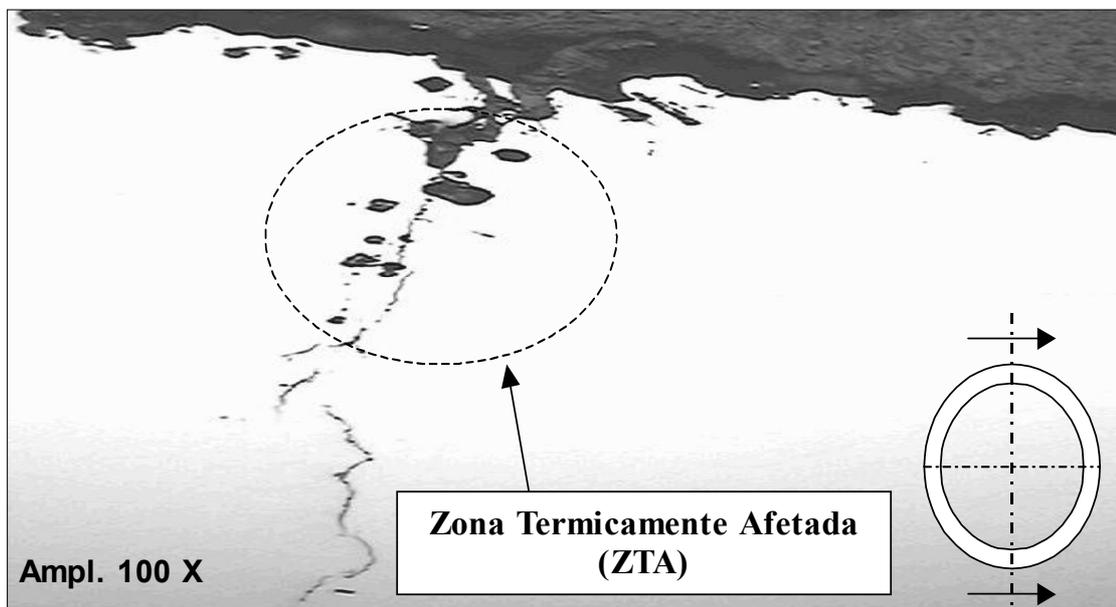


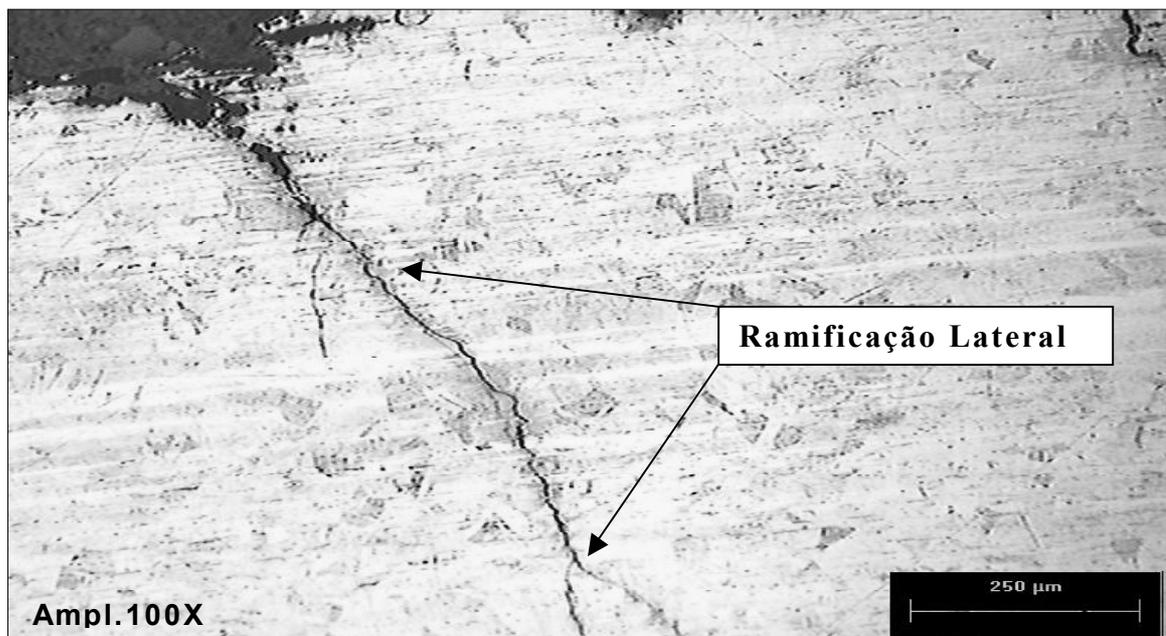
FIGURA 46.- Micrografia vista frontal da trinca na zona termicamente afetada.
Meio HCl 1N, T=70°C.

aporte e aparecimento de trincas na zona termicamente afetada, devido à heterogeneidade no metal de base e constituintes de segunda fase, com potencial de corrosão diferente, se comparado com aquele da solução sólida adjacente, evidenciando pela quebra de passividade e propagação acelerada da fratura.

Em sistemas *Fe-Cr* em contato com meios aquosos com pH girando em torno de 7, o teor de cromo para uma passividade efetiva é 12%. Para meios com agressividade mais elevados, usados no experimento, este teor deve ser mais alto. No entanto, estudos feitos por Edstron e colaboradores ^[74], confirmam que com o aumento do teor de cromo nos aços inoxidáveis austeníticos, desestabiliza a austenita, favorecendo a formação de ferrita δ e de fases intermetálicas σ e χ , aumentando a atividade do carbono e favorecendo a formação de $M_{23}C_6$.

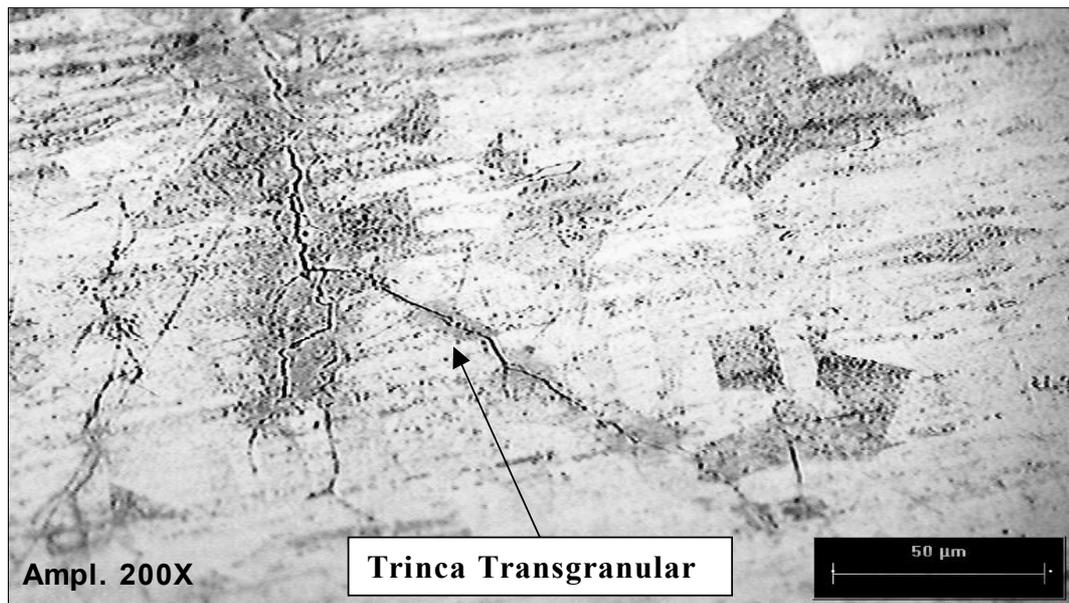
As trincas da figura 46, parecem aquelas causadas por fratura mecânica frágil, no entanto, elas são resultado de corrosão localizada.

Neste caso típico de CST ocorre sem indicação macroscópica de uma fratura eminente, pois trincas transgranulares ou intergranulares desenvolvem-se sem produtos evidentes de produtos de corrosão.



(a)

FIGURA 47a.- Trinca transgranular no tubo de aço inox 304 L.



(b)

FIGURA 47b.- Trinca transgranular no tubo de aço inox 304 L.
Meio HCl 1N, T=70°C, ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, corrente 6 A.

Nas figuras 47a e 47b, evidencia-se que as trincas não têm caminhos preexistentes, sendo o caminho ao longo do qual a trinca percorre, gerado ciclicamente por ruptura alternada da película de óxido. Este mecanismo é conhecido como “mecanismo do caminho ativo gerado por deformação”, o qual resulta em fratura transgranular, confirmando estudos feitos por Parr e Staub ^[35].

Em serviço, a tensão residual resultante de trabalho a frio ou de tratamentos térmicos, pode super-se a tensão aplicada e resultar no colapso da película passiva, expondo o metal de base ao meio corrosivo.

Os resultados dos ensaios são apresentados na tabela 4.2, onde temos o tempo como parâmetro de medição necessário para que ocorra o rompimento da película e propagação da fratura. Nas observações feitas, as amostras que foram expostas à solução aquosa de cloretos apresentaram maior quantidade de fraturas.

TABELA 4.2 Resultados dos ensaios de CST realizados nos corpos de prova com Tensão Residual.

Metal de Base: Amostra N.º 1 de aço inoxidável AISI 304 L s/tratamento.									
Ensaio	E01			E02			E03		
Anel	A01	A02	A03	A04	A05	A06	A07	A08	A09
Tempo de teste (h)	72	72	72	72	72	72	72	72	72
Temperatura (°C)	70±1	70±1	70±1	70±1	70±1	70±1	70±1	70±1	70±1
Aspecto da Fratura	FR	-	FR	FR	-	FR	FR	-	FR
Morfologia	TG	-	TG	TG	-	TG	TG	-	TG

Nota: - Os corpos de prova E01A02, E02A02 e E03A02 não apresentaram fratura.

-FR= Frágil

-TG= Fratura Transgranular

4.2 Ensaios Eletroquímicos em Tubos com Tensão Sustentada

Para a realização dos ensaios eletroquímicos foi definida a tensão sustentada aplicada, através da redução do diâmetro externo do anel em C, pelo aperto do parafuso tensor. A tensão aplicada foi de 240 MPa, conforme item 3.5.1, equações 12 e 13. Sendo a redução de diâmetro externo do tubo de 1,1676 mm.

A análise dos resultados obtidos na célula eletroquímica iniciou-se pela determinação do potencial de equilíbrio em função do tempo, primeiramente para o eletrólito de *HCl* 1N e numa segunda fase para *NaCl* 3,5%.

4.2.1 Ensaio Eletroquímico do Potencial em Função do Tempo para a Solução de Ácido Clorídrico

A primeira etapa dos ensaios, foi realizada conforme descrito no item 3.5.2. As curvas de E X T, figura 48, foram construídas para a determinação do potencial de repouso (E_r) após 24 horas, tempo necessário para estabilidade da temperatura do eletrólito, de exposição do metal de base em função do meio contendo cloretos, neste caso específico, solução de ácido clorídrico 1N, sendo o resumo dos resultados apresentados na tabela 4.3.

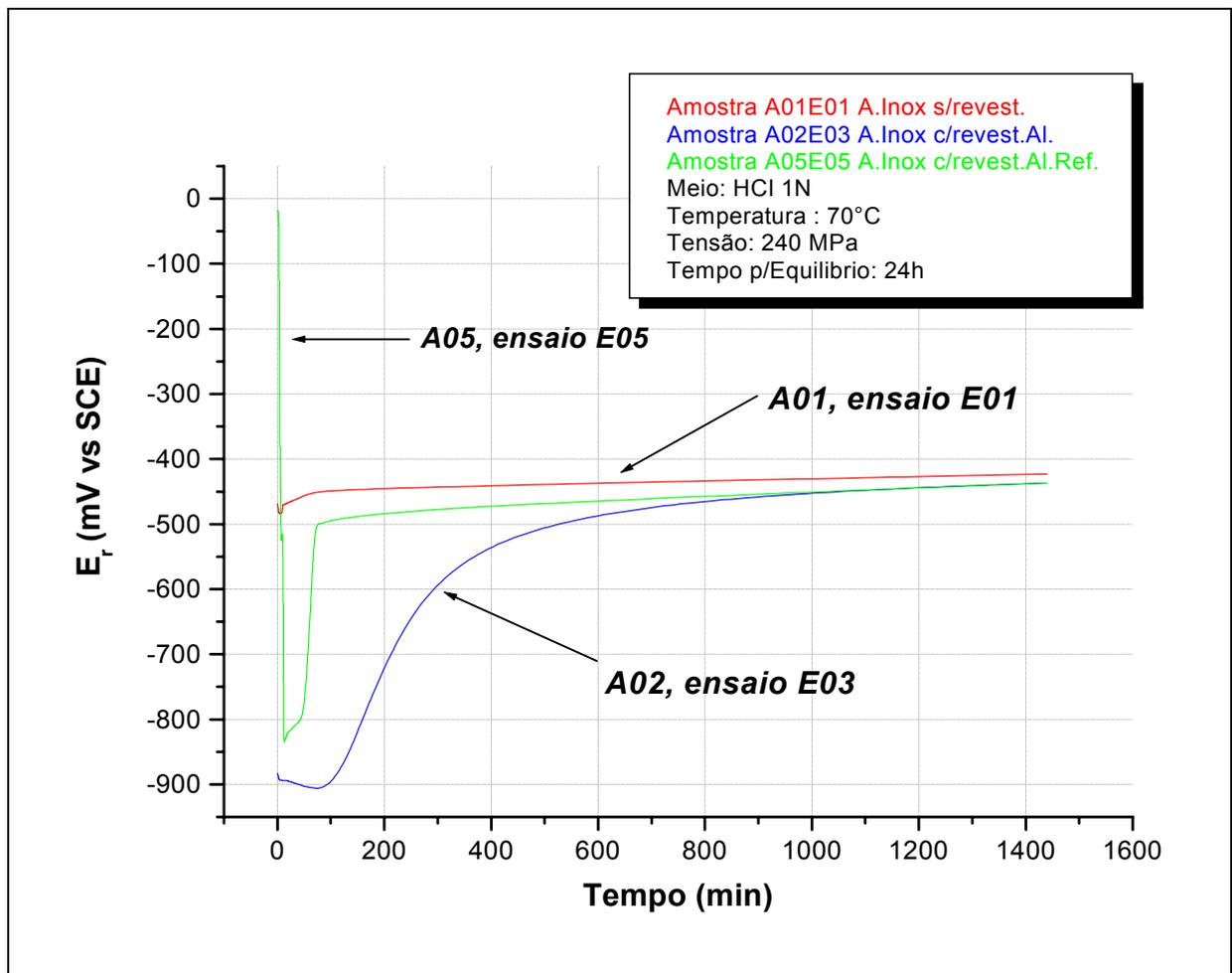


FIGURA 48.-Curvas de E_r x T em Meio de HCl 1N, temperatura 70°C, tensão 240 MPa.

Tabela 4.3- Resultados dos ensaios eletroquímicos E_r x T para *HCl* 1N.

Amostra N.º	Tratamento *	Temperatura (°C)	Tensão Aplicada (MPa)	Tempo (h)	Ensaio N.º	Erep. (mV)
A01	Não	70	240	24	E01	-437 ±5
					E02	
A02	Sim	70	240	24	E03	-450 ±5
					E04	
A05	Sim c/ Ref.	70	240	24	E05	-450 ±5
					E06	

Obs.: - * Tratamento de aspensão térmica com alumínio por arco elétrico.

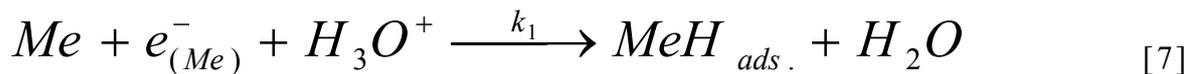
Analisando as curvas da figura 48 e os dados da tabela 4.3, temos na primeira amostra A01, ensaios E01 e E02, uma estabilização do potencial em torno de -450 mV vs. SCE, já nas duas primeiras horas de ensaio.

Na amostra A02, ensaios E03 e E04, temos revestimento com alumínio. Num primeiro instante o valor do potencial atingiu valores mais negativos (próximo de -900 mV vs. SCE), com grande desprendimento de hidrogênio, resultado da dissolução do alumínio frente ao meio ácido. Após 2h de iniciado o ensaio, o potencial começou a evoluir para valores positivos, aproximando do potencial de repouso do aço inoxidável.

Considerando que o potencial de repouso do aço inox em solução de cloreto é em torno de -450 mV vs. SCE, o revestimento de alumínio depositado por aspensão térmica, pode oferecer proteção ao aço inox por proteção catódica, uma vez que o potencial de repouso do revestimento está em torno de -900 mV vs. SCE. Com o passar do tempo ocorreu dissolução do revestimento de alumínio frente à solução de cloreto, fazendo com que o potencial de repouso do revestimento de alumínio se aproximasse do aço inox. Nessa condição de altos tempos o alumínio perde o seu caráter de ânodo de sacrifício, porém o alumínio remanescente pode estar protegendo o aço por barreira.

Na amostra A05, ensaios E05 e E06, a camada de alumínio foi refundida. A curva demonstra um potencial inicial próximo de -20 mV, muito acima do potencial das amostras anteriores, devido à formação de uma camada passiva de intermetálicos *Fe-Ni-Cr-Al* ^[75], em função da refusão. Em alguns minutos iniciou-se grande desprendimento de gás, ocorrendo à quebra da passividade da camada de alumínio e deslocamento do potencial para valores mais negativos, porém para altos tempos de estabilização o potencial de repouso equiparou-se ao do aço inoxidável.

Ficou evidenciado que a reação catódica principal é a de desprendimento de hidrogênio com a dissolução completa da camada de alumínio em curto espaço de tempo. Esta dissolução segue as reações que ocorrem em etapas intermediárias:



onde, a reação [7] é a de redução dos íons H_3O^+ ocorrendo a adsorção dos átomos de hidrogênio na superfície do metal (*MeH*) e a reação [8] é o rearranjo, entre átomos de hidrogênio e a superfície do metal de base para formar moléculas de gás H_2 .

Com os potenciais chegando a valores próximos ao do aço inoxidável austenítico, devido à dissolução completa da camada de alumínio, demonstrado na figura 49, fez-se necessário à troca do meio de eletrólito ácido por *NaCl* 3,5%. Com o intuito de revelar o comportamento da camada aspergida de alumínio e comparar os resultados obtidos com o potencial do aço inoxidável.

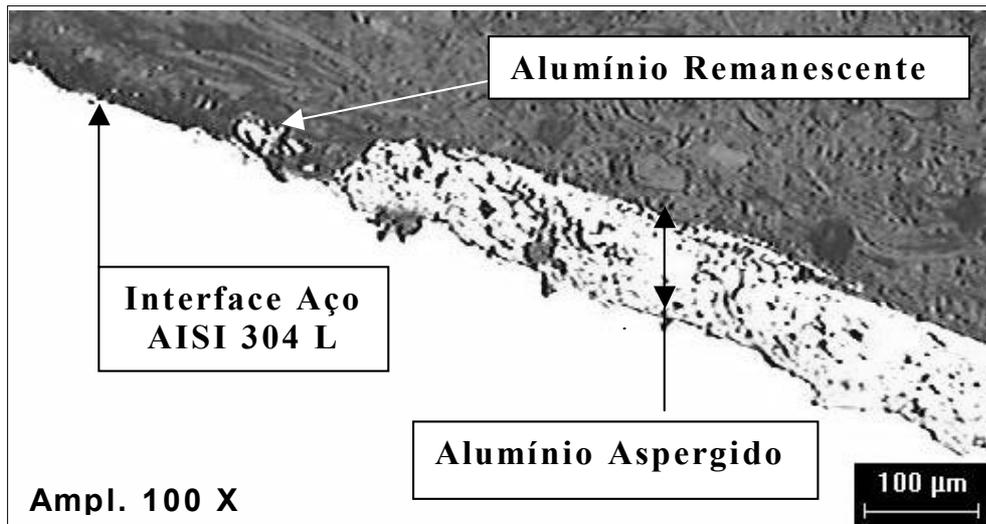


FIGURA 49.- Amostra A02, demonstrando a dissolução completa da camada de alumínio. Solução de HCl 1N, T=70°C, tempo de exposição 24h.

4.2.2 Ensaio Eletroquímico do Potencial em Função do Tempo para a Solução de Cloreto de Sódio

Os ensaios relacionados com a solução de cloretos estão apresentados na figura 50. Os resultados destes ensaios em eletrólito de *NaCl* 3,5% são mostrados na tabela 4.4.

Na amostra A01, ensaios E07 e E08, em meio contendo *NaCl* 3,5%, foram realizados com o anel de aço inox sem revestimento, a curva do potencial de repouso em função do tempo, mostra a influência do óxido de cromo no substrato da amostra, confirmando o já encontrado na figura 48, ou seja, estabilização do potencial de repouso desde os tempos iniciais do ensaio. Neste caso o potencial de repouso está um pouco mais positivo, devido à solução de cloreto ser menos agressiva que o ácido. Com pH do eletrólito próximo da neutralidade, o E_{cor} é determinado pelo desprendimento de O_2 .

Na amostra A02, ensaio E09 e E10, com revestimento de alumínio, o potencial de repouso estava próximo de -750 mV vs. SCE e evoluiu para valores mais negativos nos primeiros minutos de ensaio,

atingindo no período de 24h o potencial de -1100 mV, potencial referente ao alumínio.

Esta curva deixa claro o fenômeno de proteção catódica, onde o alumínio atua como ânodo de sacrifício. Com a evolução do tempo, a redução do O_2 fica dificultada, devido à transição da região de controle ativacional, para uma região subsequente controlada pôr transporte de massa. Como conseqüência há polarização catódica no sistema, deslocando o E_{cor} para valores mais negativos. Por outro lado, quando a solução era o ácido clorídrico, o processo predominante era a reação anódica ou dissolução rápida do óxido e conseqüentemente o alumínio depositado.

Na amostra A05, ensaio E11 e E12, com camada de alumínio aspergido e tratamento térmico de refusão, o potencial se estabilizou em -830 mV vs. SCE. Neste caso é muito provável o aparecimento da camada passiva de intermetálicos Fe-Ni-Cr-Al, cuja quantidade de alumínio é menor que na curva A02, interferindo no potencial (E_r), o qual é mais nobre.

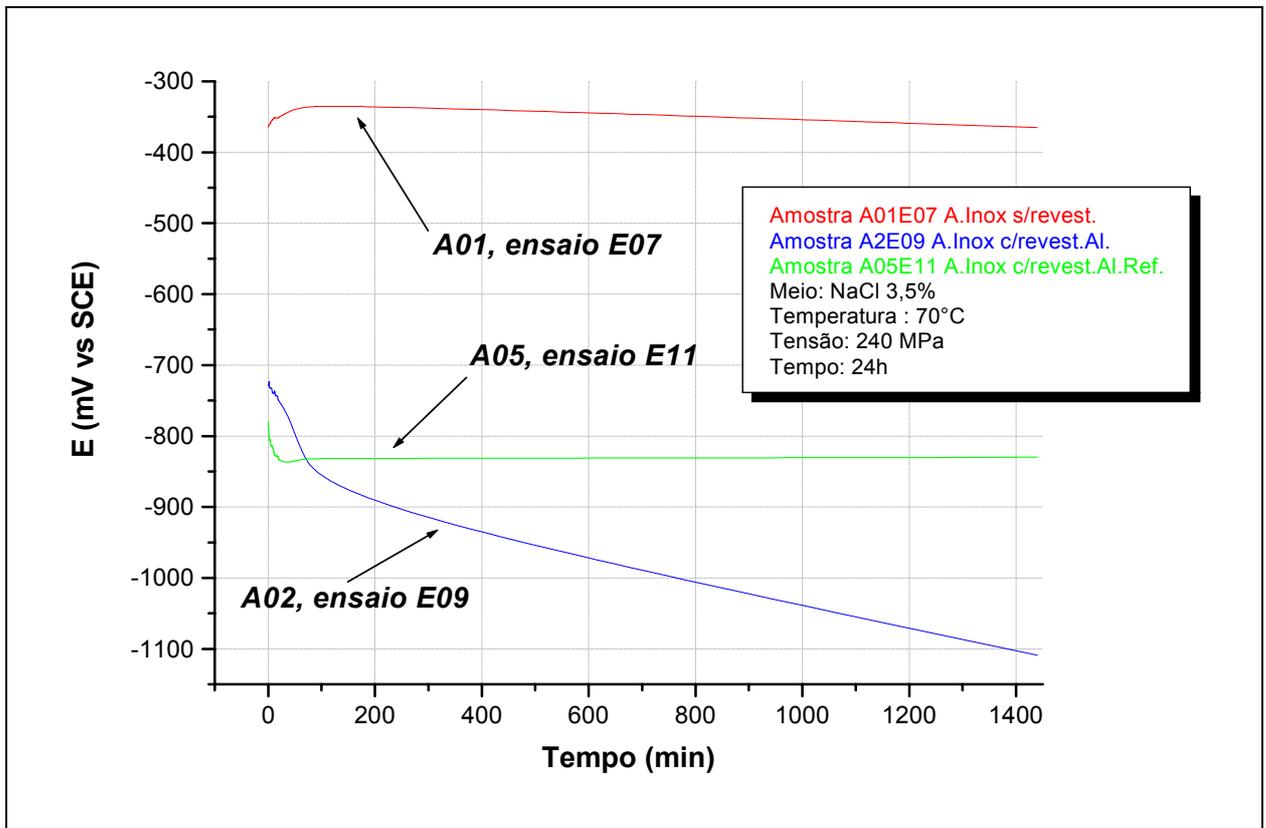


FIGURA 50.- Curvas E X T em meio de NaCl 3,5%, temperatura 70°C e tensão de 240MPa.

Tabela 4.4- Resultados dos ensaios eletroquímicos E x T para Cloreto de Sódio 3,5 %.

Amostra N.º	Tratamento *	Temperatura (°C)	Tensão Aplicada (MPa)	Tempo (h)	Ensaio N.º	Er (mV)
01	Não	70	240	24	E07	-350 ± 10
					E08	
02	Sim	70	240	24	E09	-1100 ± 10
					E10	
05	Sim c/ Ref.	70	240	24	E11	-850 ± 10
					E12	

Obs.: * -Tratamento de Aspersão Térmica com Alumínio por Arco Elétrico.

4.3 Ensaio Potenciodinâmico

A tendência de um metal a passivação ou à oxidação em um dado meio, determina seu comportamento eletroquímico. Através da utilização da técnica de polarização anódica é possível conhecer, em laboratório, o comportamento eletroquímico de um metal, pela construção de curvas de potencial em função da corrente.

4.3.1 Ensaio Potenciodinâmico em Solução de Ácido Clorídrico

Nos ensaios potenciodinâmicos, considerando-se a dependência da resistência de polarização e constantes de Tafel, foi realizado a polarização potenciostática com varredura de ampla faixa de potencial. Na figura 51, têm-se as curvas a partir dos dados dos itens 4.2.1 e 4.2.2. Os ensaios foram definidos a partir dos parâmetros do capítulo 2, item 2.2.1.

Nos primeiros ensaios realizados na amostra A01, os anéis foram submetidos a diferentes fatores agravantes causadores da CST. Os ensaios E13 e E14, foram realizados com o eletrólito a temperatura ambiente e sem tensão sustentada, nos ensaios E15 e E16, o eletrólito foi aquecido à temperatura de $70^{\circ}\text{C} \pm 1$, sem tensão sustentada e nos ensaios E17 e E18, o

eletrólito foi aquecido a temperatura de $70^{\circ}\text{C}\pm 1$ e tensão sustentada de 240 MPa.

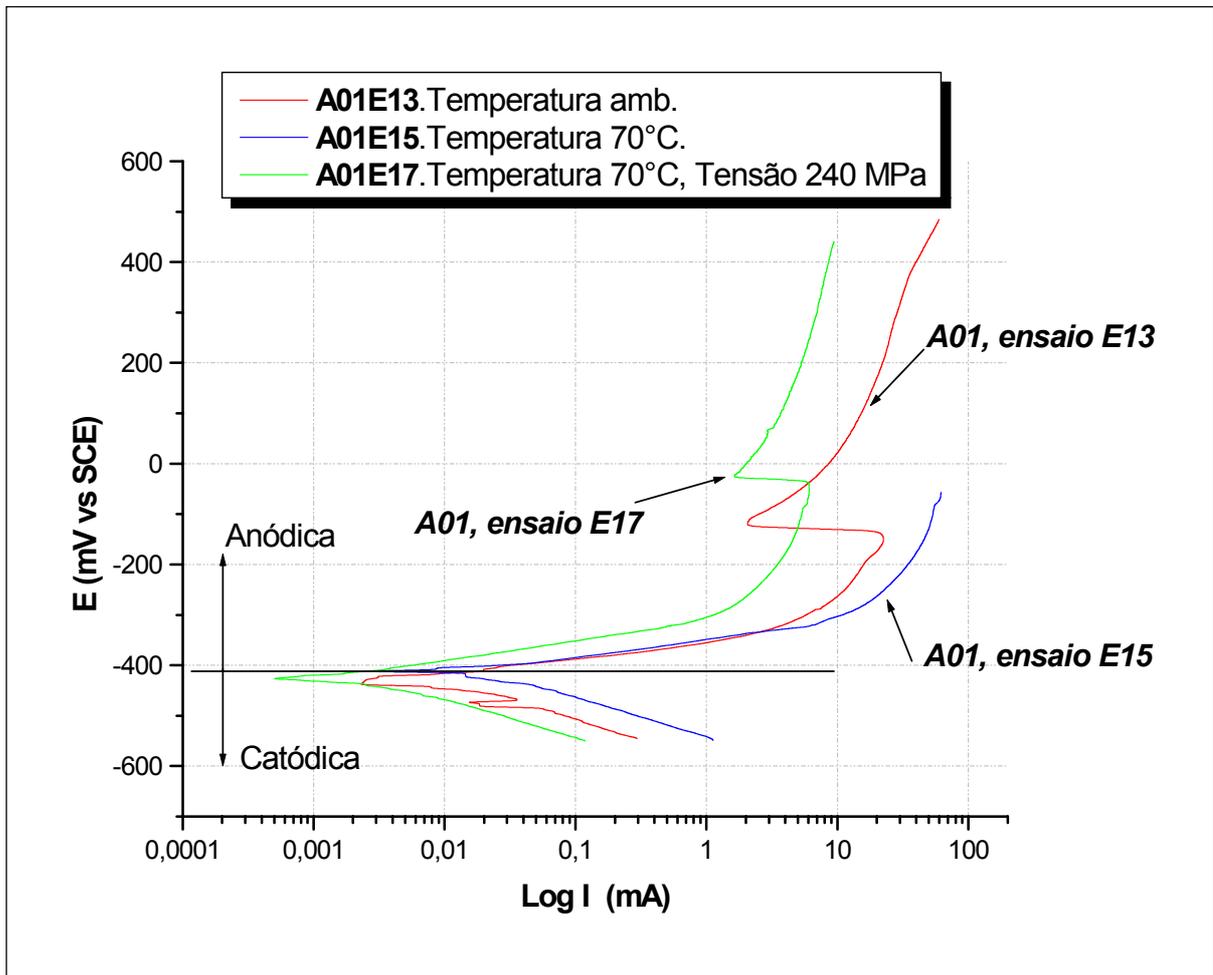


FIGURA 51.- Curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes fatores agravantes. Aço inox 304 L, sem revestimento em meio HCl 1N.

Na figura 51, observa-se o deslocamento da curva (região de passivação) para a direita, quando comparado com a curva característica do aço inox em H_2SO_4 , como consequência de uma quebra da passividade, que pode ser devido à presença do íon cloreto. Isto representa uma passivação menos efetiva e com valores de densidade de corrente maior que comumente observado quando se trabalha com aço inox em ácido sulfúrico.

Como resultado desse ataque localizado, pode ser observada a perda da passivação durante a realização dos ensaios. Os resultados

eletroquímicos obtidos das curvas da figura 51, são mostrados na tabela 4.5.

TABELA 4.5- Resultados obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica para os fatores agravantes de temperatura e tensão.

Amostra N.º	Ensaio N.º	T (°C)	σ (MPa)	Constantes de Tafel (mV/dec)		Rp (Ω/cm^2)	I _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de Corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
				β_a	β_c			
A01	E13	Amb	-	13	84	500	10	57±10
	E14			11	84	500	11	
A01	E15	70	-	25	79	470	18	102±10
	E16			23	77	465	19	
A01	E17	70	240	56	76	430	33	190±10
	E18			60	79	426	37	

Nota: -Aço inox AISI 304 L, amostra A01 sem revestimento

-Valores do peso equivalente do eletrodo $EW = 25,12$ g e a massa específica $\rho = 7,94\text{g}/\text{cm}^3$

-Temperatura ambiente $T = 23,5^\circ\text{C}$.

As inclinações de Tafel anódicas (β_a) foram obtidas na região ativa, um pouco antes da região de passivação. Pode-se verificar que nos ensaios houve um aumento significativo nos valores da constante de Tafel anódica (β_a) com o aumento de temperatura e tensão, confirmando estudos realizados por Southwell e Alexander ^[76], que para metais formadores de película, um aumento de temperatura em 10°C , aumentaria a corrosão localizada na forma de pite, gerando aumento da polarização anódica, sendo demonstrado nas curvas pelo aumento da inclinação β_a . Como consequência do desequilíbrio eletroquímico ocasionado pela quebra de passividade, temos diminuição da resistência de polarização R_p , aumento da I_{corr} e da taxa de corrosão.

Nas reações catódicas, definidas pelas inclinações catódicas de Tafel (β_c) e relacionadas com as concentrações de oxigênio (no caso a

reação de redução do oxigênio dissolvido). Devido às baixas concentrações de oxigênio, não foram observados grandes mudanças nos valores das inclinações, demonstrando estabilidade no fenômeno de polarização catódica (vide Tabela 4.5).

Os resultados da parte eletroquímica foram confirmados nas figuras 52, 53 e 54, nas quais, ficaram evidenciados combinações de defeitos com geometrias específicas, no caso sulcos longitudinais longos e ataque puntiforme na forma de pites, podendo sua complexidade vir a intensificar seus efeitos, causando interação entre campos de tensões gerados por cada um deles.

Na figura 52, a superfície do anel A01, ensaio E13, ocorreu corrosão generalizada com presença de pites (furos) rasos e grande diâmetro, possivelmente pela presença de um eletrólito fortemente ácido, que impede a passivação das paredes do furo.

Nas superfícies dos anéis A01, ensaios E15, nota-se que com o aumento de temperatura e das forças trativas na superfície, ocorre a superposição de defeitos, causando áreas de corrosão generalizada rasa, salpicadas por pites, com maior profundidade que as amostra anteriores.

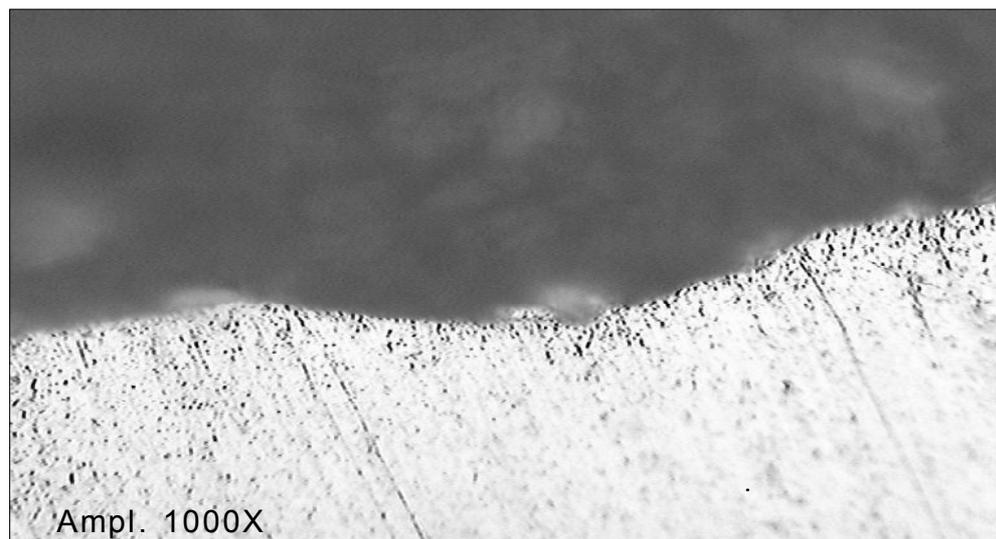


FIGURA 52.- Amostra A01,ensaio E13. Formação de pite raso, meio HCl 1N T=amb.

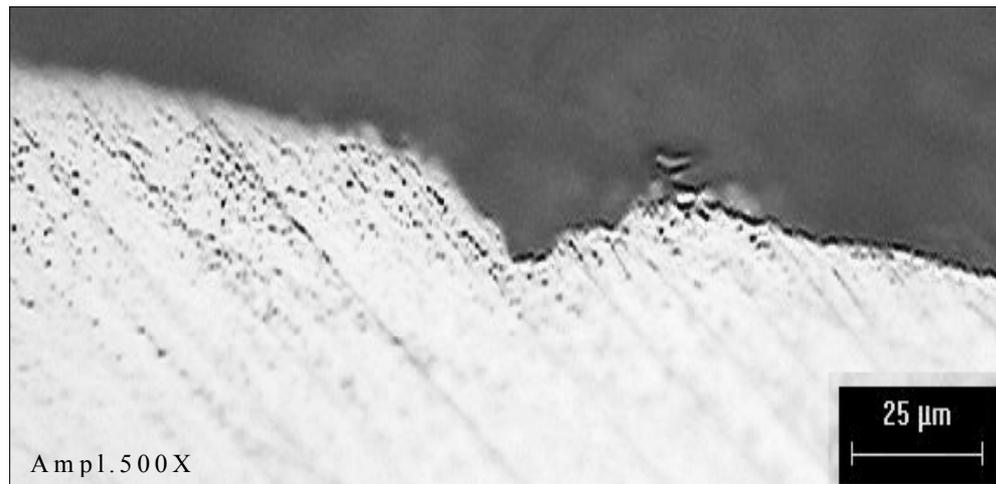


FIGURA 53.- Amostra A01, ensaio E15. Aumento da rugosidade superficial e profundidade do pite, meio HCl 1N, T= 70°C.

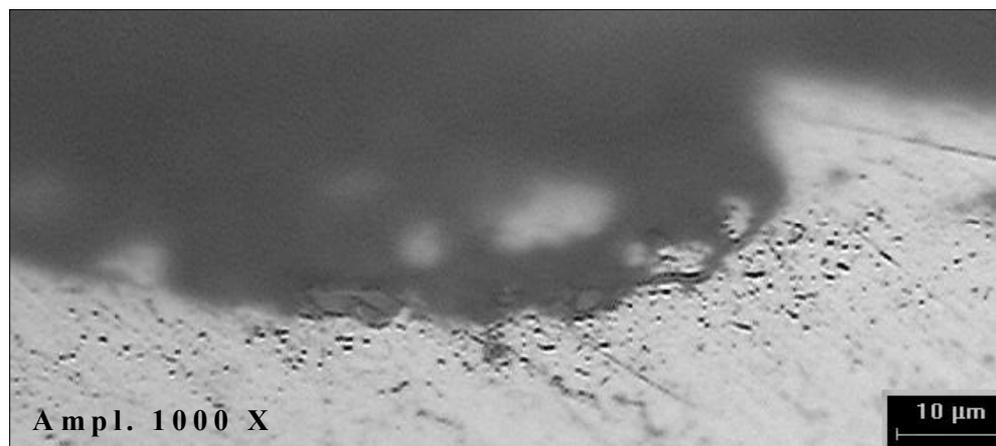
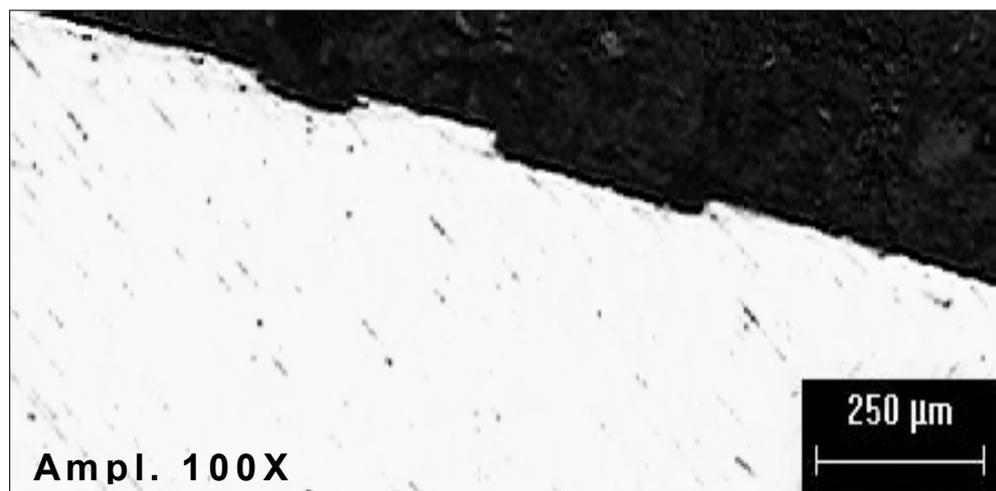


FIGURA 54.- Amostra A01, ensaio E17. Formação de pite profundo. Meio HCl 1N, T=70°, $\sigma=240\text{MPa}$.

Num passo seguinte, foram analisados os comportamentos dos tubos aspergidos com alumínio citados na tabela 4.3, em meio ácido de HCl 1N e temperatura de 70°C, demonstrada na figura 55 e 56.

Nos anéis da amostra A02, ensaios E03 e E04, revestidos com alumínio e anéis da amostra A05, ensaios E05 e E06, revestidos com alumínio e posteriormente refundidos, nos quatro casos, houve dissolução total da camada aspergida confirmada pelo potencial de equilíbrio de -450 mV vs. SCE referente ao aço inox. Ocorreu grande desprendimento de hidrogênio e aparecimento de trincas na camada aspergida de alumínio remanescente sem refusão.

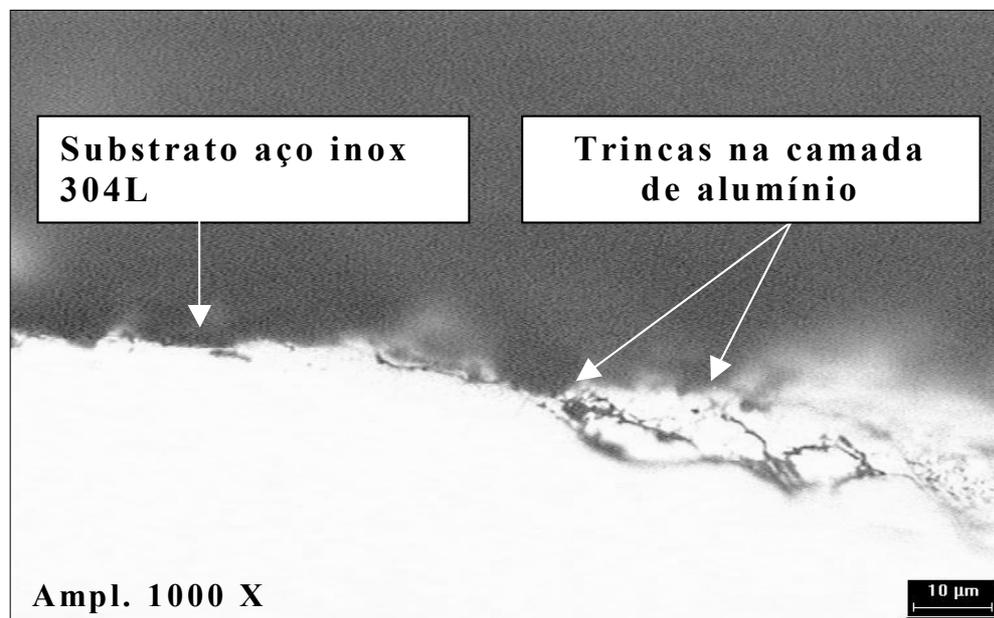


FIGURA 55.-Amostra A02, ensaio E03 sem refusão. Apresentando trincas na camada de alumínio. Meio de HCl 1N e T=70°C,

Com o tratamento térmico executado na amostra A05, ensaio E05, mostrado na figura 56, o substrato não apresentou trincas na camada de alumínio devido a ação diferenciada do intermetálico $Al-Cr-Fe-Ni$ ^[75] em relação ao íon Cl^- .

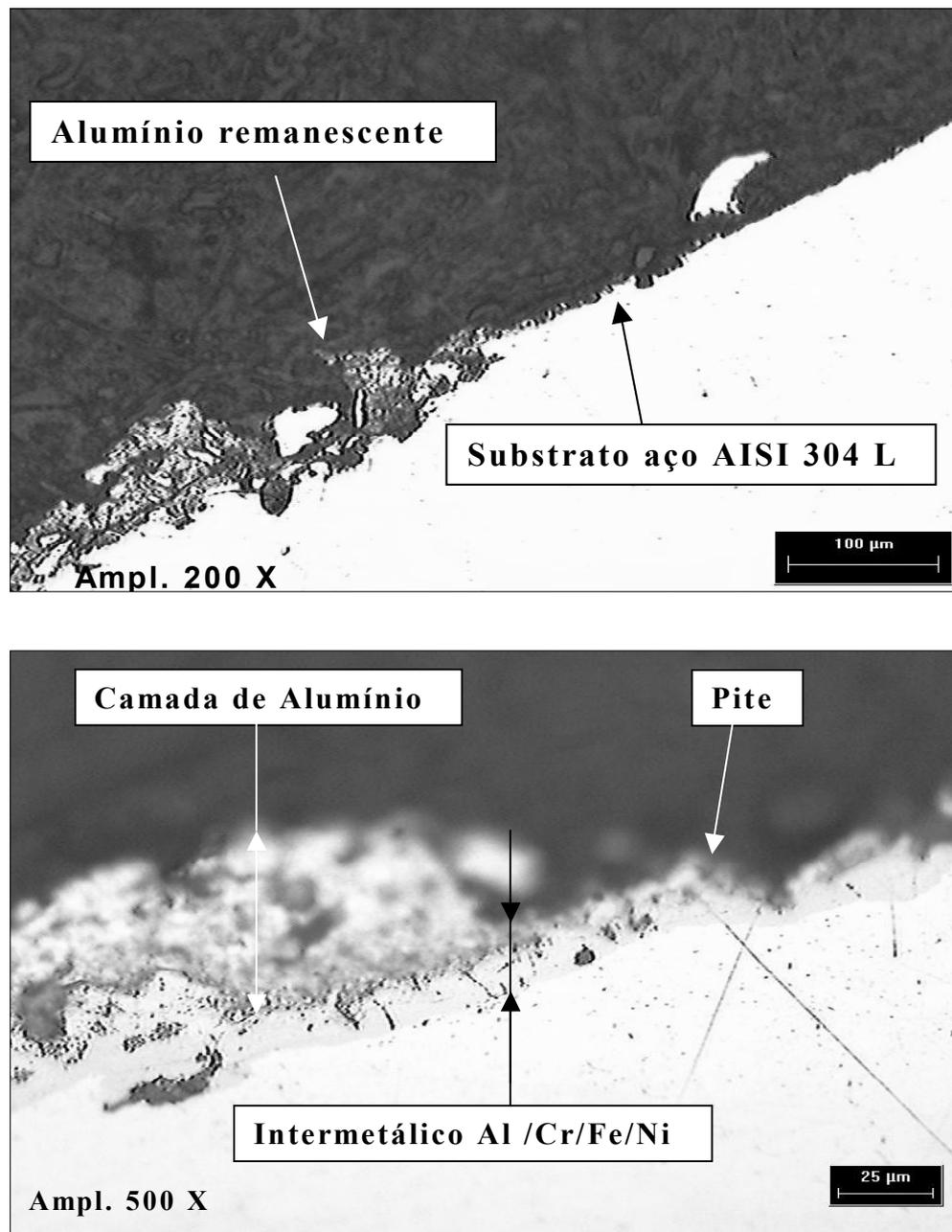


FIGURA 56.- Amostra A05, ensaio E05. Mostrando região de intermetálico Al-Cr-Fe-Ni, formados pela refusão, degradada pela ação corrosiva do HCl, $T=70^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 240 \text{ MPa}$.

4.3.2 Ensaio Potenciodinâmico em Solução de Cloreto de Sódio

Na figura 57, foram plotadas as curvas potenciodinâmicas para o tubo sem aspensão térmica, comparando-as com as curvas das amostras com aspensão térmica e aspensão refundida. Estes ensaios foram realizados a

temperatura de 70°C e tensão de 240 MPa em meio de *NaCl* 3,5% e os resultados são mostrados na tabela 4.6.

Nesta figura, observam-se as curvas potenciodinâmicas anódicas típicas para o aço inox austenítico e alumínio. Temos caracterizado na curva A02 a região de reversão de corrente de valores catódicos para valores anódicos seguido de leve ativação, avançando pelas curvas para valores de potenciais mais positivos verifica-se uma região passiva e uma região de transpassivação e possível formação de pites, observa-se nas três curvas, a tendência da corrente limite devido aos fenômenos migracionais presentes em regiões altamente dissolutivas, devido aos altos potenciais.

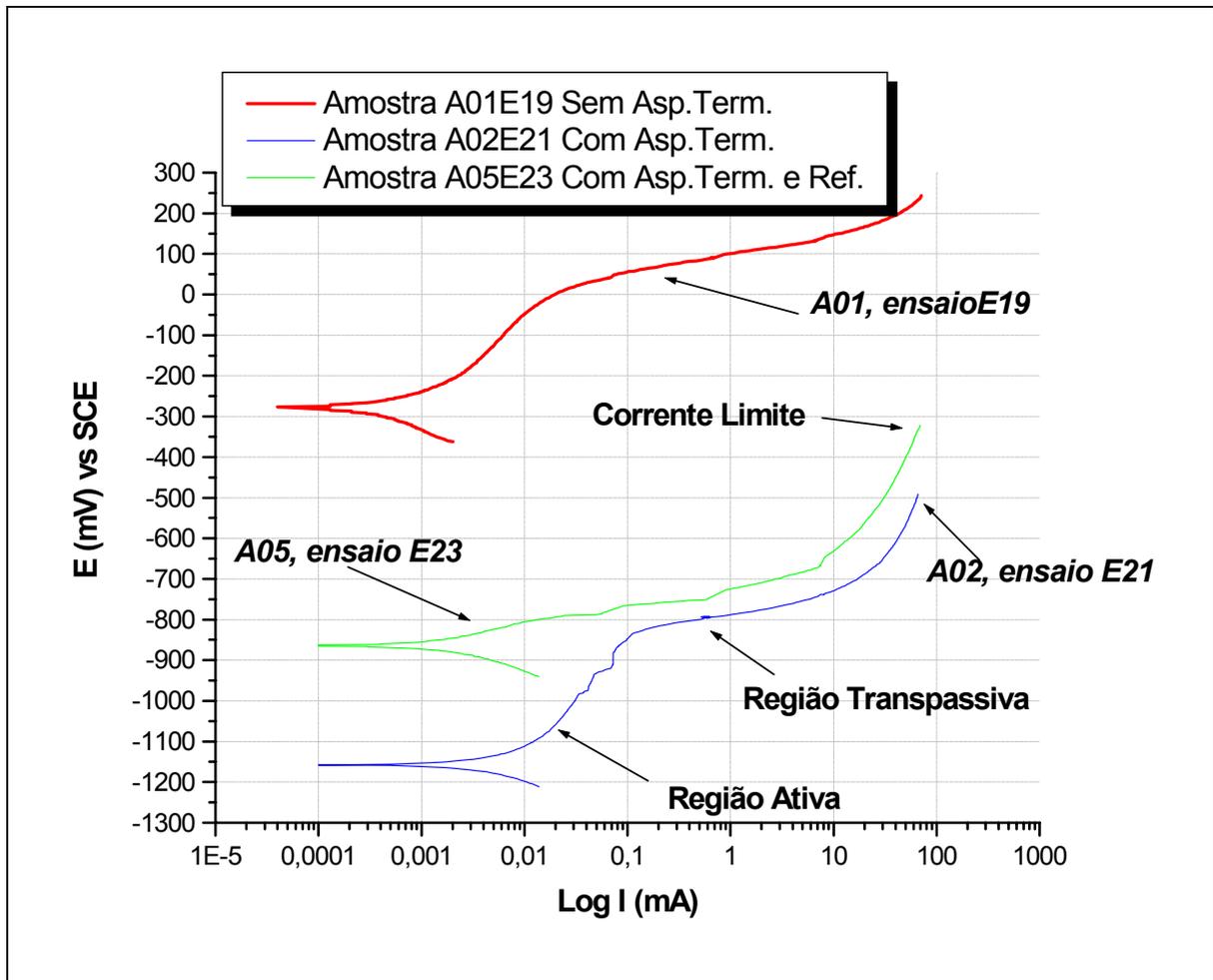


FIGURA 57.-Comparativo entre as curvas potenciodinâmicas dos tubos sem tratamento, aspersão com alumínio e aspersão com alumínio refundido. *NaCl* 3,5%, $T=70^{\circ}\text{C}$ e $\sigma =240$ MPa.

TABELA 4.6- Resultados das curvas potenciodinâmicas das amostras A01, A02 e A05 em meio NaCl 3,5 %.

Amostra N.º	Ensaio	T (°C)	σ (MPa)	Constantes de Tafel (mV/dec.)		Rp (Ω/cm^2)	icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de Corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
				β_a	β_c			
A01	E19	70	240	18	108	12000	0,20	1,8 ± 0,15
	E20			21	96	11780	0,17	
A02	E21	70	240	15	64	3500	0,50	1,8 ± 0,15
	E22			13	67	3270	0,46	
A05	E23	70	240	40	85	2800	1,30	4,8 ± 0,15
	E24			42	89	2689	1,29	

Na curva A01, ensaio E19, mostrada na figura 57, apesar da resistência de polarização ser muito superior aos outros ensaios, a taxa de corrosão foi similar a da amostra com aspersão térmica e menor que a taxa de corrosão da amostra com aspersão seguida de refusão, evidenciando a influência do ataque localizado na forma de pite profundo, o qual aumenta com a intensidade de corrente dentro do pite, provocando uma pequena área anódica em relação a matriz catódica desprovida de tratamento.

Na figura 57 a inclinação anódica β_a da curva A02 é menor que o β_a das outras curvas, mostrando que nesta curva temos uma despolarização característica de corrosão uniforme. Como o β_a é baixo, conclui-se que a oxidação do alumínio está bastante despolarizada e o β_c é similar ao encontrado para a redução de oxigênio.

Na amostra de aço inox sem revestimento e aspergida termicamente com alumínio e refundida o ataque tendencia a ser localizado, gerando grande quantidade de produto de corrosão, o qual polariza as reações e é traduzido pelos aumentos das inclinações β_a e β_c .

Para os ensaios na solução de cloreto de sódio, o potencial de repouso da amostra sem revestimento está um pouco mais positivo, devido à presença do óxido de cromo. Nas amostras com revestimento de alumínio,

os potenciais de repouso estão mais negativos aproximando-se do potencial referente ao alumínio.

A figura 57, deixa claro o fenômeno de proteção catódica, onde o alumínio atua como ânodo de sacrifício. Na curva da amostra A05, ensaio E23, com camada de alumínio aspergido e refusão, o potencial de corrosão está mais positivo que o potencial de repouso sem refusão. Isto mostra que, neste caso, o poder de ânodo de sacrifício na amostra sem refusão é melhor.

Os aumentos das inclinações anódica β_a e catódica β_c , para a amostra com aspersão térmica com alumínio e refusão, mostra que, a degradação da camada revestida, devido ao ataque localizado, é maior quando comparado com a camada de aspersão sem refusão. Isto pode estar relacionado com a camada passiva de intermetálicos Al-Cr-Fe-Ni, na qual, ocorrem fenômenos difusionais, tanto do alumínio migrando para o interior da matriz Fe-Cr-Ni, como o Fe migrando em direção do alumínio aspergido.

Para meios contendo íons halogêneos (Cl^-), ocorre alteração nas curvas de polarização anódica, tanto para o aço inox, como para a amostra revestida com alumínio refundido, evidenciado pelo aumento da inclinação de Tafel anódica β_a , tornando a quebra de passividade mais provável, facilitando atividade localizada. Este efeito é mostrado na figura 58, onde houve aumento da rugosidade superficial e quebra de passividade da película de óxido de cromo, formando corrosão localizada na forma de pite com razoável profundidade.

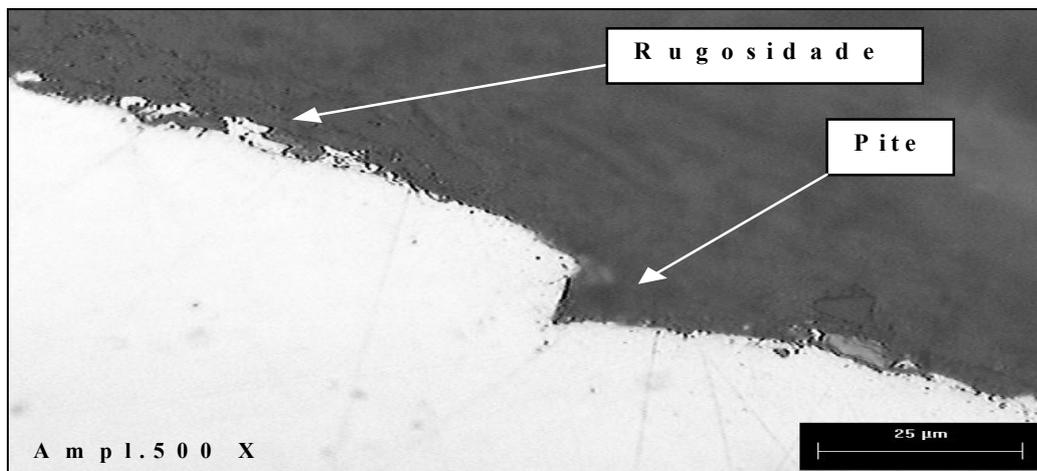


FIGURA 58.- Amostra A01, ensaio E19. Formação de pite pela quebra de passividade do óxido de cromo, NaCl 3,5%, $T= 70^{\circ}C$ e $\sigma =240$ MPa.

Na curva da amostra A02, ensaio E21, mostrada na figura 57, o revestimento de alumínio sofreu degradação diferenciada em vários pontos, mostrada na figura 59, causada pela irregularidade da camada de alumínio. Nesta figura não se verificaram aumentos na quantidade de pites e trincas na matriz, como encontrado nas figuras 58 e 60.

Nesta curva houve grande redução na resistência de polarização, quando comparado o comportamento eletroquímico entre o alumínio e o aço inox.

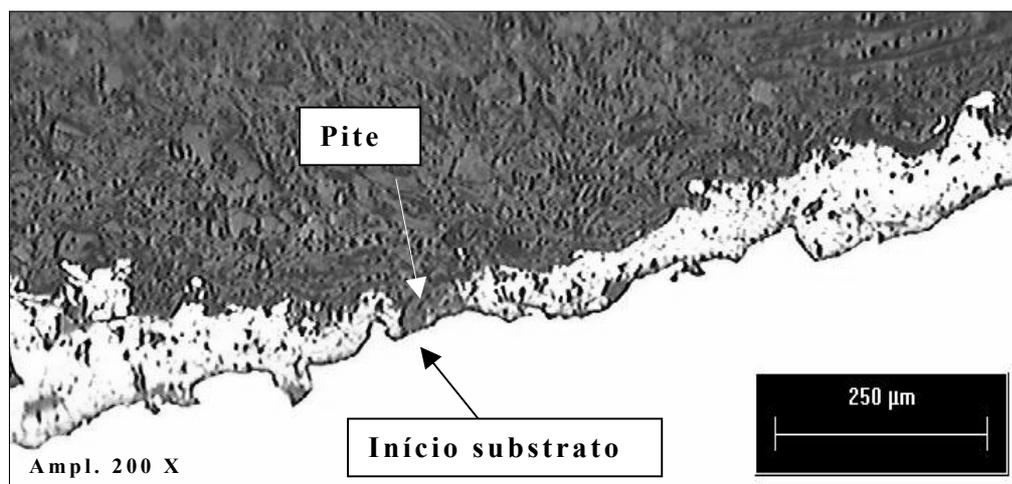


FIGURA 59.- Ensaio A02, ensaio E21. Degradação da camada de alumínio aspergido. Meio NaCl 3,5%, T=70°C e $\sigma = 240$ MPa.

Na curva da amostra A05, ensaio E23, mostrado na figura 57, ocorreu um aumento no valor da constante de Tafel anódica quando comparada com a inclinação de Tafel anódica da amostra A02, ensaio E21. Isto pode explicar o aumento da I_{corr} e conseqüente aumento da taxa de corrosão, ocasionado pela degradação da camada de alumínio formada durante a refusão da camada aspergida, vindo a atingir o substrato do tubo.

A figura 60, tem como objetivo mostrar trincas a partir do intermetálico encontrado nas amostras com aspersão metálica com alumínio. A agravante principal para o aumento da corrente é a presença de trincas propagadas a partir da região de intermetálicos *Cr-Al-Fe-Ni*, proposto por Paredes e colaboradores ^[75], formado a partir da refusão,

vindo estas a ocorrerem ao longo de uma faixa estreita e as paredes da trinca, permanecendo inativas.

Esta transição sugere um comportamento eletroquímico ativo para inativo dos lados da trinca, ocasionado pela formação de película passiva. Esta película não se forma na ponta da trinca, mas se formada, é quebrada repetidamente pelas tensões envolvidas, confirmando um processo de dissolução do metal de base.

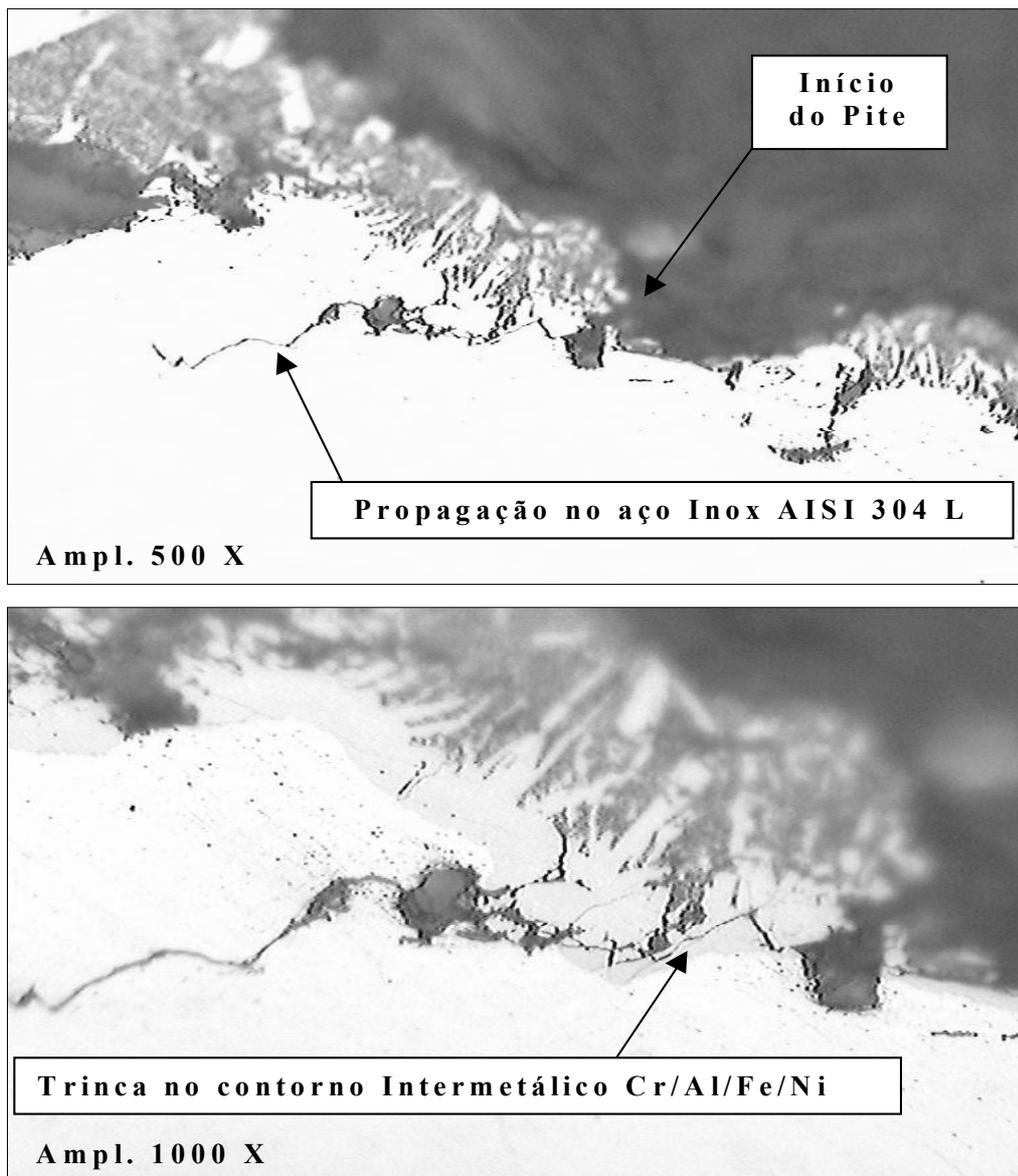


FIGURA 60. -Amostra A05, ensaio E23. Degradação da zona epitaxial e propagação da trinca a partir do intermetálico Cr-Al-Fe-Ni.

Meio NaCl 3,5%, temperatura 70°C e $\sigma = 240$ MPa.

No caso se a penetração for excessiva, podemos ter o colapso da estrutura em um curto espaço de tempo, como mostradas na figura 60.

Os próximos ensaios foram realizados com o intuito de comparar às curvas potenciodinâmica para diferentes espessuras de camadas de alumínio aspergido, frente a um meio que simule o ambiente marinho, temperatura e tensão sustentada trativa. As amostras seguiram o tratamento de aspersão descrito na tabela 3.4. As curvas e os resultados são demonstrados na figura 61 e tabela 4.7, abaixo.

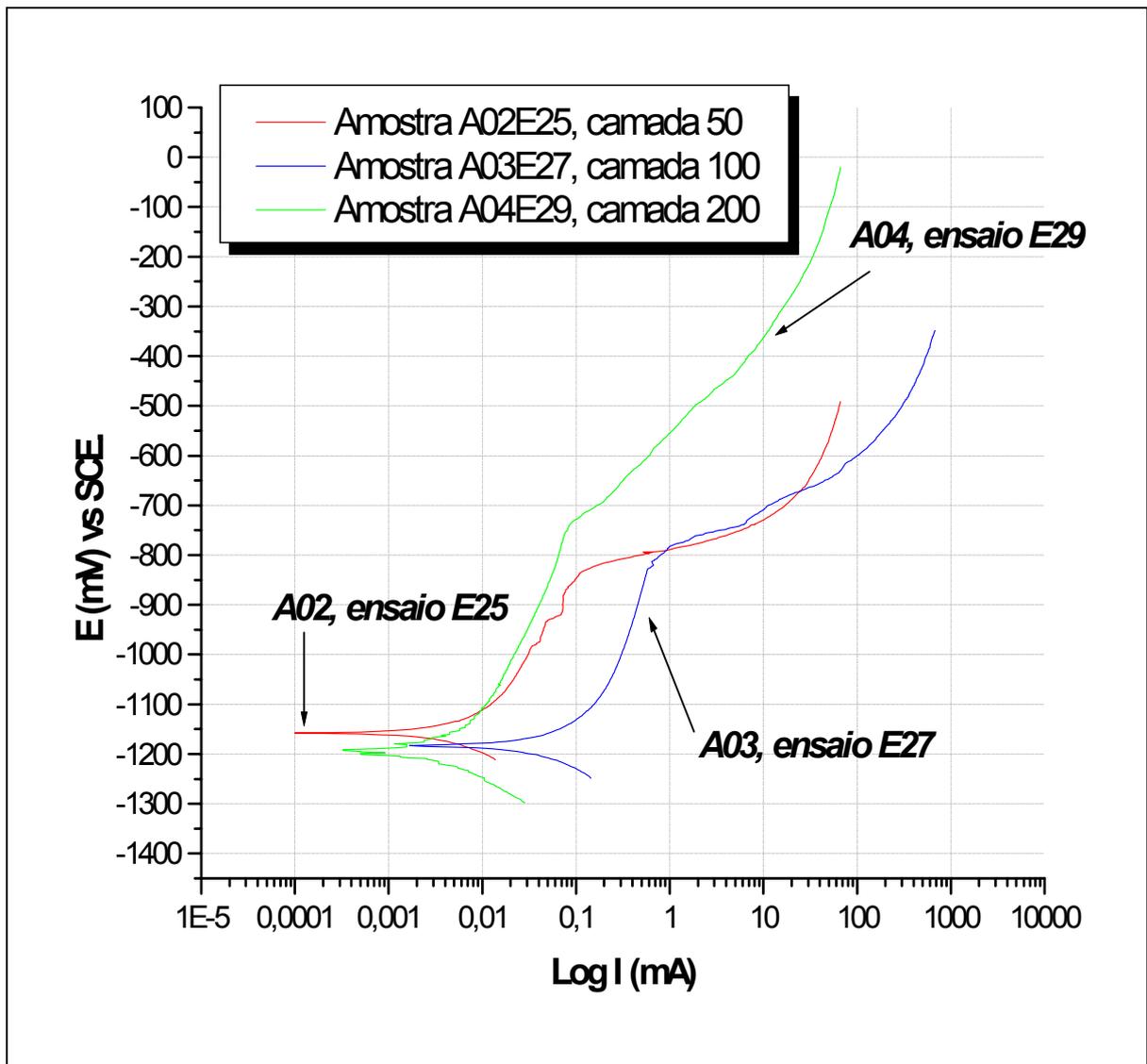


FIGURA 61.- Comparativo entre as curvas potenciodinâmicas para os tubos com diferentes espessuras de alumínio aspergido.

Meio NaCl 3,5%, $T=70^{\circ}\text{C}$ e $\sigma = 240 \text{ MPa}$.

Os três pares de anéis das três amostras ensaiadas tinham diferentes espessuras de camada depositadas por aspersão térmica, onde as camadas das amostras A02, A03 e A04 eram: 50 μ m, 100 μ m e 200 μ m, respectivamente.

Com o aumento da camada de alumínio aspergido, houve aumento da região do potencial de passivação, dificultando o aparecimento de pites, que passam a existir em potenciais mais positivos.

Na curva da amostra A04 com 200 μ m a região de existência de pite não está tão ativa como o verificado nas outras camadas, pois a corrente avança com menos intensidade à medida que o potencial evolui para valores mais positivos.

TABELA 4.7- Resultados das curvas potenciodinâmicas para diferentes camadas de Al, em meio de NaCl 3,5 %.

Amostra N.º	Ensaio	T (°C)	σ (MPa)	Constantes de Tafel (mV/dec.)		Rp (Ω /cm ²)	I _{corr} (μ A/cm ²)	Taxa de Corrosão (μ m/ano)
				β_a	β_c			
A02	E25	70	240	15	64	6400	0,50	2 \pm 0,5
	E26			15	67	6270	0,53	
A03	E27	70	240	23	97	9800	0,50	2 \pm 0,5
	E28			22	90	9300	0,51	
A04	E29	70	240	43	100	7300	1,00	4 \pm 0,5
	E30			44	97	7250	1,05	

Nota: - Aço Inox AISI 304 L com revestimento de alumínio aspergido

- Valores do peso equivalente do eletrodo de Al. $e = 8,99$ g e a massa específica $\rho = 7,85$ g/cm³.

Nos seis ensaios o potencial de repouso (E_{corr}) se manteve em torno de -1100 mV vs. SCE, mostrando o grande poder do Al como ânodo de sacrifício, quando se realiza aspersão térmica sobre aço inox. As inclinações de Tafel anódica (β_a) sofreram aumento gradativo em função do aumento da camada aspergida de alumínio, mostrando o poder do ataque

localizado na degradação da camada aspergida com o passar do tempo quando o meio agressivo é similar ao ambiente atmosférico.

As inclinações de Tafel catódicas (β_c) também sofreram aumento gradativo em função do aumento da camada aspergida de alumínio, mostrando que com um aumento da camada aspergida, há uma diminuição da concentração de oxigênio que participa da reação catódica de redução do oxigênio. A i_{cor} e taxa de corrosão para as amostras contendo menos que $100\mu\text{m}$ de camada aspergida figura 62 e 63, foram de $0,5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e próximo de $2\mu\text{m}/\text{ano}$.

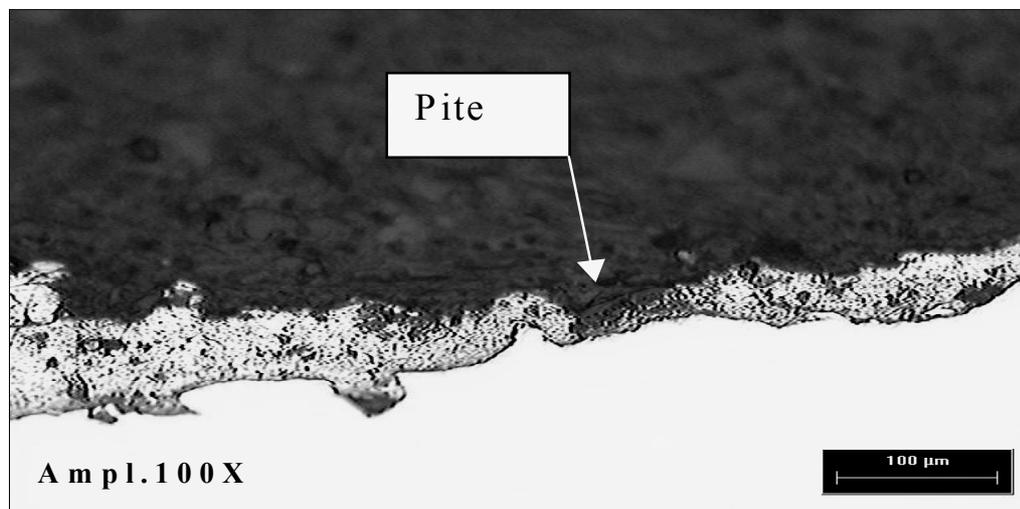


FIGURA 62.- Amostra A02, ensaio E25. Dissolução da camada de Al e formação de pites. Meio NaCl 3,5%, $T=70^\circ\text{C}$ e $\sigma = 240\text{ MPa}$. Camada $50\mu\text{m}$.

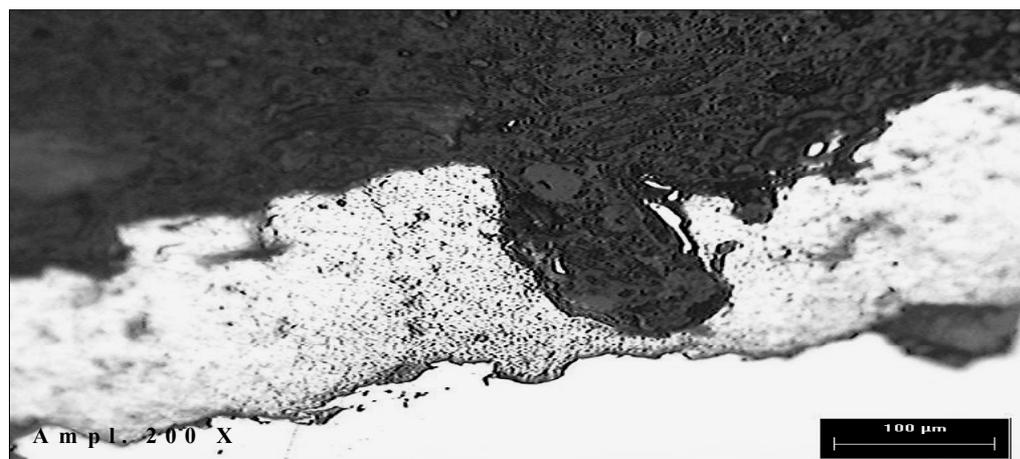


FIGURA 63.- Amostra A03, ensaio E27. Degradação da camada de Al e formação de pites. Meio NaCl 3,5%, $T=70^\circ\text{C}$ e $\sigma = 240\text{ MPa}$. Camada $100\mu\text{m}$.

As amostras sofreram grande dissolução da camada de alumínio e formação de ataque localizado profundo, mas não houve ataque do substrato e conseqüentemente aparição, em nenhum caso analisado, de trincas superficiais, demonstrando o poder de proteção da camada barreira efetiva.

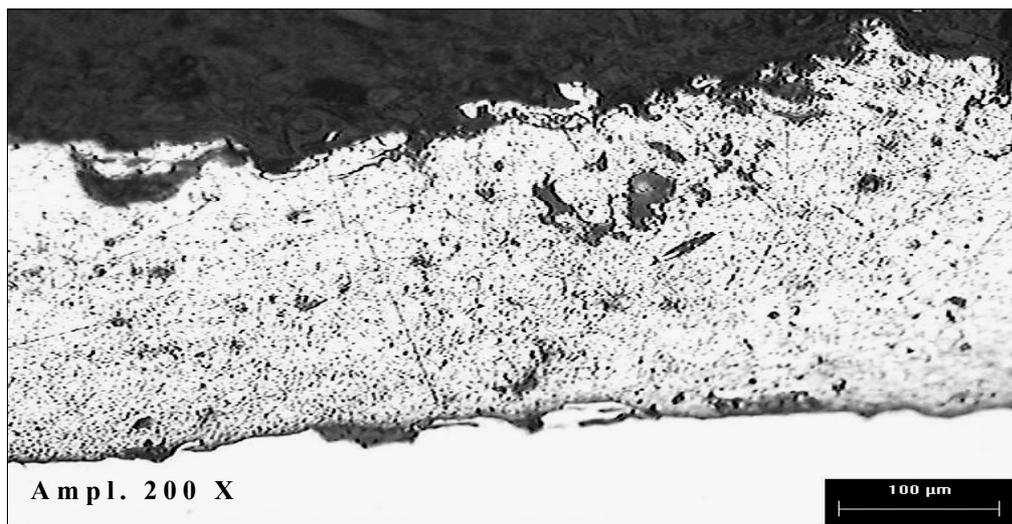


FIGURA 64.- Amostra A04, ensaio E29. Degradação da camada de Al. Meio *NaCl* 3,5%, $T=70^{\circ}\text{C}$ e $\sigma = 240\text{ MPa}$. Camada $200\mu\text{m}$.

Na amostra com camada aspergida de $200\mu\text{m}$, figura 64, a taxa de corrosão sofreu alteração significativa na corrente e na taxa de corrosão. Os valores podem ser multiplicados por um fator dois em relação às outras amostras.

No entanto, não houve aumento da resistência de polarização quando comparado com a amostra de $100\mu\text{m}$ de camada aspergida, mostrando que não houve um ataque localizado, mas sim um ataque uniforme da camada. Portanto, ocorreu dissolução da camada de alumínio superficial sem que houvesse penetração de solução para o interior do revestimento, confirmando a proteção por barreira da camada de alumínio frente a eletrólitos contendo cloretos.

Nas camadas de alumínio aspergido, a formação de um invólucro de óxido de alumínio, causado pelo resfriamento rápido da gota aspergida,

do bico da pistola até o substrato pode alterar a forma corrosiva do alumínio. Deste ponto de vista, a camada aspergida em alta espessura adquire formas alotrópicas diferentes do metal depositado (formato de lamelas), fazendo com que o ataque localizado seja menos importante que a oxidação uniforme do alumínio.

4.4 Ensaio de Resistência de Polarização Linear (RPL)

Os primeiros ensaios foram realizados em anéis retirados da amostra A01, sem revestimento e em meio ácido contendo HCl 1N, com o intuito de determinar as variações de i_{cor} em função dos fatores agravantes de temperatura e tensão.

A resistência de polarização R_p , foi obtida pela construção das curvas de resistência de polarização linear (RPL), mostradas nas figuras 65 e 66, as quais demonstram a redução nos valores da resistência de polarização linear e aumento na intensidade de corrente, em função da incidência dos fatores agravantes (tabela 4.8).

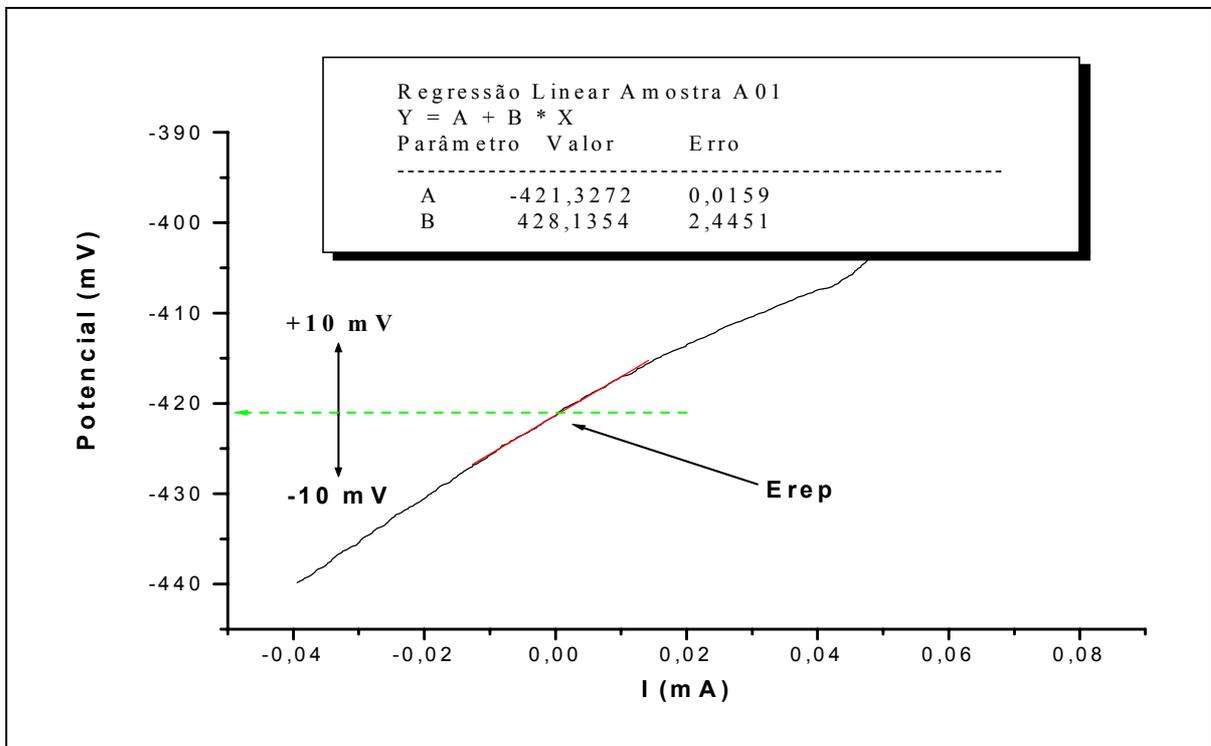


FIGURA 65.- Curva de polarização linear amostra A01. Meio HCl 1N, $T=70^{\circ}C$ e $\sigma = 240$ MPa.

Ao comparar os ensaios E33 e E34, realizados nos anéis da amostra A01, verificou-se uma diminuição da resistência de polarização em função do aumento de temperatura, o que confirma dados fornecidos pela literatura. Presume-se que devido ao aumento de temperatura, as reações eletroquímicas relacionadas com a corrosão sofram um aumento de intensidade.

No caso do aumento de tensão, ensaios E35 e E36, ocorre uma diminuição da resistência de polarização e conseqüentemente um aumento da i_{cor} , em função dos efeitos sinérgicos entre forças trativas e agentes químicos no substrato do metal envolvido.

Nas amostras A02, representado pelo ensaio E37 da figura 66, verifica-se que a curva de polarização linear do *Al* sofre uma maior corrosão que o aço inox quando exposto as mesmas condições de temperatura do ensaio anterior realizado, agindo como ânodo de sacrifício.

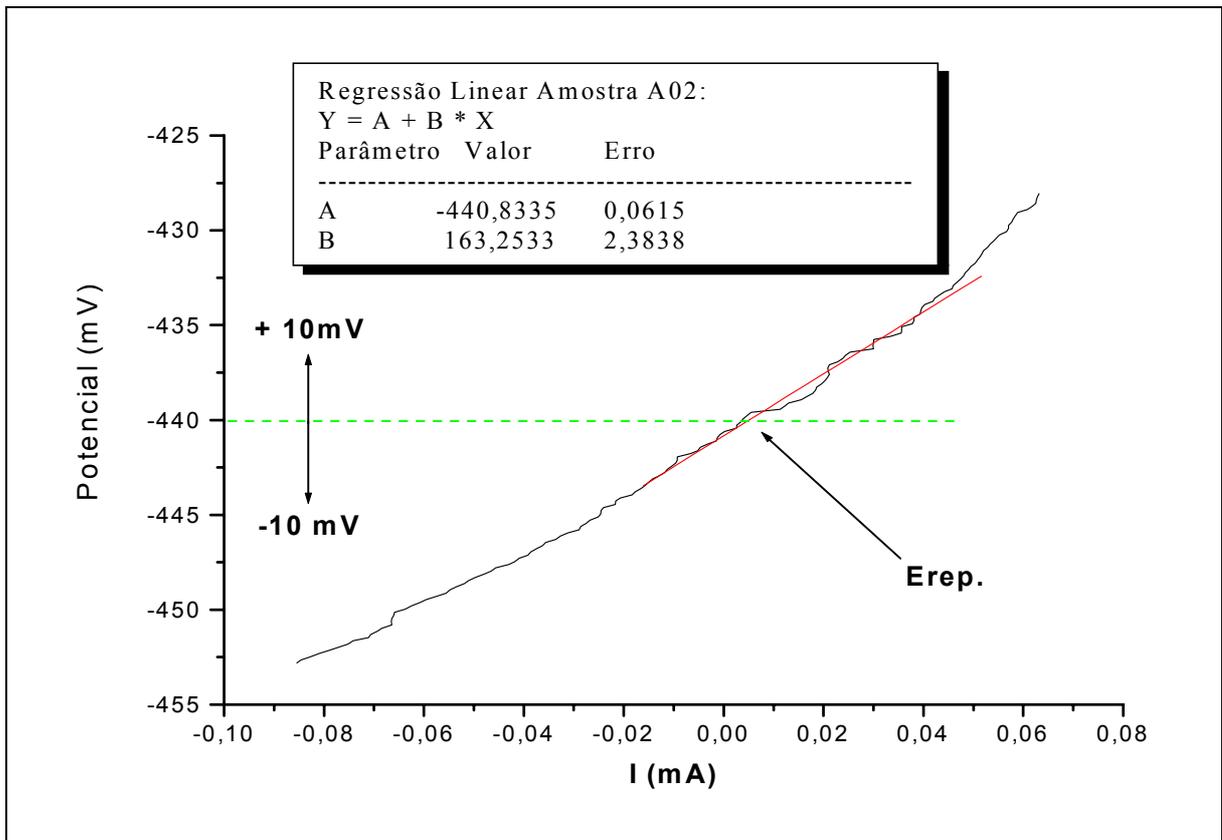


FIGURA 66.- Curva de polarização linear amostra A02. Meio HCl 1N, T=70°C e $\sigma = 240$ MPa.

Os resultados são mostrados na tabela 4.8, abaixo.

Tabela 4.8- Resultados dos ensaios eletroquímicos para determinação da R_p e $i_{cor.}$, para o meio de HCl 1N.

Amostra N.º	Ensaio	σ (MPa)	T (°C)	Coef. Stern-Geary (mV/dec)	Área do Eletrodo (cm ²)	R_p (Ω)	i_{cor} (mA/cm ²)
A01	E31	-	Amb	26	1,8	500	29 ± 5
	E32	-				520	
A01	E33	-	70	26	1,8	470	31 ± 5
	E34	-				480	
A01	E35	240	70	26	1,8	437	34 ± 5
	E36	240				430	
A02	E37	240	70	26	1,8	160	88 ± 5
	E38	240				150	
A05	E39	240	70	26	1,8	-	-
	E40	240				-	

Na segunda etapa, para determinação de valores da resistência de polarização e intensidade de corrente das amostras revestidas com camadas de Al, o eletrólito ácido foi trocado por NaCl 3,5%.

Como exemplo, temos a construção da curva da amostra A04, mostrada na figura 67, nestes ensaios, como citado nos ensaios potenciodinâmicos, vieram a confirmar o efeito protetivo da camada de alumínio da amostra A04 com 200 μm de espessura, pois, apesar do aumento da $i_{cor.}$ e diminuição efetiva da R_p , frente ao aumento de temperatura e tensão, não houve contato da solução com o substrato, a qual apresentou uma dissolução uniforme da camada de alumínio aspergido, não ocasionando danos ao substrato do tubo de aço inoxidável.

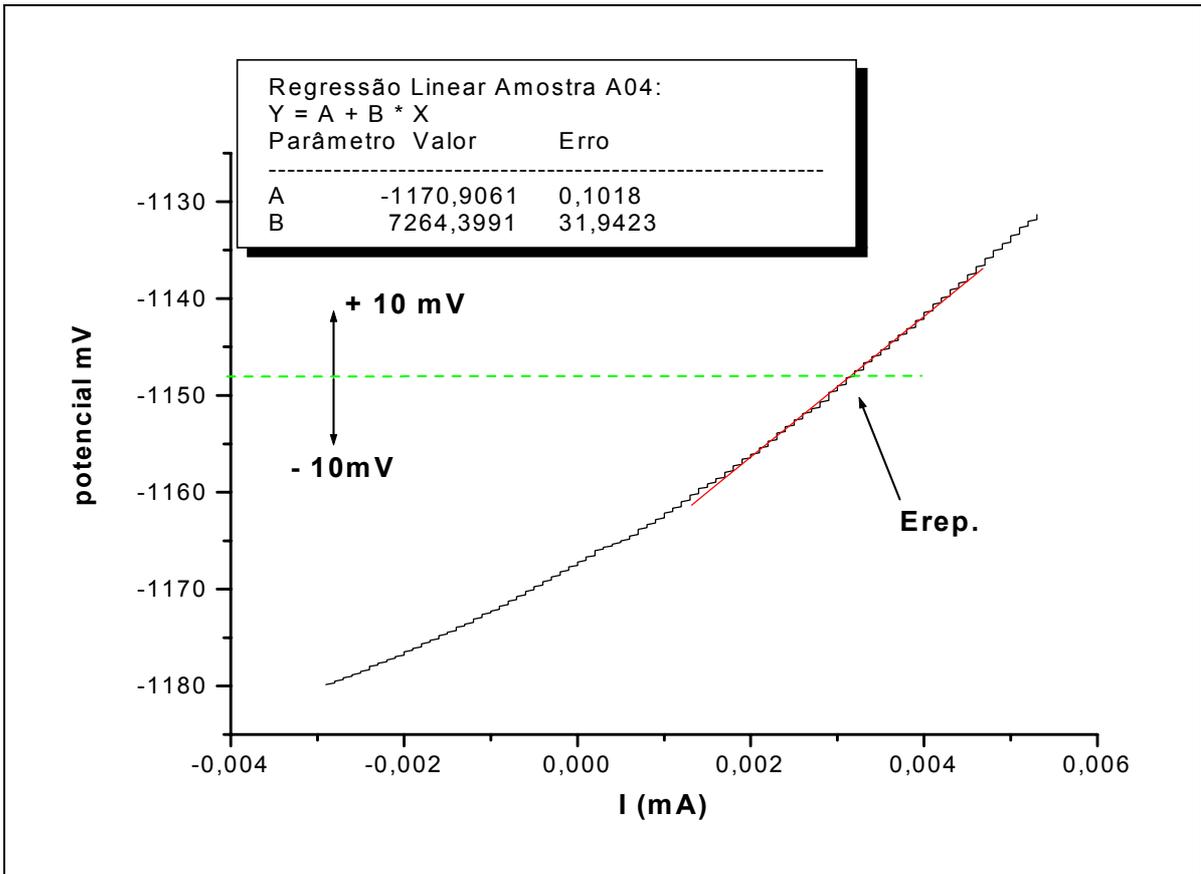


FIGURA 67.- Curva de polarização linear amostra A04. Meio NaCl 3,5%, T=70°C, $\sigma = 240$ MPa.

Na amostra A05 com camada aspergida contendo refusão, a taxa de corrosão sofreu alteração significativa na corrente de corrosão, mostrando valores bem maiores que as demais e portanto destes ensaios pode-se concluir que a refusão não deve ser realizado com objetivo de melhorar o comportamento corrosivo da camada aspergida frente ao meio contendo cloretos.

Na tabela 4.9, são mostrados os valores de R_p e i_{cor} para o eletrólito de NaCl 3,5%, ao qual foram feitos os ensaios comparativos de tubos sem tratamento de aspersão e tubos com diferentes camadas de alumínio depositado.

Tabela 4.9 Resultados dos ensaios eletroquímicos para determinação da R_p e i_{cor} . Para o meio de $NaCl$ 3,5%.

Amostra N.º	Ensaio	T (°C)	Coef. Stern-Geary (mV/dec.)	Área do Eletrodo (cm ²)	R_p (Ω)	i_{cor} (mA/cm ²)
A01	E41	70	26	1,8	21500	0,7±0.20
	E42				21350	
A02	E43	Amb.	26	1,8	19200	0,8±0.20
	E44				19000	
A02	E45	70	26	1,8	6400	2,3±0.20
	E46				6700	
A03	E47	70	26	1,8	9900	1,5±0.20
	E48				8400	
A04	E49	70	26	1,8	7300	2,0±0.20
	E50				7450	
A05	E51	70	26	1,8	5000	3,0±0.20
	E52				4850	

Na tabela acima, o revestimento de alumínio com 200 µm sem refusão, sofreu maior taxa de oxidação, quando está na região do potencial de corrosão. No entanto, a maior uniformidade da deposição de alumínio, revela um comportamento vantajoso em relação às outras camadas depositadas, provavelmente, devido às lamelas de alumínio próximas a superfície, sofrerem menos com a variação das tensões térmicas em relação a matriz de inox, conseqüentemente facilitando a passividade.

As variações de resistência de polarização linear e aumento das densidades de corrente para as diferentes camadas utilizadas, confirmam o poder protetivo do alumínio, frente aos meios agressivos contendo cloretos,

podendo agir como protetor catódico, ou ainda, se o revestimento for susceptível a este meio, devido o abaixamento de pH, citados nos ensaios anteriores, agir como camada barreira, evitando o início de processo corrosivo puntiforme, o qual, vem agravar os efeitos da CST.

As taxas de corrosão obtidas pelo ensaio de RPL, foram sempre maiores que as obtidas através da técnica potenciodinâmica, tanto para os ensaios realizados com HCl, quanto para os ensaios usando NaCl.

Demonstrando que na técnica potenciodinâmica, não há tempo para que ocorram as reações eletroquímicas, ficando o sistema, sujeito a maiores perturbações e interferências relativas a técnica.

V. CONCLUSÕES

As análises sobre os efeitos das tensões residuais em tubos de aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 L sem revestimento, ensaiados no protótipo (CUI-test.) e as amostras com e sem revestimento de alumínio ensaiadas no protótipo (CEL-Pot.), frente ao meio ácido contendo cloretos e tensão sustentada, permitiu as seguintes conclusões:

1. A quebra da passividade da película de óxido de cromo e conseqüente adsorção de espécies químicas presente no meio, pode gerar formação de corrosão localizada na forma de pites, promovendo diminuição da resistência interatômica e facilitando a nucleação de trincas;

2. O efeito autocatalítico de cloretos dentro do pite, onde temos tendência a difusão de átomos de hidrogênio para regiões com maior concentrações de tensões, como ponta de trincas, interagem de maneira discutível, devido a plasticidade concentrada;

3. A propagação das trincas associadas aos processos de corrosão sob tensão, depende diretamente da concentração do meio e temperatura, podendo ser lenta até atingir o tamanho crítico para ocorrência da fratura.

4. A corrosão sob tensão transgranular pode ser explicada pela formação de pequenos pites que se desenvolvem numa rede de túneis, que é rompido por fratura frágil.

5. O aumento na dissolução anódica para o alumínio, deve-se à deformação plástica na propagação da trinca.

6. As camadas aspergidas mudam os efeitos eletroquímicos em meios que apresentam cloretos;

7. Considerando que o potencial de repouso do aço inox em solução de cloreto é em torno de -450mV vs. SCE , o revestimento de alumínio depositado por aspersão térmica, pode oferecer proteção ao aço inox por proteção catódica por ação galvânica, uma vez que o potencial de repouso do revestimento está com valores mais negativos;

8. Pelas inclinações de Tafel anódicas (β_a), obtidas na região ativa, um pouco antes da região de passivação, verificou-se um aumento significativo nos valores da constante de Tafel anódica (β_a) com o aumento de temperatura e tensão, confirmando que para metais formadores de película, um aumento de temperatura em 10°C , aumentaria a corrosão localizada, devido ao acúmulo de produto de corrosão;

9. Nos anéis das amostras revestidas com alumínio e revestidas com alumínio e posteriormente refundidas, houve dissolução total da camada aspergida em solução ácida, evidenciado pelo potencial de equilíbrio de -450 mV vs. SCE , Ocorreu grande desprendimento de hidrogênio e aparecimento de trincas na camada aspergida sem refusão. Com o tratamento térmico de refusão as amostra, não apresentaram trincas na camada de alumínio e substrato, devido a ação diferenciada do intermetálico *Cr-Fe-Ni-Al* em relação ao íon Cl^- ;

10. Temos caracterizado nas curvas a região de reversão de corrente de valores catódicos para valores anódicos seguido de leve ativação, com o avanço pelas curvas para valores de potenciais mais positivos. Neste estudo verifica-se uma região ativa, seguida por uma região passiva e uma região de transpassivação com presença de pites. As curvas tendenciam a uma corrente limite devido aos fenômenos difuncionais presentes em regiões com altos potenciais;

11. Na amostra com camada aspergida contendo refusão em eletrólito de NaCl 3,5%, a taxa de corrosão sofreu alteração significativa na corrente de corrosão, mostrando valores bem maiores que as demais e portanto deste ensaio pode-se concluir que a refusão não deve ser realizado com objetivo de melhorar o comportamento corrosivo da camada aspergida frente ao meio contendo cloretos.

VI. SUGETÕES PARA PESQUISAS POSTERIORES

Sugerem-se os seguintes assuntos para continuidade futura desta pesquisa:

1. Investigação dos efeitos do aumento da concentração de cloretos em camadas de alumínio aspergido termicamente no protótipo CUI-test.;
2. Avaliação dos fatores agravantes de temperatura e tensão residual em camadas de alumínio com monitoramento eletroquímico na CUI-test.;
3. Investigação dos processos eletroquímicos relacionados á estabilização do potencial, verificado para elevados sobrepotenciais no ramo anódico;
4. Avaliação do comportamento eletroquímico de outras camadas aspergidas (ex:Titânio), frente ao meio ácido contendo cloretos, sob altas temperaturas;
5. Estudo avançado em técnicas de refusão para melhoramento da camada refundida, auxiliando na proteção de materiais sujeitos a CST;
6. Desenvolvimento de sistema de controle de corrosão, baseado nas técnicas eletroquímicas citadas, para monitoramento *on-line* em tempo real de sistemas de troca de calor em refinarias;
7. Foto-eletroquímica do aço inoxidável sujeito a CST;
8. Foto-potencial do aparecimento de ataque localizado.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. -Artigo. Revista Química e Derivados, Corrosão: Novas Soluções para o Problema, p. 31, julho, 1966.
2. HARADA, K.; SUZUKI, T & ISHII, K. In: Stainless Steel 77. R.Q. Barr, London, p. 177, 1977.
3. -Artigo. Revista Mundo Mecânico. Aspectos da Corrosão nos Arames Inox para Molas, p. 10, Out., 1986.
4. TANAKA, D.K e colaboradores. Corrosão de Aço Inoxidável Austenítico na Industria, In. I Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis, ABM, São Paulo, p. 17,1989.
5. MARANHO, O. Influência de Preparação da Superfície na Aderência de Camadas de Alumínio Depositadas por Aspersão Térmica à Chama, Tese de Mestrado em Eng. Mecânica, UFSC, Florianópolis, p. 38, Out.,1996.
6. THOMASON, W.H. Proteção Contra Corrosão em “OFFSHORE” com Alumínio Depositado por Aspersão Térmica. 17ª Offshore Technology Conference.USA, mai, 1985.Tradução.
7. STAEHLE. R.W. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, C.R.W. Staehle, A.J. Party e D. Van Rooyen, EDS. National Association Corrosion Engineers, Houston, Texas, p. 04, 1969.
8. HOCHMAN, J. and SAEHLE .R.W, EDSON. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Enbrittement of Iron base Alloys, NACE, Houston, Texas, In press.

9. HEIMAN, W.; OPPENHEIM, R. WESSLING, W. NICHTROSTENDE STAHL; In; Werkstoff Kunde Sathl ,vol. 02, Springer-Verlag, Berlin, p. 385, 1985.
10. HOART, T.P. e WEST , J.M., Proc. Roy . Soc., A 268, 304, 1962.
11. GALVELE, J.R., “ Stress Corrosion Cracking Mechanism Based on Surface Mobility”, Corrosion Science, Vol. 27 (1); p. 1-331, 1987.
12. ASM, Metals Handbook, In: Failure Analysis and. Prevention, vol. 10, American Society for Metals, USA, p. 209, 1975.
13. BROWN. B.F. Stress Corrosion Cracking Control Measures, Chemistry Department, p. 02-03, Nov. 1981.
14. GENTIL, VICENTE. Corrosão, 3 ed. Ed. Guanabara., p.151-152, Rio de Janeiro, 1987.
15. FRANKLIN, D.B., Desing Criteria for Controlling Stress Corrosion Cracking, Marshall Space Flight Center document IOM 33107 (B), August, 20, 1975.
16. DENHARD. E., Corrosion, Vol. 16, N° 7, p. 131, 1960.
17. SPROWLS, D.O. Sumaker, M.B. and Walsh, J. D.; Evolution of Stress Corrosion Cracking Susceptibility using Fracture Mechanics Techniques, Marshall Space Flight Center Contract n° NAS 8-21487, Find Report, Part 1, May 31, 1973.
18. SPUHLER, E.H. and Burton, C.L., Avoiding Stress Corrosion Cracking in High Stregth Aluminum Alloy Structures, Alcoa Green Letter, Aluminum Co. Of America, New Kensington, PA, April 1970.

19. ASM. "Corrosion". In: Metals Handbook, vol. 13, 9^a ed., ASM International, Metals Park, USA. 1978-1989.
20. KRAFFT, G.H.G. et.al. " Threshold Stress and Incubation Period an Stress Corrosion Types 302 and 316 wire in Boiling Magnesium Chloride ", Corrosion, vol 21, n°6, p 188-195, 1985.
21. TAKEUCHI, S., M. Ito, K. Takeda. Modeling of residuals stress in plasma-sprayed coatings: effect of substrate temperature, Surface and Coatings Technology, 43/44, p. 426-435, 1990.
22. KURUDA, S., T.W. Clyne. The quenching stress in thermally sprayed coatings, Metallurgical and Protective Layers, 200, p.49-66, 1991.
23. CLYNE, T.W., S.C. Gill. Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion – a review of recent work, J. Thermal Spray Technology, p.1-46, 1996.
24. STAEHLE, R.W.; Forty, A.J.; And Van Rooyen, D.; Proceedings of Conference on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State Univ. NACE (Houston, Tex.), 1969.
25. "Fracture Control of Metallic Pressure Vessels. Nasa Space Vehicle Design Criteria (Structures)", NASA SP-8040, p. 7, 1970. Disponível: <<http://trs.nis.nasa.gov/archive/00000109/01sp8082.pdf>>
26. GALVELE, J.R; Corrosion. Sci 27; 1967.
27. SPEIDEL, M.O.; Metals, Trans. 12A;p.779; 1981.

-
28. BROWN, B.F.: Stress Corrosion Cracking Control Measures, Chemistry Department, p. 32, Nov 1981.
 29. RAMANATHAN, V. Lalgudi, Corrosão e seu Controle, ed. Hemus, São Paulo, p 34, 1983.
 30. BUTLER, M. and VOLMER, G., Instrumental Methods in Electrochemistry, Southampton Electrochemistry Group, Ellis Harwood Limited, 1985
 31. TAFEL, J. Zeitschrift für physikalische Chemie, p.50, 641, 1904.
 32. STERN, Me GEARY, A.L.: Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, Journal of Electrochemical Society: vol 104, n. 01,1957.
 33. SPROWLS, Donald O., Metals Handbook, Vol.7, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metal Park, OH, p.151, 1987.
 34. JONES, Denny A.; Principles and Prevention of Corrosion; 2^a ed. Department of Chemical and Metallurgical Engineering University of Nevada, Reno. P. 242.
 35. PARR, S.W. and STRAUB.F.G. University of Illinois Bulletin, Illinois, p.177, 1928.
 36. SEDRIKS, A. J., Corrosion of Stainless Steels, Ch 3, J. Wiley & Sons, New York. 1979.
 37. CHEN, Xujun and SHANHE, Wu; Proc 6th Europe. Symp. Inch. (Ferrara: Elsevier Science Publishers), p. 677-689. 1985.

-
38. HUANG Y., Stress Corrosion Cracking of AISI 321 Stainless Steel in Acidic Chloride Solution. Disponível em:
<<http://www.ias.ac.in/matersci/bmsfeb.2002/47.pdf>>
39. CAO Chu-Man, Chinese Society for Corrosion and Protection 5., p.155, 1985.
40. HOLINGSWORTH, E.H. and HUNSICKERS, H.Y., "Corrosion of Aluminum of Aluminum Alloys", ASM- Metals Handbook, vol. 13, p.583-609. 1990
41. GALVELE, J.R; Localized Corrosion, NACE, p.580; 1971.
42. KOLMAN, D.G.; BUTT. D.P.: Corrosion Behavior of Novel SiC/Al Composite Exposed To Chloride Environments.
Disponível em: < <http://public.lan.gov/MCEL/PDF-Publications/DINOX.PDF>>
43. GENTIL, Vicente, Corrosão, 3ed., Ed. Guanabara:, Rio de Janeiro, p. 148-149, 1987.
44. MANFREDI, C.; Maier, I.A. and GALVELE, J.R. " The Susceptibility of Type to AISI 304 Stainless Steel to Transgranular and Intergranular SCC. In 40% Solution at 100°C ". Corrosion Science, vol. 27, n. °. 9, Great Britan, p. 887-903.
45. BROWN, B.F.; Stress Corrosion Cracking Measures, Chemistry Department, p. 6, Nov., 1981.
46. LOGAN, H.L.: The Stress Corrosion of Metals. John Wiley & Sons, 1966.

-
47. FUJII, C.T., Beachen, C.D., Meyn, D.A. and Brown, B.F., NRL Memorandum Report 2422, Naval Researches Laboratory, Washington, D.C, April, 1972.
48. MEARS, R.B.; Brown. R.H.; and Dix. E.H., Jr.: A Generalized Theory of Stress-Corrosion Cracking. Proceedings of the Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals, ASTM A1MF (Philadelphia. Pa.) p. 223-339, 1944.
49. NASA, Nasa Space Vehicle Design Criteria (Structures); Stress-Corrosion Cracking in Metals; Disponível em: <<http://trs.nis.nasa.gov/archive/00000109/01sp8082.pdf>>
50. PARKINS. R.N.: Stress Corrosion Cracking Metallurgical Reviews. Vol 9,n°. 35.; p.201, 1964.
51. THORPE, M.L.; Thermal Spray Advanced Materials & Processes; p.5, 1993.
52. KREPSKI, R.P., "Thermal Spray: Coating Applications in the Chemical Process Industries". Published for the Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc, by NACE 2,p.8.
53. VERGASON, G. and PADA, A.: "Rapid Cycle Coating Techniques for Cell Manufacturing ", SUC, 40th Ann. Tech. Conf. Proc.; 1997.
54. AWS. American Welding Society: The Thermal Spraying Practice Theory, and Applications, 1985.
55. KAISER, J.J, MILLER, R.A.: Inert Gas Proves Arc-Sprayed Coatings Advanced Materials and Process. P.37-40, Dez.1989.

-
56. MARANHÃO, O.. Dissertação de Mestrado.: Influência da Preparação da Superfície na Aderência de Revestimentos de Alumínio Depositado por Aspersão Térmica a Chama., Florianópolis: UFSC, p. 37, 1996.
57. HOEHNE, K.: Haftvermittelnde Schichten Bein. Termischen Spritzen Von Metallen. Schweißtechnik, vol. 35, nº. 11, p.497-499, Berlin 35,1985.
58. SWEDEN, Swedish Standards Institution. Dictorial Surface Preparation Standard for Painting Steel Surfaces, SIS 055900/67-P. 1-4, Stockolm, 1975.
59. AGOSTINHO, O.L., Rodrigues, A.C.S, Lirani,J.; Tolerâncias, Ajustes, Desvios e Análises de Dimensões. Ed. Blücher, São Paulo,1997.
60. BETI, Luciano. Metodologia da Medição e Estudo de Superfícies Técnicas. Proposta de Trabalho de Tese de Doutorado em Eng. Mec.,UFSC. Florianópolis, p.167, Nov 1995.
61. LYMAN, Taylor. Metals Handbook, 8 ed., v.2, p.494-496, 1979.
62. INGHAN, H.S., Shepard, A.P., Flame Spray Handbook, v.1 e 2, Metco Inc. Long Island, New York. 1969.
63. SULIT, R.A., "Guide for the Protection of Steel with Thermal Spray Coatings of Aluminum and Zinc and Their Alloys and Composites". AWS- Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim,CA, p.7-11.June, 1993.
64. RODRIGUES, Regina M.R.P., Tese de Doutorado. Formação de Óxidos nos Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica.,Curitiba:UFPR., Agosto, 2003.

-
65. GRASME, D. Arc Spraying of Aluminum Welding and Cutting. p.124-125, v.8, 1990.
66. - Artigo. Revista Tratamento de Superfície. Morfologia e Aderência de Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica,p.31,Nov/Dez. 2001.
67. “Standard Recommended Practice for Specification for Reagent Grade Water”. ASTM D 1103-99, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.01, American Society for Testing and Materials.
68. “Standard Practice for Evaluating Stress Corrosion Cracking Resistance of Metals and Alloys by Alternate Immersion in 3,5% Sodium Chloride Solution”. ASTM G 44-94, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, American Society for Testing and Materials, 1999,
69. DIETER, G.E., Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel, ASM International. Ed. G. Toffen, M.Howes, T. Inove .,Ohio. 44073,2002.
70. “Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing”. ASTM G 03-89, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, American Society for Testing and Materials, 1999.
71. “Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements ”. ASTM G 05-94, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, American Society for Testing and Materials, 1999.

-
72. “Standard Practice for Making and Using C-Ring Stress Corrosion Test Specimens”. ASTM G 38-73, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, American Society for Testing and Materials, 1999.
73. “Standard Practice for On-Line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods”. ASTM G 96-90, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, American Society for Testing and Materials, 1999.
74. EDSTROM, J.O.; CARLIN, J.C.& KAMPIGE, S. Werkstoffe und Corrosion, vol. 21, p. 812, 1970.
75. PAREDES, R.C.S., RODRIGUES, R.M.R.P., BOND, D., SILVA, P.S.C.P.; “Comparação da Obtenção de Intermetálicos Fe-Al Através de Aspersão Térmica com Alumínio e Alonização”. II Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás., 2002.
76. SOUTHWELL, C.R., ALEXANDER, A.L., Materials Performance, Houston, p. 7-41, 1968.