

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO E À
CORROSÃO – FADIGA DO AÇO API X65 ASPERGIDO TERMICAMENTE
UTILIZADO EM COMPONENTES *OFFSHORE***

LEILA MARIA FERREIRA GOMES

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

**ESTUDO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO SOB TENSÃO E À
CORROSÃO – FADIGA DO AÇO API X65 ASPERGIDO TERMICAMENTE
UTILIZADO EM COMPONENTES *OFFSHORE***

por

LEILA MARIA FERREIRA GOMES
Mestre em Engenharia Mecânica

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2003

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Iduvirges Lourdes Müller

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Ângela Beatriz Arnt

Prof. Dr. Roberto Moreira Schroeder

Prof. Dr. Volnei Andersson

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

*À minha filha, Fernanda,
a razão de tudo.
Aos meus pais, Hélio e Maria,
pelo exemplo.*

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À Prof^a Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller, pela orientação e incentivo durante o trabalho.

Ao Departamento de Materiais e Construção (FURG), por ter permitido meu afastamento para que este estudo fosse realizado.

Ao Prof. Vitor Frainer, por ter assumido a disciplina de Materiais de Construção Mecânica do Curso de Engenharia Mecânica (FURG), no período de realização deste trabalho.

À Prof^a Dr^a. Gelsa Edith Englert, na incansável orientação em microscopia eletrônica.

Ao Prof. Dr. Telmo Strohaecker, pelo empréstimo do equipamento de ensaio de fadiga.

Aos funcionários da Oficina Mecânica da FURG, pela assessoria técnica nas horas mais difíceis.

Aos colegas do LAPEC pelo companheirismo na luta diária.

Aos funcionários do PPGEM pela solidariedade em todos os momentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ASPERSÃO TÉRMICA.....	4
3.1.1 Processos de aspersão.....	4
3.1.2 Revestimentos metálicos em estruturas <i>offshore</i>	10
3.1.3 Comportamento eletroquímico do revestimento	12
3.2 CORROSÃO SOB TENSÃO	15
3.2.1 O processo de corrosão sob tensão.....	15
3.2.2 Mecanismos de corrosão sob tensão	18
3.2.2.1 Corrosão sob tensão em caminho ativo	18
3.2.2.2 Fragilização pelo hidrogênio	20
3.2.2.3 Corrosão sob tensão por mobilidade superficial	23
3.2.3 Corrosão sob tensão em aços de alta resistência mecânica	27
3.3 CORROSÃO – FADIGA	31
3.3.1 Ensaio de fadiga.....	31
3.3.2 Mecanismos de corrosão – fadiga	35
3.3.3 Fatores que influenciam na corrosão – fadiga (SPROWLS, 1990)	39

4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Objetivos dos ensaios	41
4.2 MATERIAIS.....	42
4.3 MÉTODOS.....	44
4.3.1 Aspersão térmica	44
4.3.2 Ensaio eletroquímico	45
4.3.3 Ensaio de Corrosão Sob Tensão (CST)	46
4.3.3.1 Fabricação dos corpos de prova	46
4.3.3.2 Método de ensaio de corrosão sob tensão	47
4.3.4 Ensaio de corrosão – fadiga	50
4.3.4.1 Preparo dos corpos de prova	50
4.3.4.2 Método de ensaio de corrosão – fadiga	51
4.3.5 Ensaio metalográfico e fractográfico	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E MACROGRÁFICA DOS MATERIAIS	59
5.1.1 Curvas de polarização	59
5.1.2 Aspectos macrográficos dos revestimentos aspergidos	61
5.2 ENSAIO DE TRAÇÃO COM BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO	63
5.2.1 Curvas Tensão Real, (σ_r) x Deformação Real, (ϵ)	64
5.2.2 Grau de Tenacidade (U_f) e Tempo para Fraturas (T_f)	69
5.3 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA DO AÇO X65 ROMPIDO EM TRAÇÃO LENTA	76
5.4 ENSAIO DE CORROSÃO – FADIGA	89
5.4.1 Curva tensão de flexão x número de ciclos para a fratura do aço API X65 obtida por ensaio de fadiga ao ar, por flexão em três pontos.....	89
5.4.2 Número de ciclos para fratura determinado por ensaio de fadiga e corrosão fadiga por flexão em três pontos	90
5.4.3 Análise fractográfica da zona de fratura resultante dos ensaios de corrosão – fadiga	93
6. CONCLUSÕES	95
ANEXOS	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Esquema simplificado das principais técnicas de aspersão térmica.	6
FIGURA 3.2 - Microestrutura típica de revestimento aspergido termicamente.....	7
FIGURA 3.3 - Representação esquemática do efeito dos poros em um revestimento menos nobre que o substrato	13
FIGURA 3.4 - Efeito da taxa de aplicação de carga sobre a CST e a fragilização pelo hidrogênio	19
FIGURA 3.5 - Propagação da trinca por mobilidade superficial, na presença de um contaminante iônico	26
FIGURA 3.6 - Efeito do potencial aplicado sobre a CST de um aço em ambiente agressivo	29
FIGURA 3.7 - Curvas típicas obtidas no ensaio de fadiga; (A) metais ferrosos e (B) metais não ferrosos	33
FIGURA 3.8 - Ensaio de fadiga e de corrosão – fadiga em diferentes materiais	34
FIGURA 4.1 - Micrografia de corte transversal, A e longitudinal, B do Aço API X65	43
FIGURA 4.2 - Espectro de EDS do revestimento de Alumínio aplicado sobre o aço API X65, (% em peso)	44
FIGURA 4.3 - Espectro de EDS do revestimento de Zn aplicado sobre o aço API X65 (% em peso)	45
FIGURA 4.4 – Aspecto do corpo de prova utilizado nos ensaios de corrosão sob tensão , conforme a norma NACE TM 0177-90.....	46

FIGURA 4.5 - Montagem geral do equipamento de ensaio de CST. (a)máquina de tração, (b) célula eletroquímica, (c) potenciostato/galvanostato, (d) sistema de aquisição de dados e (e) registrador x-y.....	47
FIGURA 4.6 - Célula eletroquímica usada nos ensaios de CST. (a) célula eletroquímica aerada, (b) CP, (c) eletrodo de calomelano saturado de junção simples, (d) ponte salina, (e) eletrodo de platina, (f) sistema de garras da máquina de tração, (g) suporte da célula eletroquímica., (h) Lugghein	48
FIGURA 4.7- Fluxograma para obtenção dos resultados dos ensaios de CST do aço API X65	50
FIGURA 4.8 – Aspecto do corpo de prova utilizado nos ensaios de corrosão-fadiga.....	51
FIGURA 4.9 - Fluxograma representativo do procedimento para obtenção dos resultados dos testes de corrosão-fadiga	52
FIGURA 4.10 - Vista esquemática da máquina de ensaio de flexão três pontos para ensaio de corrosão-fadiga. (a) quadro principal, (b) quadro suporte do atuador, (c) rolamento que movimenta o atuador, (d) rolamento de apoio do eixo, (e) atuador regulável e cambiável, (f) corpo de prova, (g) cuba, (h) apoios	53
FIGURA 4.11 - Curva tensão x flecha para um CP do aço API X65 com 6,0 mm de altura e 10,0mm largura	55
FIGURA 4.12 - Montagem geral do equipamento usado nos ensaios de corrosão fadiga. (a) máquina de fadiga, (b) cubeta contendo o CP biapoiado, (c) fonte de tensão, (d) multímetro e (e) ponte salina	57
FIGURA 4.13 - Fluxograma para obtenção dos resultados de análise macro e micrográfica do aço API X65	58
FIGURA 5.1 - Curvas de polarização do aço X65 sem revestimento, em água do mar sintética, pH= 8,2, na temperatura ambiente	59
FIGURA 5.2 - Curvas de polarização do aço X65 revestido com Al em água do mar sintética, pH= 8,2, na temperatura ambiente	60
FIGURA 5.3 - Curvas de polarização do aço X65 revestido com Zn em água do mar sintética, pH= 8,2, na temperatura ambiente	61

FIGURA 5.4 - Macrografia de corte transversal da camada de Al depositada sobre o aço X65. (180x)	62
FIGURA 5.5 - Macrografia de corte transversal da camada de Zn depositada sobre o aço X65. (150x)	62
FIGURA 5.6 - Curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ϵ) do aço sem revestimento, tracionado com baixa taxa de deformação ao ar e em água do mar sintética, nos potenciais de $-440 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ (Ecor) e no potencial de $-850 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ (Ecat)	65
FIGURA 5.7 - Curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ϵ) do aço revestido com Zn ensaiado ao ar e em água do mar sintética nos potenciais de $-1050 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ (Ecor) e no potencial de $-1500 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ (Ecat) ..	68
FIGURA 5.8 - Curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ϵ) do aço revestido com Al ensaiado ao ar e em água do mar sintética nos potenciais $-750 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ (Ecor) e no potencial de $-1500 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ (Ecat)	68
FIGURA 5.9 - Grau de tenacidade do aço X65 sem revestimento, obtidos dos ensaios de tração lenta no ar e nos potenciais de $-440 \text{ mV}_{\text{esc}}$ (Ecor) e no potencial de $-850 \text{ mV}_{\text{esc}}$ (Ecat)	72
FIGURA 5.10 - Grau de tenacidade do aço X65 com e sem revestimento, obtidos dos ensaios de tração lenta nos potenciais de corrosão, Ecor ($-440 \text{ mV}_{\text{esc}}$, nu, $-1050 \text{ mV}_{\text{esc}}$, revestido c/Zn e $-750 \text{ mV}_{\text{esc}}$, revestido com Al) e catódico, Ecat ($-850 \text{ mV}_{\text{esc}}$, nu, $-1500 \text{ mV}_{\text{esc}}$, revestido c/Zn e $-1500 \text{ mV}_{\text{esc}}$, revestido com Al)	73
FIGURA 5.11 - Influência da polarização no tempo para a fratura do aço API X65 rompido em ensaio de baixa taxa de deformação: 1 – nu; 2 – revestido com Zn; 3 – revestido com Al	75
FIGURA 5.12 - Influência da polarização na corrosão sob tensão de aços de alta resistência mecânica em solução a 3% de NaCl	75
FIGURA 5.13 - Fractografias da superfície longitudinal dos CPs de aço X65 sem revestimento rompidos ao ar (A), ao Ecor (B), pites (PT) na zona de fratura e, ao Ecat (C)	77
FIGURA 5.14 - Macrografias transversais da zona de fratura do aço API X65 nu, ensaiado ao ar (A), ao Ecor = $-440 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ e ao Ecat = $-850 \text{ mV}_{\text{ecs}}$	78

FIGURA 5.15 - “Dimples” equiaxiais da superfície transversal de fratura dúctil do aço X65 nu ao ar. (500x)	79
FIGURA 5.16 - Micrografia de corte longitudinal do CP revestido com Zn ensaio de tração lenta ao indicando descolamento do revestimento e trincas no revestimento. (240x)	82
FIGURA 5.17 - Corte macrográfico longitudinal do CP de aço X65 revestido com alumínio, ensaiado em tração lenta ao ar. (142x)	83
FIGURA 5.18 - Fractografias longitudinais do Aço API X65 revestido com Zn tracionado em água do mar ao $E_{cor} = -1050 \text{ mV}_{ecs}$, (A) e ao $E_{cat} = -1500 \text{ mV}_{ecs}$, (B)	84
FIGURA 5.19 – Micrografia de corte longitudinal da região apresentando trincas secundárias transversais (TS) e micro-vazio (MV)	85
FIGURA 5.20 - Trincas no revestimento geradas por dissolução anódica do Zn	86
FIGURA 5.21 - Fractografias longitudinais do Aço API X65 revestido com Al tracionado em água do mar ao $E_{cor} = -750 \text{ mV}_{ecs}$, (A) e ao $E_{cat} = -1500 \text{ mV}_{ecs}$, (B)	87
FIGURA 5.22 – Curva $\sigma \times N$ do aço API X65 ao ar.....	89
FIGURA 5.23 – Dados de corrosão-fadiga para aços de alta resistência mecânica.....	90
FIGURA 5.24 – Número de ciclos para a fratura do Aço X65 sem revestimento ao potencia de corrosão E_{cor} e E_{cat}	91
FIGURA 5.25 – Número de ciclos para a fratura do Aço X65 revestido com Al aos potenciais catódicos de -1200 mV_{ecs} , e -1500 mV_{ecs}	92
FIGURA 5.26 – Superfície de fratura do aço nu resultante do ensaio de fadiga ao ar	93
FIGURA 5.27 - Superfície de fratura do aço nu resultante do ensaio de corrosão – fadiga ao potencial catódico de -1200 mV_{ecs}	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Série Galvânica	9
TABELA 3.2 -Principais aços susceptíveis a fragilização pelo hidrogênio	27
TABELA 3.3 - Solubilidade do hidrogênio no ferro a 1 atm de pressão ...	28
TABELA 4.1 - Propriedades mecânicas da amostra de aço API X65	42
TABELA 4.2 - Composição química percentual da amostra de aço API X65, obtido por análise química de emissão óptica	42
TABELA 4.3 - Parâmetros de deposição do equipamento plasma spray .	44
TABELA 4.4 - Potenciais eletroquímicos utilizados nos ensaios de CST e corrosão – fadiga	46
TABELA 5.1 - Propriedades mecânicas apresentadas pelo aço API X65 nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação realizados ao ar e em água do mar sintética	66
TABELA 5.2 - Graus de tenacidade do aço X65 tracionado com baixa taxa de deformação no ar e nos potenciais de corrosão e catódico.....	71
TABELA 5.3 – Parâmetros de ensaio de corrosão e corrosão – fadiga para um número de ciclos (N) de 10^6 ciclos	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CST - corrosão sob tensão

T_m - temperatura absoluta de fusão

ΔF_1^0 - energia livre de criação de uma vacância para uma região tensionada

ΔF^0 - energia livre de criação de uma vacância para uma região sem tensões

σ - tensão elástica superficial na ponta da trinca

a - distância interatômica

C - concentração de vacâncias em equilíbrio nas regiões tensionadas.

C⁰ - concentração de vacâncias em equilíbrio térmico nas regiões não tensionadas.

T - temperatura Kelvin

k - constante de Boltzmann

τ - tempo de relaxamento

D - difusibilidade das vacâncias

λ - distância à próxima vacância

TPT - taxa de propagação da trinca

D_s - coeficiente de auto-difusão superficial

L - distância de difusão das vacâncias

V_(ECS) - volts em relação ao eletrodo de calomelano saturado

V_(Ag/AgCl) - volts em relação ao eletrodo de prata/cloreto de prata

CF- corrosão – fadiga

E_{cor} - potencial de corrosão

E_{cat} - potencial catódico

ECS - eletrodo de calomelano saturado

CP – corpo de prova

σ_r - tensão real

ε - deformação real

σ - tensão convencional

ε_0 - deformação convencional

Uf - grau de tenacidade

l – comprimento do corpo de prova do ensaio de corrosão – fadiga

h - espessura

b – largura

v - deflexão ou curvatura (flexa) do CP

σ_m - tensão de flexão

N - número de ciclos

σ_{es} - limite de escoamento, MPa

σ_n - limite de fadiga admissível, MPa

σ_{rf} - limite de resistência à fadiga, MPa

R - razão de tensões (tensão de flexão mínima/tensão de flexão máxima)

f – frequência, Hz

σ_{min} - tensão de flexão inicial mínima

mV_{ecs} – milivolts em relação ao eletrodo de calomelano saturado

i - densidade de Corrente

τ_f - tempo para fratura

σ_{es} - limite de escoamento

σ_{re} - limite de resistência

σ_{ru} - limite de ruptura

ε (%) – alongamento percentual

S(%) – estrição percentual

ε_f - alongamento total unitário

RESUMO

Aços de alta resistência mecânica, aspergidos termicamente, são os materiais mais adequados para garantir o bom desempenho de certos componentes de plataformas *offshore*, expostos a situações severas de carregamento em água do mar.

A literatura apresenta vários estudos relativos ao efeito combinado entre esforços mecânicos e o meio agressivo, em aços de alta resistência, entretanto, poucos avaliam o desempenho desses aços aspergidos metalicamente.

A susceptibilidade à corrosão sob tensão e à corrosão-fadiga, de um aço de alta resistência mecânica aspergido termicamente, empregado em componentes de plataformas *offshore*, foi avaliada mediante as técnicas de ensaio de tração com baixa taxa de deformação, ensaio de fadiga por flexão em três pontos e metalografia da fratura.

Os ensaios foram realizados em água do mar sintética ao potencial de corrosão e à um potencial catódico, utilizando-se amostras de aço revestidas termicamente com zinco e alumínio pelo processo de aspersão com *plasma spray*.

O comportamento de amostras ensaiadas ao ar foi usado como parâmetro para avaliação do desempenho do aço em água do mar.

Os resultados obtidos indicam que o aço revestido é susceptível à corrosão sob tensão e à corrosão fadiga em água do mar, sendo que o mecanismo de fragilização envolve a ruptura prematura dos revestimentos e a participação do hidrogênio.

ABSTRACT

High-strength steels, thermally sprayed coated, are the more suitable materials to guarantee the good performance of certain offshore structures components exposed to a severe loading conditions.

The literature report several studies, in seawater, related to the combined action of a applied stress and a corrosive environment, however, somewhat evaluated the performance of these steels, thermally sprayed coated.

The susceptibility to stress corrosion cracking and corrosion fatigue of zinc and aluminum coated high-strength steel employed in offshore components were evaluated by slow strain rate test, by a three points fatigue test and microscopical observation of fracture surface.

The tests were made in syntetic seawater with steels specimens thermally spray coated with zinc and aluminum at the open circuit potential and at a cathodic potential.

The behaviour of the steel in air was used as a comparison to quantify the performance in seawater .

The results showed that the steel was susceptible to stress corrosion cracking and corrosion fatigue. The mecanism of craking envolves, coatings rapture and hydrogen embrittlement.

1 – INTRODUÇÃO

Há duas décadas, o Brasil vem firmando sua autonomia no desenvolvimento tecnológico de extração e produção de petróleo em águas profundas.

Desde a primeira extração em 1977, a Petrobrás, uma das vinte maiores empresas petrolíferas do mundo, com uma produção estimada em um milhão de barris/dia, pontua sua atuação na pesquisa e desenvolvimento de materiais capazes de assegurar melhorias no desempenho operacional dos sistemas submarinos de extração de petróleo. Contudo, com o aumento da exploração de petróleo em campos localizados em alto mar, sob lâminas d'água da ordem de 1800m (bacia de Roncador), o petróleo passou a ser extraído em ambientes cada vez mais hostis.

O ambiente marinho, sem dúvida, estabelece um elevado grau de preocupação no que se refere à proteção de componentes submersos de plataformas de extração *offshore*. Algumas destas estruturas, além de estarem expostas ao ambiente corrosivo, estão constantemente sujeitas a situações severas de carregamento (níveis elevados de tensão, concentração de tensões, tensões cíclicas, ...), o que implica na utilização de materiais com características mecânicas adequadas a essas solicitações. Aços estruturais de alta resistência mecânica têm sido utilizados para esse fim. Entretanto, sua interação com o meio agressivo, combinada às solicitações mecânicas existentes, muitas das vezes conduz à fratura prematura de certos componentes.

Com o objetivo de eliminar ou atenuar o efeito nocivo provocado pela água do mar, componentes de aço de estruturas *offshore*, são normalmente revestidos por aspersão térmica com alumínio ou zinco e protegidos por proteção catódica convencional o que tem demonstrado ser o procedimento mais adequado na

prevenção à corrosão dessas estruturas. O revestimento metálico, anódico em relação ao aço, além de ser uma barreira ao ataque do meio agressivo exerce a função de proteção catódica a esse material.

Deve-se considerar que tais revestimentos são gerados a partir da deposição de micro-partículas fundidas sob o substrato, depositadas umas sobre as outras, formando uma lâmina metálica protetora não homogênea, que submetida a solicitações mecânicas, sofrerá descontinuidades, colocando o aço em contato com o meio agressivo. Tais danos, associados a uma proteção catódica inadequada (demandas de corrente elevadas, sobrepotencial, etc.), poderão expor o aço a situações tão adversas quanto aquelas sem proteção alguma.

Um estudo do efeito combinado de esforços mecânicos e do ambiente corrosivo, em aços de alta resistência mecânica aspergidos termicamente com alumínio faz-se necessário para a elucidação do comportamento mecânico, em água do mar.

O presente trabalho visa avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão e à corrosão - fadiga em água do mar, de um aço de alta resistência mecânica aspergido termicamente, empregado em estruturas *offshore*.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento mecânico frente à corrosão em água do mar de um aço de alta resistência mecânica revestido metalicamente por aspensão térmica com *plasma spray*.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o comportamento frente à corrosão-sob-tensão do aço revestido a diferentes potenciais aplicados;
- Avaliar o comportamento frente à corrosão-fadiga do aço revestido a diferentes potenciais aplicados;
- Investigar a participação do hidrogênio na fragilização do aço;
- Correlacionar o comportamento dos revestimentos metálicos com os processos de corrosão sob tensão e corrosão fadiga do aço;
- Propor uma metodologia de ensaios mecânicos para análise da resistência à corrosão de aços de alta resistência aspergidos termicamente.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – ASPERSÃO TÉRMICA

3.1.1 – Processos de aspersão

O termo aspersão térmica se refere aos métodos de aplicação de revestimentos através da deposição de partículas (metálicas, cerâmicas, compósitos e polímeros) fundidas ou semifundidas na forma de *spray*, sobre um substrato. Geralmente, um revestimento termicamente aspergido é aplicado para melhorar propriedades da superfície desejada, as quais, para a maioria das aplicações, consistem no aumento da resistência à corrosão e resistência ao desgaste, ou ainda para melhorar propriedades específicas na área da bioengenharia (implantes e próteses), revestimentos lubrificantes, etc.

Quando o material aspergido é um metal, o processo é chamado de metalização. Essa técnica, apesar de antiga, é a alternativa mais utilizada em processos em que a proteção à corrosão em água do mar e a necessidade de redução de custos de manutenção são os principais requisitos.

O processo caracteriza-se pela deposição de partículas de material fundido que, ao atingirem a superfície, aderem ao substrato e entre si, formando finas camadas adjacentes umas às outras, até atingirem uma espessura conveniente ao grau de proteção.

Os tipos de aspersão térmica diferem basicamente em relação à forma pela qual o metal é alimentado (fio ou pó), fonte de calor que produz sua fusão e velocidade de aspersão.

Na aspersão térmica por chama, o metal de revestimento é alimentado na forma de fio ou pó em um canhão de aspersão e fundido por chama de oxiacetileno ou oxipropileno, com temperaturas de chama que variam de 2800 °C a 3200 °C. O metal é atomizado pela ação de um fluxo de ar comprimido, juntamente com o efeito do fluxo do gás de aquecimento.

A aspersão térmica por arco elétrico funde o metal de revestimento por meio de um arco voltaico de corrente contínua. O metal é alimentado na forma de fio e propelido sobre o substrato através de ar comprimido. Esse método produz revestimentos com uma força de ligação entre as partículas de aproximadamente 10 MN/m², e é usado tipicamente na aspersão de Al ou Zn.

O processo de aspersão térmica por plasma assemelha-se ao anterior pela utilização de arco elétrico para a fusão e atomização do metal de revestimento. Porém, neste caso o arco consiste em um plasma de gás ionizado. Os gases comumente usados são o argônio ou uma mistura de argônio e hidrogênio, entretanto, pode ser utilizado o nitrogênio, devido ao menor custo. A temperatura do plasma pode alcançar valores de 20.000 °C.

Na deposição por plasma, as altas velocidades e elevada temperatura, juntamente com a baixa dispersão das partículas aspergidas, resultam em uma densa camada de metal, superior à resultante do processo de metalização por arco elétrico. As principais vantagens deste processo são a redução da porosidade do revestimento e o aumento da adesão ao substrato.

A aspersão hipersônica (*High Velocity Oxi-Fuel* – HVOF) combina uma temperatura de fusão relativamente baixa (aproximadamente 3000 °C) com uma velocidade de aspersão extremamente alta. Tal velocidade pode alcançar valores de até 2000 m/s, em contraste com 100 m/s (aspersão por chama) e 1000 m/s (aspersão por plasma). Como resultado, tem-se um revestimento bastante denso e fortemente aderido, com uma pequena ou quase inexistente oxidação durante a

aplicação (ARNT, 1999). O processo HVOF é mais utilizado na produção de revestimentos de alta dureza e resistência à abrasão.

A Figura 3.1 apresenta um esquema simplificado das técnicas de aspersão térmica.

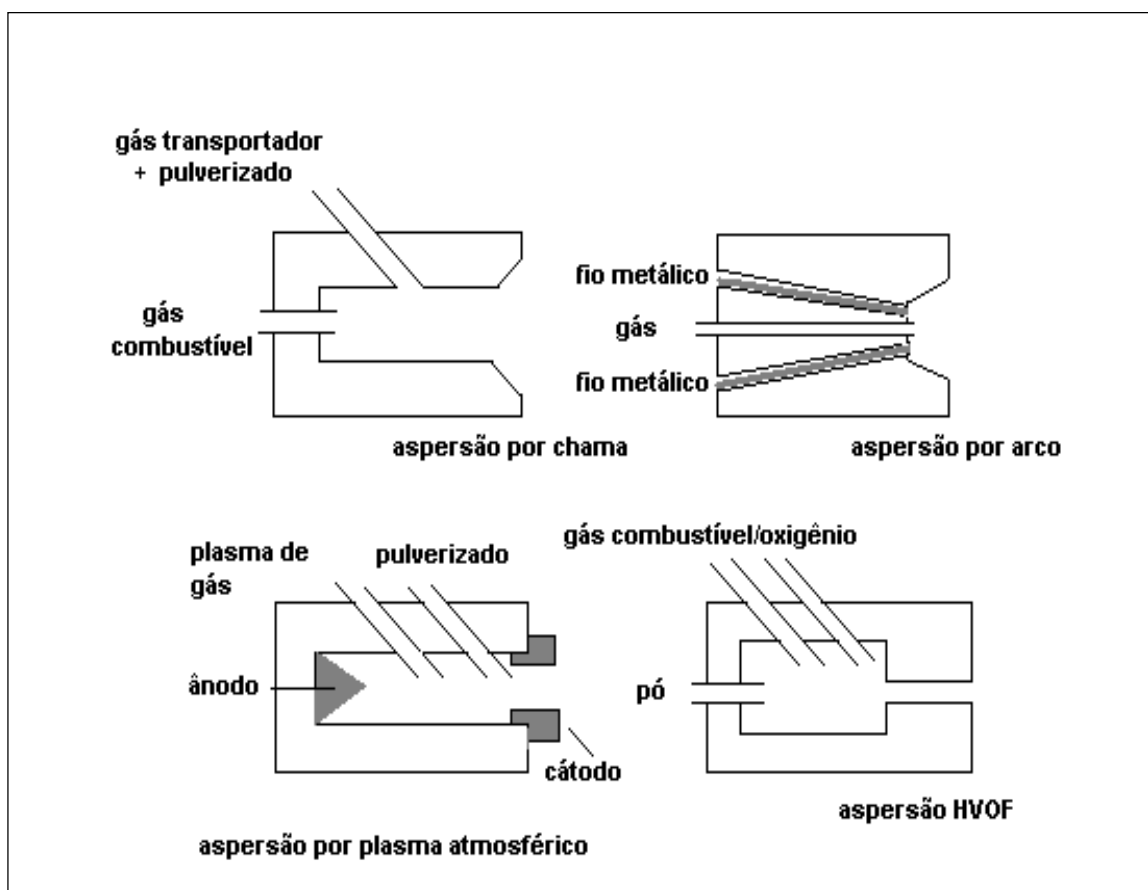


FIGURA 3.1 – Esquema simplificado das principais técnicas de aspersão térmica. Fonte: VREIJLING, 1998.

A microestrutura típica dos revestimentos aspergidos termicamente resulta da sobreposição de lamelas, formadas no choque das partículas contra o substrato, as quais, devido ao elevado grau de plasticidade provocado pelo aquecimento, se espalham na superfície. O processo provoca o surgimento de poros das mais diversas origens: poros causados pelo empilhamento das partículas, bolsas de gás capturado, poros causados pela desintegração da partícula aspergida durante o impacto e poros causados pelo processo de solidificação (ARNT, 1999).

A Figura 3.2 mostra esquematicamente a microestrutura típica dos revestimentos termicamente aspergidos.

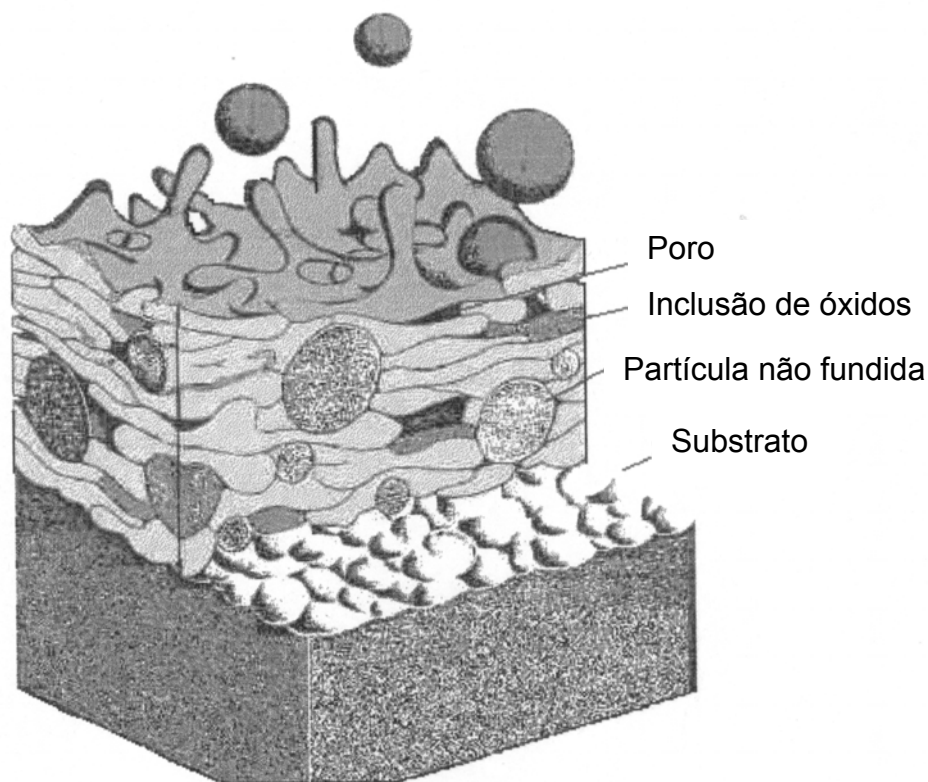


FIGURA 3.2 – Microestrutura típica de revestimento aspergido termicamente. Fonte: ENGLAND, 2001, apud ARNT, 1999.

Conforme VREIJLING (1998), são três os grupos de porosidades relevantes para a proteção à corrosão, encontrados nas camadas aspergidas:

- Porosidade aberta: referente aos poros que estabelecem uma conexão aberta entre o substrato e o meio agressivo. Esta é provavelmente o tipo mais danoso, pois, ao expor o substrato ao meio agressivo, desencadeia um processo galvânico entre revestimento e substrato, provocando perdas no metal, no caso de o revestimento ser catódico em relação a ele, ou perdas no revestimento, se este for anódico.

- Porosidade fechada: neste tipo de porosidade os poros estão completamente fechados dentro do leito de revestimento, e conseqüentemente não contribuem com as reações com o meio ambiente.

- Porosidade semi-aberta: constituída de poros que iniciam na superfície do revestimento e terminam em algum lugar dentro dele, sem alcançar a superfície do substrato. Estes poros contribuem com a área superficial do revestimento e devem ser considerados na avaliação da rugosidade. Eventualmente podem ajudar a desenvolver corrosão em frestas ou servir como nucleação de fissuras, quando sob tensão.

Apesar da importância, a presença de poros não implica necessariamente ataque ao substrato, pois metais anódicos em relação ao aço atuam como protetores catódicos, estendendo sua ação protetora por períodos que podem chegar a 20 anos para um revestimento de espessura de 200 μ m, pressupondo-se uma boa preparação do substrato (limpeza, rugosidade e temperatura adequadas), antes da aspersão (GARTHAND, 1997; BAXTER, 1997).

Um revestimento metálico aplicado sobre a superfície do aço tem a finalidade inicial de exercer uma barreira física de proteção, impedindo o contato direto do meio com o metal. Em princípio, qualquer metal capaz de promover um recobrimento homogêneo de longa duração, com facilidade de aplicação e custo razoável, poderá ser utilizado como camada protetora. Entretanto, para situações bastante adversas, a escolha do revestimento recai naqueles que são anódicos em relação ao aço, podendo assim exercer uma proteção catódica ao aço.

A Tabela 3.1 apresenta a série galvânica em água do mar, mostrando que os metais anódicos em relação ao aço são o cádmio (custo elevado e com restrições de cunho ambiental), o zinco, o alumínio e o magnésio (muito reativo). Todos os outros metais são catódicos em relação ao aço e poderão ser utilizados desde que formem uma camada de revestimento isenta de porosidade, capaz de exercer uma proteção física ao substrato.

TABELA 3.1 – Série galvânica. Fonte: FONTANA, 1986.

↑	Platina
	Ouro
	Grafite
	Titânio
	Prata
	Aço inoxidável 316 (passivo)
	Aço inoxidável 304 (passivo)
	Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (passivo)
	Níquel (passivo)
	Monel (70Ni-30Cu)
	Ligas cobre-níquel
	Cobre
	Bronzes (ligas Cu-Sn)
	Latões (ligas Cu-Zn)
	Inconel (ativo)
	Níquel (ativo)
	Estanho
	Chumbo
	Aço inoxidável 316 (ativo)
	Aço inoxidável 304 (ativo)
	Ferro fundido
	Ferro e Aço
	Ligas de alumínio
	Cádmio
	Alumínio comercialmente puro
	Zinco
	Magnésio e ligas de magnésio
↓	

Pelas razões expostas, zinco e alumínio são de longe os metais mais usados na proteção do aço contra a corrosão em água do mar através da metalização. Considerando que esses dois metais protegem o aço da corrosão por serem eles atacados pela água do mar, a presença de porosidades em suas camadas não implica ataque imediato ao substrato.

A eficiência de proteção à corrosão destes revestimentos está diretamente ligada à taxa de dissolução do metal no meio. Segundo UNGER (1990), deve-se considerar que a vida útil do revestimento metálico é proporcional à sua espessura por unidade de área, ou seja, para situações muito adversas (tempos longos de

exposição e/ou ambientes muito agressivos) são aconselháveis camadas de revestimento com espessuras maiores.

Estudos realizados por GARTHAND (1997) indicam uma vida útil em água do mar de até 30 anos para um revestimento de Al com espessura de 200 μm , aplicado por aspersão térmica, levando-se em conta uma boa preparação da superfície do substrato antes da aspersão (limpeza, rugosidade e temperatura adequadas) (BAXTER, 1997).

3.1.2 – Revestimentos metálicos em estruturas *offshore*

No campo da engenharia *offshore*, revestimentos metálicos por aspersão térmica têm sido largamente utilizados como um excelente meio de proteção do aço contra a corrosão em água do mar.

Alumínio e zinco são os dois metais recomendados tanto em ambientes atmosféricos como imersos em água do mar e demonstram ser protetores de longa duração, alcançando períodos superiores a 20 anos, conforme CARTER (1997), GARTHAND (1997) e SAMPSON (1997).

O *British Standards Institute Code of Practice* (apud UNGER, 1995) especifica zinco e alumínio como sendo os únicos metais eletroquimicamente ativos capazes de dar ao aço proteção acima de 20 anos para qualquer tipo de ambiente. Em particular, componentes de aço de alta resistência mecânica, utilizados em estruturas *offshore*, submersos em água do mar, são protegidos com revestimentos de alumínio ou zinco aplicados pelo processo de aspersão térmica.

As primeiras estruturas de aço em ambiente marítimo foram revestidas com materiais naturais, tais como alcatrão de carvão e asfalto, no século XIX. A partir daí, o rápido desenvolvimento da indústria petrolífera, aliado à exigência permanente de melhorias na resistência à corrosão, tornou a utilização de revestimentos metálicos um dos maiores avanços no campo de revestimentos protetores do século XX (COOPER e THOMASON, 1986; MUNGER, 1993).

O zinco foi o primeiro metal utilizado para este fim (composição química mais comum). Sua utilização revolucionou o controle da corrosão em *offshore*, reduzindo ao mínimo a manutenção, com plena resistência à corrosão. Porém, há restrições ambientais à sua utilização devido a seus produtos de corrosão serem solúveis em água do mar. Devido a isso, o alumínio passou a ser o metal mais utilizado para a metalização, com algumas vantagens adicionais: baixo peso, filme de óxido fortemente aderido na superfície, excelente resistência a poluentes marinhos.

A técnica de aplicação dos revestimentos em componentes de aço em plataformas *offshore* é a metalização por aspensão com plasma usando um fio do metal a ser depositado. O processo oferece facilidade de aplicação em grandes áreas com variações de espessura, é simples, econômico e realizado diretamente na planta industrial.

O alumínio usado como revestimento em ambientes marítimos é geralmente Al comercialmente puro ou uma liga de Al com 5% de Mg, adicionado para diminuir o potencial de corrosão do revestimento. Em estruturas *offshore*, a liga AlMg5% é a mais usada, por apresentar maior capacidade de proteção.

Em muitos dos sistemas de proteção à corrosão de estruturas *offshore*, utiliza-se proteção catódica convencional por ânodos de sacrifício, além do revestimento metálico de alguns componentes de aço. Uma das vantagens se baseia no fato de que, associando-se proteção catódica convencional, a taxa de dissolução anódica do revestimento é reduzida, aumentando sua vida útil e permitindo um sistema de longa vida com uma espessura menor. Em contrapartida, o revestimento reduz o número total de ânodos de sacrifício necessários para uma proteção efetiva. Por outro lado, segundo GARTHAND (1997), o sistema de proteção catódica por ânodos de sacrifício com Al ou Zn, em estruturas *offshore*, conduz a um aumento indesejável de peso, devido ao grande número de ânodos necessários a uma efetiva proteção, e pode expor aços de alta resistência mecânica a potenciais na faixa de valores capazes de provocar fragilização pelo hidrogênio (SALAMA e THOMASON, 1984).

3.1.3 – Comportamento eletroquímico do revestimento

Em princípio, um revestimento pode proteger um substrato metálico, contra a corrosão, de duas maneiras:

Sendo mais nobre que o substrato: neste caso são utilizados metais com baixa ou nenhuma capacidade de dissolução num meio específico, tais como ouro e platina em água do mar, ou metais formadores de camada passivada de óxidos fortemente aderida ao substrato metálico, prevenindo qualquer corrosão no metal passivado (por exemplo, aço inoxidável), estando a vida útil deste tipo de revestimento diretamente vinculada à taxa de dissolução do filme passivo, bem como à velocidade de repassivação nos defeitos. Nessas situações, a integridade física do revestimento é a condição fundamental ao seu desempenho, já que, a existência de poros, falhas, microtrincas, etc. poderá desencadear um rápido processo de corrosão localizada no substrato.

Sendo menos nobre que o substrato: um revestimento metálico menos nobre atua como protetor catódico do substrato. Assim, a presença de poros e defeitos não conduz à corrosão do metal, pois este estará protegido pelo consumo do revestimento. Neste sistema de proteção, não é absolutamente necessário o recobrimento total do substrato, já que a reação anódica ocorre no revestimento.

Os potenciais de corrosão dos revestimentos em ambiente marítimo, conforme a grande maioria dos estudos de polarização, convergem para valores nas faixas de -800 a -900 mVecs para o alumínio, e de -1000 a -1050 mVecs para o zinco, para uma espessura de revestimento de aproximadamente 200 μm à temperatura ambiente (SALAMA e THOMASON, 1984; COOPER e THOMASON, 1986; WOLFSON, 1996; GARTHAND, 1997).

Espessuras maiores, ao redor de 300 μm , são utilizadas conforme a agressividade do meio corrosivo e tempo de exposição a ele. De modo geral, espera-se que quanto maior a espessura, maior o grau de proteção, já que na maioria das vezes o revestimento resultante do processo de aspensão não está isento de poros.

A Figura 3.3 mostra uma representação esquemática do efeito dos poros em um revestimento metálico menos nobre que o substrato, indicando um comportamento de proteção catódica.

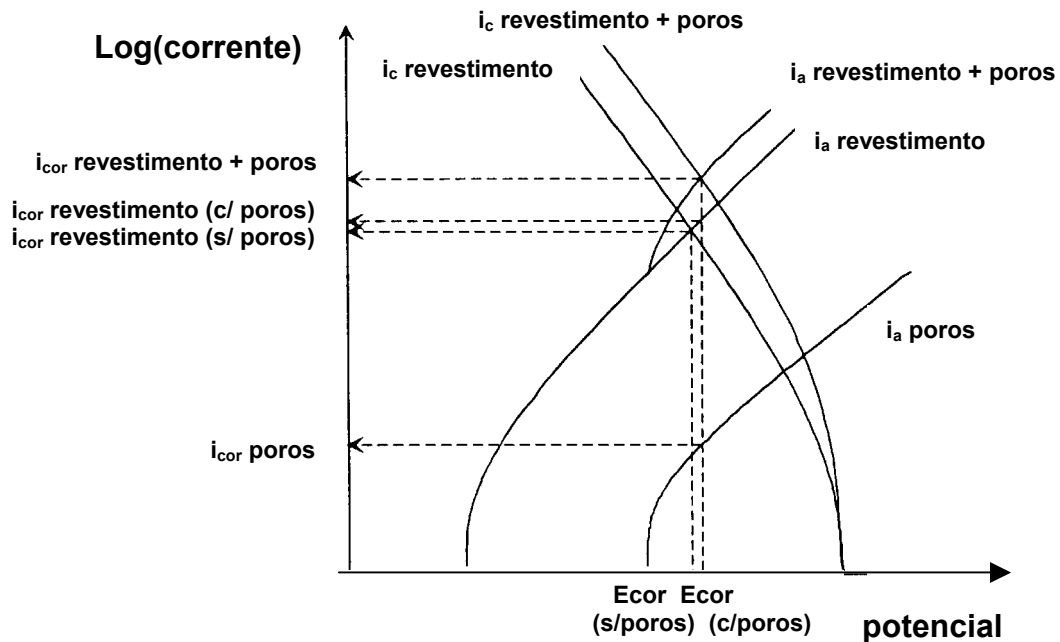


FIGURA 3.3 – Representação esquemática do efeito dos poros em um revestimento menos nobre que o substrato. Fonte: VREIJLING, 1998.

O aumento na taxa de corrosão do revestimento dependerá da corrente anódica total, resultante da exposição do aço, que está diretamente relacionada com o número e tamanho dos poros. Por esta razão, um revestimento livre de poros é desejável, porém raro na prática. No caso do revestimento de zinco, o efeito da presença de poros é mais drástico, pois, devido à acentuada solubilidade de seus produtos de corrosão em água do mar, haverá uma tendência de consumo de material e conseqüentemente um aumento de área de aço exposta.

Em contrapartida, os produtos de corrosão do Al são óxidos insolúveis em água do mar que se depositam nos vazios, poros e defeitos, agindo como selantes e conseqüentemente reduzindo a área de aço exposta. Porém, resultados

desfavoráveis em relação ao Al foram observados por SHIMIZU et al. (1982). O autor constatou a presença de uma ferrugem amarelada recobrimdo o revestimento de alumínio em tubos de aço, especialmente na zona de imersão contínua, após poucos anos de exposição. Essa observação conduziu à sugestão de que o revestimento de Al atua como ânodo de sacrifício somente no estágio inicial de exposição. Após este período, o potencial do tubo se torna gradualmente mais nobre, aproximando-se do potencial de corrosão do aço após três anos.

THOMASON (1985) sugere que os altos potenciais observados resultam do descolamento e perda de material de revestimento, o que conduz à exposição do aço ao ambiente corrosivo. Mesmo assim, cálculos indicam que com 10% de vazios no revestimento é possível manter-se a estrutura polarizada com segurança, com menos de 20% da quantidade de ânodos necessários para a proteção do aço nu.

Outro fator relevante na avaliação eletroquímica do Al sobre o aço, sob proteção catódica, é a demanda de corrente necessária para a polarização de uma determinada superfície. Em um de seus estudos, GARTHAND (1997) observou que para um aço nu imerso em água do mar, a demanda de corrente fica em 100 a 200mA/m², enquanto para amostras revestidas com alumínio, o comportamento foi bastante estável, apresentando valores 10% inferiores ao necessário para o aço nu.

THOMASON (1985), através de estudos de polarização, determinou o valor da corrente que deverá ser produzida para uma determinada área de revestimento. Seu objetivo foi o de determinar a capacidade protetora do Al por unidade de área de aço. Os resultados indicaram que uma unidade de área de Al tem capacidade de proteção de quatro unidades de área do aço para um potencial de -800mVecs.

Em muitas aplicações de metais como revestimento, é indicada a aplicação de selantes vinílicos ou à base de silicone, na superfície, com o objetivo de reduzir ou eliminar as descontinuidades, aumentando a vida útil do substrato.

FISCHER et al. (1987) avaliou o uso destes materiais sobre o revestimento, concluindo que os selantes aumentam a vida útil do revestimento, evitando a oxidação da camada de Al e reduzindo a deposição de produtos de corrosão. Os selantes também diminuem a porosidade e conseqüentemente a área exposta do aço (KUMAR e WITTMER, 1979; CARTER, 1977). Esta conclusão se torna valiosa

quando se deve considerar a existência de vazios provocados por danos mecânicos e físicos.

Em estruturas *offshore*, certos componentes submersos operam em situações de carregamento estático elevado e de cargas cíclicas causadas pelas ondas, possibilitando a ocorrência de falhas estruturais no aço. A presença de falhas no revestimento, permitindo o ataque do meio corrosivo, associada aos esforços mecânicos atuantes no aço e a um potencial catódico inadequado, possibilita o surgimento de processos de corrosão sob tensão e/ou fragilização pelo hidrogênio ou corrosão-fadiga, podendo levar à fratura catastrófica dessas estruturas.

3.2 – CORROSÃO SOB TENSÃO

3.2.1 – O processo de corrosão sob tensão

Uma das causas mais freqüentes de falha em componentes de estruturas *offshore* está relacionada com o efeito combinado de carregamentos estáticos prolongados e o meio corrosivo. Sob tais condições, metais comumente dúcteis podem sofrer falhas prematuras, reduzindo a eficiência e a segurança de certas estruturas submersas.

A corrosão sob tensão (CST) é usualmente definida como um processo de fratura frágil provocado pela ação simultânea de tensões de tração de natureza estática e um meio corrosivo específico. As falhas resultantes dessa forma localizada de corrosão são geralmente catastróficas, pelo fato de ocorrerem em metais geralmente selecionados pela sua resistência à corrosão generalizada e pela sua resistência mecânica.

Durante a CST, as trincas são geradas na superfície, propagando-se na direção perpendicular à direção do esforço, ao longo da microestrutura, de forma transgranular (através dos grãos) e/ou intergranular (ao longo dos contornos de grãos). Algumas vezes estes dois modos de propagação coexistem na mesma trinca, ou uma trinca pode iniciar de um modo e propagar-se de outro.

As situações-limite nas quais este tipo de corrosão ocorre são aquelas em que a falha ocorre sob o efeito da tensão, em ausência da corrosão, e em que a falha é provocada exclusivamente por um processo de dissolução eletroquímica. Entre esses dois extremos, existem situações típicas de CST, em que os processos corrosivos podem ser influenciados pela existência de tensões, e em que a fratura pode ser facilitada pela corrosão (SHREIR, 1977).

KARPENKO e VASILENKO (1979) salientam que a CST pode ser o resultado da alternância entre processos eletroquímicos e mecânicos, em que, sob altas tensões, o efeito do processo mecânico poderá ser decisivo, enquanto a baixas tensões a tendência à fratura é governada pelo processo eletroquímico.

Alguns parâmetros são fundamentais para distinguir o processo de CST:

i) Tensão de tração – uma tensão de tração (extrínseca ou residual) é necessária para produzir CST e normalmente a severidade da falha aumenta com o aumento da tensão. Esse aumento é evidenciado pela alta frequência de falha e pelo baixo tempo em que ela ocorre. GALVELE (1973) afirma que historicamente as falhas causadas pela CST são identificadas como provocadas por tensões de tração estáticas e que existe uma tensão crítica para cada sistema metal/meio corrosivo, responsável pela fratura em CST. Abaixo desse limite não ocorrerá fratura, porém se a tensão ultrapassar esse valor, a CST inevitavelmente causará a fratura do metal. Para PAYER (1982), o parâmetro controlador do processo é a tensão resultante na superfície metálica em contato com o eletrólito. Essa tensão corresponde à soma dos efeitos gerados por tensões de carregamento e pressão, expansões térmicas, tensões residuais de fabricação e tensões residuais de construção e instalação.

ii) Composição química e microestrutura da liga – tratamentos térmicos, trabalho mecânico, elementos de liga e outros fatores que provocam mudanças microestruturais no metal exercem uma considerável e muitas vezes decisiva influência na susceptibilidade à CST.

O aumento da susceptibilidade dos aços inoxidáveis sensibilizados, em alguns meios, é um exemplo clássico do efeito da microestrutura na corrosão sob tensão. Esses aços apresentam carbonetos de cromo precipitados ao longo dos contornos de grão. Essa microestrutura conduz à CST em soluções que não provocam o

mesmo efeito em aços inoxidáveis solubilizados, nos quais há insuficiência de carboneto de cromo precipitado.

iii) Ambiente corrosivo – as propriedades do eletrólito influenciam grandemente a susceptibilidade dos metais à CST. Para uma dada liga, em geral, a corrosão sob tensão ocorre somente em ambientes específicos nos quais a taxa de corrosão nas zonas ativas (anódicas) da superfície é muito maior que nas zonas restantes do metal. Em geral, os meios corrosivos são tais que, com a ausência de esforços mecânicos, são capazes de produzir um filme protetor que, ao se romper, expõe o metal à ação do eletrólito, causando a fratura.

iv) Potencial – existe uma faixa específica de potenciais na qual a CST pode ocorrer. Em potenciais mais oxidantes, ou mais redutores que essa faixa limitante, não ocorrerá nenhuma fratura associada ao meio. Os potenciais capazes de promover a ruptura por CST são dependentes da natureza da liga e do meio corrosivo. Para um dado sistema metal/meio, variações no potencial podem provocar mudanças no comportamento frente à CST.

O potencial pode ser modificado através de alteração da composição química do eletrólito ou pela polarização do metal. Tanto a polarização anódica quanto a catódica podem ser utilizadas para controlar e até evitar o processo de CST. Entretanto, deve-se considerar que a nucleação da trinca depende acima de tudo do meio agressivo. A fragilização provocada pelo hidrogênio, por exemplo, é mais acentuada em potenciais catódicos, em que o hidrogênio é gerado na superfície do metal.

A composição química do eletrólito, incluindo pH e a presença de fontes de hidrogênio, juntamente com a composição química e microestrutura de uma liga específica, determinam dois processos básicos de corrosão sob tensão: 1º) a CST anódica (corrosão ativa), envolvendo a dissolução do metal durante a iniciação e a propagação da trinca e, 2º) a CST catódica (fragilização pelo hidrogênio), em geral resultante da semi-reação catódica de corrosão, envolvendo a adsorção nos sítios catódicos das superfícies do metal ou nas paredes da trinca e sua subsequente absorção na rede do cristal.

Pelo que se encontra na bibliografia, os mecanismos propostos na literatura para explicar o fenômeno da ação combinada da tensão e da corrosão, são baseados principalmente nos conceitos de ruptura do filme superficial, dissolução metálica, fragilização por absorção do hidrogênio e teoria da mobilidade superficial.

3.2.2 – Mecanismos de corrosão sob tensão

GALVELE (1999) fez uma revisão dos principais mecanismos de CST, relacionando-os com diferentes categorias de ligas nas quais o mecanismo é mais freqüente. Segundo o autor, a *corrosão sob tensão em caminho ativo* (dissolução anódica) se refere à categoria das ligas com caminho preexistente, de mais fácil dissolução para a propagação de trincas, tais como as ligas envelhecíveis de Al-Cu. Aços de alta resistência mecânica e metais formadores de hidretos tais como titânio e zircônio são susceptíveis à CST por *fragilização pelo hidrogênio*, enquanto ligas homogêneas tais como aços inoxidáveis austeníticos, latões e ligas de níquel estariam sujeitas à fragilização pelo *mecanismo da mobilidade superficial*.

3.2.2.1 – Corrosão sob tensão em caminho ativo

A corrosão sob tensão em caminho ativo é também chamada de corrosão sob tensão por dissolução anódica, uma vez que o passo controlador é a dissolução do metal durante a iniciação e propagação da trinca.

O mecanismo propõe que a tensão aplicada tem a função de romper o filme superficial, principalmente em pontos mais susceptíveis da microestrutura heterogênea do metal. Conforme SANDOZ (1972), o metal exposto sofreria ataque do meio agressivo, que provocaria a dissolução de componentes da liga, através de caminhos preferenciais, fazendo evoluir rapidamente a propagação da trinca. Nesse caso, a velocidade de repassivação do metal exerceria um papel fundamental no processo de CST. Ou seja, taxas elevadas de aplicação de cargas impediriam a repassivação, conduzindo então a uma fratura dúctil antes de ocorrer a necessária corrosão. Segundo SPROWLS (1990), velocidades muito lentas favoreceriam a

dissolução e repassivação na ponta da trinca, conduzindo ao *pit* ou até à corrosão generalizada.

Conforme esse mecanismo, só ocorreria CST se a velocidade de reformação do filme superficial fosse intermediária. Entretanto, GALVELE (1978) se contrapõe a essa conclusão, afirmando que não há uma velocidade ideal para caracterizar o processo de CST. Segundo SCHROEDER (1999), para observar o fenômeno de CST utilizam-se velocidades de deformação da ordem de 10^{-5} a 10^{-7}s^{-1} . Velocidades nessa faixa permitem distinguir os processos de dissolução anódica e fragilização pelo hidrogênio, já que a reação eletroquímica observada em velocidades de aplicação de carga muito baixas não ocorre quando a trinca é o resultado da fragilização pelo hidrogênio.

A Figura 3.4 mostra a influência da taxa de aplicação de carga no mecanismo de CST e fragilização por hidrogênio. Taxas de aplicação de carga muito baixas permitem distinguir os dois mecanismos, ou seja, no processo de CST a estas velocidades, o mecanismo de dissolução anódica é predominante e a taxa de repassivação é alta, impedindo a propagação rápida da trinca. Porém, quando o mecanismo atuante é o da fragilização pelo hidrogênio, isso não ocorre. O metal sofre fratura frágil com pouca deformação.

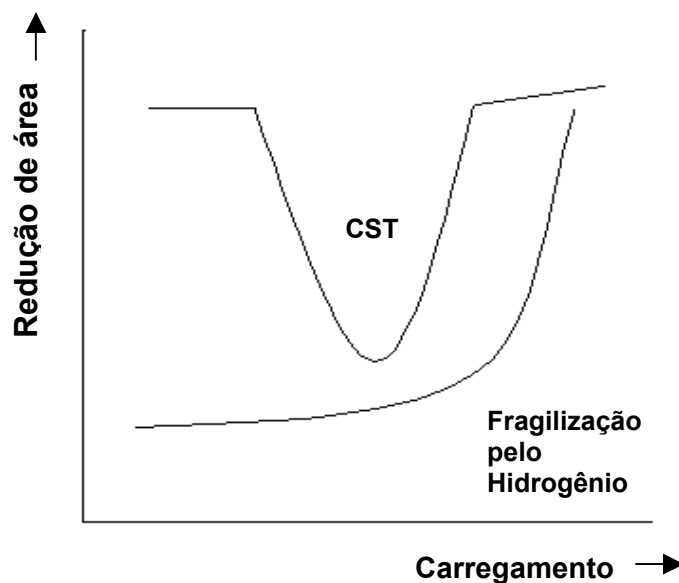


FIGURA 3.4 – Efeito da taxa de aplicação de carga sobre a CST e a fragilização pelo hidrogênio. Fonte: SPROWLS, 1990.

3.2.2.2 – Fragilização pelo hidrogênio

A fragilização pelo hidrogênio corresponde ao processo de fragilização no qual uma significativa queda na ductilidade e no tempo para a fratura é provocada quando o hidrogênio atômico penetra no metal.

O hidrogênio na sua forma atômica (H) é absorvido na interface metal/solução e, devido a seu baixo volume atômico, uma porção desse hidrogênio se difunde intersticialmente com facilidade no metal, enquanto o restante (porção maior) se combina e evolui com hidrogênio molecular (H₂). Para que isso aconteça, algumas fontes de hidrogênio devem estar presentes para possibilitar a formação de hidrogênio atômico na interface. As situações em que essas condições são encontradas podem ocorrer tanto durante o processo de manufatura e fabricação como posteriormente em serviço. Alguns dos mais importantes processos em que o hidrogênio é absorvido incluem a decapagem ácida, eletrodeposição metálica, atmosferas ricas em hidrogênio a temperaturas elevadas (tratamentos térmicos e soldas) e reações generalizadas com a água.

Existem duas modalidades pelas quais o hidrogênio atômico pode causar fragilização nos metais: a *fragilização irreversível* e a *fragilização reversível*.

A *fragilização irreversível* se refere aos casos em que a presença do hidrogênio conduz ao dano da estrutura do metal, comprometendo sua resistência mecânica de modo definitivo, mesmo que todo o hidrogênio seja removido posteriormente. Neste tipo de fragilização, o hidrogênio reage com ele mesmo, com a matriz ou com elementos não-metálicos dispersos na matriz, gerando produtos gasosos estáveis capazes de dilatar inclusões, formando vazios internos de dimensões expressivas, ou que migram e se concentram em regiões de heterogeneidades na rede, como vazios, discordâncias e contornos de grão. Criam-se então falhas internas que agem não só através da eliminação da homogeneidade metálica, mas também como intensificadores de tensões aplicadas e geradores de tensões internas adicionais. Dentro dessa categoria, estão o cobre contendo inclusões de óxidos, em que a reação leva à formação de vapor d'água, e os aços contendo carbonetos, em que ocorre a formação de metano.

Segundo GENTIL (1996), a maioria dos danos provocados pelo hidrogênio tem ocorrido na indústria petrolífera, onde o gás sulfídrico presente, reage com o ferro, formando hidrogênio atômico e uma película de sulfeto de ferro. A fragilização também é ocasionada pela precipitação de hidretos nos metais formadores desses compostos (titânio, zircônio, vanádio e paládio), gerando uma distribuição de partículas geralmente frágeis através do metal.

O hidrogênio se difunde na rede na forma atômica, e no metal ele se combina nas heterogeneidades, provocando a formação de bolhas (*blisters*). O fenômeno denominado *empolamento pelo hidrogênio*, é capaz de levar o metal à ruptura devido às altas pressões internas geradas dentro desses defeitos.

Em aços de alta resistência mecânica e relativa dureza, o efeito do hidrogênio nas descontinuidades é particularmente prejudicial, pois impede o movimento das discordâncias, restringindo a capacidade de deformação plástica, ocorrendo microfissuras e subsequente falha do material.

A *fragilização reversível* caracteriza-se pela presença de hidrogênio durante o carregamento, sendo que a eliminação do hidrogênio antes da aplicação da tensão restaura a capacidade de deformação do metal. Para que a fratura ocorra, é necessária a ação conjunta da tensão e do hidrogênio durante um intervalo de tempo relativamente longo. A ruptura do metal pode ocorrer em serviço sob cargas estáticas relativamente baixas durante muito tempo, sem dano aparente até o momento da fratura.

As principais teorias relacionadas com a influência do hidrogênio nos processos de fragilização são apresentadas por HIRTH (1995). São discutidos os efeitos provocados na deformação plástica, transporte, incluindo a interação com o movimento das discordâncias, fratura dúctil, fratura frágil e crescimento da trinca associado ao carregamento.

A *teoria da pressão interna* se refere ao aumento da concentração de hidrogênio nos vazios da rede e em fissuras, gerando uma elevação da pressão interna que, associada ao efeito do carregamento, provoca ruptura em tensões inferiores às esperadas. Esse fenômeno ocorre, por exemplo, na formação de *blisters*. Em contrário a essa conclusão, foi observado que o deslocamento das

discordâncias poderia elevar os níveis das pressões internas nos vazios, mesmo em situações de baixa fugacidade do hidrogênio. O movimento das discordâncias aceleraria o transporte de hidrogênio, facilitando o aumento da fugacidade interna do gás.

O *modelo da energia superficial* propõe que o hidrogênio seria absorvido nas superfícies criadas durante a propagação da trinca, provocando um decréscimo na energia necessária para a fratura, levando o metal à fragilização. O modelo considera que a energia superficial contribui com uma parcela muito pequena para a formação da zona plástica na ponta da trinca, não explica a possibilidade de descontinuidade e reversibilidade do processo de propagação da trinca, e não considera que o oxigênio, apesar de possuir maior calor de absorção que o hidrogênio, não provoca trincamento. O efeito do oxigênio pode ser explicado pela absorção preferencial desse elemento na ponta da trinca bloqueando o ingresso do hidrogênio, mas, devido ao seu tamanho atômico, é incapaz de promover a propagação da trinca.

Em muitos casos foi observado que a presença do hidrogênio na rede favorece a deformação plástica. Com base nessa evidência, foi proposto o *mecanismo de favorecimento do deslizamento*, baseado no princípio de que o hidrogênio facilita o escoamento, favorecendo o movimento e o acúmulo das discordâncias em hélice na superfície livre do metal. Entretanto, um aumento da dureza também é observado, logo, o efeito do hidrogênio como facilitador do deslizamento não pode ser generalizado. Na verdade, é necessária uma combinação entre o hidrogênio e as tensões internas para nuclear uma trinca em uma inclusão.

O *modelo da formação de hidretos* mostra que os metais de transição podem sofrer degradação pelo hidrogênio devido à formação de hidretos frágeis na ponta da trinca, seguida de trincamento e captura do hidreto acompanhada de deformação, quando a extremidade da trinca alcançar a fase matriz. Desse modo, o campo de tensões quase hidrostático existente nessa zona estabilizaria o hidreto mesmo sendo ele instável na ausência de tensões. No caso do ferro exposto a pressões externas muito altas de hidrogênio, nenhum hidreto estável foi encontrado; logo, o modelo descrito não tem sido considerado para explicar a fragilização do aço pelo hidrogênio.

Por último, é citado o *modelo de transporte*, baseado no princípio de que, se o hidrogênio é a causa da nucleação da trinca, ele deve ser transportado através da solução, adsorvido, absorvido, transportado internamente por difusão ou por movimento das discordâncias, e posicionado em uma interface interna, provocando nucleação e propagação da trinca. Os passos controladores do processo seriam a adsorção, a difusão e a propagação da trinca.

3.2.2.3 – Corrosão sob tensão por mobilidade superficial

Corrosão sob tensão por mobilidade superficial consiste na contaminação da superfície do metal por espécies do meio corrosivo. A mobilidade superficial poderia diminuir ou aumentar pelo efeito de contaminantes. Mais precisamente, contaminantes de baixo ponto de fusão seriam capazes de acelerar a mobilidade superficial e seriam responsáveis pela CST em certos sistemas (aços inoxidáveis austeníticos, latões, ligas de Ni, etc.).

O mecanismo baseia-se em quatro considerações:

i) O ambiente corrosivo afeta o metal, modificando sua difusibilidade superficial.

ii) As temperaturas nas quais a CST ocorre geralmente correspondem a valores menores que a metade da temperatura absoluta de fusão (T_m). Isto significa que a difusão em volume através do metal é negligenciável,

iii) A CST pode ocorrer sem nenhuma deformação plástica, o que exclui o movimento de discordância como responsável pela propagação de trincas.

iv) A CST deve-se à captura de vazios na ponta da trinca.

GALVELE (1999) utiliza conceitos termodinâmicos para desenvolver o mecanismo de corrosão sob tensão, no qual a mobilidade superficial sofre um aumento brusco em função da formação de compostos superficiais de baixo ponto de fusão na interface metal/solução. Como já mencionado, haverá uma elevada concentração de tensões na ponta da trinca, sendo que, as tensões de tração são

conhecidas como redutoras da energia livre de formação de vazios:

$$\Delta F^0 = \Delta F_1^0 - \sigma a^3 \quad (3.1)$$

onde:

ΔF_1^0 = Energia livre para criação de um vazio para uma região não tensionada;

ΔF^0 = Energia livre para criação de um vazio para uma região tensionada;

σ = tensão elástica na ponta da trinca;

a = distância interatômica.

Se a energia para criação de uma vacância em uma região não-tensionada é ΔF_1^0 , em uma zona tensionada como a ponta de uma fissura, a energia gasta para remover um átomo será $\Delta F_1^0 - \sigma a^3$, onde σa^3 é o trabalho executado pela tensão para retirada do átomo. Então, sob tensões de tração, a concentração de equilíbrio das vacâncias (C) é dada pela equação:

$$C = C^0 \cdot \exp(\sigma \cdot a^3 / k \cdot T) \quad (3.2)$$

onde:

C = concentração de vacâncias em equilíbrio nas regiões tensionadas;

C^0 = concentração de vacâncias em equilíbrio térmico nas regiões não-tensionadas;

T = temperatura em K;

k = constante de Boltzmann.

Segundo HIRTH e NIX, apud GALVELE (1999), há um tempo de relaxamento (τ) necessário para restabelecer o equilíbrio da concentração de vacâncias:

$$\tau = \lambda^2 / D \quad (3.3)$$

onde:

D = difusibilidade das vacâncias

λ = distância à próxima vacância.

Considerando que a temperatura é menor que $0,5 \cdot T_m$, o valor de D é muito baixo e τ é bastante longo. O mecanismo de mobilidade superficial considera que somente o primeiro leito atômico do metal é susceptível a um movimento mensurável, facilitado pela ação do meio corrosivo. Toda vez que a rede tensionada na ponta da trinca captura uma vacância, a trinca se propaga a uma distância atômica e um esgotamento superficial de vacâncias é criado. A difusão de tais vacâncias ao longo da superfície será controladora do processo, gerando a seguinte equação para a taxa de propagação da trinca (TPT):

$$TPT = (D_s / L) \cdot [\exp(\sigma a^3 / kT) - 1] \quad (3.4)$$

onde:

D_s = coeficiente de autodifusão superficial;

L = distância de difusão das vacâncias;

σ = tensão elástica superficial na ponta da trinca;

a = distância interatômica;

K = constante de Boltzmann e

T = temperatura em Kelvin.

Considerando que, para baixas tensões, σa^3 é muito menor que kT , a taxa de propagação da trinca (TPT) aumenta com o aumento da tensão na ponta da trinca, com o aumento do coeficiente de autodifusão superficial e com o aumento do raio atômico, diminuindo em função da distância a ser percorrida. Assim, um contaminante atua acelerando a mobilidade superficial e gerando vacâncias na superfície metálica.

A Figura 3.5 apresenta um processo de propagação da trinca fundamentado no mecanismo de mobilidade superficial, na presença de um contaminante iônico. Observa-se que, o deslocamento de um átomo na ponta da trinca tensionada introduz uma vacância na rede. Para valores altos de D_s , o movimento do átomo pode ser bastante rápido, provocando assim o progresso da trinca.

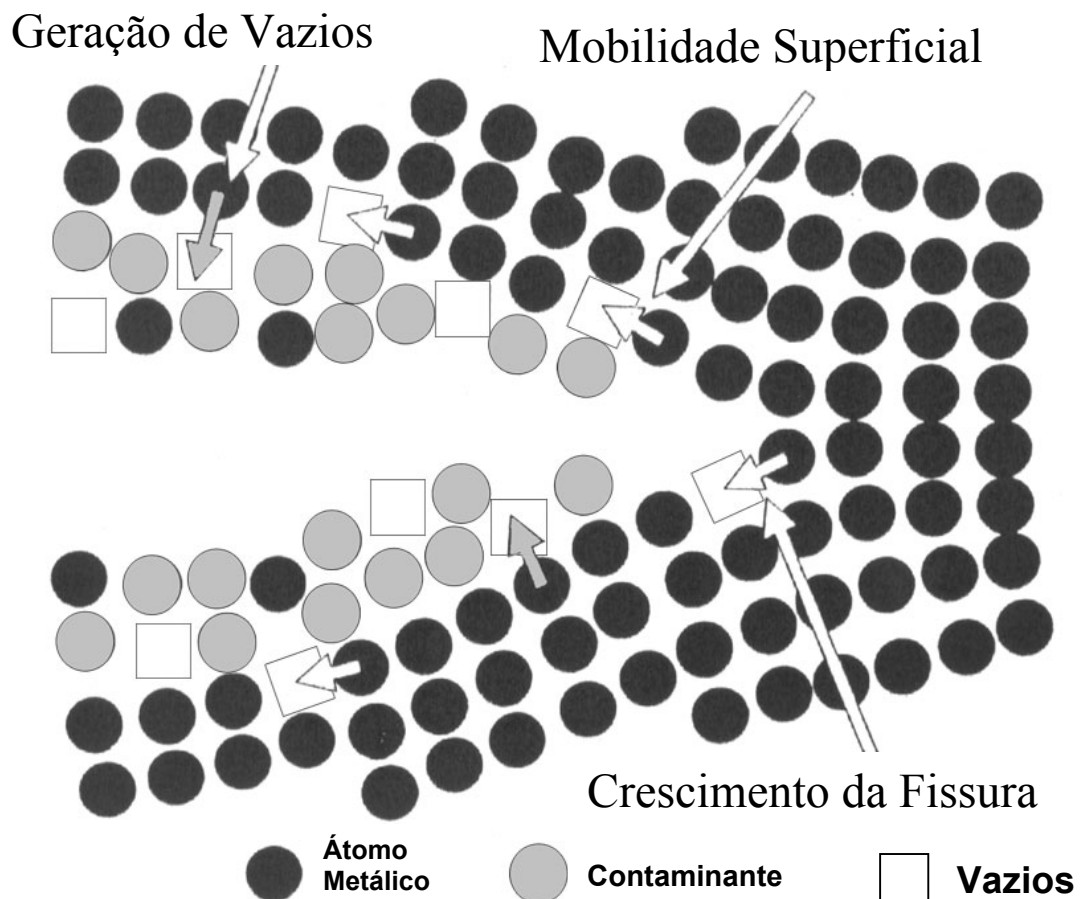


FIGURA 3.5 – Propagação da trinca por mobilidade superficial, na presença de um contaminante iônico. Fonte: GALVELE, 1999.

3.2.3 – Corrosão sob tensão em aços de alta resistência mecânica

Para KARPENKO e VASILENKO (1979), PARKINS (1982) e THOMASON (1988), a grande maioria dos casos de CST em aços de alta resistência mecânica deve-se à fragilização pelo hidrogênio.

Segundo WARREN (1987), os efeitos do hidrogênio no comportamento mecânico dos aços é geralmente controlado pela forma na qual se encontra incluso (atômica ou molecular), pelo nível de tensão e estado de tensões do aço. Nos aços de baixa resistência mecânica, um aumento da concentração de hidrogênio dentro de vazios e imperfeições internas gera uma elevação da pressão interna e um aumento de volume (empolamento), conforme HIRT (1995) e TROIANO (1995). Esse efeito não é observado em aços endurecidos, trabalhados a frio ou de alta resistência. Nesses aços, a função do hidrogênio é a de provocar fragilização. A Tabela 3.2 apresenta os principais aços susceptíveis a fragilização pelo hidrogênio.

TABELA 3.2 – Principais aços susceptíveis a fragilização pelo hidrogênio. Fonte: WARREN, 1987.

Material	Descrição
1	Aços trabalhados a frio dos seguintes tipos: aços carbono ou aços estruturais, aços inoxidáveis ferríticos (AISI 405, 430 e 446).
2	Aços carbono de liga tratados termicamente com dureza maior que 22-23 R _c .
3	Aços inox martensíticos (AISI 410 e 17-4 PH) tratados termicamente com dureza maior que 22-23 R _c .
4	Aços estruturais soldados com teores de carbono acima de 0,22% e aço inoxidável AISI 410 soldado, quando usados na condição de soldados.

Os efeitos do hidrogênio na fragilização do aço, segundo WARREN (1987), estão associados com a sua solubilidade no aço, ou seja, formação de uma solução intersticial de hidrogênio atômico na ferrita (ferro α) ou martensita. Esses efeitos de

fragilização são maximizados pela saturação dessa solução. Conforme SHREIR (1977), o hidrogênio fragiliza os aços de alta resistência mecânica, afetando a iniciação da trinca e os estágios lentos de sua propagação. Em geral, a susceptibilidade dos aços à fragilização aumenta conforme o aumento da resistência mecânica. O hidrogênio atômico na rede não afeta as propriedades elásticas do aço, mas afeta grandemente suas propriedades plásticas, particularmente a capacidade de fluxo plástico localizado na presença de uma pré-trinca ou outras condições que conduzam a um estado triaxial de tensões.

A Tabela 3.3 apresenta a solubilidade do hidrogênio no ferro a 1 atm de pressão.

TABELA 3.3 – Solubilidade do hidrogênio no ferro a 1 atm de pressão. Fonte: WARREN, 1987.

Estado físico do ferro	Temperatura (°C)	Solubilidade (ppm)
Ferro alfa (ccc)	20	“muito baixa”
Ferro alfa (ccc)	900	~0,6
Ferro gama (cfc)	920	~1,0
Ferro sólido	1535	~1,8
Ferro líquido	1535	~3,6

Concentrações de 2 a 2,5 ppm de hidrogênio atômico já provocam um decréscimo na ductilidade do aço, enquanto concentrações de 5 a 6 ppm podem causar redução mais drástica. No caso de aços de alta resistência mecânica, segundo SHREIR (1977), uma pequena concentração de hidrogênio é capaz de causar severa fragilização.

A fragilização pelo hidrogênio nos aços está associada com processos catódicos em meio ácido ou com polarização catódica. As propriedades do meio são determinadas pela concentração de hidrogênio na solução, pelo pH e pela concentração percentual de carbono. Um decréscimo no pH da solução facilita a fragilização pelo hidrogênio. Entretanto, ao mesmo pH, soluções diferentes produzem efeitos de fragilização diferenciados. Os processos catódicos na superfície do aço conduzem à absorção de hidrogênio formado a partir de moléculas de água.

Parte se combina na forma de bolhas e outra penetra através dos sítios catódicos (regiões concentradoras de tensões) na ponta da trinca, conduzindo à fragilização.

Para PARKINS (1982), materiais com alta resistência mecânica, em geral, apresentam duas zonas de potenciais, nas quais a fragilização pelo hidrogênio é evidenciada. A Figura 3.6 apresenta o efeito do potencial aplicado sobre a fragilização de um aço em um meio corrosivo, evidenciando duas regiões de potenciais nas quais ela ocorre, separadas por uma zona intermediária onde ocorreria fratura dúctil.

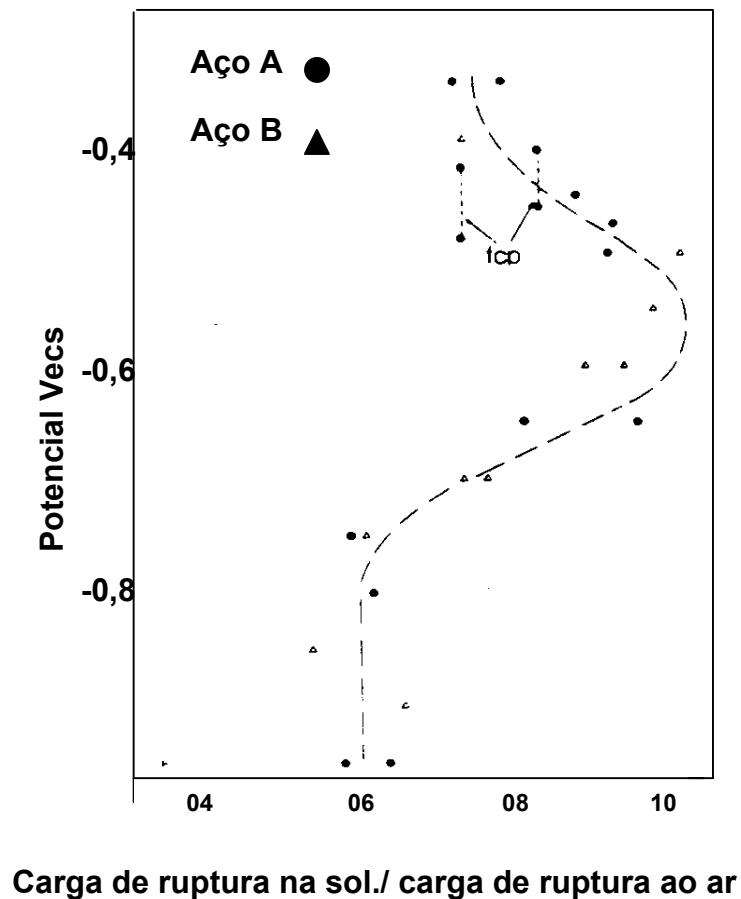


FIGURA 3.6 – Efeito do potencial aplicado sobre a CST de um aço em ambiente agressivo. Fonte: PARKINS, 1984.

Em potenciais abaixo de aproximadamente $-0,8V$ ecs, a fratura é atribuída à fragilização pelo hidrogênio, enquanto em potenciais ao redor de $-0,6V$ ecs a fratura apresenta características superficiais indicando que sua iniciação se deve a um processo de dissolução, ao passo que a propagação da trinca seria resultado da fragilização pelo hidrogênio. A iniciação da trinca em potenciais a partir de $-0,6V$ ecs estaria relacionada ao potencial de *pit* e seu crescimento seria resultado da acidificação na ponta da trinca, provocada pelo abaixamento do pH nesta região, a qual facilita a descarga de hidrogênio, conduzindo à fragilização.

THOMASON (1987), ao estudar o efeito da proteção catódica na taxa de absorção de hidrogênio pela superfície de um aço exposto à água do mar, indica existirem potenciais de proteção catódica indesejáveis para proteção. Segundo o autor, quando o aço se encontra a potenciais mais negativos que $-1,1 V(Ag/AgCl)$, a vida útil em fadiga decresce e a taxa de crescimento de trinca em fadiga aumenta, quando comparadas a níveis normais de proteção catódica.

Para BROWN (1981) e THOMASON (1996), a prevenção à corrosão de aços de alta resistência mecânica em água do mar pode ser feita pela utilização de proteção catódica por sobrepotencial e/ou por revestimento metálico. Normalmente, aços de alta resistência mecânica, imersos em água do mar, são revestidos com Zn, Al ou Cd. Tais revestimentos são anódicos em relação ao aço nas discontinuidades e nos poros de revestimento. Nestes locais, segundo SHREIR (1977), o potencial do aço decresce e poderá ocorrer um ataque galvânico com evolução do hidrogênio nos sítios catódicos e subsequente entrada no aço, conduzindo à fragilização

Infelizmente existem na literatura poucos dados em relação à absorção de hidrogênio resultante da ação de polarização catódica em revestimentos depositados sobre o aço. Entretanto, são conhecidos exemplos em que parafusos de aço revestidos com Zn romperam-se quando expostos à água natural, presumivelmente devido ao hidrogênio produzido pela ação galvânica.

Conforme HAGIMARA e OUCHI (1999), quando o potencial de proteção catódica é consideravelmente negativo, átomos de hidrogênio são gerados eletroquimicamente sob um defeito no revestimento e absorvidos pelo aço nesses vazios. O hidrogênio absorvido pode causar fragilização pelo hidrogênio, se uma tensão suficientemente alta for aplicada.

3.3 – CORROSÃO – FADIGA

3.3.1 – Ensaio de fadiga

Apesar da relevância do estudo da corrosão sob tensão, são as solicitações mecânicas, relacionadas com a constância e repetibilidade das correntes marinhas, as mais significativas para a avaliação de falhas em aços estruturais utilizados em plataformas *offshore*.

A tendência à fratura de metais submetidos a esforços cíclicos repetitivos é conhecida como fenômeno de *fadiga*.

Contrariamente às falhas provocadas por esforços estáticos, a falha por fadiga ocorre em níveis de tensões bem inferiores aos correspondentes ao limite de resistência e, inclusive inferiores ao limite de escoamento do material. Em vista disso, a magnitude das tensões cíclicas aplicadas será determinante do tempo de vida em fadiga do material, de tal forma que, para níveis de tensão elevados, a fratura por fadiga ocorrerá em curtos intervalos de tempo, enquanto que, em níveis muito baixos, o tempo para a fratura torna-se independente da tensão. Portanto, existirá para cada material um limite de fadiga (σ_f) correspondente a uma tensão capaz de não provocar fratura para um número de ciclos (N) infinito ou pré-determinado.

Uma das freqüentes causas de fratura frágil prematura, provocada pelo efeito de esforços mecânicos combinados a ação corrosiva, é a corrosão-fadiga.

O processo é completamente distinto daquele que produz trincas por esforços mecânicos estáticos (CST), o qual tem lugar somente em alguns metais e meios corrosivos específicos, enquanto que a maioria dos metais, se não todos, em qualquer meio corrosivo são susceptíveis à corrosão-fadiga.

A corrosão-fadiga é definida como sendo o processo no qual a fratura ocorre pela ação simultânea de tensões mecânicas cíclicas e ataque químico de um meio agressivo.

Conforme VIGNOLES (1999), há dois enfoques distintos para avaliação da vida em fadiga dos materiais: Testes Ciclos para a Fratura (Curva σ -N) e Testes de Fratura (envolvendo a Mecânica da Fratura).

Os *testes de ciclos para a fratura* são aqueles nos quais a amostra é submetida a um carregamento cíclico até a fratura em um determinado número de ciclos, fornecendo resultados referentes à iniciação da trinca. A magnitude da tensão nominal do carregamento cíclico será determinante do número de ciclos para a fratura, ou seja, baixas tensões cíclicas implicam em um elevado número de ciclos ($> 10^4$ – fadiga de alto ciclo), enquanto que um número reduzido de ciclos ($< 10^4$) é gerado pela aplicação de altas tensões cíclicas (fadiga de baixo ciclo). Na prática a distinção entre estes dois tipos de teste é feita através do componente dominante da carga aplicada durante o carregamento: elástico (alto ciclo) ou plástico (baixo ciclo), dependendo das propriedades mecânicas do material e da magnitude da tensão nominal.

A forma usual de representação dos resultados de testes de ciclos para a fratura é a curva σ - N, ou curva de Wöhler, em que se obtém o gráfico tensão (σ) versus (N) em escala logarítmica, submetendo-se a amostra a diferentes níveis de carregamento cíclicos até a fratura a um determinado número de ciclos.

Em geral, existem dois comportamentos típicos apresentados pelos materiais, conforme mostra a Figura 3.7.

Observa-se que a curva σ - N, correspondente à Figura 3.7A, apresenta um limite de tensão típico, tal que para valores abaixo deste limite, o material não sofrerá ruptura por fadiga para um número indefinido de ciclos. Este limite, representado por um patamar horizontal, é conhecido como *limite de resistência à fadiga* (σ_{rf}). Para os aços, este valor está compreendido entre 35 e 65% do limite de resistência à tração.

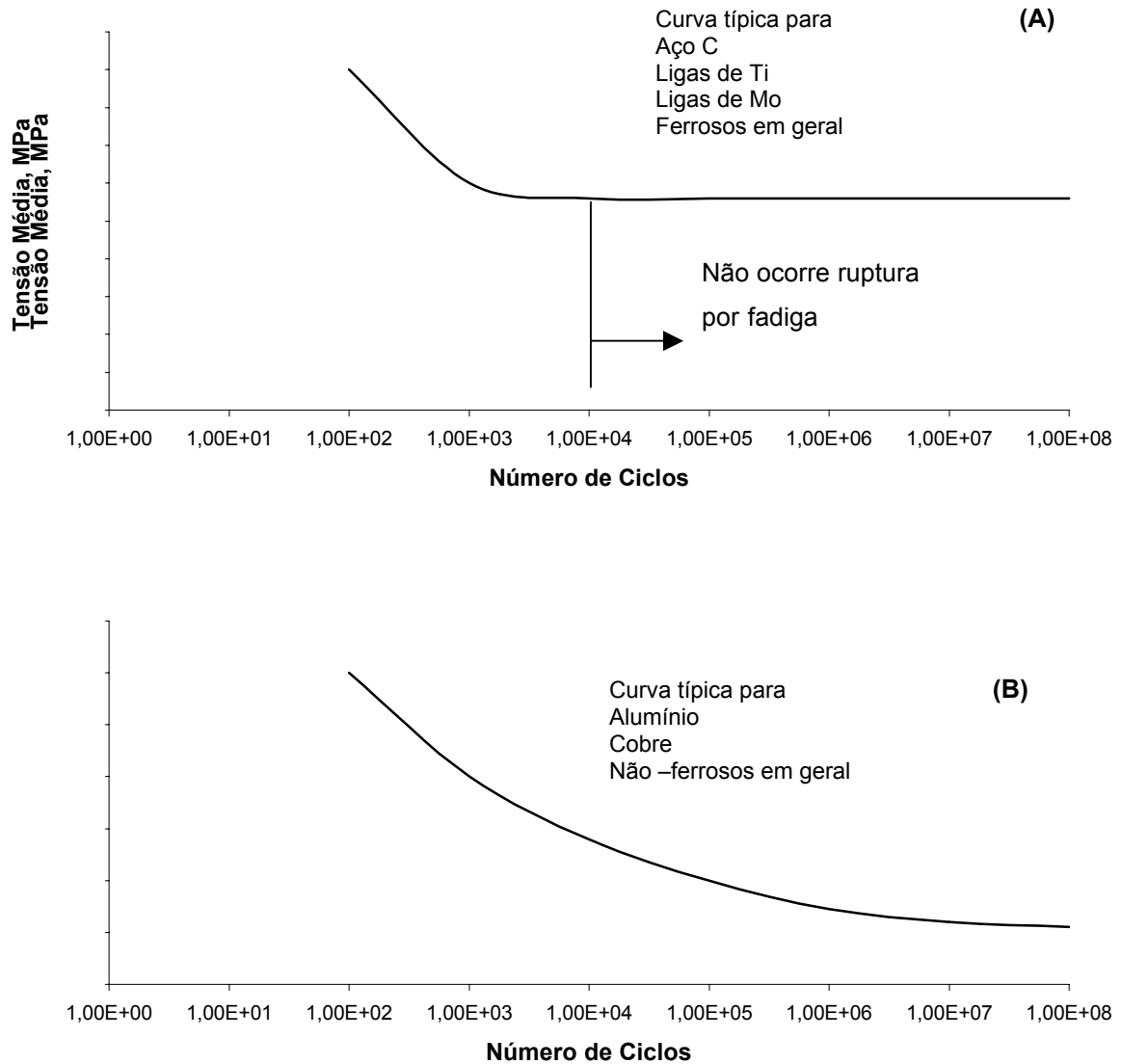


FIGURA 3.7 – Curvas típicas obtidas no ensaio de fadiga; (A) metais ferrosos e (B) metais não ferrosos. Fonte: GARCIA, SPIM. e SANTOS, (2000).

Outros materiais como o alumínio, cobre e não ferrosos, não apresentam o patamar horizontal. A curva $\sigma - N$ (Figura 3.7B) decai continuamente o que indica a inexistência de um limite de resistência à fadiga. O mesmo comportamento é verificado nos aços ensaiados em meios corrosivos.

A Figura 3.8 apresenta curvas $\sigma - N$ obtidas a partir de ensaios de corrosão fadiga que salientam o efeito da agressividade do meio sob o limite de fadiga de vários materiais. Verifica-se uma tendência horizontal em meios suaves (ar), enquanto que em meios mais agressivos, as curvas decrescem continuamente.

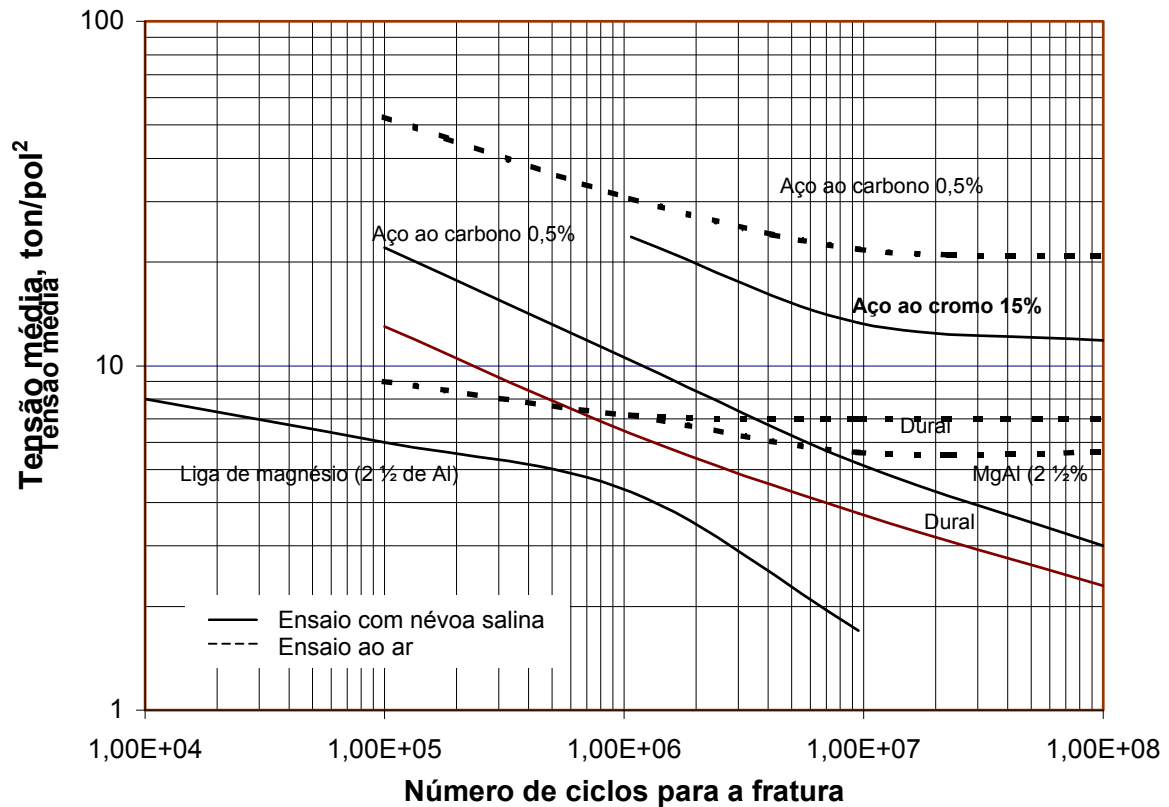


FIGURA 3.8 – Ensaio de fadiga e de corrosão - fadiga em diferentes materiais. Fonte: FORREST, 1972.

O teste de fratura em fadiga (taxa de propagação de trinca) se refere aos ensaios realizados com amostras pré-entalhadas. O objetivo do teste é o de determinar a taxa na qual trincas subcríticas crescem e se propagam sob carregamento cíclico, antes de atingirem um tamanho ideal para a fratura, sob determinadas condições ambientais.

Normalmente a taxa de crescimento de trinca é determinada por teste de carregamento de amplitude constante (ASTM E 647), no qual o comprimento da trinca é medido visualmente ou por método equivalente em função dos ciclos transcorridos. Os dados são submetidos a uma análise numérica que irá determinar a taxa de crescimento da trinca (da/dN) que é expressa em função da intensidade da tensão na ponta de trinca (ΔK), calculado a partir de expressões baseadas na análise das tensões linear- elásticas.

Os resultados dos ensaios de fratura em fadiga são expressos na forma de um gráfico (da/dN) como função de ΔK . Tais resultados são independentes da

geometria da amostra o que possibilita a comparação com dados obtidos para uma variedade de configurações de corpos de prova e condições diferentes de carregamento.

Geralmente, corpos de prova baseados na fractomecânica permitem avaliar a taxa de propagação de fissuras, o que é impossível em corpos lisos. Entretanto, dificuldades de nucleação não significam dificuldades de propagação, uma vez que as etapas são aparentemente independentes. Além disso, corpos de prova pré-entalhados e revestidos não permitem uma homogeneidade da espessura de revestimento nas paredes e ponta da trinca, o que poderá levar a falsos resultados.

3.3.2 – Mecanismos de corrosão-fadiga

Os mecanismos propostos para explicar a fratura por corrosão-fadiga recaem em uma ou mais das seguintes considerações:

- 1) Concentração de tensões na base de *pites* criados pelo meio corrosivo;
- 2) Ataque eletroquímico nas zonas de deformação plástica do metal, com o metal não deformado atuando como cátodo;
- 3) Ataque eletroquímico nas zonas fissuradas do filme protetor;
- 4) Queda da energia superficial do metal devido à adsorção na fissura e aumento na propagação.

Segundo FORREST (1972), a primeira etapa do processo de fratura, consiste na formação de *pites*, provocados pelo agente corrosivo, seguida da progressão de trincas predominantemente transgranulares e sem muitas ramificações.

WHITWHAM e EVANS (apud DUQUETTE, 1972) observaram trincas transgranulares originadas em bandas de deslizamento na superfície de um aço ensaiado ao ar, indicando serem estas as principais causas de corrosão-fadiga, apesar de ter sido encontrada uma pequena porcentagem de trincas intergranulares. Os autores concluíram que as falhas devido à corrosão-fadiga seriam causadas pelo metal deformado atuando como ânodo, enquanto zonas não deformadas atuariam como cátodos. Em conseqüência, trincas muito finas avançariam pela combinação

das ações eletroquímica e mecânica. Esse mecanismo somente atuaria quando o metal é submetido a tensões cíclicas e quando algumas regiões da superfície do metal são anódicas em relação às outras, em função de irregularidades da superfície e das diferenças locais da acessibilidade ao oxigênio.

Desta forma, o ataque ocorre em regiões anódicas e pode ser mais severo se a área anódica for menor que a área catódica, o que justifica a existência de trincas finas e com poucas ramificações, geralmente encontradas nos metais submetidos à corrosão-fadiga.

A ruptura do filme superficial, como a principal causa da corrosão-fadiga foi proposta em 1933 por LAUTE (apud DUQUETTE, 1972). De acordo com sua teoria, o filme superficial é rompido pelos esforços mecânicos cíclicos, favorecendo o ataque corrosivo e conseqüentemente a propagação da trinca. Neste caso, a freqüência de aplicação dos ciclos influenciaria na vida em fadiga, ou seja, altas freqüências dificultariam a reparação do filme e, conseqüentemente, reduziriam a vida em fadiga.

EVANS e SIMMAD (apud DUQUETTE, 1972), sugeriram que o efeito da ruptura do filme superficial é fortemente atuante em soluções neutras e que em soluções ácidas predominam modificações estruturais no metal.

Mais tarde, RYABCHENKOV (apud DUQUETTE, 1972) notou uma queda brusca no potencial em testes a altas tensões de carregamento em ciclos alternados, atribuindo a queda à abertura de microtrincas e à destruição do filme superficial.

Um estudo do comportamento da corrosão-fadiga em aços com proteção catódica em soluções neutras e alcalinas, levou SINYAVSKI e VEDENKI (apud: DUQUETTE, 1972) à conclusão de que a variação de potencial observada nas áreas tensionadas seria a conseqüência, e não a causa, do surgimento de trincas.

SPÄHN, SIMMAD e EVANS (apud DUQUETTE, 1972), atribuíram à mudança de potencial na direção ativa, o aparecimento de bandas de deslizamento, com a corrosão localizada ocorrendo como um passo subsequente. Essa mudança de potencial na direção ativa, estaria baseada no modelo de ruptura do filme protetor provocado pelo surgimento de bandas de deslizamento na superfície do metal, com uma redução da polarização das zonas anódicas e catódicas.

Já o efeito de espécies adsorvidas no comportamento à corrosão-fadiga foi discutido por BENEDICKES (apud: DUQUETTE,1972) através da possibilidade de redução das propriedades mecânicas dos aços pelo “molhamento” da superfície. Observando uma redução das propriedades em superfícies “molhadas” com álcool ou água e um aumento das mesmas, quando “molhadas” por agentes orgânicos, concluiu que a corrosão-fadiga e outras características mecânicas, sensíveis ao ambiente (fragilização cáustica, fragilização pelo hidrogênio), podem ser explicadas pelo efeito do “molhamento”, ou seja, o líquido adjacente à superfície do metal causa dilatação do sólido devido à redução da energia superficial, o que facilita sua deformação.

Essa teoria recebeu muita atenção, principalmente de KARPENKO (apud:DUQUETTE,1972). Baseado na teoria da redução da energia superficial, afetando o comportamento em fadiga,o autor sugere que o mecanismo de corrosão-fadiga consiste na soma de dois estágios distintos. O primeiro estágio seria o aparecimento de trincas por fadiga devido à adsorção e o segundo estágio corresponderia à reação de corrosão dentro das trincas nucleadas. O autor atenta para a correlação do efeito das correntes anódicas e catódicas no comportamento em fadiga. A redução da resistência em fadiga para um aço 0,3%C, foi atribuída à adsorção nas zonas catódicas e a falha sobre tensões críticas, em um meio corrosivo poderia ter lugar por um dos três mecanismos: 1) a altas amplitudes de tensões cíclicas o mecanismo predominante é o de fragilização pelo hidrogênio, principalmente nas zonas catódicas; 2) a amplitudes moderadas o processo de corrosão-fadiga é controlado pela combinação dos mecanismos de adsorção e dissolução eletroquímica, devido a corrosão das zonas anódicas e; 3) a baixas amplitude de tensões a iniciação e propagação da trinca são controladas pelo mecanismo de ruptura do filme protetor.

Atualmente, a fragilização pelo hidrogênio é a teoria mais usada para justificar o comportamento em fratura com corrosão, em aços de alta resistência imersos em água do mar (JOOSTEN et. al.,1984; EBARA e YAMADA,1986; OUCHI e KOBAYASHI,1994).

Uma contribuição com relação a este mecanismo é dada por BRISTOLL e OPDAM (1975) ao concluírem que, a influência da água do mar na taxa de propagação da trinca de um aço estrutural imerso em água do mar é dependente do

tempo e é controlada por dois mecanismos que competem entre si: (1) dissolução do metal na ponta da trinca e (2) fragilização pelo hidrogênio.

O mecanismo proposto pelos autores baseia-se na formação de uma pilha de corrosão causada pela aeração diferencial do eletrólito dentro da trinca. Como resultado, o topo da trinca seria o cátodo, enquanto que a ponta, o ânodo. As reações eletroquímicas, ao longo da trinca, resultariam na evolução de hidrogênio atômico que difunde no material deformado plasticamente da ponta da trinca, causando severa fragilização.

A quantidade de hidrogênio para causar fragilização seria indiretamente dependente da dissolução dos íons ferrosos, ou seja, do tamanho da trinca recentemente formada em um ciclo. Quanto mais alta a taxa de crescimento de trinca, maior a produção de hidrogênio atômico. Ter-se-ia então um processo autocatalítico, com a fragilização pelo hidrogênio acelerando o crescimento de trinca e esta favorecendo a produção de mais hidrogênio.

Em aços submersos em água do mar as prováveis fontes de hidrogênio são a superproteção catódica e a presença de H_2S . Em estruturas *offshore*, sujeitas a fluxo constante, a principal fonte de hidrogênio é a proteção catódica, pois a produção de hidrogênio por bactérias redutoras de H_2S , freqüentes em águas estagnadas, não é observada em estruturas sujeitas a um fluxo constante (ROGER, 1967; BRISTOLL e OPDAN, 1975).

JOOSTEN, SALAMA e MYERS (1984), acrescentam que se a trinca inicia na base do *pit*, devido à concentração de tensões, uma proteção catódica adequada seria capaz de retardar o efeito do hidrogênio, pois impediria a formação de pites. Entretanto, se o mecanismo de iniciação da trinca baseia-se na redução da energia superficial, devido à adsorção das espécies, a proteção catódica irá aumentar a possibilidade de fragilização pelo hidrogênio.

Uma intensa evolução do hidrogênio foi observada por OUCHI e KOBAYASKI (1994), ao estudarem o efeito de sobrepotencial ($-1,2 V_{ens}$) sobre um aço de alta resistência mecânica (660 MPa) em água do mar. Os autores observaram um aumento na taxa de crescimento de trinca, acelerada pela adsorção de hidrogênio através da superfície da amostra, acrescentando que a aceleração no crescimento

de trinca não é causada pela fragilização por hidrogênio, mas sim, pelo mecanismo de corrosão-fadiga por ativação.

Baseados nos dados obtidos para um aço com limite de resistência ao redor de 600 MPa, OUCHI e KOBAYASHI (1994) concluíram que, a fragilização pelo hidrogênio só seria possível em concentrações de hidrogênio atômico maiores que 5 ppm. No estudo em questão foram observadas concentrações menores que 0,06 ppm, quantidade insuficiente para produzir fragilização. Para os autores, a fragilização seria meramente um caso de fragilização localizada, provocada pelo hidrogênio atômico produzido pela reação de corrosão na superfície do metal (fragilização assistida pelo hidrogênio) e não um caso provocado pelo hidrogênio absorvido pela rede (fragilização pelo hidrogênio). Desta forma, a reação anódica do metal seria o fator determinante da fratura, ou seja, não havendo ataque corrosivo no aço, não haverá liberação de hidrogênio e conseqüentemente nenhuma fragilização localizada.

3.3.3 – Fatores que influenciam a corrosão-fadiga, SPROWLS (1990):

O grau de severidade da corrosão-fadiga, para um dado material, depende dos seguintes fatores:

i) Tamanho do corpo de prova - Corpos de prova de grande tamanho apresentam menor resistência à fadiga. Para amostras planas ou entalhadas, um aumento do diâmetro usualmente provoca um decréscimo do gradiente de tensões ao longo do diâmetro, provocando a diminuição do limite de resistência à fadiga.

ii) Freqüência e amplitude de tensões - Em um meio não agressivo, a freqüência geralmente exerce pouco efeito no comportamento em fadiga. Em um meio agressivo, a resistência à corrosão-fadiga irá decrescer com o decréscimo da freqüência. Tal efeito é muito importante à freqüências abaixo de 10 Hz.

A influência da freqüência na corrosão-fadiga é devida à interação do metal com o meio agressivo. Baixas freqüências, especialmente a baixas amplitudes de tensões ou a tempos longos transcorridos entre mudanças nos níveis de tensões, permitem maior interação entre metal e meio corrosivo. A altas freqüências isso não

acontece, principalmente quando altas amplitudes de tensões estão envolvidas, neste caso uma trinca pode não expôr-se ao meio em um tempo suficiente para que o meio corrosivo possa atuar.

Em geral, pequenas amplitudes de tensões implicam em tempos de vida em fadiga relativamente longos favorecendo a interação entre meio corrosivo e o metal.

iii) Potencial eletroquímico - O potencial eletroquímico influencia fortemente a taxa de propagação de trinca para ligas em ambientes aquosos. Variações controladas no potencial podem resultar tanto na completa eliminação ou num aumento drástico da fratura por fadiga. A influência precisa dependerá do mecanismo causado pelo efeito do ambiente corrosivo, juntamente com o pH, e da magnitude do potencial aplicado.

iv) Natureza, concentração e temperatura do meio corrosivo - Em geral o efeito de uma solução corrosiva sobre a resistência à fadiga está intimamente relacionado com a sua concentração. O efeito prejudicial aumenta com o aumento da concentração da solução, porém alcança um limite devido à diminuição da solubilidade do ar com este aumento. Sabe-se que o oxigênio da atmosfera favorece grandemente o processo de corrosão-fadiga, de modo que o aumento da concentração da solução provoca uma redução do oxigênio dissolvido.

O ataque corrosivo aumenta com o aumento da temperatura, entretanto, ao aumentar a temperatura diminui a solubilidade do oxigênio, diminuindo assim a severidade da corrosão por fadiga.

O papel do oxigênio pode ser explicado em relação ao controle catódico no processo de corrosão. Ao diminuir sua concentração, na solução, tem-se um decréscimo no potencial de corrosão, com a conseqüente redução do processo corrosivo.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – OBJETIVOS DOS ENSAIOS

A susceptibilidade à corrosão, frente a esforços mecânicos, de um aço de alta resistência mecânica revestido metalicamente por aspersão térmica, frente a esforços mecânicos, foi avaliada mediante ensaios de corrosão sob tensão (CST) de baixa taxa de deformação e corrosão - fadiga (CF) por ensaio de flexão em três pontos. Os testes foram realizados no ar e em água do mar sintética segundo norma ASTM D4111-90, ao potencial de corrosão (E_{cor}) e a um potencial catódico específico (E_{cat}), em corpos de prova lisos e livres de entalhe.

A partir da série de ensaios propostos pretendeu-se:

- Avaliar a susceptibilidade do aço API X65 à CST e à fragilização pelo hidrogênio em água do mar ao E_{cor} e quando da aplicação de um exagerado E_{cat} (simulando o que acontece quando da superproteção catódica);
- Verificar, em corpos de prova revestidos metalicamente, qual o potencial final do conjunto aço-revestimento em água do mar, e:
 - a) Se neste potencial, a circuito aberto, a corrosão é suficientemente reduzida de modo a substituir parcial ou totalmente a proteção catódica e correlacionar o comportamento com possível porosidade do revestimento,

b) Se o potencial alcançado não é perigoso no sentido de tornar o aço susceptível à fragilização por hidrogênio ou à corrosão - fadiga associada à corrosão,

- Observar a ocorrência de dano no próprio revestimento (corrosão alcalina do alumínio) ao E_{cat} .
- Verificar a influência do revestimento na susceptibilidade do aço à fragilização por hidrogênio ou à corrosão – fadiga.

4.2 – MATERIAIS

O estudo foi desenvolvido com amostras de um aço norma API Grau X65, de propriedades mecânicas e composição química, determinada por análise química de emissão ótica, conforme as Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. Este material é normalmente utilizado na produção de tubos de aço utilizados em componentes submersos de plataformas *offshore*.

TABELA 4.1 – Propriedades mecânicas da amostra de aço API X65.

Amostra	Alongamento, (%)	Redução de Área, (%)	Limite Escoamento, (MPa)	Limite Resistência, (MPa)
API X65	16	56,9	521,7	623,8

TABELA 4.2 – Composição química percentual da amostra de aço API X65, obtido por análise química de emissão ótica.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0,13	0,24	1,31	0,022	0,005	0,02	0,01	0,01	0,028

O material foi recebido na forma de tubo com espessura média de 70 mm, de onde foram laminadas a frio barras de seção retangular, na direção longitudinal, com aproximadamente 150 mm de comprimento e 70 mm de largura. Uma microscopia transversal e longitudinal da barra revelou microestrutura ferrítica-perlítica, conforme a Figura 4.1.

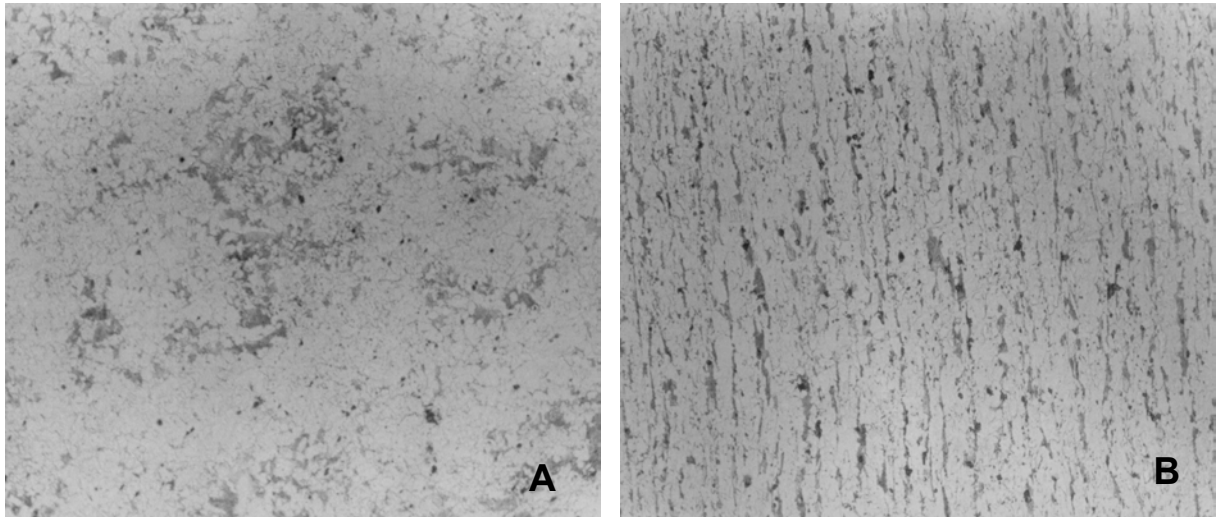


FIGURA 4.1 – Micrografia de corte transversal, **A** e longitudinal, **B** do Aço API X65.

As amostras para os ensaios de CST foram usinadas conforme as especificações da norma NACE TM 0177-90. Para a realização dos testes de corrosão - fadiga, os corpos de prova foram confeccionados em função dos parâmetros de ensaio, das dimensões da máquina de flexão e da espessura do tubo recebido. Optou-se por corpos de prova lisos, livres de entalhe, já que a aspensão térmica em corpos entalhados introduziria dificuldades no controle da espessura de revestimento nas paredes e ponta do entalhe. Além disso, KARLINSKI e SZACHNOWISKI (1995) observaram que avaliações em corpos de prova entalhados podem ser deficientes pois, eventualmente, o tamanho e a profundidade do entalhe podem estar muito distantes das dimensões de uma pré-trinca já existente. Segundo o autor, em ambientes corrosivos as falhas em estruturas altamente tensionadas, geralmente iniciam com trincas muito pequenas se comparadas às utilizadas em corpos de prova entalhados.

4.3 – MÉTODOS

4.3.1 – Aspersão térmica

Os revestimentos metálicos foram aplicados pelo processo de aspersão por *plasma spray* com fio de alumínio 99,0% Metco Aluminum 1/8 e fio de Zn “puro”, através de equipamento de plasma Muller (USA), modelo SG100 e pistola 12E Metco. Este equipamento, opera com temperaturas de aproximadamente 13.000°C, obtendo-se uma espessura média de camada aspergida ao redor de 200µm. O gás hélio foi empregado na formação do plasma, conjuntamente com argônio, também utilizado como gás carregador do fluxo de pó. Os parâmetros de deposição para o equipamento de plasma spray, são mostrados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Parâmetros de deposição do equipamento plasma spray.

Corrente (A)	Pressão de argônio, (MPa)	Pressão de hélio, (MPa)	Taxa de Alimentação, (g/min)	Distância de Deposição, (mm)
800	30	110	40	80

Procurou-se determinar a composição química qualitativa dos revestimentos obtidos por EDS, através de microscópio eletrônico de varredura (MEV) série XL, modelo XL20, obtendo-se os espectros dos revestimentos, apresentados pelas Figuras 4.2 e 4.3.

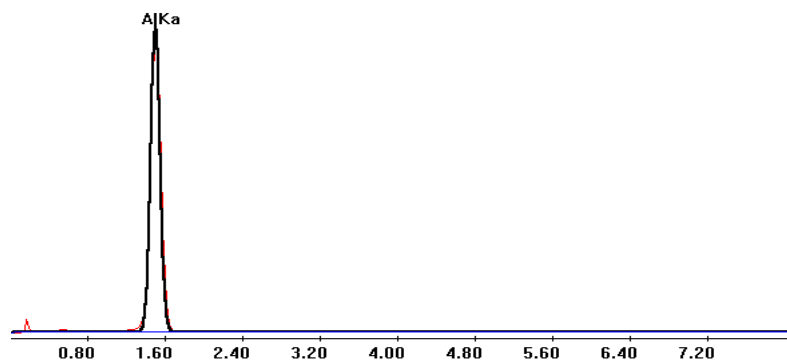


FIGURA 4.2 – Espectro de EDS do revestimento de Al aplicado sobre o aço API X65, (% em peso).

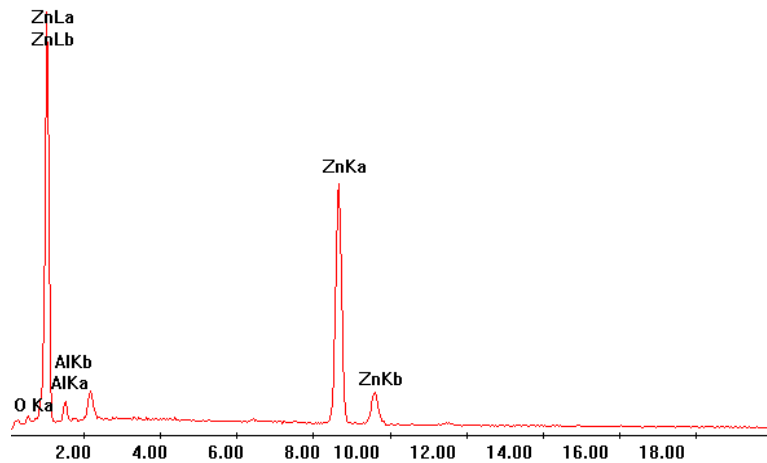


FIGURA 4.3 – Espectro de EDS do revestimento de Zn aplicado sobre o aço API X65. (% em peso).

4.3.2 – Ensaio eletroquímicos

Foram obtidas curvas de polarização potencioestáticas, submetendo amostras de aço nu e revestido a varreduras dentro de uma ampla faixa de potenciais, de valores catódicos a anódicos, de modo a observar o comportamento eletroquímico do aço API X65 e determinar os potenciais de corrosão em água do mar sintética a temperatura ambiente. Os potenciais foram aplicados através de potencioestado/galvanostato EGG mod. 273A e medidos contra um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina.

Os ensaios de corrosão, sob esforços mecânicos em água do mar, foram executados em dois diferentes potenciais eletroquímicos: ao potencial de corrosão livre (E_{cor}) e em um potencial catódico (E_{cat}), monitorados com potencioestado/galvanostato Tacussel modelo PRT 20-2X, eletrodo de calomelano saturado (ECS) e eletrodo auxiliar de platina. Os valores dos potenciais eletroquímicos, aplicados em cada de ensaio, estão apresentados na Tabela 4.4.

TABELA 4.4 – Potenciais eletroquímicos utilizados nos ensaios de corrosão sob tensão e corrosão – fadiga.

Corpo de Prova	Potencial de Corrosão, Ecor (mV _{ecs})	Potencial Catódico, Ecat (mV _{ecs})	
		Ensaio de CST	Ensaio de CF
Sem revestimento	-440	- 850	- 850
Revestido c/Al	-750	-1500	- 1200 e -1500
Revestido c/Zn	-1050	-1500	–

4.3.3 – Ensaio de corrosão sob tensão (CST)

4.3.3.1 – Fabricação dos corpos de prova

Foram utilizados corpos de prova lisos, livres de entalhe, de seção circular, *sub-size* de acordo com a norma NACE TM 0177-90, usinados a partir de uma barra do aço, chegando a um diâmetro máximo de 6,0 mm na região da cabeça, onde uma rosca serve de acoplamento mecânico à máquina de ensaio. Os CPs apresentam uma seção central de trabalho reduzida ao diâmetro e de 2,45 mm e comprimento de 25,4 mm, conforme a Figura 4.4.



FIGURA 4.4 – Aspecto do corpo de prova utilizado nos ensaios de corrosão sob tensão conforme a norma NACE TM 0177-90.

Os corpos de prova foram polidos com lixas d'água n° 600 e desengraxados com acetona. Duas séries de CPs foram revestidas ao longo de sua seção útil com **plasma spray** utilizando fio de alumínio 99,0% Metco Aluminum 1/8 e fio de Zn “puro”, atingindo uma camada depositada de aproximadamente 250 μm de espessura. As zonas não revestidas receberam uma camada de resina epoxy (ARALDITE)[®] para evitar o contato do aço com o eletrólito.

4.3.3.2 – Método de ensaio de corrosão sob tensão

Os ensaios de CST foram executados em máquina universal de tração EMIC modelo DL 2000, utilizando-se a técnica de tração com baixa taxa de deformação (ensaio de tração lenta) a uma velocidade na ordem de 10^{-6} mm/s. Tal velocidade, conforme PARKINS (1984), é suficiente para que fissuras típicas de CST ocorram em poucos dias sem que seja prejudicada a interação entre esforço mecânico e o meio corrosivo.

A montagem geral do equipamento utilizado nos ensaios de CST é ilustrada na Figura 4.5.

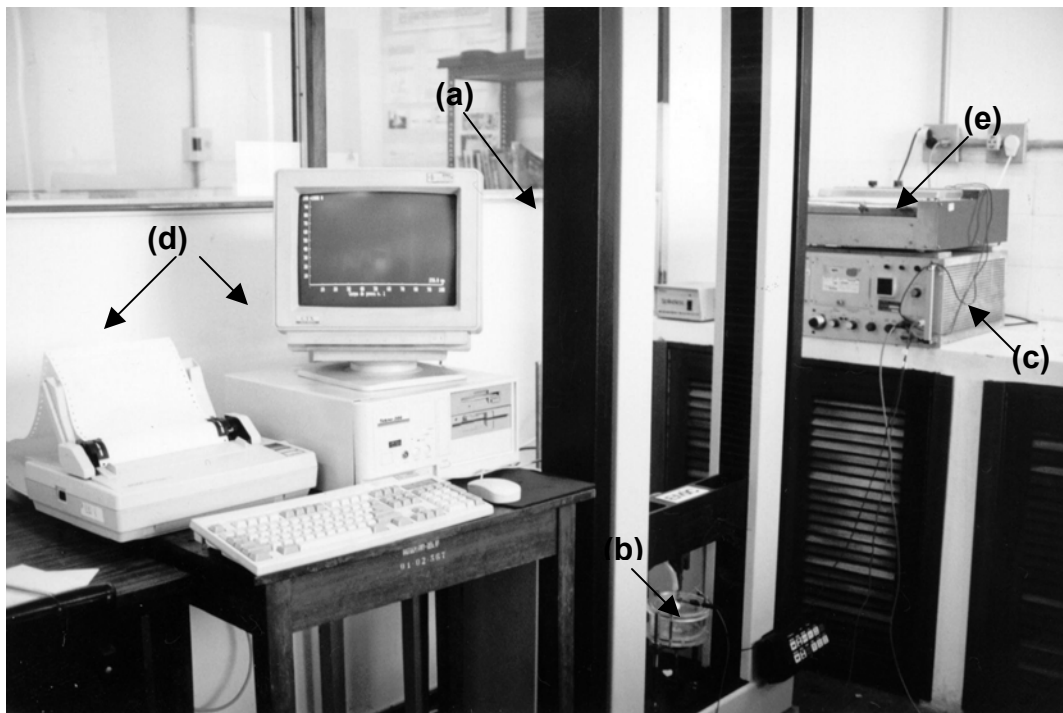


FIGURA 4.5 – Montagem geral do equipamento de ensaio de CST. (a) máquina de tração, (b) célula eletroquímica, (c) potenciostato/galvanostato, (d) sistema de aquisição de dados e (e) registrador de dados.

Para os ensaios de CST, foi usada uma célula eletroquímica aberta ao ar (Figura 4.6), isto é, sem desarejamento proposital, constituída de um reservatório cilíndrico de eixo vertical, fechado nas extremidades por tampas removíveis. No centro das tampas existe um orifício cônico onde foi colocada uma sobre-rolha de NYLON®, portadora de um furo central por onde foi passado o CP. Para garantir a estanqueidade do sistema, usou-se anéis de vedação (“o”- rings).

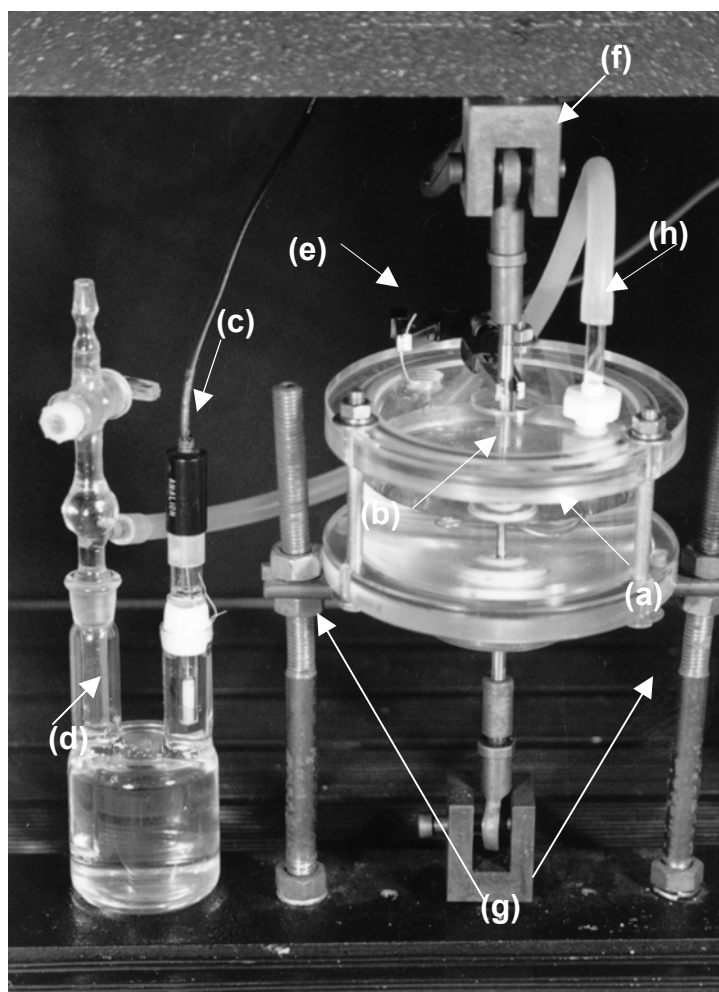


FIGURA 4.6 – Célula eletroquímica usada nos ensaios de CST. (a) célula eletroquímica aerada, (b) CP, (c) eletrodo de calomelano saturado de junção simples, (d) ponte salina, (e) eletrodo de platina, (f) sistema de garras da máquina de tração, (g) suporte da célula eletroquímica, (h) Lugghin.

Os CPs, com e sem revestimento, foram colocados na célula de modo que somente a zona útil do corpo de prova ficasse em contato com o eletrólito e, desta forma, o conjunto foi acoplado à máquina de tração. Por intermédio das extremidades rosqueadas, fixou-se o CP a duas cabeças de articulação com rótulas presas à máquina. A seguir, adicionou-se água do mar sintética (ASTM D1141-75), pH = 8,2, em volume suficiente para manter somente a zona útil submersa. Por um período de 24 horas os CPs permaneceram sem carregamento no potencial determinado, com o objetivo de facilitar a entrada de hidrogênio através da superfície do substrato.

Após o período de repouso, os eletrodos de trabalho foram tracionados por ensaio de tração lenta a velocidade de $1,57 \times 10^{-5}$ mm/s até a ruptura. A seguir foram retirados da máquina de ensaio, lavados em água destilada, desidratados com acetona e secos com jato de ar quente.

A susceptibilidade a CST e/ou fragilização pelo hidrogênio, bem como a eficiência dos revestimentos, foram avaliados através das curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ϵ). Foram determinados o grau de tenacidade (U_f), a elongação percentual (ϵ) e o tempo para a fratura desde o início do carregamento até a ruptura. Com o intuito de confirmar os resultados, os CPs fraturados foram analisados na superfície lateral e zona da ruptura, por Microscopia Eletrônica de Varredura em aparelho Phillips série XL, modelo XL20, Microscópio Ótico Union modelo Versamet 3 e Microscópio Ótico Zeiss modelo Stemi 2000-C.

A Figura 4.7 apresenta o fluxograma representativo do procedimento experimental para obtenção dos resultados dos ensaios de CST do aço API X65.

Resultados obtidos por testes de tração lenta no ar, nas mesmas condições de carregamento e velocidade de aplicação de carga, foram utilizados como parâmetros de comparação do comportamento verificado nos ensaios realizados em água do mar.

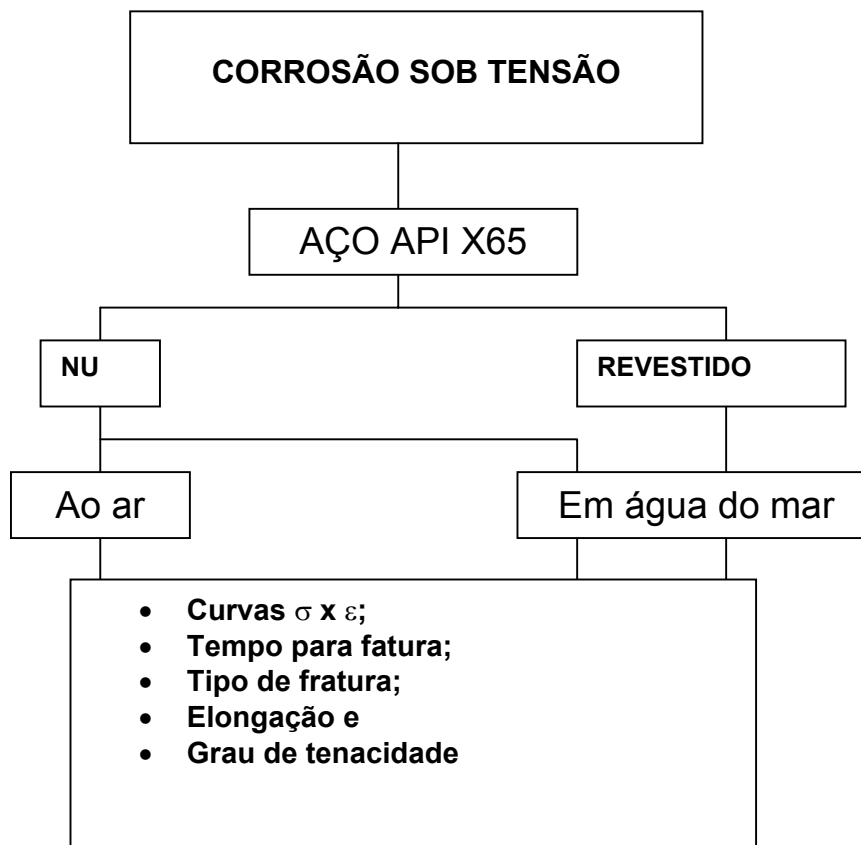


FIGURA 4.7 – Fluxograma para obtenção dos resultados dos ensaios de CST do aço API X65.

4.3.4 – Ensaio de corrosão – fadiga

4.3.4.1 – Preparo dos corpos de prova

Barras de aço API X65 homogêneas, livres de entalhe e de aproximadamente 120 mm de comprimento (l), foram cortadas de um tubo na direção longitudinal e usinadas até atingirem 6,0 mm de espessura (h) e 10,0 mm de largura (b). Com o propósito de eliminar marcas de usinagem e evitar zonas concentradoras de tensões as barras foram retificadas e tiveram, nas extremidades, seus cantos vivos arredondados. As dimensões das barras foram estabelecidas em função das limitações de espessura do tubo e das dimensões da máquina de ensaio. A Figura 4.8 apresenta o aspecto dos corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão-fadiga.

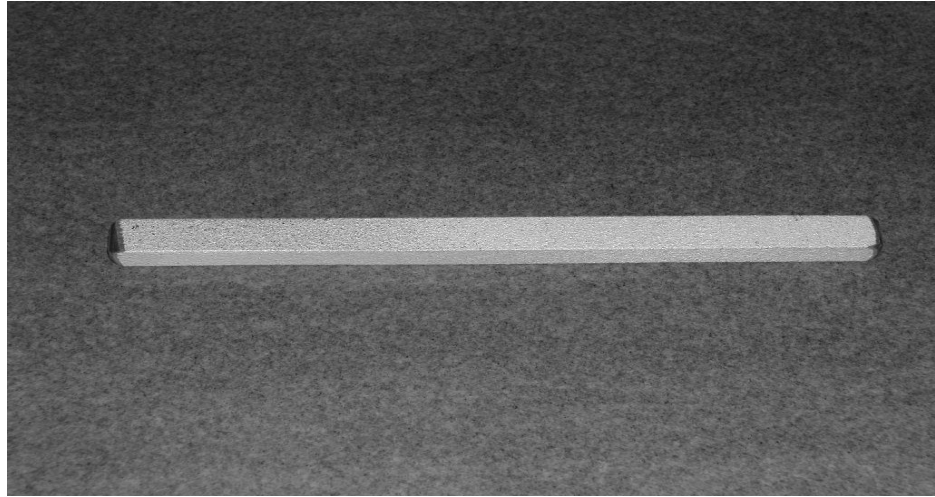


FIGURA 4.8 – Aspecto do corpo de prova utilizado nos ensaios de corrosão – fadiga.

Uma série de corpos de prova foi revestida ao longo de toda área superficial, por aspersão térmica usando-se plasma com fio de alumínio 99,0% Metco Aluminum 1/8 de modo a atingir uma espessura de camada revestida de aproximadamente $250\mu\text{m}$. Com o intuito de homogeneizar a rugosidade e aumentar a aderência do revestimento ao substrato, foi aplicado um jateamento de areia antes da aplicação do revestimento e em seguida procedeu-se uma limpeza com ar comprimido para eliminar resíduos decorrentes do processo.

4.3.4.2– Método de ensaio de corrosão - fadiga

Com o objetivo de verificar a eficiência do revestimento de alumínio no comportamento em fadiga do aço X65 protegido catodicamente em água do mar, foram realizados ensaios de fadiga de alto ciclo, por flexão em três pontos, nos potenciais de corrosão livre (E_{cor}) e a um sobrepotencial catódico (E_{cat}), Tabela 4.4. O carregamento cíclico foi aplicado através de uma máquina de ensaio de fadiga e corrosão-fadiga do tipo flexão em 3 pontos, projetada no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) do Programa de Pós-Graduação em Eng. Metalúrgica e de Materiais (PPGEMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A Figura 4.9 apresenta o fluxograma representativo do procedimento para obtenção dos resultados dos testes de fadiga associada à corrosão.

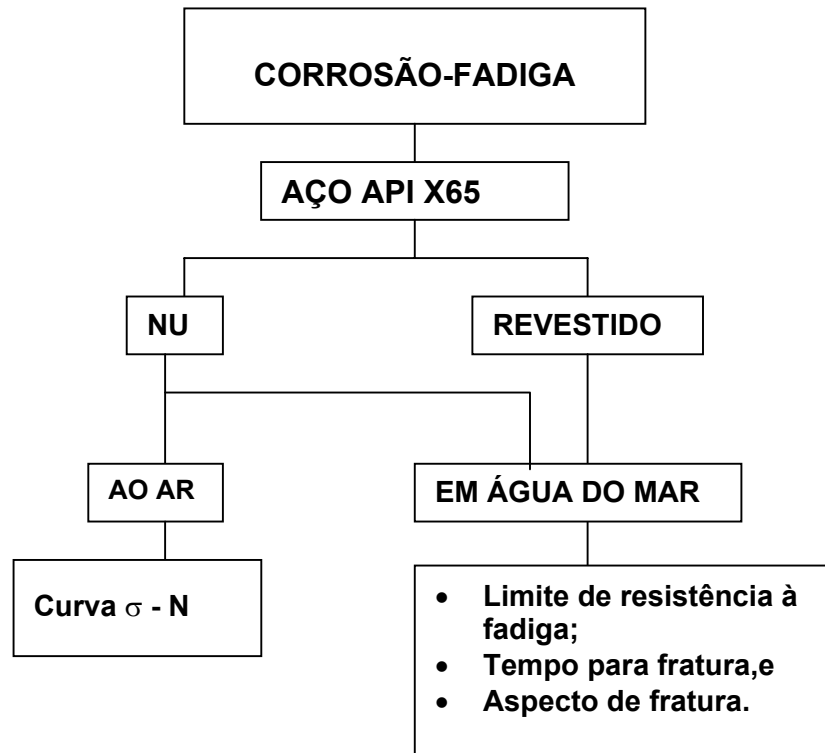


FIGURA 4.9 – Fluxograma representativo do procedimento para obtenção dos resultados dos testes de corrosão-fatiga.

Os resultados foram expressos na forma de vida útil em fadiga (número de ciclos para a fratura). Os CPs fraturados foram também analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura e por Microscopia Ótica, tanto na superfície lateral como na zona de ruptura. Na determinação da vida útil em fadiga utilizou-se um dispositivo constituído de um fim de curso ligado a um relógio analógico que registra o tempo para a fratura, construído no Departamento de Materiais e Construção da Fundação Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

O carregamento cíclico dos CPs foi aplicado usando uma máquina de fadiga cujo princípio de funcionamento consiste em submeter uma barra biapoiada, de configuração regular, à aplicação de um esforço de flexão. O esforço mecânico é aplicado por um atuador posicionado no centro da distância entre os apoios (flexão em três pontos). Como resultado desta ação, tem-se uma deflexão ou curvatura (v) do CP.

A Figura 4.10 apresenta esquematicamente a máquina de flexão em três pontos usada nos ensaios de corrosão-fatiga e seus principais componentes.

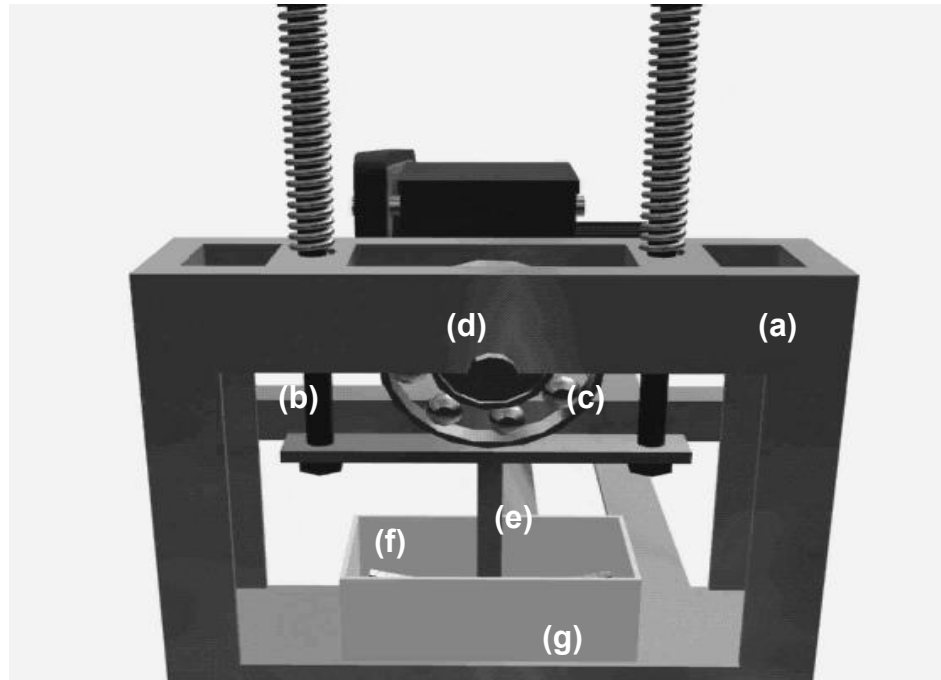


FIGURA 4.10 – Vista esquemática da máquina de ensaio de flexão três pontos para ensaio de corrosão-fadiga. **(a)**quadro principal, **(b)**quadro suporte do atuador, **(c)**rolamento que movimenta o atuador, **(d)**rolamento de apoio do eixo, **(e)**atuador regulável e cambiável, **(f)**corpo de prova, **(g)**cuba.

O princípio de carregamento cíclico está relacionado ao movimento entre o eixo que apoia um rolamento excêntrico e a bucha também excêntrica associada a esse rolamento. O movimento relativo entre a bucha e o eixo promove vários níveis de excentricidades (flechas de 0 a 1,9 mm). possibilitando submeter os CPs a diferentes carregamentos.

Para execução dos testes foi necessário estabelecer as seguintes considerações preliminares:

a) *Freqüência de carregamento cíclico* suficientemente baixa para permitir a devida interação entre esforço mecânico e meio agressivo em um espaço de tempo relativamente curto. Adotou-se o valor de 1,5 Hz, pois segundo SPROWLS (1990), em meios agressivos é possível trabalhar-se com freqüências de até 10 Hz quando a avaliação da corrosão - fadiga não envolve rigoroso controle da taxa de crescimento da trinca (fractomecânica). Caso contrário, as freqüências de trabalho são bem inferiores: 0,17Hz, (OUCHI e KOBAYASHI, 1994) e 0,2 Hz, (LINDLEY, 2001). Entretanto quando se trata de uma avaliação da vida em fadiga constatou-se, na literatura, maiores valores de freqüências de trabalho, como no caso de estudos de

corrosão – fadiga em água do mar, realizados com freqüência de 50Hz (OLIVEIRA et al., 2001 ; CABRERA et al., 2003).

b) *Regime de fadiga de alto ciclo* (baixos níveis de tensão e elevado número de ciclos), o que significa níveis de tensões de flexão (σ_m) relacionados com as propriedades elásticas do aço e um número de ciclos (**N**) para a fratura acima de 10^4 ciclos.

Considerou-se que o valor adotado para tensão de flexão utilizada nos ensaios deveria ser inferior ao limite de escoamento (σ_{es}) e superior ao limite de fadiga admissível (σ_n) do aço ao ar. Desta forma garante-se o regime elástico a uma tensão de flexão superior àquela correspondente à vida em fadiga infinita. A tensão de escoamento do aço API X65 no ar (σ_{es}), obtida do ensaio de tração, é 521 MPa. O valor da tensão de fadiga admissível do aço no ar, $\sigma_n = 355$ MPa, foi calculada conforme FAIRES (1971).

Para a determinação da tensão de trabalho, construí-se uma curva correspondente à variação da tensão de flexão (σ_m) em função da flecha aplicada (v). Foram atribuídos valores de flechas entre 0 e 1,9 mm (valores mínimo e máximo de excentricidade da máquina de fadiga) e calculadas as tensões de flexão correspondentes, conforme a equação, para vigas biapoiadas de seção constante:

$$\sigma_n = \frac{48.v.E.I}{l^3} \quad (4.1)$$

onde:

σ_m = tensão de flexão

v = flexa ou deflexão

E = Módulo de elasticidade

I = Momento fletor

l = vão entre os apoios

A curva mostrada na Figura 4.11 apresenta a variação da tensão de flexão(σ_m) em função da variação da flecha(v) aplicada sobre um CP padrão de 6,0 mm de altura , 10,0 mm de base e um vão entre os apoios, igual a 90 mm.

Conforme o gráfico mostrado na Figura 4.11, a máxima tensão de flexão admissível, no regime elástico, corresponde a um valor de flecha inferior a 0,5 mm. Baseando-se nesta informação, a flecha de trabalho, usada nos ensaios de corrosão – fadiga, foi arbitrada em 0,48 mm.

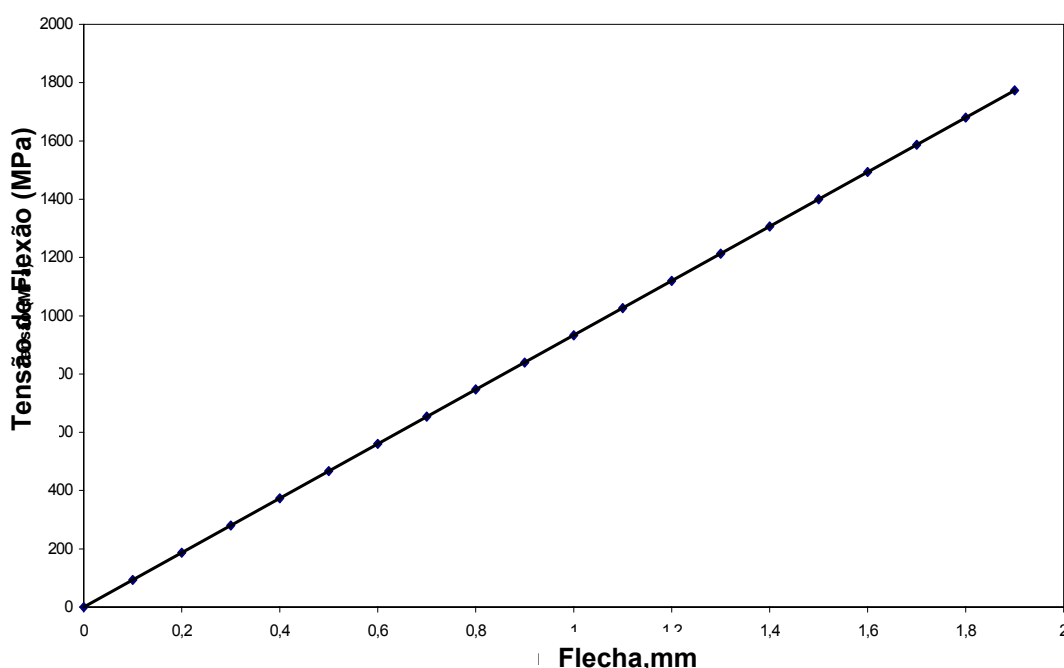


FIGURA 4.11 – Curva tensão x flecha para um CP do aço API X65 com 6,0 mm de altura e 10,0 mm largura.

c) *Número de ciclos para fratura (N)*, da ordem de 10^6 ciclos para a vida em fadiga do aço ao ar (GARCIA et al., 2000), garantindo um tempo suficiente para avaliação comparativa do comportamento em corrosão fadiga do aço ao ar e em água do mar.

Os primeiros testes foram realizados ao ar e à frequência de 1,5Hz, fixando-se a flecha em 0,48mm. Nestas condições, o número de ciclos para a fratura atingiu

valores acima de 10^6 ciclos, em todos os ensaios realizados, garantindo desta forma, o regime de fadiga de alto ciclo.

Os ensaios de corrosão-fadiga foram então realizados nas seguintes condições:

- carregamento constante; razão de tensões, **R** (tensão de flexão mínima/tensão de flexão máxima) igual a 0,12;
- flecha de trabalho, v igual a 0,48mm;
- frequência, **f** igual a 1,5 Hz, (DULL e RAYMOND, 1973 ; SURRESH, 1991);
- número de ciclos, **N** igual a 10^6 (fadiga de alto ciclo);e
- forma de onda senoidal.

Para alcançar a frequência desejada utilizou-se uma caixa redutora (1:10) ligada através de duas polias ao motor.

Após a regulação da flecha as amostras foram colocadas na direção longitudinal, no centro de um reservatório de NYLON[®], com um vão livre entre os apoios de 90,0 mm e, o conjunto foi adaptado à máquina de fadiga. O CP foi fixado à máquina por pressão do atuador, posicionado a uma distância de 45,0 mm de um dos apoios (centro do vão), produzindo assim uma tensão de flexão inicial mínima (σ_{\min}) determinada por intermédio de um extensômetro colado na parte inferior do CP na direção ortogonal à carga aplicada ligado a um registrador com leitura digital.

Os ensaios foram realizados em CPs sem revestimento e revestidos com Al, nos potenciais livres de corrosão ($E_{\text{cor}} = -0,440 \text{ mV}_{\text{ecs/aço}}$; $-750 \text{ mV}_{\text{ecs/aço}}$ revestido e no potencial catódico ($E_{\text{cat}} = -850 \text{ mV}_{\text{ecs/aço}}$; $-1200 \text{ mV}_{\text{ecs/aço}}$ revestido) aplicados por intermédio de uma fonte de tensão estabilizada, 25V, 5A, Phywe, modelo 7430 , eletrodo de calomelano saturado (ECS) com ponte salina e fio de platina como contra-eletrodo. O conjunto foi ligado ao eletrodo de trabalho, via um fio condutor de cobre passante por um orifício situado a cerca de 1,0 mm de uma das extremidades do CP. Esta região foi protegida por um tubo de vidro revestido com resina epoxi ARALDITE[®] de modo a evitar o contato do fio com a solução.

Nos ensaios realizados em água do mar, o atuador e os apoios foram pintados e revestidos com uma lâmina de polímero orgânico a fim de se evitar o contato com o eletrólito.

A Figura 4.12 apresenta a montagem do equipamento para obtenção dos resultados dos testes de corrosão – fadiga.

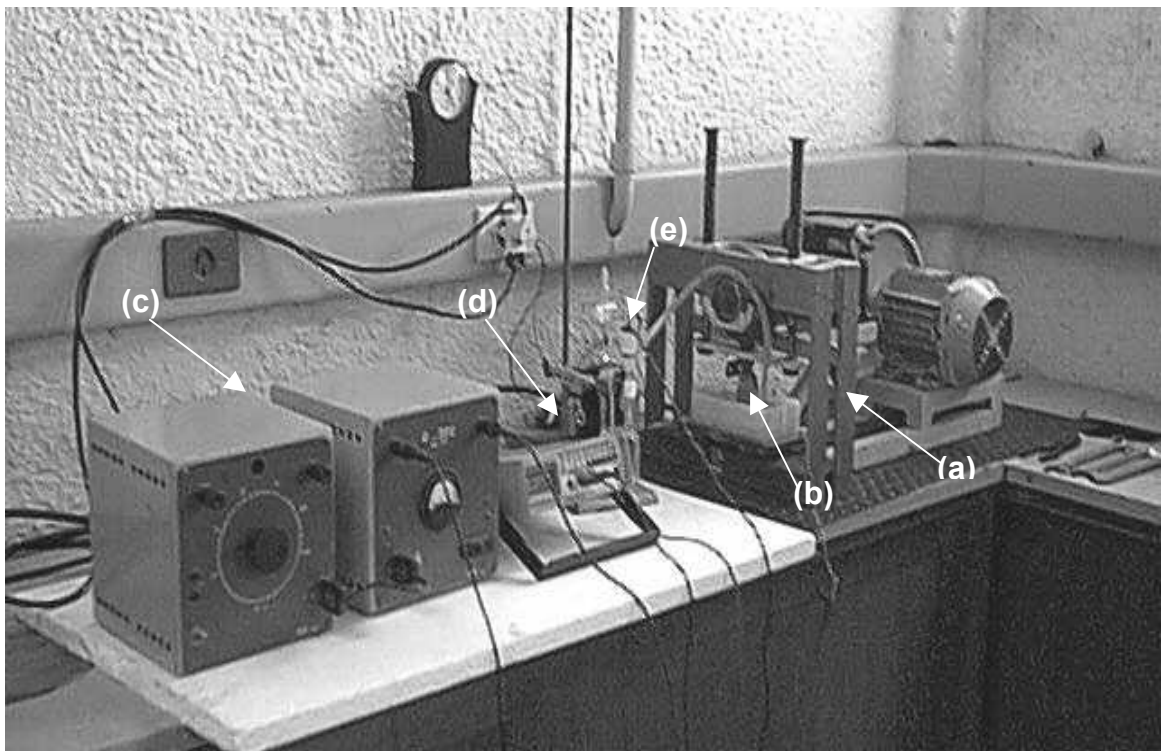


FIGURA 4.12 – Montagem geral do equipamento usado nos ensaios de corrosão fadiga. (a) máquina de fadiga, (b) cubeta contendo o CP biapoiado, (c) fonte de tensão, (d) multímetro e (e) ponte salina.

4.3.5 – Ensaios metalográficos e fractográficos

Duas técnicas foram empregadas para auxiliar na avaliação dos resultados obtidos dos ensaios de CST e corrosão-fadiga: metalografia e fractografia. Para a primeira as amostras fraturadas foram mergulhadas em solução de HCl 10% por alguns segundos, lavadas em água corrente, desidratadas com acetona e secas em

ar quente. O registro fractográfico foi feito por Macrografia Ótica ou em Microscópio Eletrônico de Varredura.

A Figura 4.13 mostra o fluxograma representativo do procedimento para obtenção dos resultados das análises micrográfica e fractográfica.

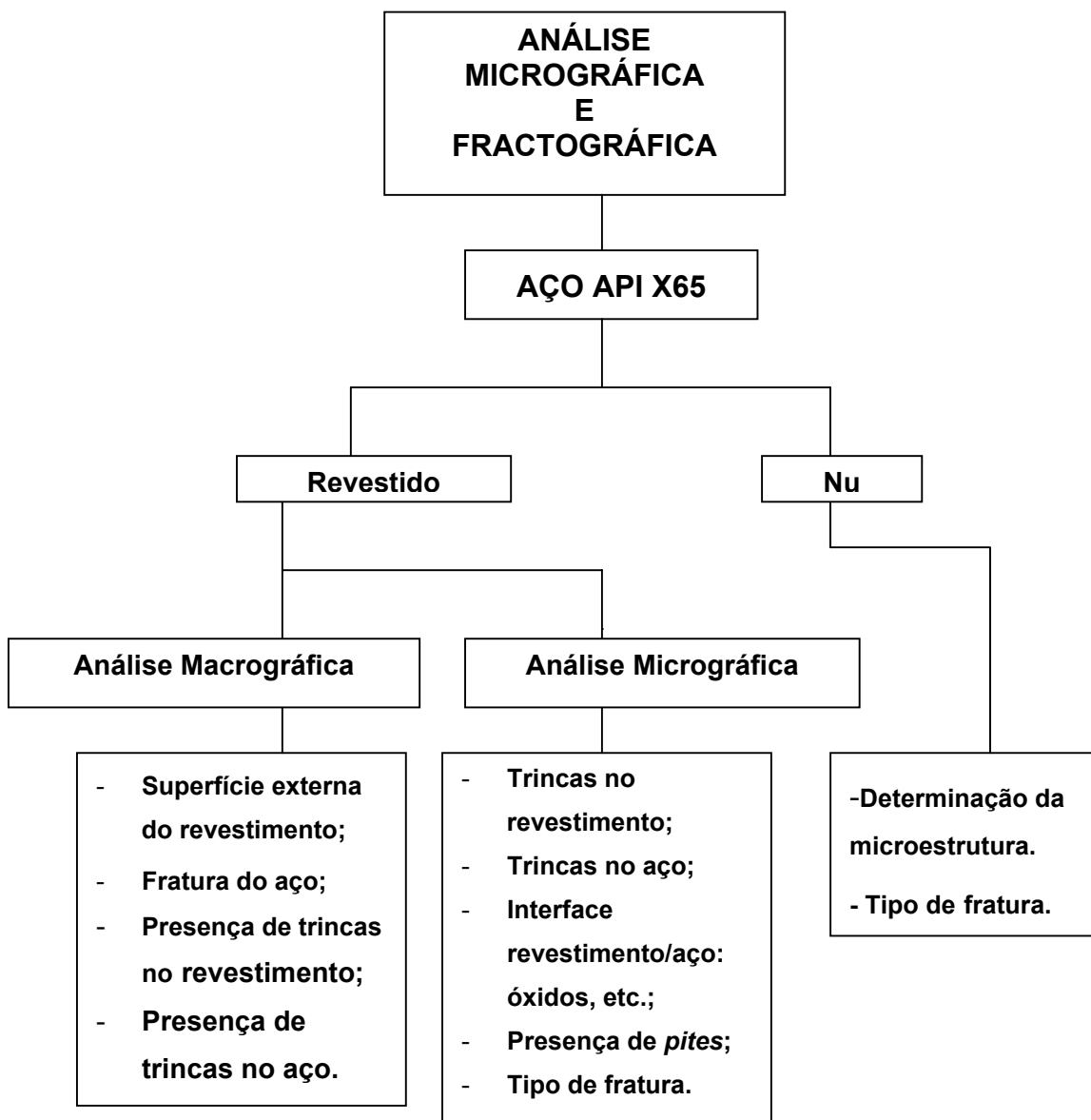


FIGURA 4.13 – Fluxograma para obtenção dos resultados de análise macro e micrográfica do aço API X65.

Os resultados obtidos foram comparados aos encontrados ao ar, sob as mesmas condições de ensaio.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E MACROGRÁFICA DOS MATERIAIS

5.1.1 – Curvas de polarização

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam as curvas de polarização do aço nu e do aço revestido com Al e Zn, respectivamente, executadas em água do mar sintética aerada, pH=8,2 e à temperatura ambiente. As curvas foram obtidas com potenciostato/galvanostato EGD, modelo 273, através de uma varredura de potenciais a uma velocidade de 0,1A/cm².

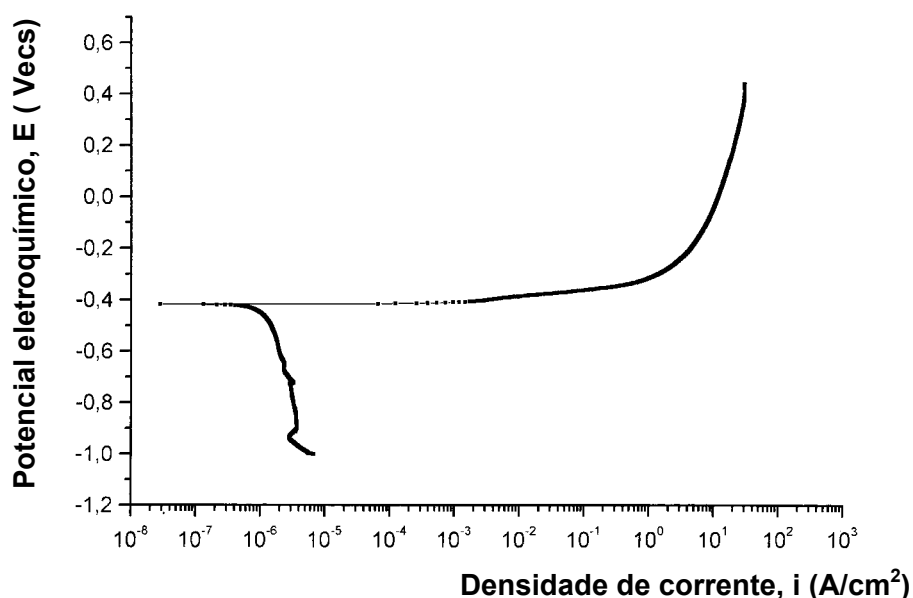


FIGURA 5.1 – Curvas de polarização do aço X65 sem revestimento, em água do mar sintética, pH= 8,2, a temperatura ambiente.

As curvas de polarização do aço nu mostram sua grande tendência à corrosão ativa nesse meio, não havendo nenhuma tendência a passivação. A curva anódica do material revestido com alumínio inicia em potenciais inferiores aos do aço. Sua corrosão é mais localizada devido à formação de *pits*, natural para esse material em água do mar, porém se nota que também a corrente anódica aumenta bastante com a elevação do potencial. O potencial de corrosão do zinco é o mais negativo, conforme esperado, e também para este material se vê a reação anódica bastante despolarizada. Nas curvas catódicas deveriam ser encontrados resquícios da reação de redução de oxigênio dissolvido e da reação de redução de íon hidrogênio, a qual normalmente sobre o Zn é mais inibida, o que se visualiza na figura correspondente.

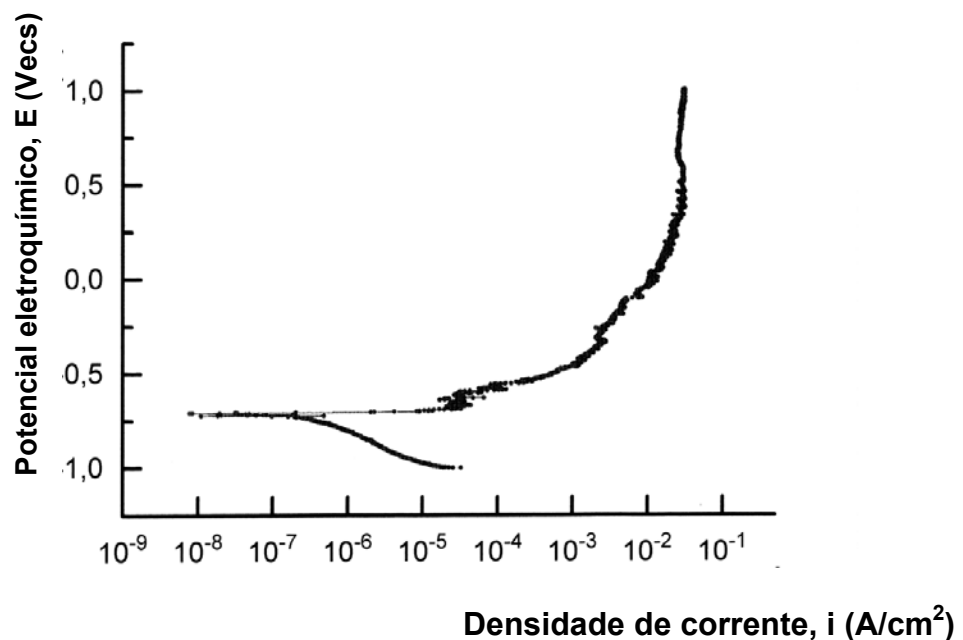


FIGURA 5.2 – Curvas de polarização do aço X65 revestido com Al em água do mar sintética, pH= 8,2, a temperatura ambiente.

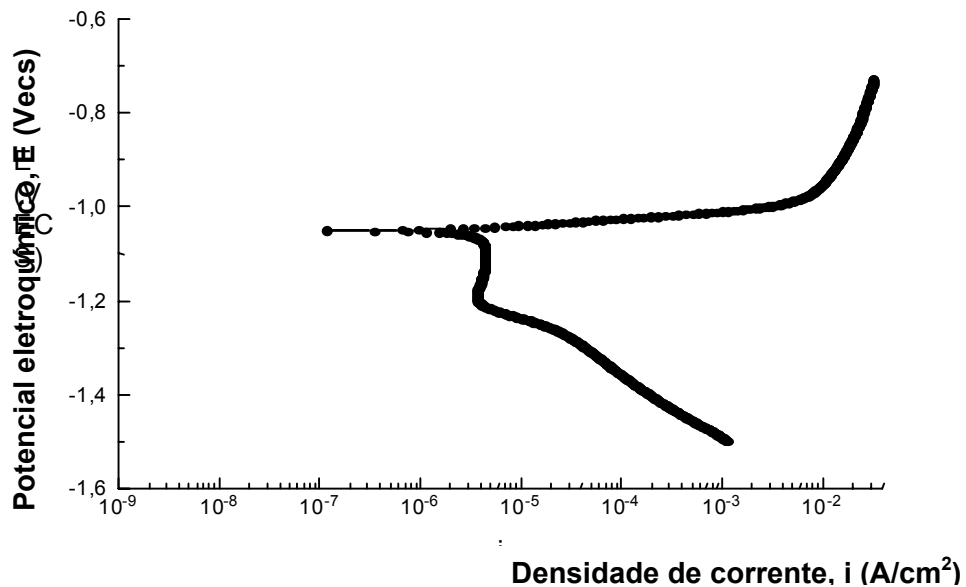


FIGURA 5.3 – Curvas de polarização do aço X65 revestido com Zn em água do mar sintética, pH= 8,2, a temperatura ambiente.

As curvas de polarização do aço revestido (Figuras 5.2 e 5.3) indicam os valores de aproximadamente - 750mV(ecs) para o potencial de corrosão de um par galvânico aço/Al e de - 1050mV(ecs) para um par galvânico aço/Zn. As curvas foram obtidas diretamente após exposição ao eletrólito. Isso significa que não contêm informações relacionadas aos efeitos de envelhecimento do revestimento e esforços mecânicos durante a exposição.

5.1.2 – Aspectos macrográficos dos revestimentos aspergidos

As macrografias de seção transversal, nas Figuras 5.4 e 5.5, mostram as estruturas típicas dos revestimentos termicamente aspergidos depositados sobre o aço. A Figura 5.4 apresenta a macrografia de seção transversal do revestimento de Al com espessura média de 350µm. A Figura 5.5 apresenta a macrografia de seção transversal do revestimento de Zn com espessura média de 300µm.

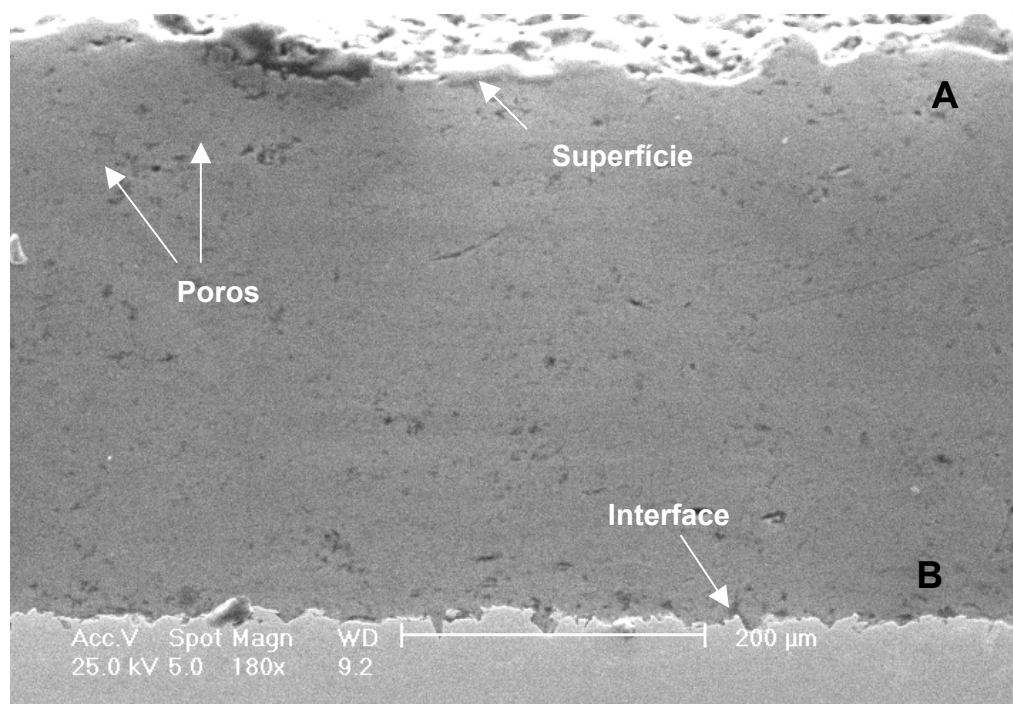


FIGURA 5.4 – Macrografia de corte transversal da camada de Al depositada sobre o aço X65. (180x)

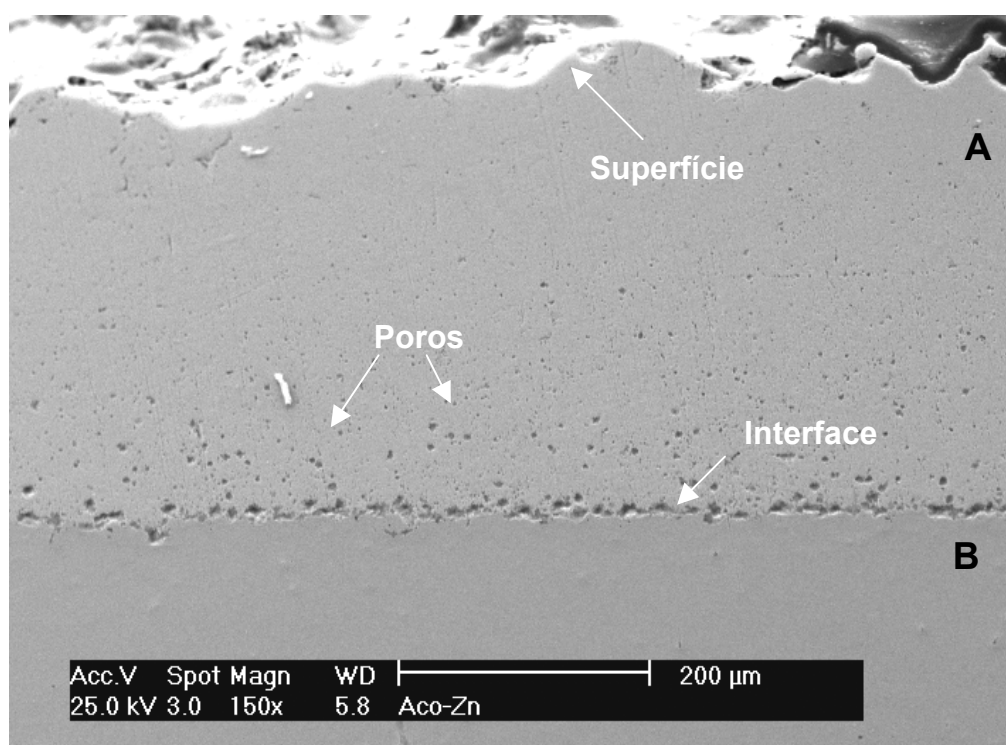


FIGURA 5.5 – Macrografia de corte transversal da camada de Zn depositada sobre o aço X65. (150x)

Os revestimentos são constituídos por uma camada compacta (A) com relativo grau de porosidade, cuja maior concentração se encontra na zona de interface com o substrato (B), que poderá implicar em descoesão durante o carregamento. Observa-se que praticamente não existe porosidade passante, o que reduz a possibilidade de ataque da água do mar ao substrato através de poros. Há porosidade aberta na superfície, o que pode produzir um efeito de fresta no revestimento, acelerando a corrosão deste.

As superfícies externas apresentam-se irregulares, exibindo rugosidade característica dos revestimentos termicamente aspergidos. Segundo VREIJILING (1999), a rugosidade apresentada, embora facilite a adesão de selantes, por outro lado também promove a deposição de produtos de corrosão (ANEXO II), no caso de imersão em eletrólitos em regime estacionário. A deposição de substâncias nestes sítios resulta em um aumento da capacidade protetora do revestimento, pois dificulta a penetração do meio corrosivo e a absorção de espécies químicas.

5.2 – ENSAIOS DE TRAÇÃO COM BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO

A avaliação da susceptibilidade à CST e a possibilidade de fragilização pelo hidrogênio do aço API X65, em água do mar, submetido a diferentes potenciais eletroquímicos estão apresentadas pelas curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ϵ), pelos graus de tenacidade (U_f) e pelo tempo para fratura (τ_f). Para a obtenção dos resultados, foi aplicada a técnica de tração do eletrodo a baixa taxa de deformação, em CPs com e sem revestimento, mantendo-se o potencial constante, à temperatura ambiente.

Na comprovação da ocorrência de CST e fragilização pelo hidrogênio, foram empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica com observação nas superfícies laterais dos CPs fraturados e nas áreas de fratura normais ao esforço aplicado.

Com o objetivo de eliminar a dificuldade de interpretação dos resultados a partir de parâmetros absolutos, optou-se pela comparação com um padrão. Foi escolhido como padrão o comportamento apresentado pelo aço X65 ao ar, submetido às mesmas condições de ensaio das demais amostras, supondo-se que os mesmos erros experimentais estejam presentes. Para avaliação da capacidade protetora do revestimento frente à CST e/ou fragilização, adotou-se como comparação o comportamento do aço sem revestimento (nu).

Na padronização, foram determinadas as características mecânicas fornecidas pelo ensaio de tração lenta para CPs de aço API X65 sem revestimento tracionados ao ar e aos potenciais de corrosão (E_{cor}) e catódico (E_{cat}). As curvas obtidas e as informações nelas contidas foram usadas na avaliação do desempenho do aço ensaiado em água do mar e do aço revestido.

5.2.1 – Curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ε)

As curvas de tração dos ensaios de CST são apresentadas pelas Figuras 5.6 a 5.8. As curvas foram plotadas na forma de tensão real (σ_r) x deformação real (ε), obtidas através da conversão dos dados das curvas tensão (σ) x deformação (ε_0) convencional, com base nas dimensões originais do corpo de prova, fornecidos por *software* específico de aquisição de dados da máquina de tração. A tensão real (σ_r) e a deformação real (ε) foram calculadas conforme as seguintes expressões:

Tensão real:

$$\sigma_r = \sigma (1 + \varepsilon_0) \quad (5.1)$$

onde:

σ_r = tensão real, MPa

σ = tensão nominal, MPa

ε_0 = deformação nominal, %

Deformação real:

$$\varepsilon = \ln (1 + \varepsilon_0) \quad (5.2)$$

onde:

ε = deformação real, %

ε_0 = deformação nominal, %

A Figura 5.6 apresenta as curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ε) do aço sem revestimento, tomadas como padrão. As três curvas se referem aos ensaios realizados ao ar e em água do mar sintética nos potenciais de -440 mVecs (Ecor) e -850 mVecs (Ecat). As propriedades mecânicas dos padrões e dos demais CPs ensaiados estão indicadas na Tabela 5.1.

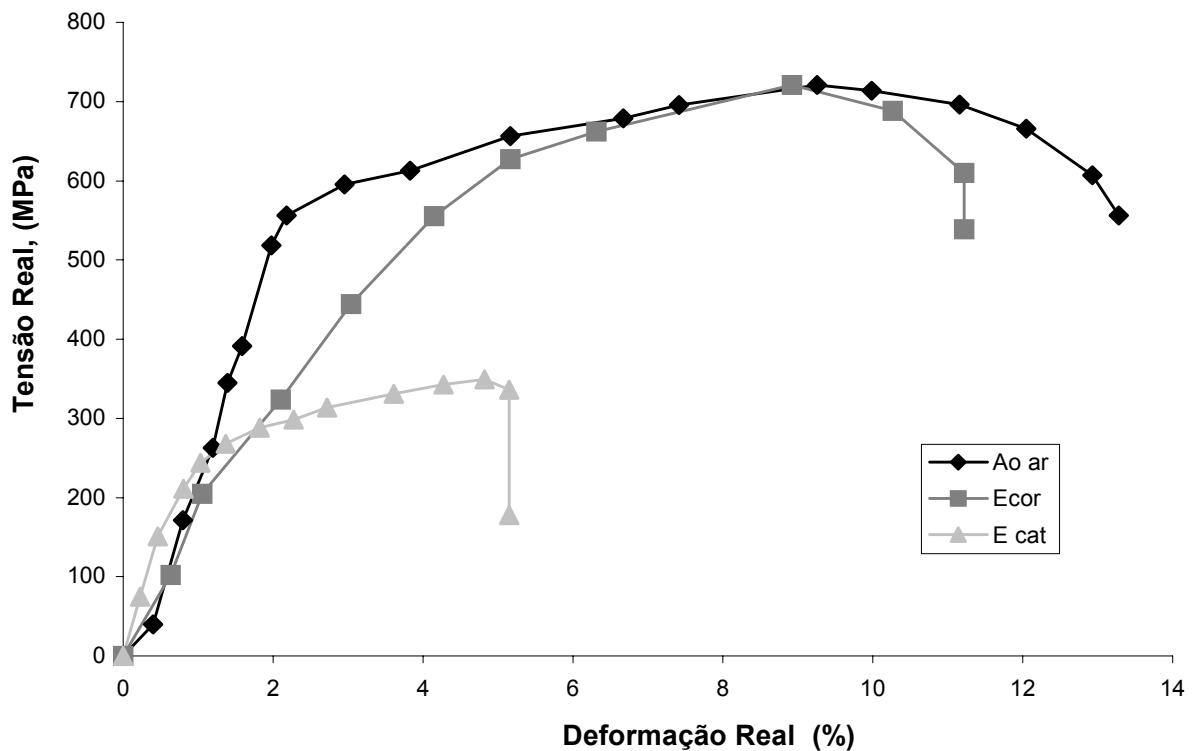


FIGURA 5.6 – Curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ε) do aço sem revestimento, tracionado com baixa taxa de deformação ao ar e em água do mar sintética, nos potenciais de -440 mVecs (Ecor) e de -850 mVecs (Ecat).

O modelo de curva correspondente ao ensaio realizado ao ar demonstra um comportamento em tração com considerável alongamento e redução de área, típicos de materiais dúcteis. O aço X65 tracionado ao ar apresenta uma fratura precedida de boa capacidade de deformação plástica com alongamento de 13,3% e redução de área ao redor de 70%. Os valores encontrados sugerem um baixo grau de encruamento do material na condição de recebimento.

TABELA 5.1 – Propriedades mecânicas apresentadas pelo aço API X65 nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação realizados ao ar e em água do mar sintética.

CORPO DE PROVA		Limite de escoamento, σ_{es} (Mpa)	Limite de resistência, σ_{re} (Mpa)	Limite de ruptura, σ_{ru} (Mpa)	Elongação, ϵ (%)	Estricção, S(%)
Sem revestimento	Ar	573,4	720,7	556,2	13,3	76
	Ecor	313,0	720,8	539,0	11,2	32
	Ecat	260,0	349,3	177,6	5,1	10
Revestido com Zn	Ar	570,3	719	556,2	13,1	75
	Ecor	603,3	753,1	614,3	10,0	17
	Ecat	613,3	748,6	264,7	8,4	16
Revestido com Al	Ar	610,2	718	684,3	12,4	73
	Ecor	553,0	681,4	513,5	10,4	31
	Ecat	486,7	695,9	561,2	9,4	30

O comportamento do aço durante o carregamento no potencial de corrosão demonstra ser semelhante ao encontrado nos ensaios realizados ao ar, diferindo na região final da curva, região de encruamento não-uniforme. Observa-se neste trecho uma redução significativa da tensão, indicando tendência à fragilidade. Apesar do comportamento da curva indicar deformação plástica antecedendo à fratura, a capacidade de deformação do aço, em água do mar, no potencial de corrosão, é reduzida em 48% da capacidade de deformação apresentada ao ar. Dessa forma, o mecanismo de CST estaria relacionado com um processo de dissolução anódica do metal, no qual a iniciação da trinca seria provocada pelo crescimento lento de *pits* na superfície do aço. Após atingir um certo tamanho e profundidade, a trinca se propaga rapidamente, causando fratura frágil no metal. Deve-se destacar que o

potencial de corrosão encontrado nestes ensaios é relativamente elevado, comparado com outros trabalhos que mostram o Ecor de aços em água do mar mais próximos a -600 mV. Portanto, com mais razão, o ensaio de tração realizado neste potencial de -440 mV poderia resultar em uma corrosão sob tensão por mecanismo de dissolução anódica. Dificilmente poderia ser aplicado aqui o que tem sido encontrado para aços de mais alta resistência, que podem romper por fragilização por hidrogênio em potenciais anódicos, sendo o hidrogênio proveniente de dentro dos *pits*, na solução acidificada aí existente (GALVELE, 1971). No presente caso, o potencial é demasiadamente alto para haver liberação de hidrogênio mesmo no interior de *pits*.

O aspecto do trecho final da curva de tração ao potencial catódico mostra uma maior tendência de fratura frágil com redução acentuada da tensão, acompanhada de pequena deformação. A redução de área, tomada como medida da capacidade de deformação do aço, comprova uma queda brusca da ductilidade do aço polarizado catodicamente, em relação ao desempenho obtido ao ar.

Duas são as evidências observadas nos comportamentos apresentados ao ar e no potencial catódico. Observa-se que a capacidade de deformação do aço é sensivelmente reduzida sob o efeito da polarização, o que seria, segundo PARKINS (1982), uma indicação da participação do hidrogênio na fragilização do aço a potenciais mais ativos que -800 mV. KARPENKO e VASILENKO (1979) apresentam um estudo do efeito da polarização no mecanismo de CST em aços *maraging* imersos em solução de NaCl 3,5%, indicando a ocorrência de fratura pelo mecanismo de dissolução anódica para potenciais mais nobres que -600 mV ou trincas provocadas por fragilização pelo hidrogênio para potenciais mais ativos que -800 mV. A segunda constatação se refere à redução da capacidade de deformação apresentada pelo aço tracionado sob proteção catódica em relação ao aço ensaiado ao ar. Observa-se uma drástica redução da ductilidade ao potencial catódico (Tabela 5.1), sugerindo a presença de hidrogênio dissolvido na rede atuando como barreira à deformação. Desta forma, o processo de ruptura do aço polarizado em água do mar pode estar associado ao mecanismo de fragilização pelo hidrogênio.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram as curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ϵ) do aço revestido respectivamente com zinco e com alumínio.

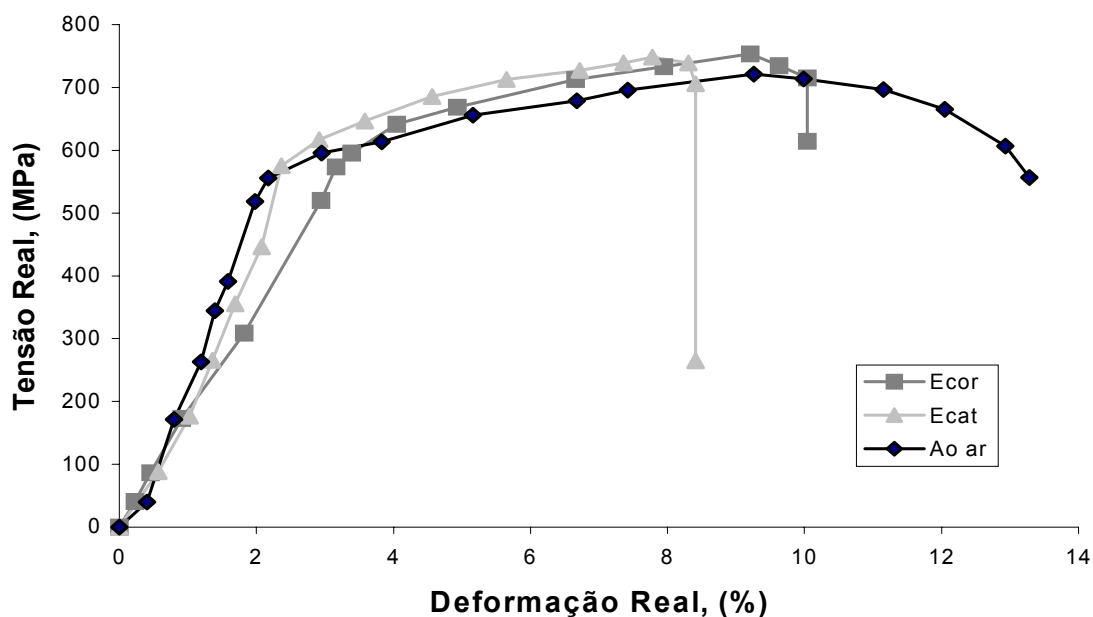


FIGURA 5.7 – Curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ε) do aço revestido com Zn ensaiado ao ar e em água do mar sintética nos potenciais de -1050 mVecs (Ecor) e no potencial de -1500 mVecs (Ecat).

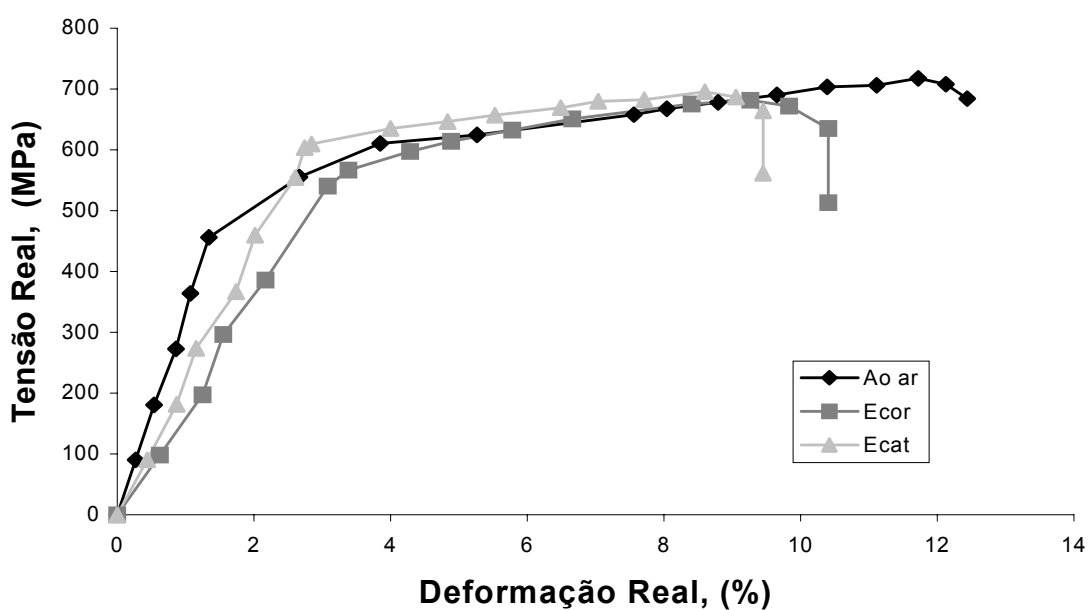


FIGURA 5.8 – Curvas tensão real (σ_r) x deformação real (ε) do aço revestido com Al ensaiado ao ar e em água do mar sintética nos potenciais -750 mVecs, (Ecor) e no potencial de -1500 mVecs, (Ecat).

Da análise das curvas de tração obtidas ao potencial de corrosão tanto para o aço revestido com Zn como para o aço revestido com Al, verifica-se uma apreciável deformação plástica antes da fratura, indicativa de comportamento dúctil, diferindo no trecho final, onde é evidente a tendência de fratura frágil. As respectivas reduções de área e alongamentos sofridos são semelhantes aos apresentados pelo aço sem revestimento ao Ecor, o que remete à proposição do mesmo mecanismo de CST descrito para o aço nu, apesar de os potenciais eletroquímicos de corrosão dos pares galvânicos Aço/Zn e Aço/Al encontrarem-se na faixa de potenciais correspondentes a uma possível fragilização pelo hidrogênio. Os revestimentos atuam principalmente como barreiras físicas ao ataque do eletrólito, mas, ao serem rompidos, fato verificado na prática, expõem o aço à ação corrosiva do meio. A proteção exercida pelo revestimento ficaria restrita à sua integridade física durante o carregamento e não à sua capacidade de proteção catódica.

As curvas correspondentes aos ensaios de tração, com polarização catódica dos CPs revestidos, juntamente com os valores de alongamento e redução de área, indicam uma tendência a fratura sensivelmente inferior à apresentada pelo aço nu no potencial catódico, o que reforça o aparente papel protetor dos revestimentos. Comparativamente aos testes realizados nos potenciais de corrosão, verifica-se ao Ecat, um decréscimo na capacidade de deformação, o qual deve estar associado à fragilização pelo hidrogênio, logicamente relacionado ao efeito do potencial mais negativo aplicado durante os ensaios com CPs revestidos.

5.2.2 – Grau de tenacidade (U_f) e Tempo para a fratura (τ_f)

Dois parâmetros, provenientes do ensaio de tração, têm-se revelado de grande importância na avaliação do processo de surgimento de trincas em CST. São eles: a tenacidade, definida como a capacidade que o material apresenta de absorver energia antes da fratura, e o tempo para fratura (τ_f), relacionado com a capacidade de deformação do material antes de se romper.

A tenacidade é quantificada pelo grau de tenacidade (U_f), que é a energia absorvida por unidade de volume, desde o início do ensaio de tração até a fratura.

Uma maneira de se avaliar esse parâmetro consiste em considerar a área total sob a curva tensão real (σ_r) x deformação real (ε), e seu valor é determinado utilizando-se as seguintes expressões convencionadas internacionalmente (GARCIA - 2000):

Material dúctil:

$$U_f = \frac{(\sigma_{es} + \sigma_{re})}{2} \cdot \varepsilon_f \quad (\text{MPa}\cdot\text{mm/mm}) \quad (5.3)$$

Material frágil:

$$U_f = \frac{3}{2} (\sigma_{re}) \cdot \varepsilon_f \quad (\text{MPa}\cdot\text{mm/mm}) \quad (5.4)$$

onde:

σ_{es} = limite de escoamento, MPa

σ_{re} = limite de resistência, Mpa

ε_f = alongamento total unitário, mm/mm

O grau de tenacidade envolve tanto a resistência como a ductilidade do material. Quanto maior a energia absorvida antes da ruptura, maior a capacidade de deformação. Quanto menor o grau de tenacidade, maior a tendência à fragilidade.

A perda da ductilidade do aço como resultado da fragilização está associada ao decréscimo da energia para a fratura, e é determinada não somente pela composição e estrutura do aço, mas também pela concentração de hidrogênio dissolvido na rede. Segundo WARREN (1987), os efeitos do hidrogênio no comportamento mecânico do aço são geralmente controlados pela sua forma (atômica ou molecular) e pelos níveis de tensão do aço. Em aços estruturais recozidos e depois tracionados sem sobrepassar a tensão de escoamento, o maior

dano causado pelo hidrogênio é o empolamento. Em contraste, aços endurecidos ou altamente tensionados são mecanicamente fragilizados ou fraturados devido à presença de hidrogênio na rede.

O hidrogênio molecular pode se encontrar em vazios, microtrincas, na interface entre inclusões e matriz, produzindo como consequência empolamento na superfície do material. Tal tipo de hidrogênio não causa fragilização no aço.

Os efeitos da fragilização no aço estão associados à dissolução intersticial de hidrogênio atômico na microestrutura ferrítica ou martensítica. Essa fragilização é maximizada quando existe uma solução saturada de hidrogênio no ferro alfa. A solução será saturada em relação à pressão de hidrogênio existente na atmosfera (de acordo com a lei de Sievert, onde $\%H = k (p_{H_2})^{1/2}$), ou no caso do hidrogênio proveniente de um processo eletrolítico, no qual saturação ocorre quando o H introduzido no aço está em equilíbrio com a atividade do hidrogênio atômico adsorvido sobre a superfície. A presença de hidrogênio atômico na rede não afeta as propriedades elásticas do aço, mas afeta grandemente as propriedades plásticas, particularmente a capacidade de deformação plástica na presença de um entalhe ou numa zona de triaxialidade de tensões.

Conforme WARREN (1987), cerca de 5 a 6 ppm de hidrogênio dissolvidos são capazes de reduzir sensivelmente a ductilidade de aços de alta resistência mecânica e causar uma fragilização severa.

A Tabela 5.2 apresenta os valores dos graus de tenacidade obtidos das curvas de tração dos ensaios com baixa taxa de deformação.

TABELA 5.2 – Graus de tenacidade do aço X65 tracionado com baixa taxa de deformação ao ar e nos potenciais de corrosão e catódico.

GRAU DE TENACIDADE (U_t), MPa.mm/ mm)			
Potencial CP	Ar	Ecor	Ecat
Aço nu	88,7	39,4	14,5
Aço revestido com Zn	84,4	68,1	55,9
Aço revestido com Al	82,3	64,8	58,5

O gráfico de barras apresentado na figura 5.9 mostra a variação do grau de tenacidade relativa às curvas de tração da figura 5.6.

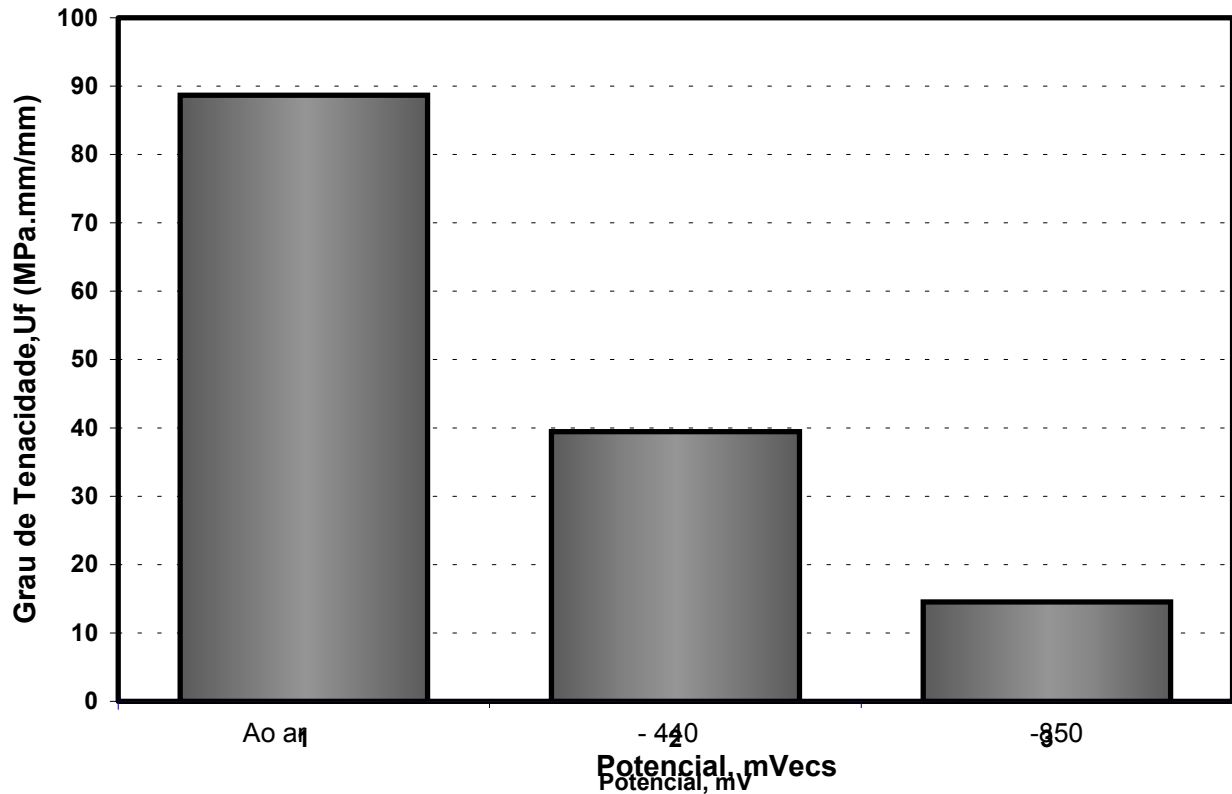


FIGURA 5.9 – Graus de tenacidade do aço X65 sem revestimento, obtidos dos ensaios de tração lenta ao ar e nos potenciais de corrosão, Ecor (- 440 mVecs) e catódico, Ecat (- 850 mVecs).

Os valores mostrados na Tabela 5.2 revelam um decréscimo de aproximadamente 84% no grau de tenacidade do aço X65 polarizado catodicamente em relação ao aço ensaiado ao ar, enquanto no potencial de corrosão o aço apresenta um decréscimo menor, como é ilustrado no gráfico de barras da Figura 5.9. Considerando que nos dois casos trata-se do mesmo eletrólito, porém a potenciais distintos, supõe-se que a polarização exerça uma influência mais significativa na redução da ductilidade do metal, provavelmente provocada pela presença de hidrogênio na rede, conforme vários dos estudos de fragilização pelo hidrogênio em aços de alta resistência mecânica (KARPENKO e VAZILENKO, 1979;

PARKINS, 1984; WARREN, 1987 e mais recentemente, WANG e ATRENS, 2003 e SCHROEDER e MÜLLER, 2003.

A Figura 5.10 mostra, através de um gráfico de barras, a comparação entre os valores dos graus de tenacidade do aço X65, com e sem revestimento, obtidos nos ensaios de tração lenta realizados nos potenciais de corrosão e potenciais catódicos correspondentes.

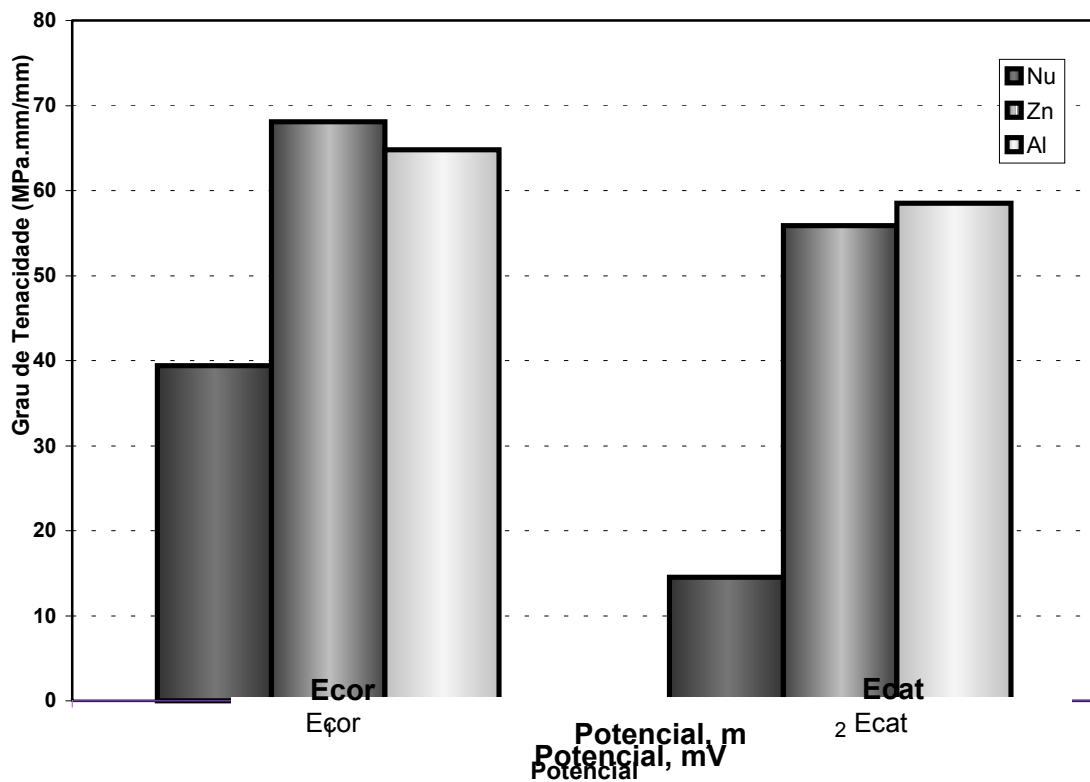


FIGURA 5.10 – Graus de tenacidade do aço X65 com e sem revestimento, obtidos dos ensaios de tração lenta nos potenciais de corrosão, Ecor (– 440 mVecs, nu, – 1050 mVecs, revestido com Zn e – 750 mVecs, revestido com Al) e catódico, Ecat (– 850 mVecs, nu, – 1500 mVecs, revestido com Zn e – 1500 mVecs, revestido com Al).

O gráfico de barras da Figura 5.10 e os valores da Tabela 5.2 mostram que os revestimentos de zinco e alumínio reduzem a tendência à fratura por CST do aço X65. Ao potencial de corrosão, o aço revestido tem sua energia absorvida para fratura aumentada em cerca de 70%, enquanto ao potencial catódico este valor é

aproximadamente 87% superior ao obtido pelo aço não-revestido. Apesar de existirem poucos estudos a respeito da proteção à corrosão em ambiente marinho, exercida pelos revestimentos aplicados sobre o aço submetido a esforços estáticos, pode-se inferir que o aumento no grau de tenacidade está, em princípio, relacionado ao efeito de barreira física exercido pelas camadas de Zn e Al.

Na comparação entre os comportamentos apresentados pelos revestimentos nos dois potenciais (E_{cor} e E_{cat}), observa-se uma leve superioridade no desempenho dos revestimentos ao potencial de corrosão. Mais uma vez, supõe-se que o sobrepotencial catódico esteja envolvido no processo de fragilização, tendo em vista que os potenciais de polarização catódica são relativamente baixos (o que garante a proteção catódica do aço), tornando difícil a associação do mecanismo de fratura frágil a algum processo anódico nestes potenciais. O fato de o alumínio aparentemente ter promovido uma menor diminuição da tenacidade em relação ao zinco deve estar associado ao fato de o potencial ser menos negativo na presença deste revestimento. A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio, detectada pela avaliação dos parâmetros mecânicos e graus de tenacidade, não é muito significativa, o que em parte pode ser creditado ao fato de o aço ensaiado não apresentar resistência muito elevada. Porém, há possibilidade de que estes resultados se modifiquem, no caso de se deixar o CP por mais tempo imerso antes da realização do teste, desde que o processo de ruptura esteja realmente ligado à absorção de hidrogênio a partir da reação catódica.

A Figura 5.11 apresenta a influência da polarização no tempo para a fratura nos ensaios de tração lenta do aço X65 com e sem revestimento, indicando que o tempo para a falha no aço X65 nu polarizado catodicamente é muito menor que o encontrado nas amostras não-polarizadas. Resultado semelhante foi obtido por KARPENKO e VASILENKO (1979). Os autores apresentam um estudo do efeito da polarização na iniciação e propagação da trinca em amostras cilíndricas e lisas de aço 4340 em solução 3,5% de NaCl, e concluíram que o tempo para a fratura é determinado principalmente pela influência da polarização na etapa de iniciação da trinca, e este é reduzido sob o efeito da polarização catódica, conforme a Figura 5.12.

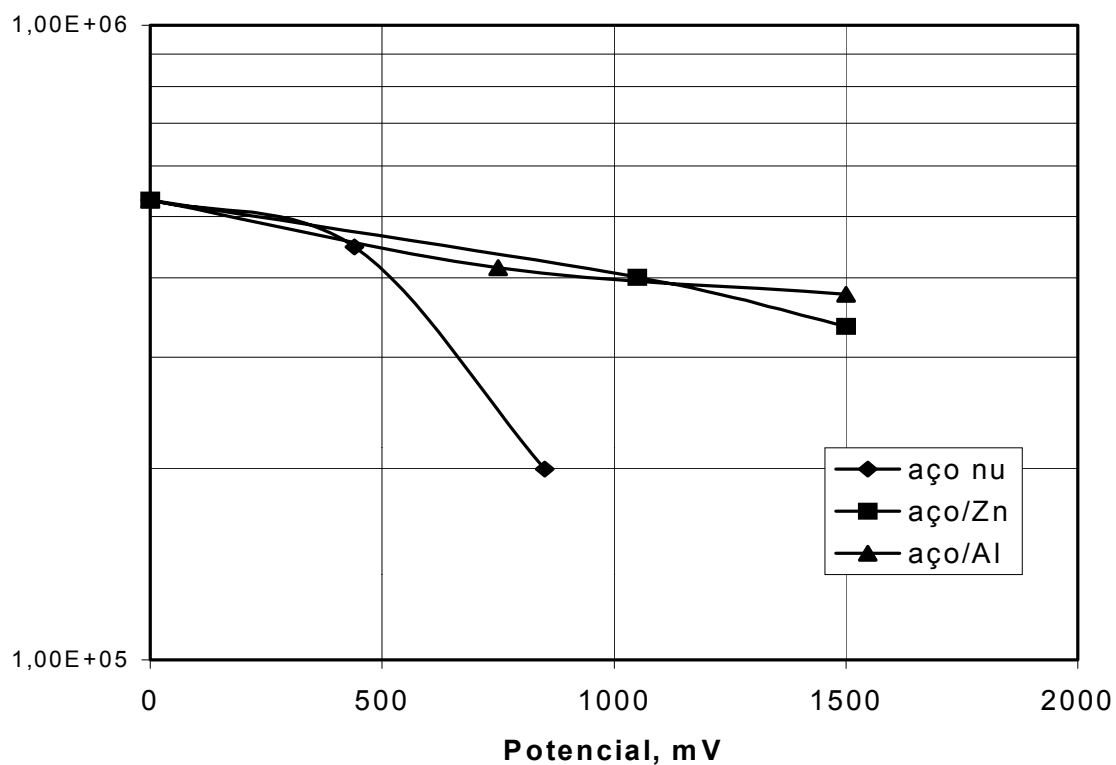


FIGURA 5.11 – Influência da polarização no tempo para a fratura do aço API X65 rompido em ensaio de baixa taxa de deformação: 1 – nu; 2 – revestido com Zn; 3 – revestido com Al.

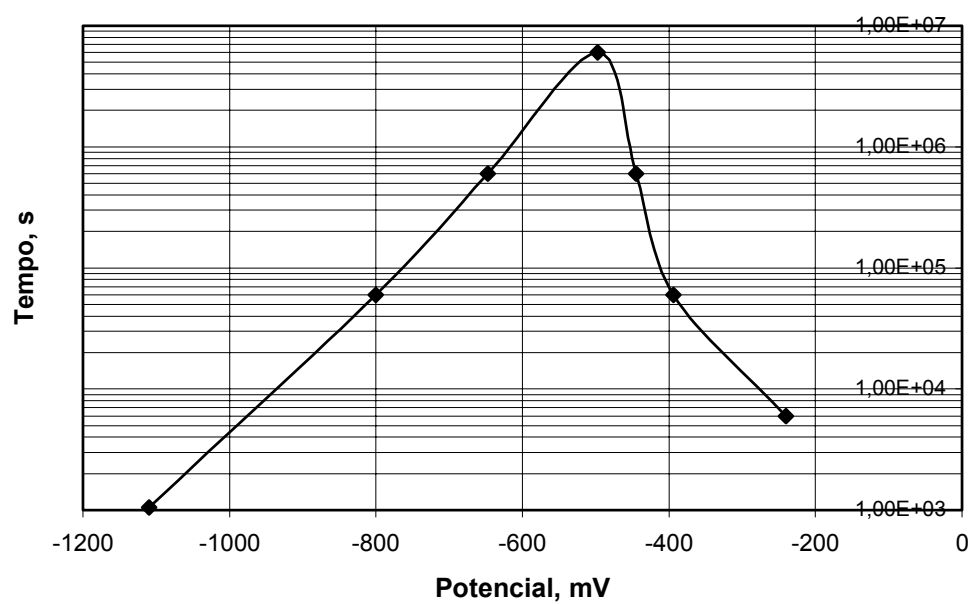


FIGURA 5.12 – Influência da polarização na corrosão sob tensão de aços de alta resistência mecânica em solução a 3% de NaCl. Fonte: KARPENKO e VASILENKO, 1979.

Na Figura 5.11, observa-se que a influência da polarização no tempo para fratura das amostras revestidas é menos significativa. Provavelmente os revestimentos metálicos inicialmente dificultam a absorção de H a partir da reação catódica pois, nos potenciais de corrosão, e em outros mais catódicos ainda, não se espera corrosão do aço, mas somente a corrosão desses mesmos revestimentos e as reações catódicas (de redução de O_2 dissolvido e de hidrogênio – esta última, tanto em alumínio quanto em Zn, é relativamente inibida em comparação ao aço), mantendo o aço protegido por um período mais longo e promovendo o adiamento do processo de iniciação da trinca. Como, por outro lado, o presente tipo de ensaio leva o revestimento até a fratura, expondo necessariamente o aço ao meio corrosivo em algum momento, fica por verificar-se o comportamento do material revestido para cargas inferiores ao longo do tempo, a fim de analisar a possibilidade de fragilização por difusão do hidrogênio através do metal de revestimento ou, ainda, através dos poros deste.

5.3 – ANÁLISE FRACTOGRÁFICA DO AÇO X65 ROMPIDO EM TRAÇÃO LENTA

O exame fractográfico da zona de ruptura envolveu as técnicas de microscopia ótica e de microscopia eletrônica de varredura. Foram analisadas a superfície longitudinal da região deformada e a zona transversal da ruptura. O diagnóstico foi baseado na observação dos danos (trincas, porosidade, produtos de corrosão, etc.) existentes ou não nos revestimentos e sua influência no processo de ruptura do aço, bem como a origem e aparência da fratura no aço e circunstâncias associadas a ela.

As fractografias do aço X65 nu foram adotadas como referências ao comportamento apresentado pelo aço revestido tanto com Zn como com Al, em relação à influência desses revestimentos na fragilização do aço. As fractografias dos CPs tracionados ao ar foram usadas na avaliação do efeito do potencial eletroquímico nas trincas geradas em água do mar.

A Figura 5.13 mostra o aspecto longitudinal da fratura dos CPs sem revestimento testados ao ar (Figura 5.13-A) e aos potenciais de corrosão (Figura 5.13-B) e catódico (Figura 5.13-C). A Figura 5.14 apresenta as micrografias transversais da zona de fratura dos CPs.

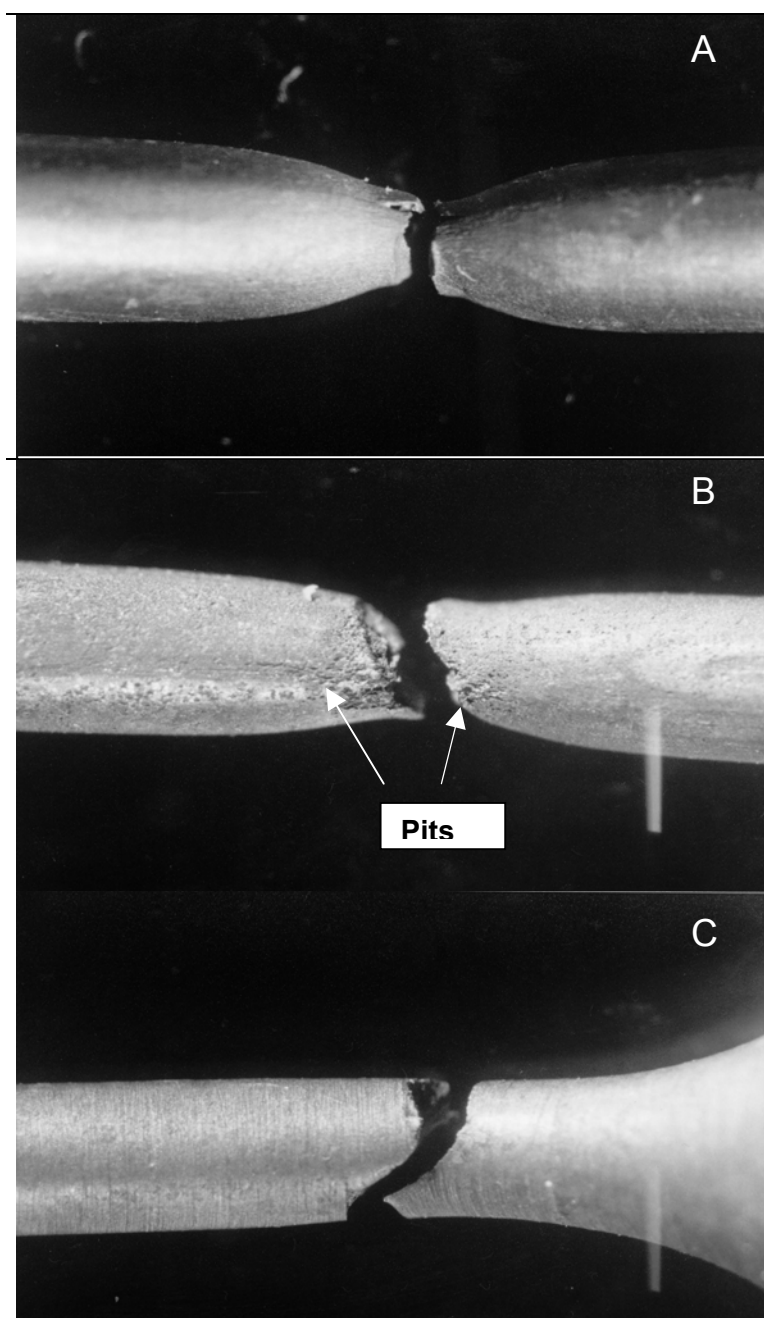


FIGURA 5.13 – Fractografias da superfície longitudinal dos CPs de aço X65 sem revestimento rompidos ao ar (A), ao Ecor (B), *pits* (PT) na zona de fratura e ao Ecat (C).

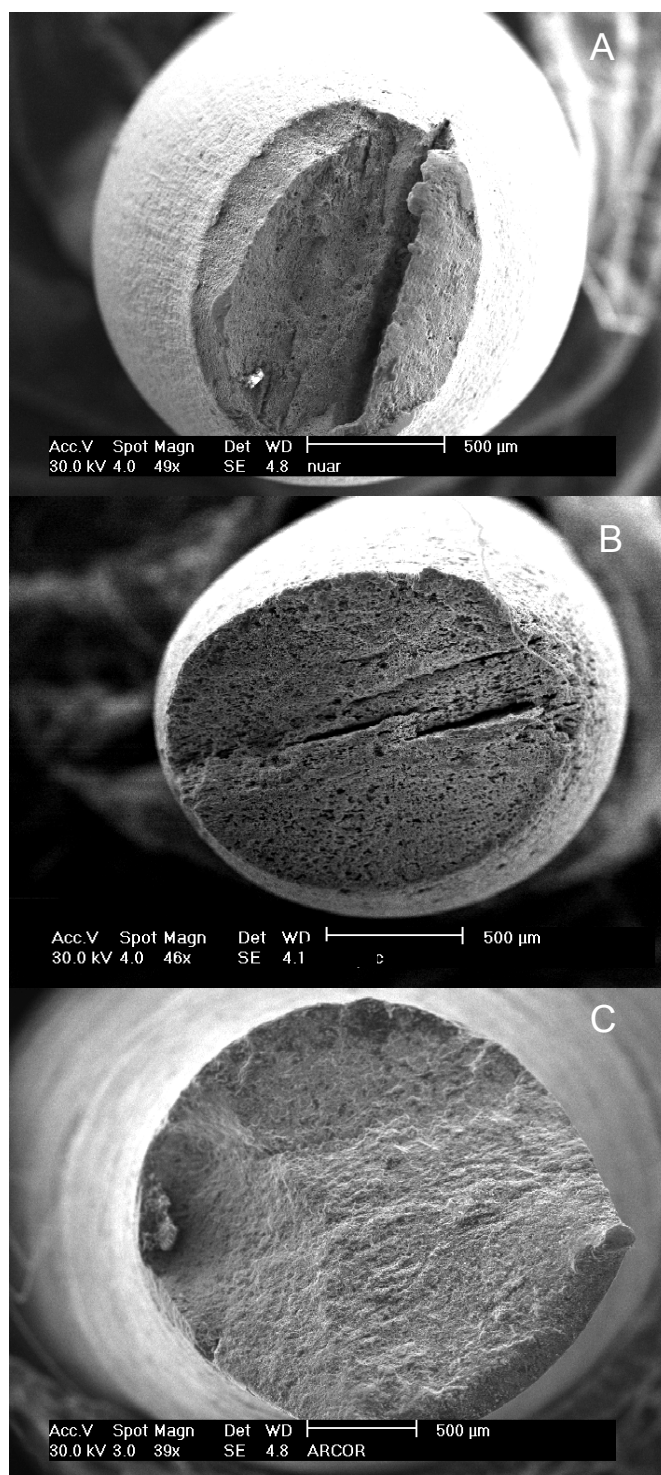


FIGURA 5.14 – Macrografias transversais da zona de fratura do aço API X65 nu, ensaiado ao ar (A), ao Ecor = -440mVecs e ao Ecat = -850mVecs.

O CP sem revestimento, submetido ao ensaio de tração ao ar, mostra um típico comportamento de fratura precedida de deformação plástica com razoável formação de pescoço na zona de fratura correspondente a uma redução de área de 75% (Figura 5.13-A). A ocorrência de deformação plástica durante o processo de ruptura é comprovada pela existência de um vazio na região central da superfície da fratura, provavelmente originado por cisalhamento, conforme pode ser visto na Figura 5.14(A). O exame micrográfico da superfície da fratura (Figura 5.15) revela uma microestrutura formada por *dimples*, típica de fratura dúctil provocada por esforços axiais.

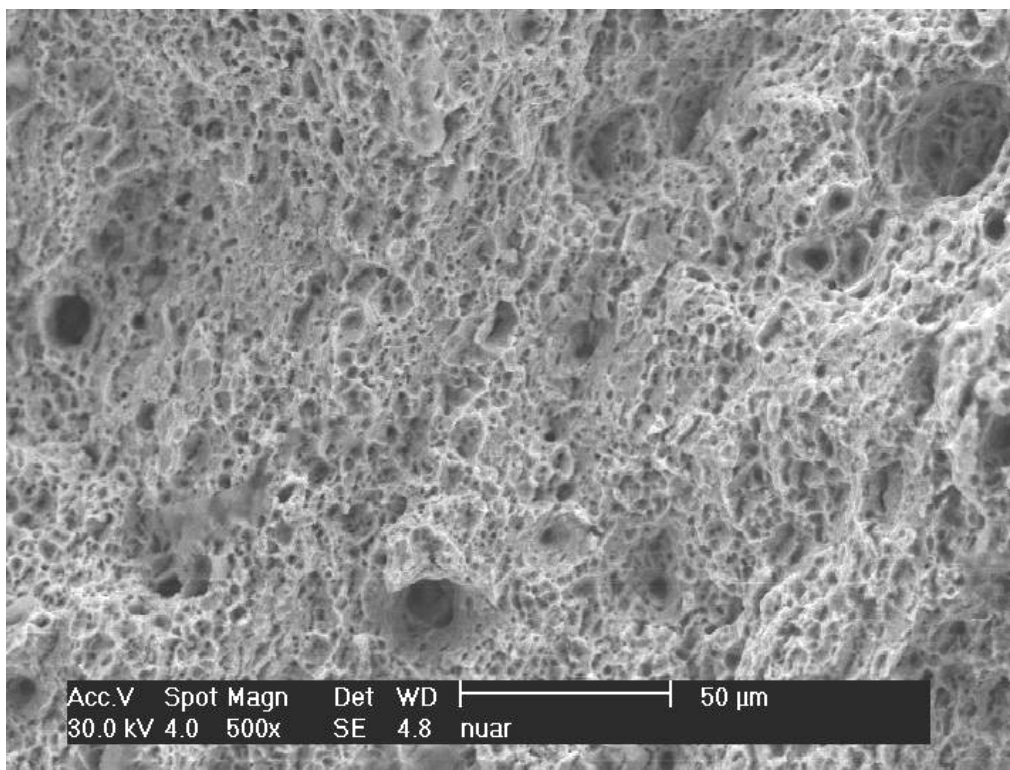


FIGURA 5.15 – *Dimples* equiaxiais da superfície transversal de fratura dúctil do aço X65 nu ao ar. (500x)

A influência do eletrólito e do potencial eletroquímico no processo de ruptura do aço X65 é mostrada nas Figuras 5.13 (B) e (C) e nas Figuras 5.14 (B) e (C).

Ao potencial de corrosão, a influência da água do mar na formação da trinca pode ser notada pela presença de *pits* na zona de ruptura. A fratura apresenta característica dúctil tipo taça-cone, como pode ser visto pela formação de pescoço na zona tensionada (Figura 5.13-B) e pela existência de marcas de cisalhamento na região central (Figura 5.14-B). Porém, a redução de área de 48% sofrida pelo CP (Tabela 5.1) é sensivelmente menor que a apresentada pelo aço nu. A existência de *pits*, associada à redução de cerca de 56% no grau de tenacidade relativa ao aço nu e o comportamento frágil, no final do ensaio, sugerem a ocorrência de CST na faixa de potenciais anódicos perigosos para aços de alta resistência (PARKINS, 1984). Provavelmente a iniciação da trinca seja favorecida pelos *pits* nucleados na superfície do metal, na região de triaxialidade de tensões, e sua propagação, relacionada à fragilização pelo hidrogênio devido ao efeito do potencial durante o carregamento.

O perfil lateral do CP fraturado ao potencial catódico mostrado na Figura 5.13 (C) apresenta fratura com reduzida contração lateral (formação de pescoço). O aspecto da superfície transversal da fratura (Figura 5.14-B) indica uma tendência de propagação da trinca por etapas, a partir de uma extremidade até o colapso final, com aspecto de fratura frágil, conforme descrito por PROVÉRPIO e LONGO (2003), para aços de alta resistência mecânica. Entretanto, uma comprovação positiva do envolvimento do hidrogênio pela análise da zona de ruptura, é inadequada devido à semelhança com as fraturas provocadas por CST. Segundo BROWN (1981), a aparência macroscópica da trinca por CST, em aços de alta resistência é a mesma apresentada por fragilização pelo hidrogênio, e os detalhes da fratura obtidos por microscopia eletrônica são na maioria das vezes não-detectáveis. Porém, segundo o autor, é possível que a fragilização pelo hidrogênio seja responsável por muitas, ou talvez quase todas as falhas em aços de alta resistência, em ambientes onde as condições termodinâmicas são favoráveis à redução do hidrogênio.

SMITH et al. (1970), estudando a influência do pH na CST do aço AISI 4340 imerso em solução de NaCl aquosa 0,6M, pH 5,7, verificaram que na ponta da trinca os valores de pH permaneceram constantes entre 3,5 e 3,9. Concluíram que os parâmetros eletroquímicos na ponta da trinca são tais que o eletrólito se torna termodinamicamente instável e o hidrogênio pode ser liberado. Avaliando o efeito da

proteção catódica na ruptura do aço AISI 4340, os pesquisadores observaram que, em potenciais mais negativos que -800 mV, grandes quantidades de hidrogênio foram liberadas, o que resultou em uma redução no tempo para fratura e conseqüentemente na sugestão de que o mecanismo de ruptura do aço envolve a fragilização pelo hidrogênio.

Desta forma, o comportamento frágil apresentado pelo aço X65 ao potencial catódico, associado à redução significativa no tempo para fratura e ao decréscimo da ductilidade em relação ao aço rompido ao ar, demonstra ser um forte indicativo da participação do hidrogênio no processo de fragilização, e foi usado como padrão na avaliação da CST do aço revestido.

A análise fractográfica do aço X65 revestido envolveu primeiramente um estudo do comportamento das camadas frente ao esforço aplicado.

Nos ensaios de tração lenta realizados ao ar, com CPs revestidos, foi observada a ocorrência de descolamento e ruptura prematura, provavelmente devido à fraca adesão ao substrato e à baixa resistência mecânica do revestimento, conforme mostram as Figuras 5.16 e 5.17. Ocorre que os revestimentos metálicos são originados da deposição de minúsculas partículas que aderem ao substrato e entre si, tendo sua capacidade de deformação associada ao grau de coesão entre as partículas.

A Figura 5.16 mostra a micrografia de corte longitudinal de um CP revestido com zinco ensaiado em tração lenta ao ar. Observa-se uma faixa escura (**D**), indicativa da descoesão entre substrato (**S**) e revestimento (**R**), originada durante o carregamento. Na superfície interna da camada, pode-se notar a existência de trincas (**T**), surgidas durante a aplicação do esforço de tração. O crescimento dessas trincas até a superfície externa do revestimento pode promover o acesso da água do mar pelo interior da camada, atingindo o vazio gerado pela descoesão.

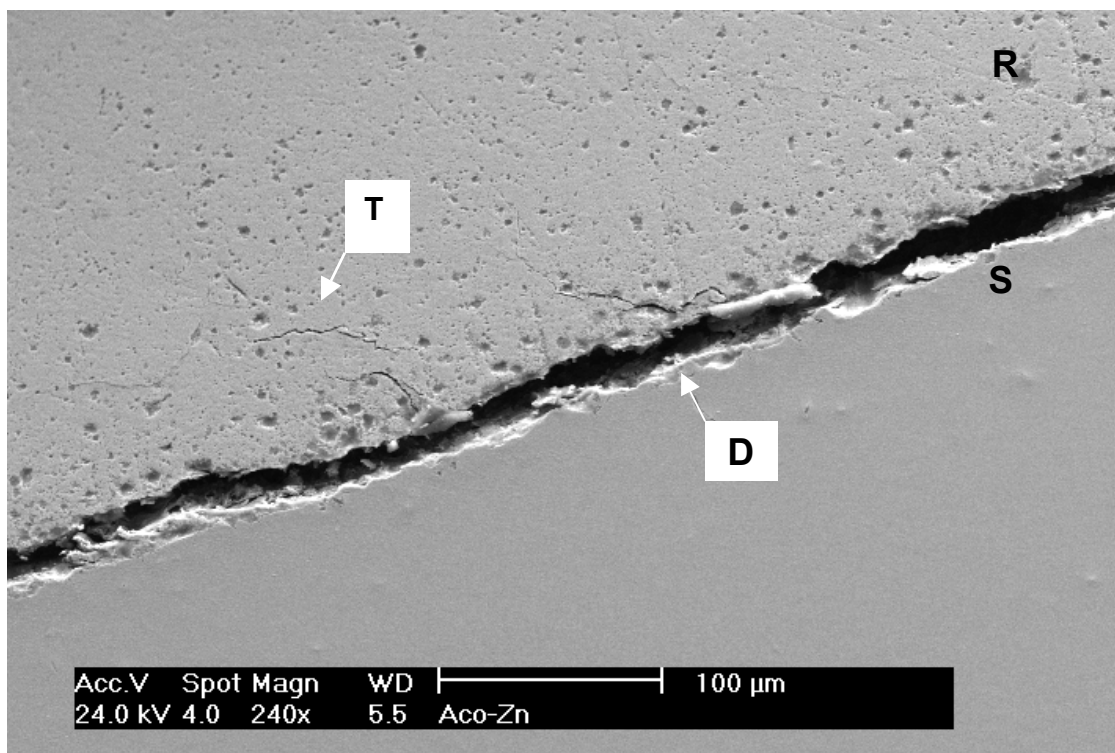


FIGURA 5.16 – Micrografia de corte longitudinal do CP revestido com Zn ensaio de tração lenta ao ar indicando descolamento do revestimento(D) e trincas no revestimento (T). (240x)

A Figura 5.17 apresenta o corte macrográfico longitudinal de um CP revestido com alumínio submetido ao ensaio de tração lenta ao ar. Observa-se que as trincas iniciam na superfície interna, adjacente ao substrato, crescendo através da espessura do revestimento, na direção normal ao plano de aplicação da carga, propagando-se até a superfície externa. Durante os ensaios de CST, não foi possível determinar o nível de tensão que provoca a ruptura da camada, porém foi observado que ela ocorre em valores de tensão inferiores ao limite de resistência do aço.

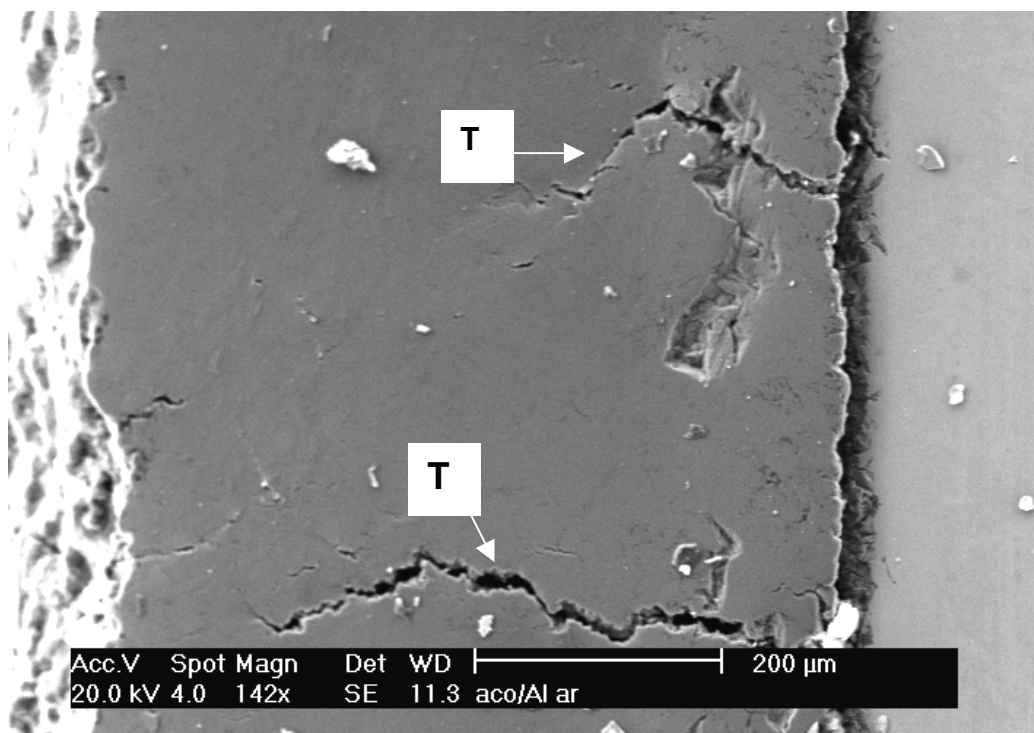


FIGURA 5.17 – Corte macrográfico longitudinal do CP de aço X65 revestido com alumínio, ensaiado em tração lenta ao ar, apresentando trincas internas (T). (142x)

O surgimento de trincas no revestimento pode estar relacionado apenas à ação mecânica, já que os ensaios de CST foram realizados através da aplicação de cargas crescentes até a ruptura do aço a cargas superiores às que produzem ruptura do revestimento. Porém, uma vez estabelecidas, necessariamente expõem o aço ao meio durante o carregamento, reduzindo sua capacidade protetora.

Conforme abordado anteriormente, uma exposição do aço ao meio corrosivo não necessariamente conduz à CST e/ou fragilização pelo hidrogênio, devido à capacidade de proteção catódica dos revestimentos em relação ao aço. Porém, em água do mar, a dissolução anódica do zinco ou do alumínio poderá provocar situações favoráveis ao processo corrosivo do aço tracionado.

A Figura 5.18 mostra as fractografias longitudinais dos CPs revestidos com zinco. A fractografia (A) corresponde ao ensaio realizado no potencial de corrosão. A fractografia (B) corresponde ao ensaio realizado no potencial catódico.

O aspecto dos CPs revestidos com Zn mostrados na Figura 5.18 indica, nos dois potenciais ensaiados, um processo de ruptura precedido de pouca estrição com características semelhantes às apresentadas pelo aço não-revestido polarizado catodicamente, conforme Figura 5.13 (C). Na Figura 5.18 (A), observam-se, na zona de fratura, trincas secundárias propagando-se na direção ortogonal ao esforço aplicado, as quais podem ter conduzido à fratura. A micrografia de corte longitudinal da região contendo as fissuras (Figura 5.19) revela serem trincas pouco profundas, não características de CST.

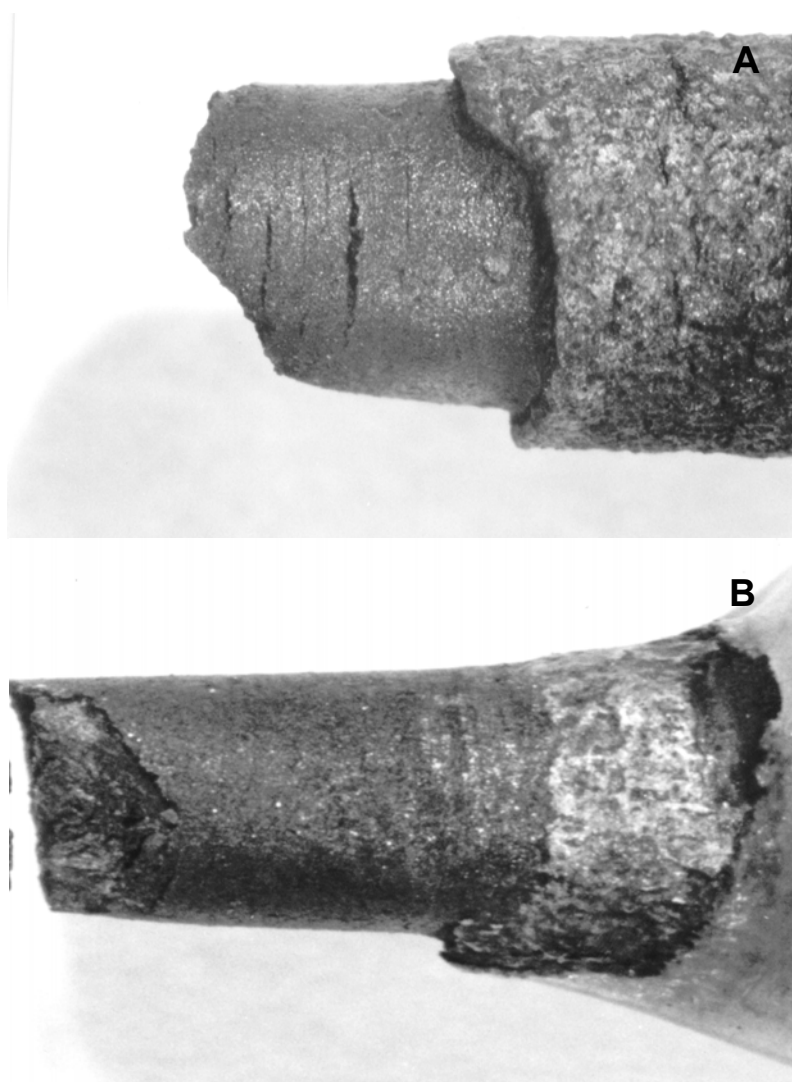


FIGURA 5.18 – Fractografias longitudinais do Aço API X65 revestido com Zn tracionado em água do mar ao $E_{cor} = -1050 \text{ mV(ecs)}$, (A) e ao $E_{cat} = -1500 \text{ mV(ecs)}$, (B).

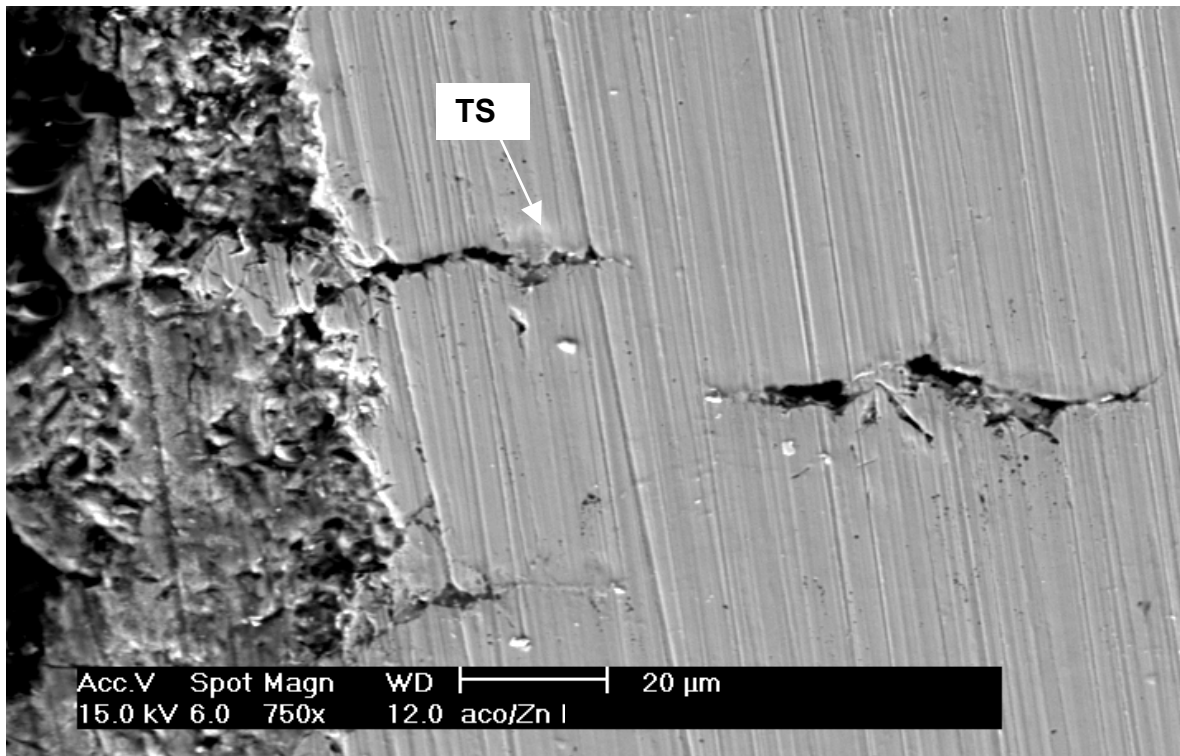


FIGURA 5.19 – Micrografia de corte longitudinal da região apresentando trincas secundárias transversais (TS).

A Figura 5.20 mostra um CP revestido com zinco testado em água do mar no potencial de corrosão. Vê-se que o revestimento apresenta um número significativo de trincas largas e profundas, de tal modo que atingem a superfície do aço. Essas trincas provavelmente foram formadas a partir da ruptura do revestimento durante o carregamento, e seu crescimento, provocado pela dissolução do zinco. Não foi observada nenhuma associação entre as trincas presentes no revestimento e as trincas geradas no aço. Entretanto, pode-se inferir que a perda de massa do revestimento de Zn reduz sua capacidade protetora, podendo influenciar no processo de formação das trincas no aço.

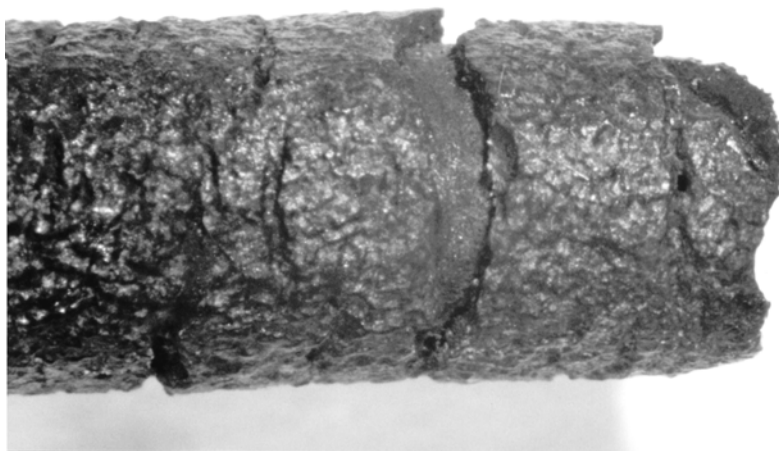


FIGURA 5.20 – Trincas no revestimento geradas por dissolução anódica do Zn.

Em estudo recente, WANG e ATRENS (2003) encontraram uma relação entre as trincas presentes no revestimento e as trincas em CST apresentadas pelo aço X65. Para os autores, algumas trincas (não todas) no revestimento estão associadas às trincas intergranulares apresentadas pelo aço quando ensaiado em solução 1N de carbonato + 1N de bicarbonato no potencial de -600 mV. O mecanismo de iniciação das trincas no aço seria favorecido pelas trincas no revestimento, que permitiriam o ataque do meio, provocando um processo de dissolução do aço, comprovado pela presença de um leito de óxido de ferro na interface aço/revestimento.

Entretanto, o mecanismo proposto por WANG e ATRENS (2003) não é adequado para elucidar o processo de geração das trincas observado nos ensaios a potenciais catódicos realizados no presente estudo. Na faixa de potenciais catódicos ensaiados, a dissolução do aço é improvável.

A Figura 5.18 (B) apresenta a fractografia do CP de aço X65 revestido com Zn após a ruptura em tração lenta ao Ecat. O aspecto da fratura, com pouca formação de pescoço e ausência de trincas secundárias na zona fraturada, é semelhante ao apresentado pelo aço não-revestido rompido ao ar (Figura 5.13-C). É provável que o empobrecimento da camada de Zn, associado ao efeito do sobrepotencial catódico,

tenha criado condições favoráveis ao processo de fragilização pelo hidrogênio semelhantes àsquelas encontradas no aço nu.

A Figura 5.21 mostra as fractografias longitudinais dos CPs revestidos com zinco. A fractografia (A) corresponde ao ensaio realizado no potencial de corrosão. A fractografia (B) corresponde ao ensaio realizado no potencial catódico.

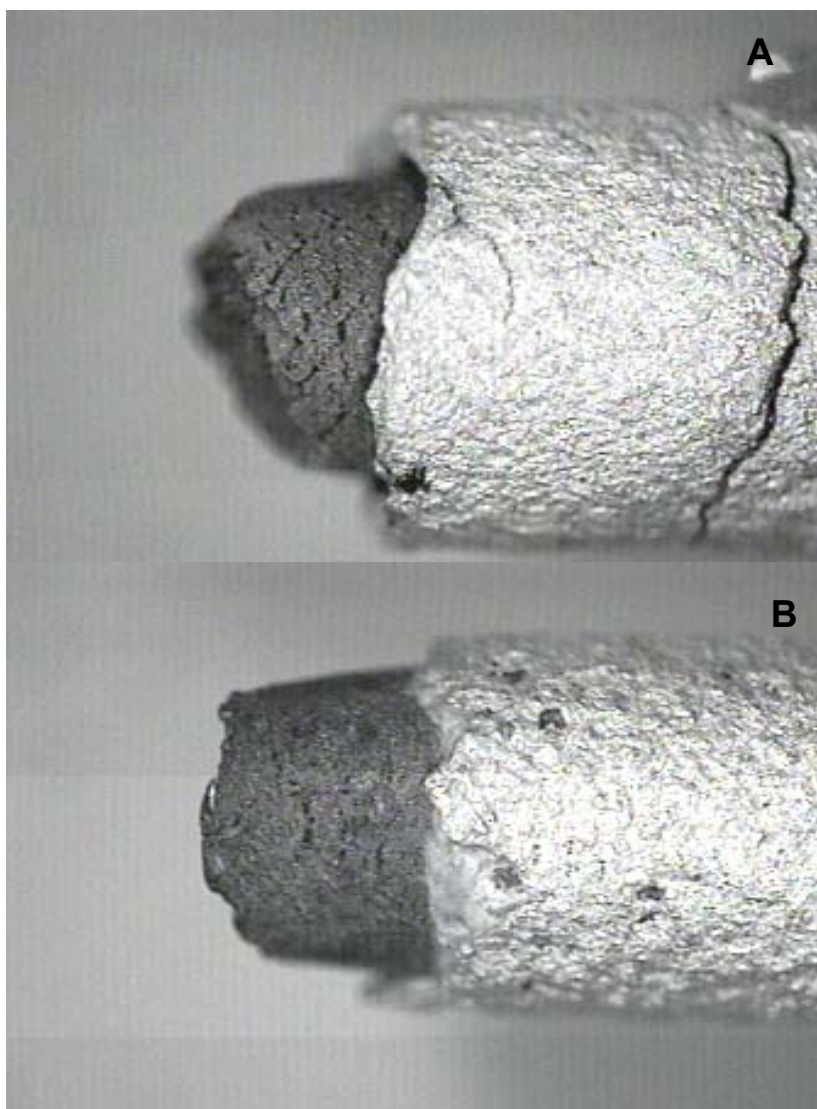


FIGURA 5.21 – Fractografias longitudinais do aço API X65 revestido com Al tracionado em água do mar ao $E_{cor} = -750$ mVecs (A) e ao $E_{cat} = -1500$ mVecs(B).

As fractografias mostradas na Figura 5.21 revelam que os CPs revestidos com alumínio apresentam comportamentos semelhantes com relação à tração em água do mar, tanto ao potencial de corrosão como ao potencial catódico. Nos dois casos, a zona da fratura mostra uma razoável redução de área (cerca de 30%)

revelando uma tendência de fratura precedida de deformação. Embora os resultados sejam bem inferiores se comparados ao obtido em tração ao ar, os mesmos tornam-se relevantes em relação aos ensaios realizados em CPs revestidos com zinco, conforme pode ser observado na Tabela 5.1. e na Figura 5.18. A fratura precedida de deformação apresentada pelos CPs revestidos com alumínio, provavelmente está relacionada à integridade física apresentada pelo revestimento durante os ensaios, como pode ser observado na Figura 5.21.

Segundo THOMASON (1985), a barreira física exercida pelo revestimento promove uma rápida polarização das zonas expostas do aço. Esse benefício continua ao longo do tempo, pois a deterioração do revestimento irá ocorrer gradualmente, de modo que pequenas áreas de aço, expostas ao meio corrosivo, são rapidamente polarizadas. A polarização dessas áreas provoca a formação de um depósito de calcário nas trincas e porosidades, reduzindo a queda ôhmica entre as zonas catódicas e o revestimento.

O aspecto das trincas geradas no aço revela um processo corrosivo menos intenso que o observado quando o mesmo é revestido com zinco. Ocorre que o potencial de corrosão do par galvânico aço/Al é menos catódico que o do par galvânico aço/Zn, e seu valor não corresponde à faixa de potenciais perigosos à CST, conforme PARKINS (1984). Assim, ao potencial de corrosão, as trincas surgidas no aço provavelmente não estariam relacionadas com o efeito do hidrogênio.

Durante o carregamento ao potencial catódico, foi observada a formação de um leite alcalino nas vizinhanças da zona tensionada, usualmente encontrado em ambientes estagnados submetidos a potenciais muito negativos. Apesar de o potencial muito negativo causar uma significativa evolução de hidrogênio na zona tensionada, sua absorção no aço é inibida pela presença do leite alcalino. Nesse caso, o processo de fragilização pelo hidrogênio seria menos intenso devido ao decréscimo na concentração de hidrogênio presente no aço.

5.4 – ENSAIO DE CORROSÃO-FADIGA

5.4.1 – Curva tensão de flexão x número de ciclos para a fratura, do aço API X65, obtida por ensaio de fadiga ao ar, por flexão em três pontos.

Com o intuito de determinar o limite de fadiga do aço API X65 ao ar, levantou-se a curva $\sigma \times N$ mostrada na Figura 5.22. A curva aponta para uma tendência de limite de fadiga correspondente a uma amplitude de tensões de aproximadamente 180 MPa. Este valor é correspondente a uma deflexão de 0,3 mm, inferior a adotada nos ensaios de fadiga (0,48mm), o que permitiu um regime de trabalho com tensão de flexão superior ao limite de fadiga do aço ao ar.

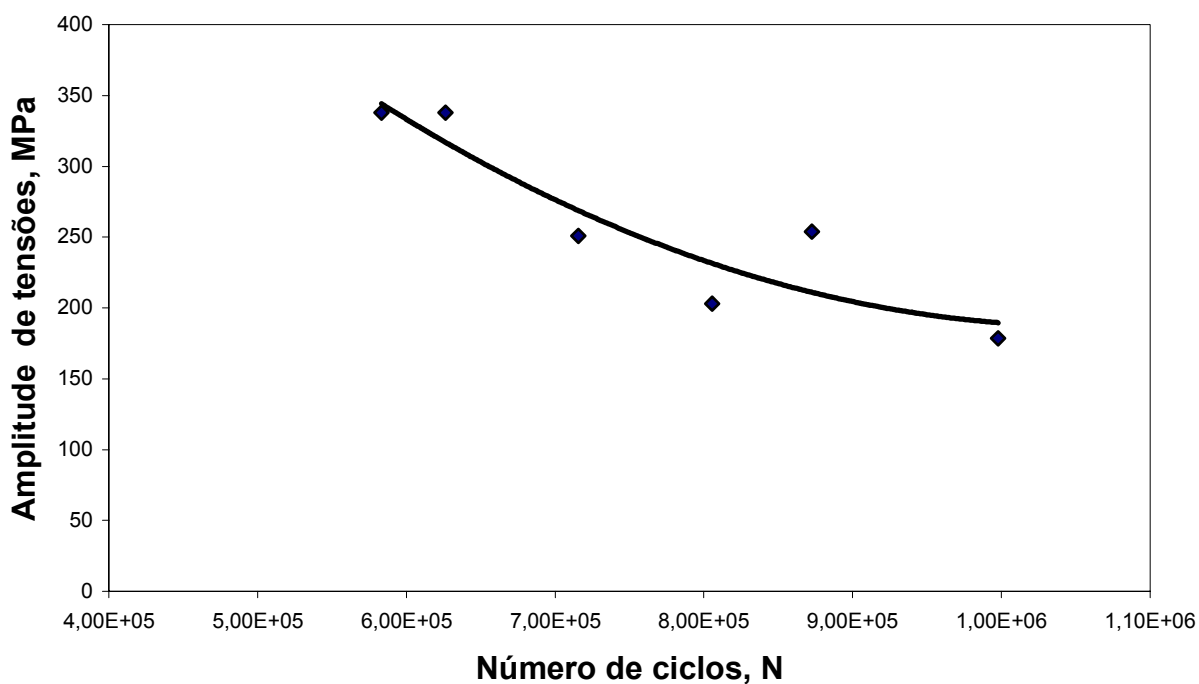


FIGURA 5.22 - Curva $\sigma \times N$ do aço API X65 ao ar.

O comportamento em fadiga do aço ao ar foi adotado como referência na avaliação dos resultados dos ensaios realizados com CPs revestidos em água do mar comportamento em fadiga, e está de acordo com a curva $\sigma \times N$ para aços de alta resistência mecânica, conforme a Figura 5.23.

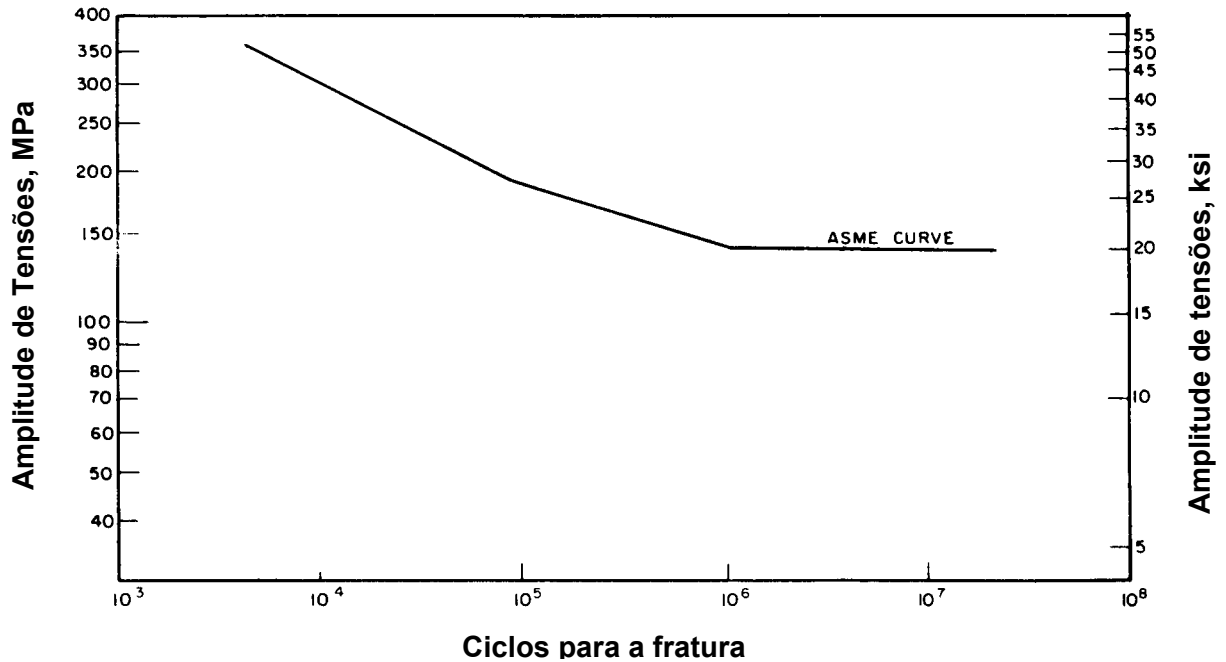


FIGURA 5.23 – Dados de corrosão fadiga para aços de alta resistência mecânica. Fonte: JOOSTEN, SALAMA e MYERS, 1984.

5.4.2 – Número de ciclos para fratura determinado por ensaio de fadiga e corrosão-fadiga por flexão em três pontos

Na determinação da vida em fadiga (número de ciclos que causa ruptura para um determinado nível de tensão), foram utilizados os parâmetros de ensaio mostrados na Tabela 5.3, aplicados nos testes realizados ao ar e em água do mar.

TABELA 5.3 – Parâmetros de ensaio de fadiga e corrosão-fadiga para um número de ciclos (N) de 10^6 ciclos.

Frequência, (Hz)	Deflexão, (mm)	Razão de tensões, R
1,5	0,48	0,12

O comportamento em fadiga apresentado pelo aço ensaiado ao ar, foi adotado como referência para avaliação da influência do meio agressivo e do efeito do potencial catódico na vida em fadiga das amostras ensaiadas em água do mar tanto ao potencial de corrosão quanto ao potencial catódico.

A vida em fadiga, obtida nos ensaios realizados com CPs sem revestimento, no potencial de corrosão e no potencial catódico de -1200mVecs foi determinada pelo número de ciclos para a fratura (N), expressos no gráfico de barras da Figura 5.24. SHROEDER e MÜLLER (2003) encontraram um comportamento semelhante em ensaios realizados com API 5LX 60. Os resultados mostram a influência do meio corrosivo no processo de fratura por fadiga tanto no potencial de corrosão como no potencial catódico de -1200 mVecs . Observa-se que não há diferença significativa entre os valores da vida em fadiga das amostras protegidas catodicamente e as amostras testadas ao potencial de corrosão. Resultado semelhante foi encontrado por OUCHI e KOBAYASHI (1994) em ensaios com aços de alta resistência mecânica, nos mesmos potenciais usados no presente estudo.

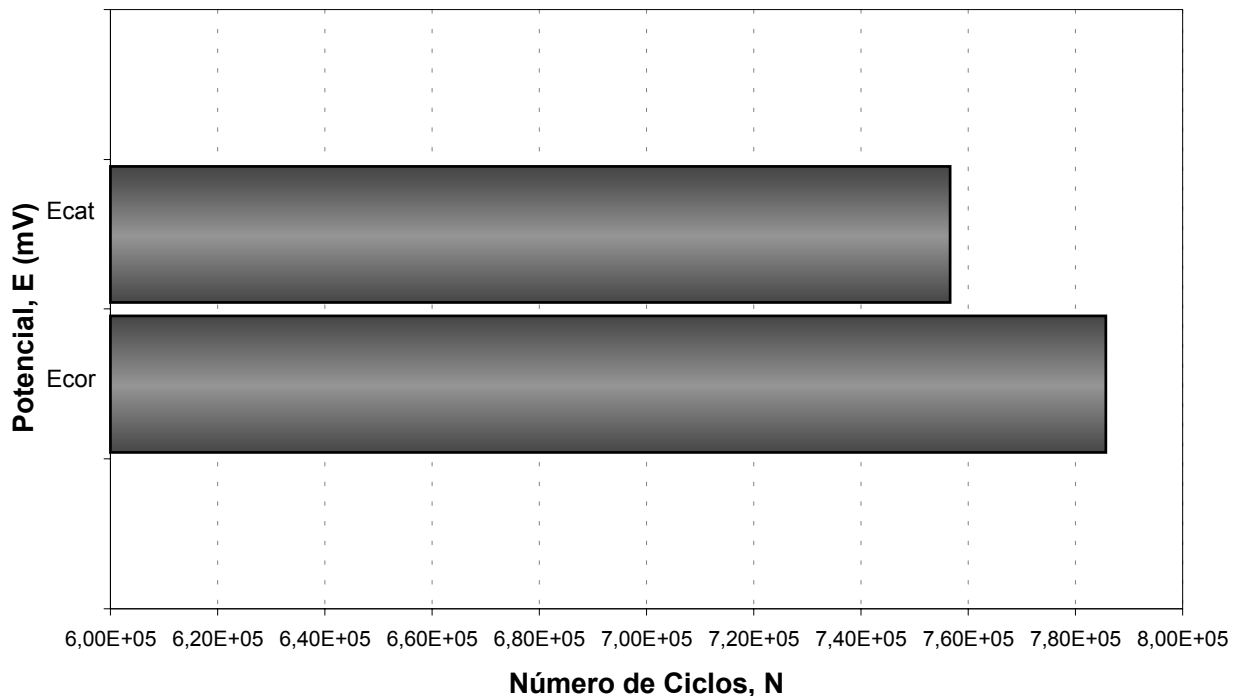


FIGURA 5.24 – Número de ciclos para a fratura do Aço X65 sem revestimento ao potencial de corrosão (E_{cor}) e ao potencial catódico (E_{cat}).

Ao potencial de corrosão, o aço revestido com alumínio apresentou uma vida em fadiga correspondente a um número de ciclos para fratura superior a 10^6 ciclos, evidenciando a capacidade protetora do revestimento neste potencial, enquanto em potenciais catódicos a vida em fadiga decresce sensivelmente, indicando que o revestimento não exerce nenhuma proteção ao aço.

A Figura 5.25 apresenta a influência do potencial na vida em fadiga do aço revestido submetido aos potenciais catódicos de -1200mV(ecs) e de -1500mV(ecs) . Inicialmente, durante o carregamento cíclico, foi observada uma intensa formação de bolhas na superfície do metal, resultantes da redução do hidrogênio a gás. Considerando os níveis de potenciais aplicados, supõe-se que deva ocorrer a absorção de hidrogênio pelo menos durante o estágio de iniciação da trinca. Com o passar do tempo, uma zona alcalina é formada no cátodo (região concentradora de tensões) inibindo a absorção de hidrogênio. Isto acontece, com frequência, em eletrólitos em regime estacionário, conforme KARPENKO e VASILENKO (1979), THOMASON (1985), OUCHI e KOBAYASHI (1994) e BLAKIE (1994), CABRERA et al. (2003).

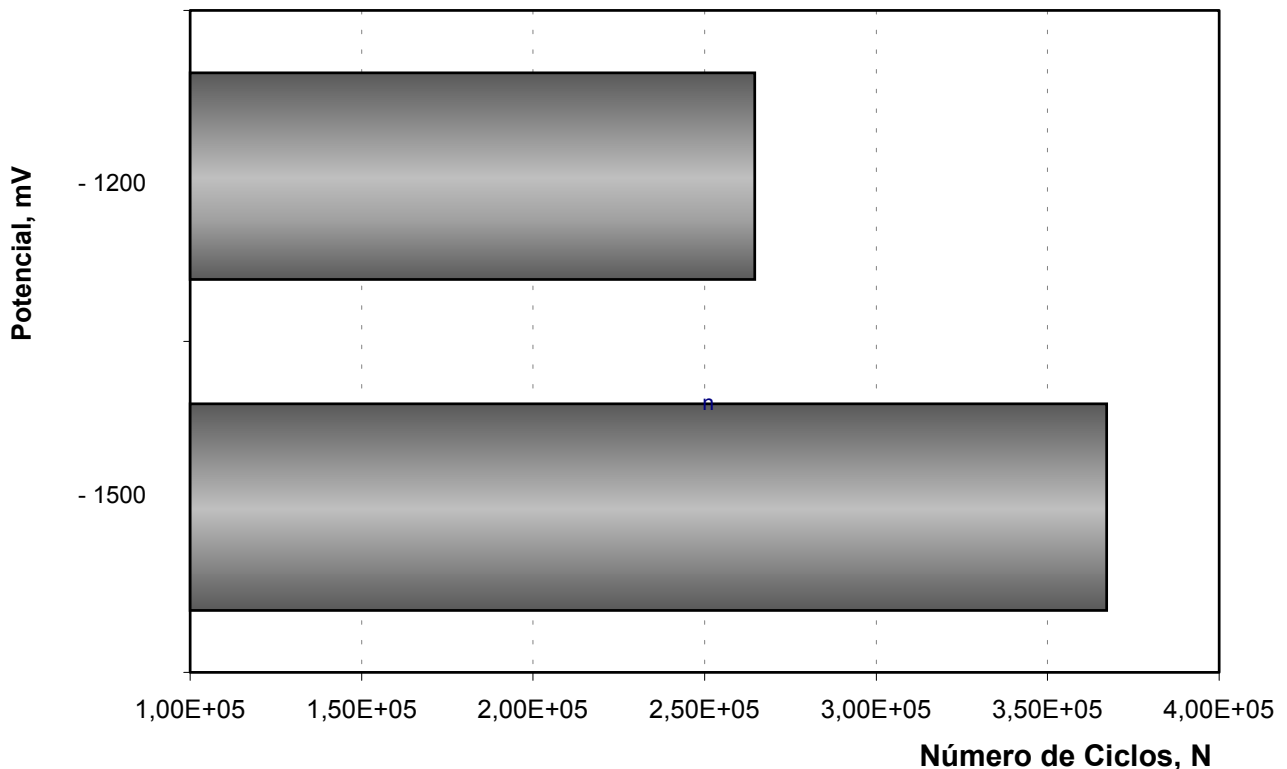


FIGURA 5.25 – Número de ciclos para a fratura do Aço X65 revestido com Al aos potenciais catódicos de -1200mV(ecs) e -1500mV(ecs) .

5.4.3 – Análise fractográfica da zona de fratura resultante dos ensaios de corrosão-fadiga

As superfícies de fratura de algumas amostras resultantes dos ensaios de corrosão-fadiga foram examinadas por macroscopia ótica, com o objetivo de avaliar o efeito do potencial catódico e o comportamento do revestimento durante o carregamento cíclico. Foram analisadas as amostras sem revestimento, ensaiadas ao ar e ao potencial catódico de -1200mV , correspondentes respectivamente às Figuras 5.26 e 5.27. A Figura 5.28 mostra a superfície de fratura do CP revestido com Al testado no potencial catódico de -1500mV .

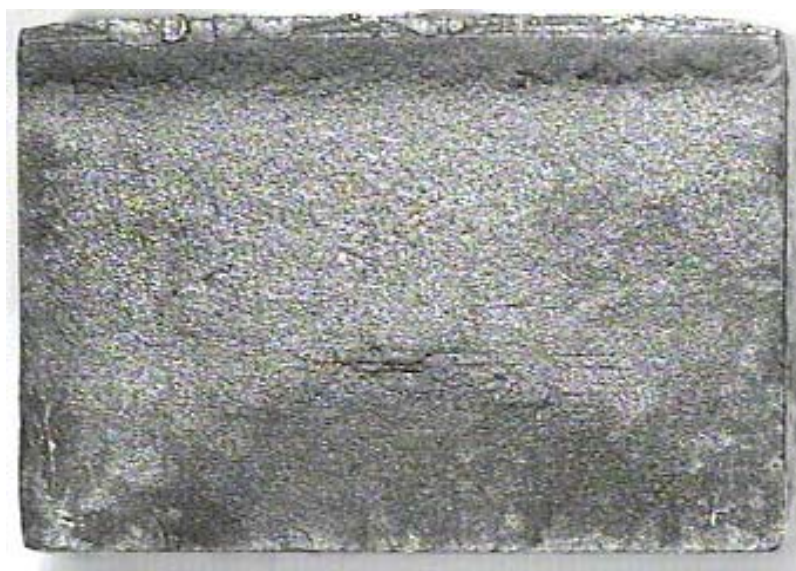


FIGURA 5.26 – Superfície de fratura do aço nu resultante do ensaio de fadiga ao ar.

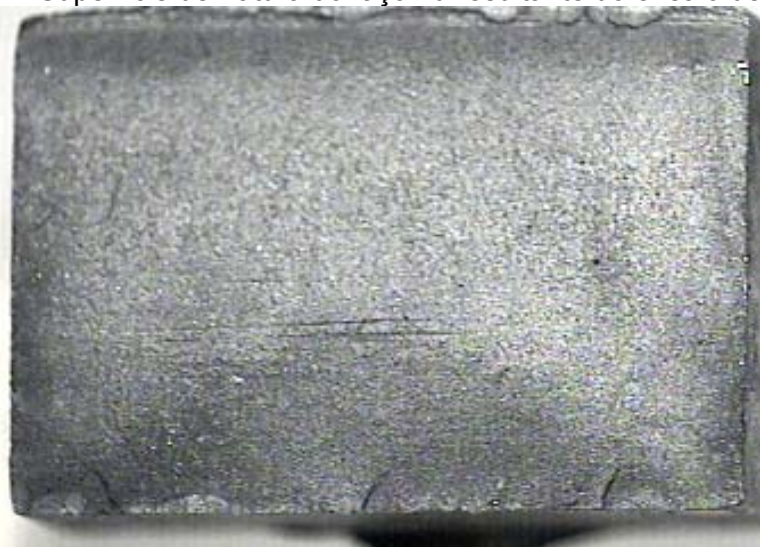


FIGURA 5.27 – Superfície de fratura do aço nu resultante do ensaio de corrosão-fadiga ao potencial catódico de -1200 mV(ecs) .

Conforme pode ser observado nas Figuras 5.24 e 5.25, não existe uma diferença significativa entre a aparência da superfície protegida catodicamente e a testada ao ar (ROSTOKER – 1977). Nos dois casos, as fraturas apresentam trincas propagadas por um processo de fadiga típico, independentemente das condições ambientais. Entretanto, ao potencial catódico, observa-se trincas mais profundas, as quais podem estar relacionadas com a participação do hidrogênio. A absorção do hidrogênio no aço parece ter acelerado o processo de trinca por fadiga.

A Figura 5.28 apresenta a superfície de fratura do aço revestido com Al ao potencial catódico de -1500mV . Como pode ser observado, após a fratura, a superfície está recoberta parcialmente por um depósito de calcário (Anexo II), cuja maior concentração se encontra na região inicial da fratura (parte inferior da figura). No canto direito inferior encontra-se uma trinca de fadiga, provavelmente associada ao dano do revestimento (abaixo da trinca), conforme HERNANDEZ et al.(2000). É possível que a ruptura do revestimento possibilite o acesso do eletrólito na interface, permitindo a absorção do hidrogênio durante o estágio inicial de carregamento. Isto explicaria a baixa vida em fadiga apresentada pelo aço revestido. Em outras palavras, com a ruptura do revestimento, a polarização catódica ativaria o processo de corrosão-fadiga.

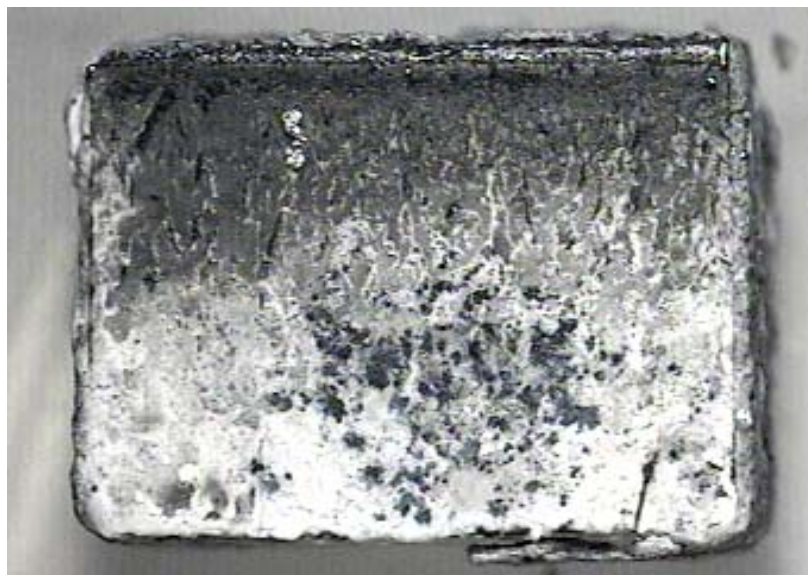


FIGURA 5.28 – Superfície de fratura do aço revestido com Al resultante do ensaio de corrosão-fadiga ao potencial catódico de $-1500\text{ mV}(\text{ecs})$.

CONCLUSÕES

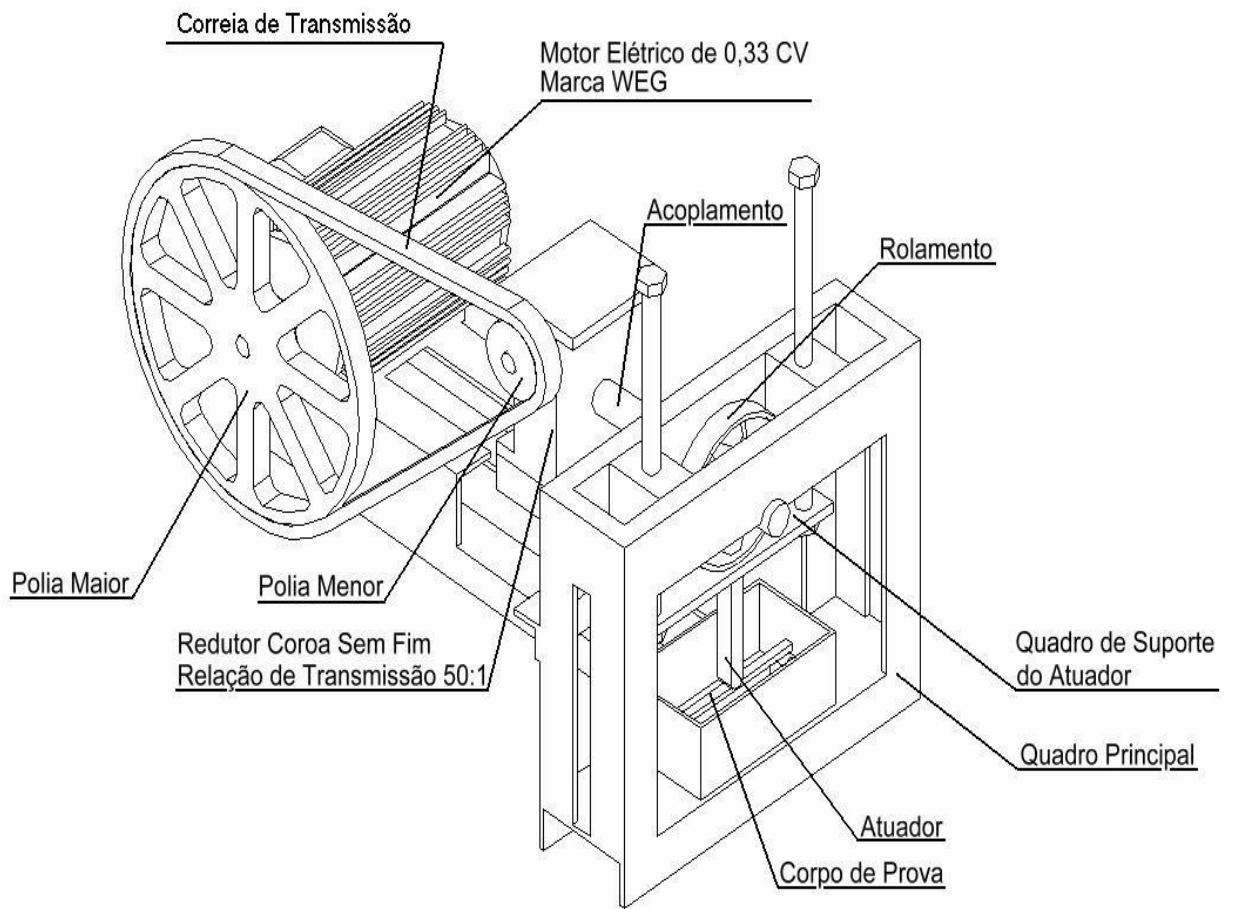
Com base nos resultados obtidos e dentro das condições estabelecidas para realização dos testes, pode-se inferir que:

- O aço API X65, em água do mar, demonstra uma tendência à corrosão ativa, não havendo nenhuma tendência à passivação.
- Os potenciais de corrosão dos revestimentos, em água do mar, expõem o aço API X65 à faixa de potenciais favoráveis à susceptibilidade à corrosão sob tensão e/ou fragilização pelo hidrogênio, dado os baixos valores apresentados.
- A ruptura prematura dos revestimentos durante os ensaios de corrosão sob tensão e corrosão-fadiga, cria uma situação favorável à CST e à corrosão – fadiga do aço API X65, em água do mar.
- O revestimento de alumínio demonstra ser levemente superior que o revestimento de Zn, na proteção do aço à CST no potencial de corrosão ensaio, o que deve estar relacionado com o fato de que o potencial, na presença deste revestimento, ficar menos negativo. O melhor desempenho apresentado no potencial catódico, mais negativo, deve estar relacionado à alta durabilidade, apresentada pelo revestimento, em água do mar.
- Os menores valores encontrados para os graus de tenacidade e tempo para a fratura, a tendência à fratura frágil indicada pelas curvas tensão x deformação

real e o aspecto da fratura evidenciando uma zona de ruptura sem deformação com presença de trincas, são indicativos da susceptibilidade à CST do aço API X65 polarizado catódicamente em água do mar.

- O mecanismo de fratura relacionado à CST do aço revestido, deve estar associado à fragilização pelo hidrogênio, tendo em vista ser improvável a associação da fratura frágil com algum processo anódico, em potenciais relativamente baixos.
- O potencial catódico favorece à susceptibilidade à corrosão – fadiga em água do mar, do aço API X65, e reduz sensivelmente a vida em fadiga do aço revestido com alumínio, em relação ao desempenho ao ar.
- A metodologia de ensaio adotada para avaliação da CST é adequada para elucidação do comportamento frente à corrosão sob tensão do aço API X65, em água do mar, pois permite estabelecer uma boa correlação entre os resultados obtidos.
- A avaliação da susceptibilidade à corrosão – fadiga através da determinação da vida em fadiga e análise fractográfica da superfície da fratura revelaram-se insuficientes para a elucidação de um mecanismo de fragilização do aço .

ANEXO I – Máquina de fadiga e corrosão-fadiga por flexão em três pontos e seus principais componentes.



ANEXO II – Espectros de EDS das interfaces substrato-revestimento e das superfícies externas após ensaio de tração lenta.

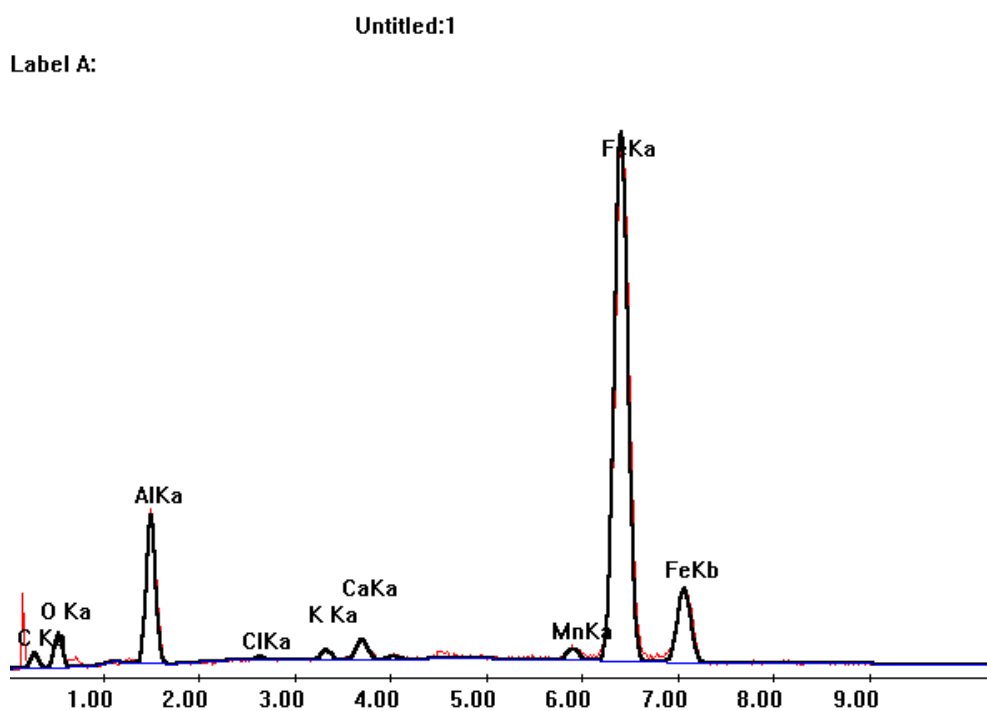


FIGURA 1: Espectro de EDS da Interface aço Al ao Ecor.

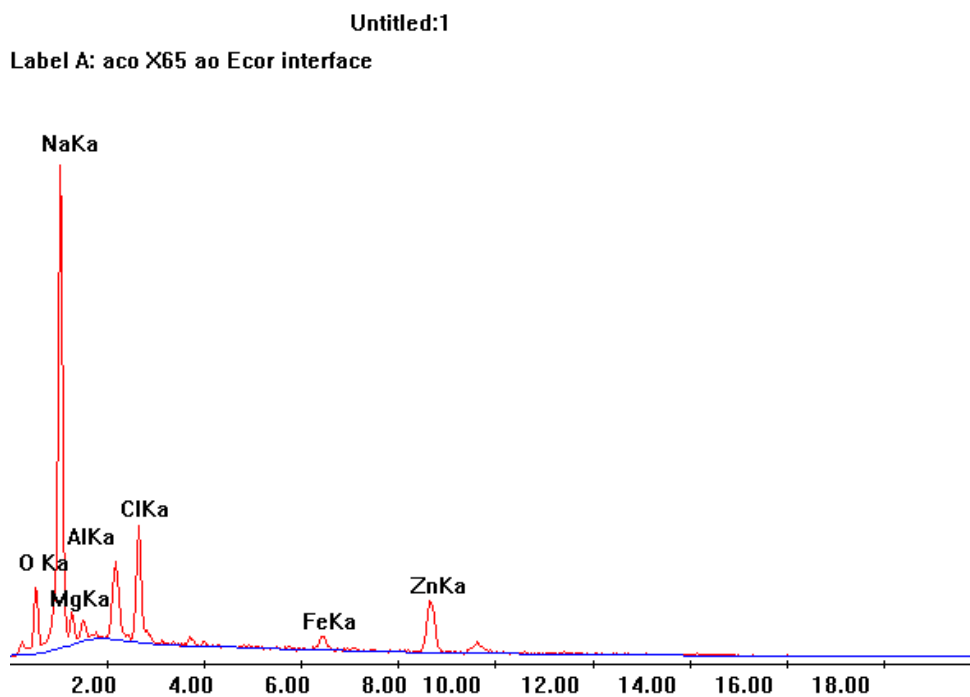


FIGURA 2: Espectro de EDS da Interface aço Zn ao Ecor.

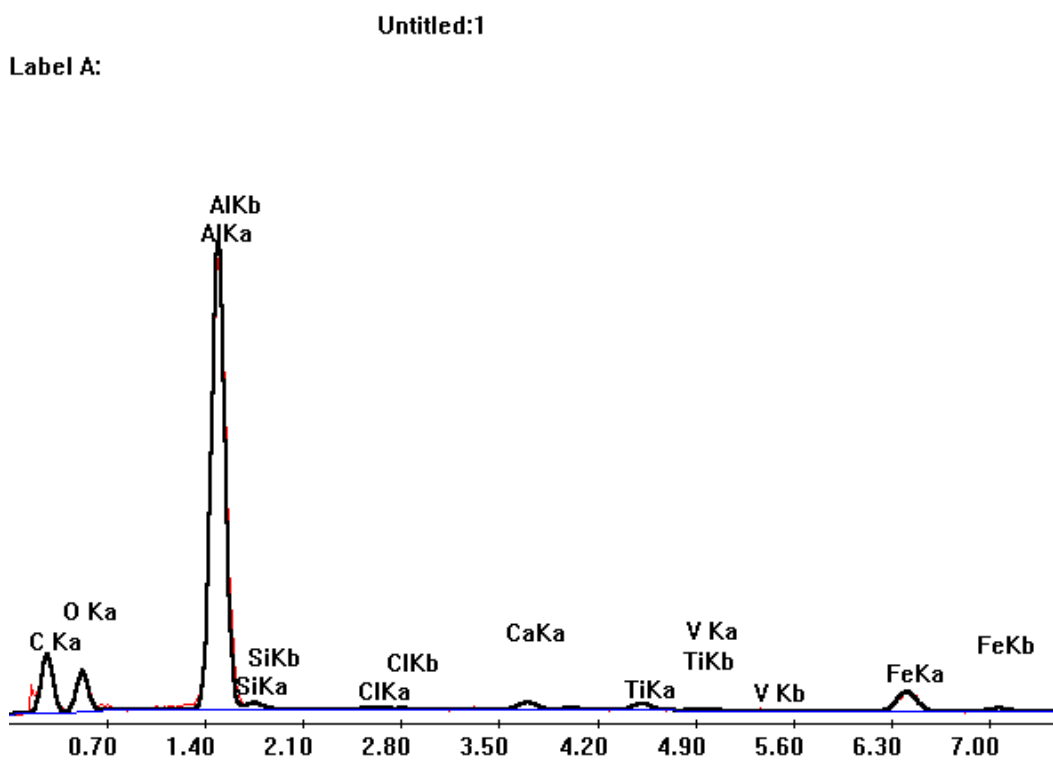


FIGURA 3: Espectro de EDS da Interface aço Al ao Ecatódico.

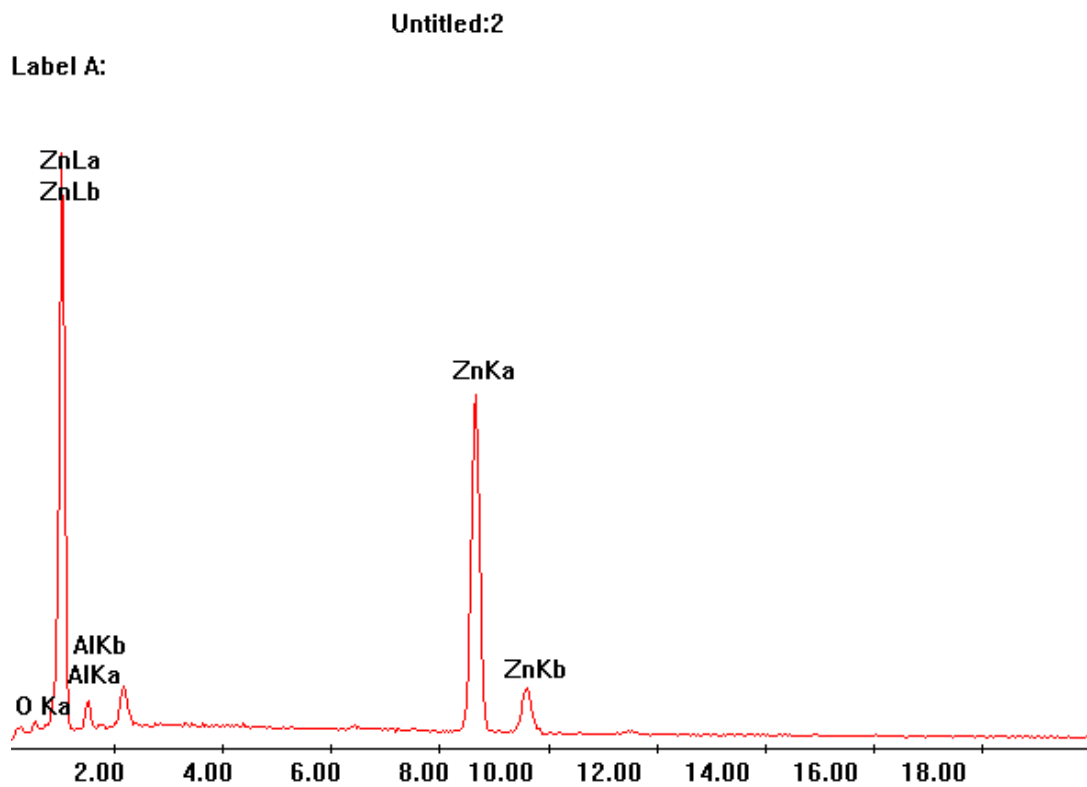


FIGURA 4: Espectro de EDS da superfície do revestimento de Zn ao Ecor.

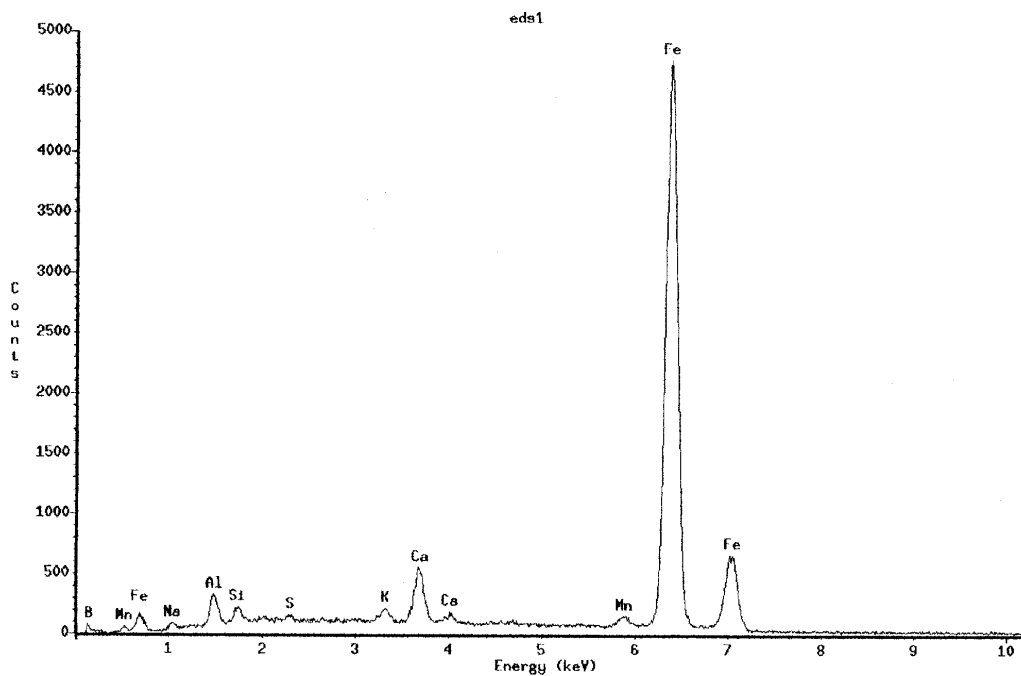


FIGURA 5: Espectro de EDS do depósito na superfície da camada de Al ao Ecat.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart test method for measurement of fatigue crack growth rates: E 647-91. Philadelphia, 1991. 28p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart specification for substitute ocean water: D 1141-90. Philadelphia, 1990 2p.

ARNT, A. B. C. **Resistência ao desgaste abrasivo de revestimentos cerâmicos aplicados por aspensão térmica.** Porto Alegre, 1999, 111p. Dissertação (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul..

BAXTER, C. S. Thermal spray inspection methods and training requirements. **Materials Performance**, v. 36, n. 12, p. 31-34, 1997.

BLACKIE, A. P.; JONES, W. J. D. The effect of synthetic seawater on the growth of fatigue cracks in high strength steels. In: PARKINS, R.N.(ed) **Life prediction of corrodible structures. NACE International**, 1994, v. 2, p. 1283 -1295.

BRISTOLL, P.; OPDAM, J. G. Fatigue of offshore structures: The prediction of fatigue crack propagation under conditions of random loading. In: OCEANOLOGY INTERNATIONAL, 1975, Brighton, p. 1-10.

BROWN, B. F. **Stress corrosion cracking control measures.** 2. ed. National Association of Corrosion Engineers, 1981.

CABRERA, E. S. P. et al. Fatigue behavior of a 4140 steel coated with a Colmonoy 88 alloy applied by HVOF. **Surface & Coatings Technology**, v. 172, p. 128-138, 2003.

CARTER, V. E. **Metallic coatings for corrosion control.** London: Newnes-Butterworths, 1977.

COOPER, M. T.; THOMASON, W. H. Flame sprayed coatings for corrosion control of Hutton tension leg plait forms. **Anti-Corrosion Methods Materials**, v. 33, n. 7, p. 4-8, 1986.

DULL, D. L.; RAYMOND, L. A test procedure to evaluate the relative susceptibility of material to stress corrosion cracking. **Corrosion**, v. 29, n. 5, p. 205-212, 1973.

DUQUETTE, D. I. Corrosion fatigue: chemistry, mechanics and microstructures. In: STOCHLE, R. W.; FORTY, A. J.; VAN ROOYEN, D. **NACE2**. 1972. p. 12-24.

EBARA, E. et al. Corrosion fatigue behavior of high strength steels for off-shore structure in 4 °C sea water. In: INTERNATIONAL OFFSHORE MECHANICS AND ARCTIC SYMPOSIUM. 1986. p. 288-292.

ENGLAND, G. Plasma thermal spray process. **Independent Plasma. Metallurgist & Consultant to the Thermal Spray Coating Industry**. Disponível em: <<http://members.ao.com/england>>. Acesso em: 14 set. 2001.

FAIRES, V. M. **Elementos orgânicos de máquinas**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1971. v. 2. 653 p.

FISCHER, K. P. et al. Performance history of thermal-sprayed aluminum coatings in offshore service. **Materials Performance**, v. 34, n. 4, p. 27-35, 1995.

FISCHER, K. P.; THOMASON, W. H.; FINNEGAN, J. E. Electrochemical performance of plane-sprayed aluminum coatings on steel in seawater. **Materials Performance**, v. 26, n. 12, p. 35-41, 1987.

FONTANA, M. G. **Corrosion engineering**. 3. ed. McGraw-Hill, 1986.

FORREST, P. G. **Fadiga de los metales**. Bilbao: Urmo, 1972. 461 p.

GALVELE, J. R. **Estudo sobre corrosão metálica**. Buenos Aires: Servicio Naval de Investigación y Desarrollo, 1973. 487p.

_____. **Review on stress corrosion cracking**. Buenos Aires: Comisión Nacional de Energía Atómica, 1978.

_____. Past, present and future of stress corrosion cracking. **Corrosion**, v. 55, n. 8, p. 123-129, 1999.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. dos. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 247 p.

GARTHAND, O. Cathodic protection of aluminum coated steel in seawater. **Materials Performance**, v. 26, n. 6, p. 29-36, 1997.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996. 345p.

HAGIMARA, N.; OUCHI, N. Fracture toughness of line pipe steels under cathodic protection using crack tip opening displacement test. **Corrosion**, v. 55, n. 5, p. 503-511, 1999.

HERNANDEZ, L. et al. Fatigue properties of a 4340 steel coated with Colmonoy 88 deposit applied by high-velocity oxygen fuel. **Surface and Coating Technology**, v.133, p.68-77, 2000.

HIRT, J. P. Theories of hydrogen induced cracking of steels. In: TROIANO, A. R. **Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking**. Ohio: ASTM International, 1995. p. 29-41.

JOOSTEN, M. W.; SALAMA, M. M.; RODERICK, M. Corrosion fatigue of aluminum sprayed, high strength steel immersed in seawater. **Materials Performance**, v. 23, n. 7, p. 22-27, 1984.

KARLINSKI, W.; SZACHNOWSKI, W. Stress corrosion cracking criteria for high strength steels. **British Corrosion Journal**, v. 30, n. 2, 1995, p. 116-118.

KARPENKO, G. V.; VASILENKO I. I. **Stress corrosion cracking of steels**. 2. ed. Switzerland: Trans Tech, 1979. 163 p.

KUMAR, A.; WITTMER, D. Coatings and cathodic protection of pilings in seawater: results of 5 years exposure. **Materials Performance**, v. 18, n. 12, p. 9-19, 1979.

LINDLEY, C.; RUDOL, W. Influence of the level of cathodic protection on the corrosion fatigue properties of high-strength welded joints. **Marine Structures**, v.14, n. 4, p. 397-416, 2001.

MUNGER, C. G. Marine and offshore corrosion control, past, present and future. **Materials Performance**, v. 32, n. 9, p. 37-41, 1993.

OLIVEIRA, F. et al. Corrosion fatigue properties of a 4340 steel coated with Colmonoy 83 alloy, applied by HVOF thermal spray. **Surface and Coating Technology**, v. 140, p.128-135, 2001.

OUCHI, H.; KOBAYASHI, J. **The fatigue crack growth in cathodically protected steel in synthetic seawater..** In: PARKINS, R. N. **Life prediction of corrodible structures**. Houston: NACE International, 1994. v. 2. p. 1309-1323.

PARKINS, R. N. et al. Environment sensitive cracking of pre-stressing steels. **Corrosion Science**, v. 22, n. 5, p. 379-405, 1982.

PARKINS, R. N. Stress corrosion cracking of low strength. In: SYMPOSIUM ON CORROSION IN POWER GENERATION EQUIPEMENT. Badem. 1984. p. 53-82.

PAYER, J. H. Forms of corrosion recognition and prevention. In: DILLON, C.P. (ed.). **NACE Handbook**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1982. v. 1, p. 55-77.

PROVERBIO, E.; LONGO, P. Failure mechanisms of high strength steels in bicarbonate solutions under anodic polarization. **Corrosion Science**, n. 45, p. 2017-2030, 2003.

ROGER, T. H. **Marine corrosion**. London: Georges Newnes, 1967. 293 p.

ROSTOKER, W.; DVORACK, J. . **Interpretation of metallography structures**. 2. ed. New York: Academic Press, 1977, 250 p.

SALAMA, M. M.; THOMASON, W. H. Evaluation of aluminum sprayed coatings for corrosion protection of offshore structures. In: OFFSHORE SOUTH EAST ASIA CONFERENCE, 5., session 13, Singapore, 1984.

SAMPSON, E. R. Thermal spray coatings for corrosion protection: an overview. **Materials Performance**, v. 36, n. 12, p. 27-30, 1997.

SANDOZ, G. Stress corrosion cracking in high strength steels and titanium and aluminum alloys. In: BROWN, B. F. **Naval Research Laboratory**. Washington, DC: 1972. p. 79-145.

SCHROEDER, R. M.; MÜLLER, I. L. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement susceptibility of an eutectoid steel employed in prestressed concrete. **Corrosion Science**, v. 45, n. 9, p. 1969-1983, Sep. 2003.

_____. Susceptibilidade à fadiga e à corrosão-fadiga do aço API 5LX60 empregado em plataforma de petróleo *offshore*: resultados preliminares. In: CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS, 7. Florianópolis, 2003.

SCHROEDER, R. M. **Comportamento eletroquímico e susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço ABNT 1080 utilizado em armaduras de concreto protendido**. Porto Alegre, 1999, 146 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SHIMIZU, S. et al. Corrosion protection of offshore structures. **Nippon Kokan Technical Report**, n. 35, v. 10, p. 72-82, 1982.

SHREIR, L. L. **Corrosion**. 2. ed. London: Weruny-Butterworths, 1977.

SMITH, J. A.; PETERSON, M. H.; BROWN, B. F. Electrochemical conditions at the tip of an advancing stress corrosion crack in AISI 4340 steel. **Corrosion**, v. 26, n.12, p. 539-542,. 1970.

SPIEDEL, M. O. Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking of aluminum alloys. . In: TROIANO, A. R. . **Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking**. Ohio: ASM International, 1995. p. 271-296.

SPROWLS, D. O. Evaluation of stress corrosion cracking. In: KORB, L. J.; OLSON, D. L. **Metals Handbook**. 9 ed., ASTM International, Ohio, 1990. v. 13. p. 245-302.

SURESH, S. Fatigue of materials. Cambridge University Press, pp. 126-131, 1991.

THOMASON, W. H. Cathodic protection of submerged steel with thermal-sprayed aluminum coatings. **Materials Performance**, v. 24, n. 3, p. 20-28, 1985.

_____. Quantitative measurement of hydrogen charging rates into steel surfaces exposed to seawater under varying cathodic protection levels. **Materials Performance**, v. 27, n. 7, p. 63-69, 1988.

THOMASON, W. H.; PAPE, S. E.; EVANS, S. The use of coatings to supplement cathodic protection of offshore structures. **Materials Performance**, v. 35, n. 7, p. 32-36, 1987 .

TROIANO, A. R. Stress corrosion cracking of ferritic and austenitic stainless steels.... In: TROIANO, A. R. . **Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking**.. Ohio: ASTM International, 1995, p. 231-247.

UNGER, R. H. Thermal sprayed coatings. In: GIBALA, R.; HECEMANN, R. F (eds.) **Metals Handbook**. 9. ed. Ohio: ASTM, 1990. v. 13. p. 459-462.

VIGNOLES, M. A. **Fadiga em tubos flexíveis e cabos umbilicais**. Rio de Janeiro, 2000, 70p. Projeto Final (Graduação) – Escola de Engenharia, Curso de Graduação em Engenharia Naval e Oceânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

VREIJLING, M. P. W. Electrochemical characterization of metallic thermally sprayed coating. Netherlands: Institute of Industrial Technology, 1999. p. 143.

WANG, J. Q.; ATRENS, A. SCC initiation for X65 pipeline steel in the “high” pH carbonate/bicarbonate solution. **Corrosion Science**, v. 45, p. 2199-2217, 2003.

WARREN, D. Hydrogen effects of steel. **Materials Performance**, v. 26, n. 1, p. 39-47, 1987.

WOLFSON, S. L. Corrosion control of subsea piping systems using thermal sprayed aluminum coatings. **Materials Performance**, v. 35, n. 7, p. 32-36, 1996.