



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CORROSÃO SOB TENSÃO EM AÇO ASTM A516 COM
REVESTIMENTO Cr_3C_2 -25NiCr

POR

LUIARA LIMA SANTOS

São Cristóvão – Sergipe

Abril de 2024

LUIARA LIMA SANTOS

CORROSÃO SOB TENSÃO EM AÇO ASTM A516 COM REVESTIMENTO Cr₃C₂-25NiCr POR HVOF

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Griza

São Cristóvão – Sergipe

Abril de 2024

**CORROSÃO SOB TENSÃO EM AÇO ASTM A516 COM
REVESTIMENTO Cr_3C_2 -25NiCr**

Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais

Apresentado em abril de 2024

Banca Examinadora

Prof. Dr. Sandro Griza

DCEM/Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Wilton Walter Batista

DCEM/Universidade Federal de Sergipe

Me. Ihana Gabriela Conceição de Jesus

DCEM/Universidade Federal de Sergipe

São Cristóvão – Sergipe

Abril de 2024

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr Sandro Griza pela sua orientação e apoio ao longo de todo o processo de pesquisa. A minha família, que sempre esteve ao meu lado, dando todo suporte para que eu conseguisse atingir meus objetivos. Agradecer também meus amigos de curso, Paula Larissa, Beatriz, Myllena, Amanda, Emanuel, Raufe, Miguel e Eduarda, que me acompanharam durante todo esse período. Aos companheiros e amigos fora da universidade, especialmente Barbara por todo suporte emocional. Aos companheiros de pesquisa, do LAMP, que ajudam e compartilham o conhecimento diariamente, e todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para este trabalho, seja com uma palavra de incentivo, uma sugestão valiosa ou simplesmente com sua presença positiva em minha vida. Este trabalho não teria sido possível sem o apoio e contribuição de cada um de vocês. O meu mais sincero obrigado por fazerem parte desta jornada e por tornarem possível a realização deste trabalho de conclusão de curso.

RESUMO

Os revestimentos depositados por aspersão térmica HVOF são largamente utilizados na superfície de substratos de aço para proteger contra corrosão e desgaste, com intuito de aumentar a durabilidade do material. O revestimento do tipo compósito Cr_3C_2 -25NiCr desempenha o papel protetor, constituído pela matriz NiCr responsável pela resistência a corrosão reforçada com carbeto de cromo (Cr_3C_2) responsável pela durabilidade com alta resistência ao desgaste por abrasão. Neste estudo, foi estudado o comportamento protetor do revestimento Cr_3C_2 -25NiCr em condições propícias à corrosão sob tensão, para isto, foi utilizado três corpos de prova do aço ASTM A516 como substrato metálico, além disto submetidos a níveis diferentes de deformação plástica por flexão três pontos, 1%, 5% e 15%. Para simulação do ambiente corrosivo as amostras foram dispostas em autoclave a temperatura de 60 °C, pressão de CO_2 de 20 bar, o ensaio teve a duração de três meses. Para a obtenção dos resultados, foi realizado metalografia, análise de profundidade de pites, quantificação de trincas e imagens reveladas por MEV. O revestimento não apresentou corrosão, no entanto muitas trincas foram identificadas e logo abaixo das mesmas pites foram encontrados. Contudo a severidade destes danos se mostrou progressivo ao grau de deformação por flexão, desta forma, as amostras com os maiores graus de deformação apresentaram maiores falhas no revestimento, conseqüentemente, maiores danos ao substrato.

Palavras Chave: HVOF; corrosão; revestimentos anticorrosivos; corrosão sob tensão; carboneto de cromo.

ABSTRACT

Thermal spray deposited coatings (HVOF) are widely used on the surface of steel substrates to protect against corrosion and wear, in order to increase the durability of the material. The Cr₃C₂-25NiCr composite coating plays a protective role, with the NiCr matrix providing corrosion resistance and the chromium carbide providing durability and high resistance to abrasive wear. In this study, the protective behavior of the Cr₃C₂-25NiCr coating was analyzed under conditions conducive to stress corrosion. For this purpose, three ASTM A516 steel specimens were used as the metallic substrate, in addition to which they were subjected to different levels of plastic deformation by threepoint bending (1%, 5% and 15%). To simulate the corrosive environment, the samples were placed in an autoclave at a temperature of 60 °C and a CO₂ pressure of 20 bar, and the test lasted three months. To obtain the results, metallography, pitting depth analysis, crack quantification and SEM images were carried out. The coating did not show corrosion, but many cracks were identified and pitting was found just below them. However, the severity of the damage intensified as the percentage of deformation increased.

Keywords: HVOF, corrosion; anticorrosive coatings; stress corrosion cracking; chromium carbide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Os três principais elementos para ocorrer a corrosão sob tensão.	16
Figura 2 - a) CST de propagação intergranular e b) cst de propagação transgranular. RAMANATHAN, Lalgudi Corrosão e seu controle, 1988.	19
Figura 3 - Esquema de pistola de HVOF [26].	23
Figura 4 - Autoclave de ensaio de corrosão sob tensão.	29
Figura 5 - Processo de binarização no Fiji-Image-J.	30
Figura 6 - Gráfico de gray-value por distância.	31
Figura 7 - Plotagem de gráfico após conversão de gray-value para profundidade em micrometro.	31
Figura 8 - Perfil da superfície da amostra de 1% de deformação. 20 mm de comprimento de amostra.	32
Figura 9 - Perfil da superfície da amostra de 5% de deformação. 20 mm de comprimento de amostra.	32
Figura 10 - Perfil da superfície da amostra de 15% de deformação. 20 mm de comprimento de amostra	32
Figura 11 - Trincas no revestimento da amostra de 1% de deformação. Corrosão pode ser associada a trincas.	33
Figura 12 - Trincas no revestimento da amostra de 5% de deformação. Corrosão pode ser associada a trincas.	33
Figura 13- Trincas no revestimento da amostra de 15% de deformação. Corrosão pode ser associada a trincas.	34
Figura 14 - Amostra de 15% apresentando ausência do revestimento e sem presença de pites.	35
Figura 15 - Gráfico de média de profundidade de pites.	36
Figura 16 - Porosidade na amostra de 15% de deformação plástica.	38
Figura 17 - Irregularidade de espessura de camada na amostra de 1% de deformação plástica.	39
Figura 18 - Trinca e pite formados na amostra de 1% de deformação plástica.	40
Figura 19 - Trinca e pite formados na amostra de 5% de deformação plástica.	41
Figura 20 - Trinca e pite formados na amostra de 15% de deformação plástica.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de aspersão térmica do revestimento, retirado do artigo de Oliveira, et al. 2023.	27
Tabela 2 - Número de trincas para 20mm de cada amostra.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μm	Micrometros
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaCl	Cloreto de Sódio
HVOF	High Velocity OxyFuel Flame
CST	Corrosão sob tensão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Aço Carbono	14
3.2 Corrosão	15
3.2.1 Corrosão sob tensão	16
3.3 Revestimentos Anticorrosivos	19
3.3.1 Revestimentos metálicos	20
3.3.2 Revestimentos Orgânicos	20
3.3.3 Revestimentos Inorgânicos	21
3.3.4 Revestimentos Compósitos	21
3.3.4.1 Revestimento Cr₃C₂-25NiCr + HVOF	22
4. REVISÃO DA LITERATURA	24
5. METODOLOGIA	27
5.1 Preparação dos corpos de prova	27
5.2 Ensaio de corrosão sob tensão	27
5.3 Metalografia	29
5.4 Quantificação de trincas e análise de profundidade de pites via microscopia	30
5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6.1 Microscopia	32
6.2 Análise de profundidade de pites	35
6.3 Corrosão sob tensão	36
6.4 Microscopia eletrônica de varredura	39
7. CONCLUSÃO	42
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1. INTRODUÇÃO

Diversos problemas são acarretados pela corrosão nos equipamentos usados na indústria. Tendo em vista esses problemas o estudo do processo corrosivo cresce com intuito de mitigar as falhas dos materiais. Contudo, além da corrosão, o estudo de processos anticorrosivos também traz desafios de engenharia como os custos elevados que são demandados para resolver direta e indiretamente a corrosão [1].

Sabe-se por meio de indicadores de impacto econômico que a corrosão causa uma perda anual de aproximadamente 10% de toda a produção mundial de metal. Para a indústria de petróleo e gás, que abrange cerca de 3 milhões de quilômetros de estrutura para a operação, isto se torna um problema importante [2].

O ambiente marítimo, além da presença dos cloretos, torna-se nocivo por conter matéria orgânica viva, gases dissolvidos, dentre outros que contribuem para a corrosão. Desta forma, é comum notar que os materiais metálicos submetidos ao ambiente marítimo frequentemente passam pelo processo corrosivo que se dá de diferentes formas, como metais corroídas de forma uniforme até placas que sofrem a corrosão em forma de pites e/ou alveolar [3].

A corrosão que afeta as estruturas e componentes metálicos é de grande risco. Além da perda econômica e de recursos materiais este fenômeno facilita o acontecimento de graves acidentes, uma vez que ao fragilizar as estruturas e componentes, a corrosão ocasiona a falha. Na indústria de petróleo, vários acidentes catastróficos foram derivados de falhas causadas pela ação combinada de solicitações mecânicas e corrosão [4][5].

Com a ação conjunta das tensões residuais aplicadas nos materiais, a falha se dá de forma diferente, uma vez que ocorre a combinação sinérgica entre as tensões e o meio corrosivo na qual este material estará submetido. É importante destacar que as tensões residuais nesses materiais metálicos são geradas a partir de procedimentos de conformações e/ou derivadas das condições de trabalho [3].

Para combater o processo corrosivo nos materiais metálicos e suas ligas, os revestimentos são usualmente empregados como um método de proteção contra corrosão. Em alguns casos, durante o processo de corrosão, ocorre a formação de óxidos na superfície do material, o que impede que o processo corrosivo se prolongue, pois desta forma o óxido age como uma película protetora. Porém, no aço-carbono, os óxidos formados em sua superfície são de caráter frágil, ou seja, a película formada é quebradiça

além de não ser aderente ao substrato. Portanto o substrato metálico é exposto continuamente ao meio, o que acentua o processo corrosivo. Ao adicionar um revestimento aderente na superfície do aço-carbono, os efeitos de danos oriundos da corrosão são cessados [6][7].

Os revestimentos aplicados através da técnica de aspensão térmica de alta velocidade (HVOF- High Velocity Oxi-Fuel) detêm características favoráveis para aplicações que exigem resistência à corrosão e resistência ao desgaste. Isto porque a técnica promove baixo nível de porosidade da camada. Associando-se a formação de uma camada densa e de dureza elevada, isto é benéfico ao desgaste. Além disso, conforme a literatura, os resultados encontrados da técnica de HVOF usada para produzir o revestimento de Cr_3C_2 -25NiCr resultou na maior adesão do revestimento sobre o substrato.

Os revestimentos compósitos a base de carboneto de cromo aplicados através da técnica de HVOF são os revestimentos mais utilizados e confiáveis industrialmente [8].

Este trabalho busca analisar o comportamento do revestimento compósito Cr_3C_2 -25NiCr sob substrato metálico ASTM A516 em condições de operação que buscam simular algumas das quais os equipamentos de exploração de petróleo são submetidos, para avaliar o efeito combinado de deformação plástica e exposição a meio corrosivo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Analisar o caráter protetor do revestimento Cr₃C₂-25NiCr contra a corrosão sob tensão após ensaio replicando parâmetros de operação.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar a integridade do revestimento e substrato metálico após ensaio de CST, para verificar a eficiência da camada.
- Analisar e quantificar possíveis trincas e pites gerados após o ensaio de CST, buscando correlacionar os danos e o nível de deformação.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Aço Carbono

Os aços carbonos estão inseridos na classe de materiais estruturais mais importantes, o que os levam a sua ampla utilização nas áreas de infraestrutura e manufatura [9]. Outros fatores a serem considerados em relação à utilização dos aços carbonos são a disponibilidade das suas matérias-primas, sendo um deles o minério de ferro, facilmente encontrado na crosta terrestre e suas técnicas de processamento relativamente fáceis e baratas de serem empregadas nas indústrias. A propriedade de deformação plástica dos aços carbonos permite a sua conformação por meio de processos como laminação, forjamento, trefilação entre outros, assim adquirindo formas desejadas para determinadas aplicações [10].

Apesar do aço conter os elementos ferro e carbono como principais elementos de composição química, há outros elementos secundários de liga, como fósforo, enxofre, silício e manganês, que lhe atribuem propriedades específicas. Quando a quantidade máxima de carbono está em torno de 0,008% é atingido a sua máxima solubilidade no ferro em temperatura ambiente e quando a sua quantidade está em torno de 2,11% temos a quantidade máxima na qual, sob a temperatura de 1148 °C, o carbono consegue se dissolver no ferro [11].

A partir de valores superiores a 2,11% de carbono não se define mais o material em questão como aço, mas como ferro fundido. Para teores de carbono menores ou igual a 0,30% temos a classe de aços de baixo carbono, entre 0,30% e 0,60% temos os aços conhecidos como médio carbono, e por fim acima de 0,60% a 2,11% temos os aços de alto carbono. Cada uma dessas classes apresenta características e propriedades distintas [10][11].

O aço de baixo carbono está entre os aços mais utilizados atualmente, apesar do baixo teor de carbono limitar os tratamentos térmicos aos quais este aço pode ser submetido. A microestrutura constituída de perlita e ferrita os atribuem as propriedades notáveis de ductilidade e tenacidade, que por sua vez concedem a capacidade de usinagem, soldagem e outros. Estes aços são mais utilizados para criar produtos laminados e planos [11].

Para algumas aplicações que requerem maiores propriedades mecânicas, os aços de médio carbono são os mais desejáveis. Ao comparar com os aços de baixo carbono limitados em tratabilidade, os aços de médio carbono respondem bem aos tratamentos

térmicos como recozimento, normalização, têmpera e revenimento os quais possibilitam aos produtos provenientes destes aços a ampla gama de aplicação, tornando-o versátil na indústria. No entanto, com o aumento no teor de carbono as propriedades de tenacidade e ductilidade são diminuídas. [11]

Os aços de alto carbono são os mais resistentes, embora, assim como os aços de médio carbono, perdem ainda mais tenacidade e ductilidade. Eles são resistentes ao desgaste e são utilizados em condições de tratamento endurecido e revenido, contudo a sua aplicação torna-se mais restrita, uma vez que devido à dificuldade de conformação a sua fabricação se torna mais cara. Contudo, todos esses aços carbono estão sujeitos a sofrer corrosão, o que os tornam inadequados para uso, pois este fenômeno causa alterações prejudiciais a níveis de perda de estrutura e propriedades [11].

3.2 Corrosão

De acordo com Gentil a corrosão manifesta nos materiais uma perda de massa proveniente da deterioração do material. Na maioria dos casos esses materiais são metais e suas ligas, e esse processo ocorre pela ação química ou eletroquímica do meio no qual o material está inserido, podendo agir ou não juntamente com os esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação do meio com o material causa desgastes, variações químicas, modificações estruturais, tornando-o inútil para aplicação [3].

A corrosão se trata de um ataque destrutivo que normalmente é causado pela ação química ou eletroquímica em relação ao ambiente que se encontra. Portanto, se o ataque destrutivo for causado, por exemplo, pela ação física, isto não irá se tratar de corrosão, mas sim de erosão, desgaste, dentre outras nomenclaturas. No entanto, o ataque químico pode ser acompanhado em alguns casos da deterioração física e assim isto é descrito como corrosão-erosão, desgaste corrosivo e corrosão por atrito [12].

No âmbito econômico, a corrosão provoca perdas significativas, uma vez que ela está ligada a problemas desde operacionais à manutenção dos equipamentos, tornando-se um problema recorrente. Bilhões de dólares foram gastos nos setores industriais em substituição de peças, manutenção e perda de maquinário, nos últimos anos. Além disso, os danos causados pela corrosão provocam riscos de vazamento de materiais danosos ao meio ambiente, como vazamento de óleo no oceano, logo comprometendo todo o ecossistema ali existente [13].

A perda anual econômica total ligada à corrosão na Índia é de quase 6,5 milhões de dólares. Já nos Estados Unidos o desperdício está em torno de 3,2% do produto interno

bruto [14]. No Japão foi realizado uma estimativa das perdas relacionadas a corrosão nos cabos e tubulações subterrâneas que ocasionam falhas e foi demonstrado que a perda anual foi de 74 bilhões de ienes japoneses. Posteriormente o custo global foi de 3,9 bilhões de ienes, cerca de 0,77% do PIB do Japão [15]. No Brasil o impacto da corrosão na economia se reflete sobre 4% do PIB, o que em números significou R\$ 236 bilhões no ano de 2015. As áreas mais afetadas pela corrosão no país são as litorâneas, onde os impactos da corrosão chegam a ser até 150 vezes superiores em comparação com as zonas rurais do interior [16].

3.2.1 Corrosão sob tensão

Khalifeh, (2020) nos diz que a corrosão sob tensão se trata de uma falha que ocorre nos materiais, onde a propagação da fissura induzida pelo ambiente ocorre de maneira lenta. Contudo, há três elementos descritos como essenciais para a ocorrência da iniciação e crescimento das fissuras na corrosão sob tensão, que são a fragilização do material, o ambiente e a tensão. A Figura 1 mostra a relação entres os fatores citados com a ocorrência da corrosão sob tensão. [17].



Figura 1 - Os três principais elementos para ocorrer a corrosão sob tensão.

Na (CST) o mecanismo de degradação ocorre de maneira diferente da usual, pois a perda de massa durante a CST não é significativa, uma vez que o material permanece visualmente íntegro até que ocorra a falha. A CST se manifesta por uma trinca ou ramificações de trincas inter ou transgranulares que crescem com o tempo até que seja atingido um fator de intensidade de tensões crítico para a fratura. Quando a falha é vista em escala macroscópica, apresenta-se visualmente como uma falha frágil, mesmo que o material em questão tenha comportamento dúctil e a tensão de projeto não tenha sido alcançada [17][18].

Contudo, existe uma tensão mínima que ao atingi-la origina a trinca de CST, e esta tensão é descrita como tensão limite, abaixo deste valor não ocorre a trinca. Entretanto, para se definir esta tensão mínima é necessário analisar fatores como temperatura, composição química do material e o meio no qual ele está inserido, pois a variação destes fatores altera a tensão mínima necessária para ocorrer a trinca por CST. Há situações nas quais a tensão limite acaba assumindo valores como 10% da tensão de escoamento do material, assim como há situações nas quais a tensão limite assume valores de até 70% da tensão de escoamento [18].

Na corrosão sob tensão, as tensões se manifestam estaticamente. De maneira geral, as tensões residuais originadas principalmente de trabalho a frio ou tratamentos térmicos são importantes, pois podem maximizar as tensões aplicadas e gerar, conseqüentemente, as trincas que causam a corrosão sob tensão. Em diversos casos, apenas as tensões residuais podem ser responsáveis pela CST. A deformação gerada no material é importante para a propagação da trinca, pois ela é proporcional a tensão. Os produtos de corrosão formados também são importantes, pois ocupam volume maior do que o do material metálico de origem. Uma vez que o produto de corrosão se forma na trinca, é possível ocorrer deformação do material, gerando uma tensão que age também na propagação das trincas [19].

Raja e Shoji, 2016 citam que a fase inicial da trinca pode estar associada com o material conter em sua estrutura problemas de descontinuidades, poros, inclusões e outros defeitos pré-existentes. A iniciação da trinca pode também ser originada pela fadiga, onde pode ocorrer um carregamento cíclico sustentando uma carga em ambiente agressivo. Contudo, não se confunda a CST e a corrosão por fadiga, pois aquela depende apenas de solicitações estáticas, enquanto esta depende de solicitações cíclicas. Outros fatores que contribuem para a iniciação da trinca de CST são os próprios tipos de corrosão e suas

formas, como exemplo a corrosão por pites, normalmente derivada de heterogeneidades metalúrgicas tais como inclusões e contornos de grãos [19].

Os defeitos em revestimentos protetores contribuem para a iniciação da trinca, pois ao falhar eles expõem o substrato a condições corrosivas por meio do contato direto. Contudo, o caminho entre a formação do pite até a falha por CST irá depender de fatores como a profundidade e o formato do pite, além de fatores como tensões e deformações sofridas. Quando há vários locais de iniciação de trincas muito próximos, ocorre normalmente a coalescência dessas trincas antes que se apresente uma trinca longa. Entretanto, se na superfície ou perto da superfície houver um valor alto de gradiente de tensão residual se torna difícil a percepção deste comportamento [19].

A corrosão sob tensão ocorre em duas etapas, a primeira se trata da nucleação da trinca, onde temos a formação de trincas devido a quebras sucessivas de camadas protetoras por influência de discordâncias e outros, como citado anteriormente, o que expõe o material metálico aos agentes corrosivos. A propagação da trinca é a segunda etapa, subdividida em mecanismos intergranular e transgranular. A etapa intergranular, geralmente, se caracteriza pela formação de célula entre os precipitados que se localizam nos contornos de grão e as outras regiões do grão levando a formação e propagação de trincas. Este processo se denomina caminhos ativos preexistentes, o mecanismo pode ser observado na Figura 2 a) [3][18].

A película protetora, que normalmente se forma nas superfícies dos materiais metálicos promovendo uma passivação, não se forma na ponta da trinca, pois a alta energia dos contornos de grão e a ação de concentradores de tensão rompe mais rapidamente este filme passivo pela velocidade em que ele se forma. Com a ponta da trinca exposta em relação às regiões aos arredores, ocorre uma acentuação no processo corrosivo intergranular, pois a ponta da trinca assume um caráter mais anódico e por ser muito pequena gera um ataque mais agressivo. O mecanismo transgranular geralmente ocorre na falta de caminhos ativos pré-existentes, e desta forma pode ocorrer devido a

diversos fatores como zonas de diferentes composições químicas, este mecanismo pode ser observado pela Figura 2 b) [18].

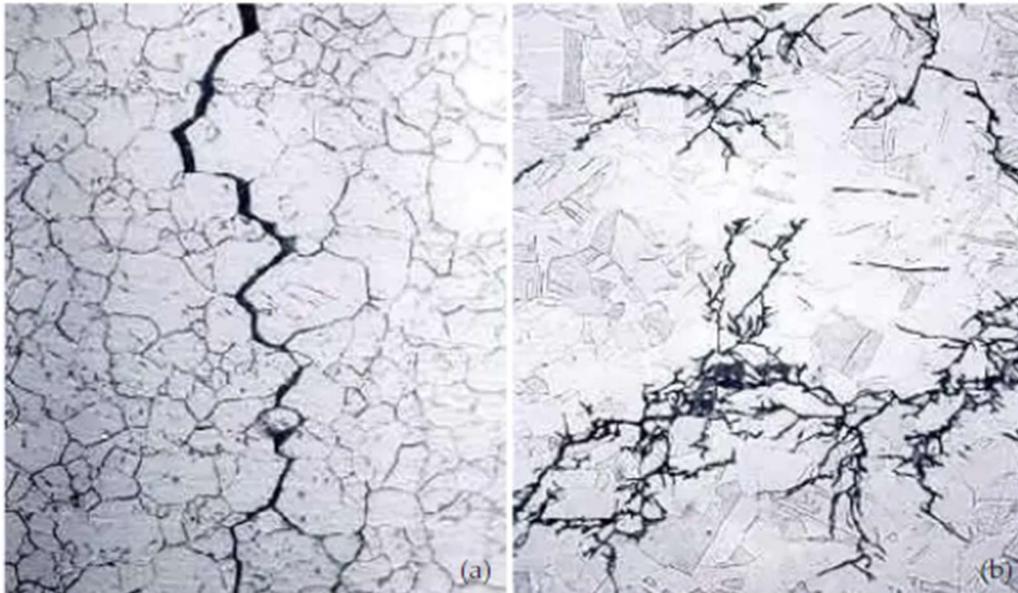


Figura 2 - a) CST de propagação intergranular e b) est de propagação transgranular. RAMANATHAN, Lalgudi Corrosão e seu controle, 1988.

3.3 Revestimentos Anticorrosivos

Com o intuito de promover a proteção contra a corrosão, os revestimentos anticorrosivos são subdivididos em categorias com propriedades associadas com as necessidades desejadas. Com efeito, os revestimentos anticorrosivos são expostos a diferentes ambientes que abrangem a imersão em águas salinas até atuação no solo, onde há agentes que contribuem para corrosão como bactérias e fungos. Para as estruturas de aço a proteção anticorrosiva segue a norma ISO 12944 a qual estabelece normas a serem seguidas para os diversos tipos de revestimentos anticorrosivos, especialmente para ambientes marítimos offshore [20].

Porém, existem diversos fatores que podem influenciar no desempenho dos revestimentos na atuação contra a corrosão. Ao aplicar um revestimento sobre um substrato metálico, ocorre a possibilidade de o revestimento apresentar heterogeneidades tais como bolhas, fissuras, vazios, contaminantes entre outros que são capazes de facilitar o transporte de agentes agressivos à interface do revestimento e substrato, o que leva ao processo de degradação. Conforme as necessidades de propriedades que são exigidas para determinadas aplicações e ambientes, os revestimentos anticorrosivos podem ser de origem metálica, orgânica e inorgânica [21].

3.3.1 Revestimentos metálicos

Os revestimentos metálicos são utilizados nas superfícies dos materiais por diversos motivos e alguns deles são: atribuir dureza na superfície, aparência, brilho, resistência térmica e também resistência à corrosão. Os revestimentos superficiais para evitar a corrosão podem variar de 400 nm de espessura, no caso do revestimento de estanho conhecido como folha de flandres, até a 0,5 mm no caso de revestimentos de zinco e alumínio em estruturas de aço. A forma de aplicar os revestimentos na superfície do material varia conforme as técnicas empregadas que vão de eletrodeposição, cladding, aspersão térmica, e essas técnicas visam a deposição de revestimentos para se obter uma blindagem, que irá isolar o substrato do meio em que está inserido [22].

Ao colocar dois materiais metálicos expostos pode ocorrer o processo de corrosão por pilha galvânica, no qual o material que estiver com um potencial menor será oxidado, se o revestimento for de natureza mais negativa que o material metálico de base irá ocorrer uma proteção catódica, assim evitando uma corrosão acentuada. Este mecanismo de proteção catódica é possível observar quando se coloca uma camada de zinco no aço. No entanto, se o potencial negativo estiver do lado do material base, ocorrerá corrosão em pontos de falhas abertos ao ambiente, intensificando o processo de corrosão, já que o revestimento irá funcionar como uma grande região catódica [22].

Os revestimentos metálicos como zinco, alumínio e cádmio atuam como anodo de sacrifício nas regiões que contém descontinuidades, desta forma promovendo uma proteção catódica para o metal. Além disso, a espessura do revestimento é importante para a sua vida útil, pois através da espessura será determinado a quantidade de material que será consumido [23].

3.3.2 Revestimentos Orgânicos

Os revestimentos orgânicos além de promoverem proteção contra a corrosão, atribuem ao material algumas propriedades na superfície como estética, diminuição da rugosidade superficial, impermeabilização dentre outros. Contudo, é notável também o seu custo mais baixo. O tipo de proteção dos revestimentos orgânicos está relacionado a proteção de barreira que protege o substrato do ambiente em que está inserido. Algumas propriedades notáveis dos revestimentos orgânicos são a durabilidade das estruturas, resistência química e atribuição estética [3].

No entanto, a eficiência do revestimento orgânico depende de fatores como tratamento da superfície no qual se deseja adicioná-lo, adesão, inibidores de corrosão incorporados no revestimento, e além disto, fatores adicionais durante o desenvolvimento do revestimento também influenciam na sua eficácia, fatores estes como aditivos, cargas, etc. Para garantir um bom funcionamento para proteção, deve haver baixa permeabilidade do revestimento a água, boa estabilidade química contra corrosão e ter uma vida útil longa [24].

3.3.3 Revestimentos Inorgânicos

Dentre os revestimentos inorgânicos, tem-se os esmaltes vítreos e esmaltes de porcelana que são tipos de revestimentos vítreos, que possuem um coeficiente de expansão adequado, fundidos em metais. Esse tipo de recobrimento é aplicado, em geral, em aço, podendo ter aplicações em cobre, latão e alumínio [25].

Além da aplicabilidade estética, esses revestimentos inorgânicos atuam na proteção contra corrosão em variados ambientes, cuja característica protetora se dá ao dificultar a passagem de água e oxigênio ao metal. Por apresentarem na sua composição borossilicatos alcalinos, os recobrimentos vítreos podem ser formulados para resistir à meios mais agressivos, como meios ácidos ou básicos [25].

Aços esmaltados, ao serem expostos à atmosfera, possuem o tempo de vida útil prolongado quando comparados aos aços sem recobrimentos, sendo aplicados em carcaças de bombas de gasolina, letreiros publicitários, eletrodomésticos, entre outros. Porém, revestimentos vítreos possuem uma estrutura porosa, além de fragilidade à esforços mecânicos e fissuras por choque térmico, tornando-os inadequados à determinadas aplicações, levando à utilização de outros tipos de revestimentos [25].

3.3.4 Revestimentos Compósitos

Uma alternativa para suprir os problemas apresentados pelos revestimentos convencionais é a utilização de revestimentos compósitos. Esses revestimentos são compostos por pelo menos duas fases, as quais apresentam propriedades físicas e químicas distintas.

Dentre os revestimentos compósitos, encontra-se os cermets, que são compósitos formados por uma ou mais fases cerâmicas e uma fase metálica ligante dúctil, que possuem como principais propriedades a resistência ao desgaste, elevada dureza, tenacidade e resistência à fratura.

Esse tipo de composto possui partículas cerâmicas de alta dureza, como óxidos, carbeto e nitreto, dispersas em uma matriz metálica (metal puro ou liga), a qual fornece tenacidade necessária ao material, além de agir como aglutinador de partículas.

As aplicações dos revestimentos cermets são amplas, sendo aplicados em componentes industriais, ferramentas de corte e usinagem, devido à elevada dureza e tenacidade fornecida pela presença de uma fase cerâmica e metálica, respectivamente. Dentre os recobrimentos existentes do tipo cermets, destaca-se o composto $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ que é um composto a base de níquel (Ni), reforçado com cromo (Cr), o qual possui excelente resistência à corrosão em elevadas temperaturas [25].

3.3.4.1 Revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ + HVOF

O composto $\text{Cr}_x\text{C}_y\text{-25NiCr}$ é largamente utilizado, principalmente na indústria petroquímica, como revestimento ao ser pulverizado termicamente, caracterizado por apresentar resistências à corrosão e oxidação da liga de níquel-cromo e resistência ao desgaste do carbeto de cromo em temperaturas elevadas [26].

A resistência à corrosão apresentada por este composto é oriunda da formação de uma camada passivadora de óxido de cromo (Cr_2O_3), a qual é estável e aderente, que age como barreira para impedir a passagem de agentes corrosivos. Diversos estudos sobre o composto $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ verificaram, que ao ser utilizados como revestimento contra corrosão, possuem o seu desempenho afetado de acordo com a técnica de aspersão utilizada para a aplicação deste recobrimento [26].

Aspersão térmica é uma técnica amplamente utilizada para obtenção de revestimentos cermets, onde o material para a aplicação, na forma de pó ou arame, é submetido à uma fonte de calor gerando partículas fundidas aceleradas que impactam sobre a superfície do substrato formando o recobrimento. Essa técnica pode ser utilizada por diversas formas de aquecimento, as quais podem afetar as propriedades do revestimento composto utilizado [26][27].

HVOF é a técnica de aspersão térmica por chama hipersônica, sendo a mais adequada para se obter revestimentos cermets, em que se tem uma reação do combustível introduzido em uma câmara de combustão com oxigênio. Nesta técnica, o material na forma de pó e os gases são impulsionados pela energia liberada pela reação na forma de calor e pressão gerando um jato de chama, no qual as partículas deste atingem velocidades hipersônicas. Na Figura 3 tem-se a ilustração de uma pistola de HVOF. Dentre as

características obtidas pelo revestimento depositado por HVOF, tem-se baixa porosidade, elevada força de adesão e elevada resistência ao desgaste [26][27].

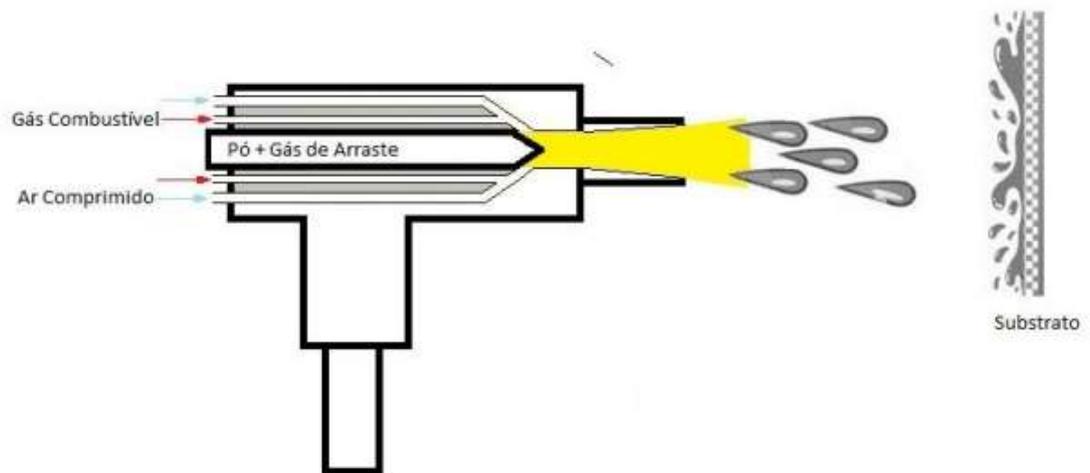


Figura 3 - Esquema de pistola de HVOF [26].

4. REVISÃO DA LITERATURA

O estudo realizado por Shi et al., 2020 diz que a evolução do ambiente de trabalho nos quais as máquinas e equipamentos de diversas áreas de produção estão inseridos promove a convivência destas a condições propícias à corrosão, desgastes e outros. Desta forma, os revestimentos de alto desempenho depositados nas superfícies dos materiais por métodos de pulverização térmica são citados pelo autor entre as técnicas mais eficientes para melhorar as propriedades contra a desgaste e corrosão, logo atribuindo maior vida útil ao material.

Além disto, há vantagens na técnica de HVOF para formação de revestimentos compostos de cerâmica e metal, tais como alta velocidade de vôo do pó de pulverização, pequena taxa de decomposição, baixa porosidade e boa resistência de adesão. Com isto, o autor estudou o mecanismo de corrosão do revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ contra ação de Na_2SO_4 em alta temperatura, descobrindo que o revestimento em questão desempenhou uma boa resistência à corrosão em temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$, isto porque gerou um filme denso na superfície de Cr_2O_3 , no entanto, em temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$ houve o surgimento de fissuras e as partículas do revestimento tornaram-se mais soltas logo havendo o efeito da corrosão mais pronunciado na camada [28].

É dito por ZHANG et al., 2015 que surgiram novos revestimentos com boas propriedades como resistência ao desgaste, alta dureza e estabilidade térmica e são utilizados em materiais de ferramentas de corte e em matrizes de fabricação em alta velocidade. Porém, apesar do bom desempenho em proteger a superfície do aço nestas aplicações a quente, esses revestimentos são de conversão a base de cromo hexavalente (HCCC), porém o autor ressalta que o cromo hexavalente pode ocasionar graves problemas ambientais além de problemas relacionados à saúde dos operadores em questão. Outra questão levantada pelo autor é que, os revestimentos HCCC demonstraram rompimento do substrato com o aumento dos ciclos térmicos devido a sua baixa resistência adesiva.

A utilização das técnicas de pulverização térmica, dando ênfase na técnica de HVOF, o que possibilita a criação de revestimentos sem os problemas citados anteriormente. Neste estudo, o autor trabalhou com os revestimentos WC-10Co-4Cr e $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ depositados em aço ferramenta H13. Foi observado que a resistência adesiva de ambos revestimentos é praticamente igual, porém no quesito de resistência ao

atrito e ao desgaste o revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\text{ NiCr}$ foi superior ao revestimento $\text{WC-}10\text{Co-}4\text{Cr}$ [29].

Shi et al., 2023 relata que em ambiente marinho os equipamentos operantes são suscetíveis não somente a corrosão, mas também a erosão por cavitação, que ocorre quando equipamentos como turbina subaquática, hélices, bombas d'água recebem ondas de choque e/ou microjatos nos quais as bolas colapsam próximo a superfícies desses equipamentos. Dado isto, o autor revela que materiais cerâmicos a base de carbonetos são capazes de resistir a condições alcalinas devido às suas propriedades de alta dureza juntamente com a estabilidade química, e além disso é dito que os compósitos cerâmico-metal que detém carbonetos de tungstênio está sendo amplamente aplicado em componentes mecânicos marítimos.

É ressaltado que os revestimentos do tipo cermet podem ser depositados por via de técnicas de pulverização térmica, porém os métodos utilizados como pulverização de plasma atmosférico, pulverização de plasma e suspensão e pulverização a frio não são rotas promissoras para se aplicar matérias primas provenientes de carboneto de tungstênio, pois há um alto grau de descarbonetação do carboneto de tungstênio, grande perda de carbono e alta porosidade. Dito isto, o autor revela que o método de HVOF é o mais eficaz para criar revestimentos de cermet a base metal duro, uma vez que ocorre em alta velocidade das partículas fundidas e a temperatura de chama relativamente baixa.

O efeito do sulfeto no comportamento da erosão-corrosão via cavitação ultra sônica do revestimento $\text{WC-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ pulverizado pelo método HVOF em condições alcalinas, mostrou que a resistência que a resistência à erosão por cavitação ultra sônica do revestimento diminui conforme se aumentou as concentrações de sulfetos. Devido à formação de um filme de passivo houve a redução da massa do revestimento e juntamente com isto, houve a quebra do filme passivo devido ao impacto do ensaio de cavitação, o que levou a perda de massa acelerada do revestimento [30].

No trabalho feito por Yang et al., 2022 as partículas do revestimento Cr_3C_2 foram estudadas em dois tipos de granulometria, micro e nanométricas, além da adição da liga de NiCr na matriz. O autor diz que apesar de conter estudos sobre os revestimentos cermet $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ que ainda não são suficientes para atender as condições de trabalho severas,

faz-se necessário o melhoramento de propriedades como microdureza, porosidade e dentre outros.

Para atender esse melhoramento citado anteriormente, o autor cita os revestimentos nanoestruturados como benéficos para melhorar as propriedades desses revestimentos. Os revestimentos nanoestruturados de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ provêm uma estrutura densa e uniforme e possuem poucos poros. Contudo, há desvantagens atribuídas às essas nanopartículas, pois sofrem aglomeração, instabilidade energética dentre outras que afetam as propriedades do revestimento. No entanto, há poucos estudos sobre o revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ micro e nanoestruturados depositados pela técnica de HVOF sob a ótica do comportamento de desgaste corrosivo em meio aquoso, embora tenha sido descoberto que ambos os tamanhos de granulometria dos revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ nano e micro, demonstraram uma alta microdureza e baixa porosidade [31].

5. METODOLOGIA

5.1 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de provas utilizados neste estudo, foram derivados dos utilizados no artigo de Oliveira, et al. 2023 que descreve os processos de preparação da superfície do substrato e o processo de deposição por aspersão térmica HVOF. A liga ASTM A516 foi usada em forma de chapas cortadas por usinagem com dimensões aproximadamente de 75 x 15 x 5 mm. Para que o processo de deposição obtivesse maior eficiência de adesão, a superfície dos corpos de prova foi passada por uma limpeza via jateamento abrasivo utilizando óxido de alumina com o intuito de promover melhoria na rugosidade. O pó do revestimento utilizado tem em sua composição 75% do peso em carvão de cromo, 20% de níquel e 5% de cromo. Os grãos do pó preparado são de tamanho de $45 \pm 5 \mu\text{m}$ moídos por meio de um moinho de atrito durante 12h.

A deposição do pó por aspersão térmica (HVOF) no substrato foi realizada pela empresa Rijeza Metalurgica, em São Leopoldo–RS, onde os parâmetros de deposição foram os descritos na Tabela 1. As demais informações, especificações e caracterização do revestimento podem ser encontradas no artigo e na tese de Oliveira, et al. 2023.

Tabela 1 - Parâmetros de aspersão térmica do revestimento, retirado do artigo de Oliveira, et al. 2023.

PARÂMETROS	
Pressão de Oxigênio	150 PSI
Fluxo de Oxigênio	560 ft ³ /h
Pressão de Propano	100 PSI
Fluxo de Propano	160 ft ³ /h
Pressão do Ar	100 PSI
Fluxo do Ar	850 ft ³ /h
Taxa de Alimentação	35 g/min
Distância de Pulverização	230 mm
Número de Passes	1
Ângulo de Pulverização	90°

5.2 Ensaio de corrosão sob tensão

Para a realização do ensaio de corrosão sob tensão as amostras com o revestimento receberam deformação plástica correspondente a deformação realizada em ensaios de

flexão a três pontos para atribuir deformação e tensão residual. Para comparação do comportamento frente ao ensaio, foi utilizado três corpos de provas com deformação 1%, 5% e 15% respectivamente. As deformações plásticas foram realizadas na máquina de ensaios universais (Instron 3385H cal.390R). As deformações distintas favoreceram a identificação das amostras não sendo necessário a utilização de marcação de identificação. Como o intuito do trabalho se manteve em análise do revestimento e a sua eficiência perante ao meio agressivo e a deformação aplicada, para metodologia de estudo, todos os três corpos de provas passaram por um isolamento com tinta epóxi antes de passarem pela deformação por flexão três pontos, deixando exposta apenas a região superficial contendo o revestimento. Porém, o isolamento não foi eficaz, pois após o término do ensaio as amostras apresentaram trincas e produto de corrosão na região pintada, embora este aspecto não seja do escopo do presente estudo.

Após as amostras terem sido deformadas plasticamente, foram inseridas na autoclave, onde foram imersas em água do mar a uma temperatura aproximada de 60 °C. Para monitorar essa temperatura controlada, utilizou-se um sensor termopar de imersão. Além disso, a atmosfera dentro da autoclave (Figura 4) foi saturada com CO₂ a uma pressão de 10 barr. Este ensaio foi conduzido ao longo de três meses, totalizando 2190 horas de exposição à corrosão sob tensão. Por fim, as amostras foram retiradas da autoclave, em seguida lavadas, com o intuito de retirar o excesso de cloretos da água do mar. A lavagem consistiu em água destilada e álcool etílico 70% logo após foram secas com auxílio de um secador.



Figura 4 - Autoclave de ensaio de corrosão sob tensão.

5.3 Metalografia

Para a metalografia, as amostras foram redimensionadas na região do plano de flexão sobre o eixo do corpo de prova, além disto foi cortada na seção transversal para expor uma área maior da superfície interna, o que facilitou a visualização das trincas e/ou pites presentes no revestimento e no substrato, no caso dos pites possibilita a medição de a sua profundidade. Para isto foi utilizada a cortadora de disco reduzindo a amostra de 75 mm para 20 mm de comprimento.

Após a etapa de corte, as amostras foram embutidas em baquelite as amostras e por fim identificadas quanto a sua deformação plástica. As amostras passaram pelas lixas de granulometria de 80 a 1200 gradualmente.

Para o polimento foi utilizada pasta de diamante de 1 μm e ao final a superfície foi limpa com álcool etílico 70% e seca via ar aquecido. Para verificação da microestrutura as amostras foram atacadas quimicamente pelo reagente nital 2%. O tempo de ataque químico foi de aproximadamente 30 s para cada amostra. Após limpas e secas as amostras foram analisadas utilizando o microscópio ótico (Zeiss Axio Scope.A1 + Canon EOS 1000D).

5.4 Quantificação de trincas e análise de profundidade de pites via microscopia

A análise das trincas foi conduzida através de uma varredura e registro de imagens da interface revestimento/substrato em cada amostra, cobrindo toda sua extensão. Utilizou-se um microscópio ótico de alta resolução (Zeiss Axio Scope.A1 + Canon EOS 1000D) com aumento de 100x para captura das imagens. Em média, foram obtidas cerca de 20 imagens para cada amostra. A quantificação das trincas foi realizada considerando o número de trincas nos 20 mm de extensão das amostras.

Quanto à análise da profundidade dos pites, com base no método realizado nos estudos de Porto, 2021 e Jesus, 2023, as imagens registradas foram processadas utilizando o software Fiji-imageJ. Este possibilitou a plotagem de um gráfico de perfil em relação à intensidade de *gray-value* por distância, mediante o processo de binarização de cada imagem. Isso permitiu a identificação dos picos e vales em relação à intensidade de pixel. Para estabelecer a profundidade dos pites em uma unidade de medida relevante, foi realizado um mapeamento da intensidade de cinza para profundidade em micrômetros, utilizando-se as ferramentas disponíveis no software Fiji-imageJ, que possibilita medições precisas em micrômetros. Os dados resultantes foram exportados e tratados no software Excel para plotagem de um novo gráfico representando a profundidade em relação à distância. Posteriormente, foram identificados os três maiores picos e vales de cada gráfico para cada amostra, e calculada uma média da profundidade.

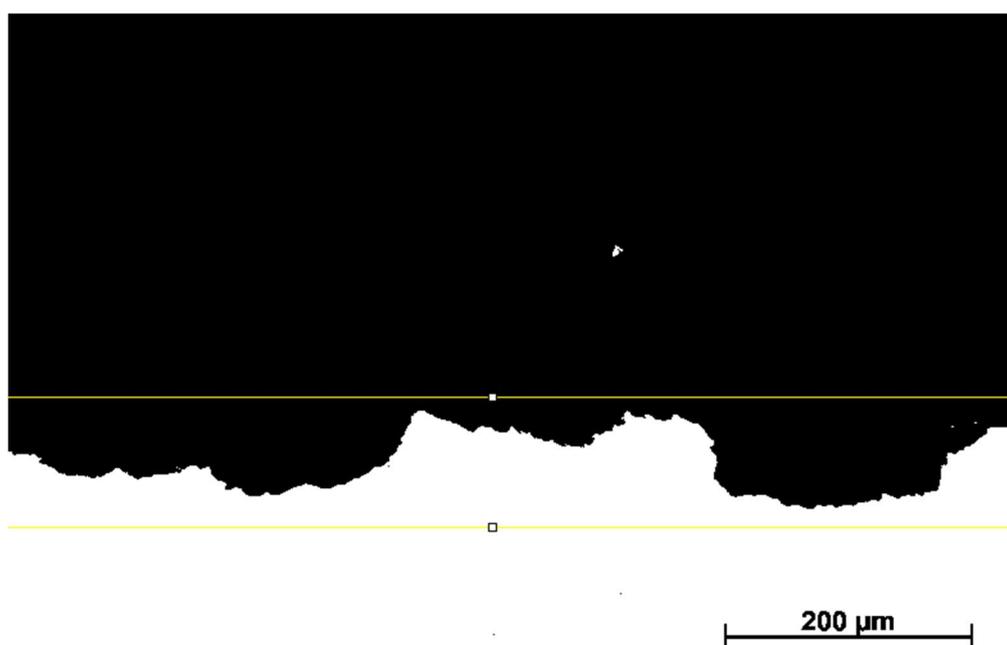


Figura 5 - Processo de binarização no Fiji-Image-J.

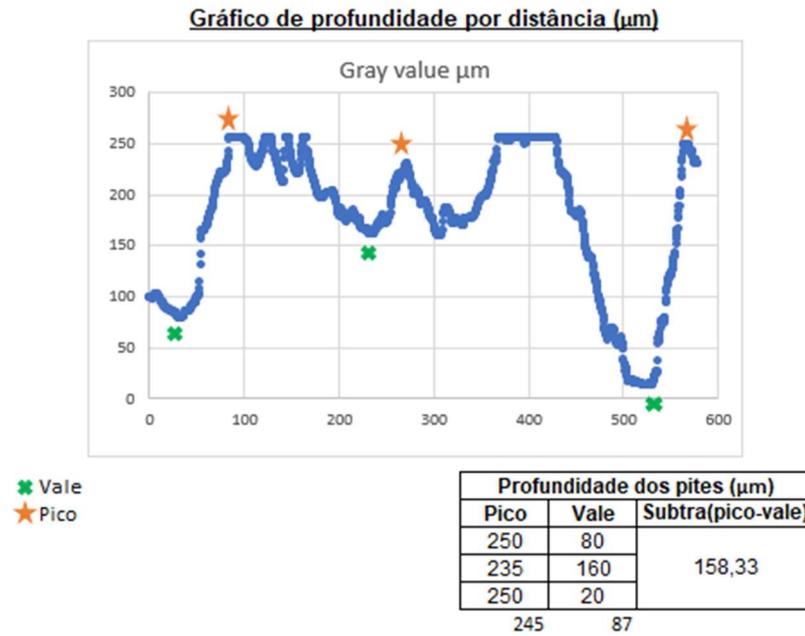


Figura 6 - Gráfico de gray-value por distância.

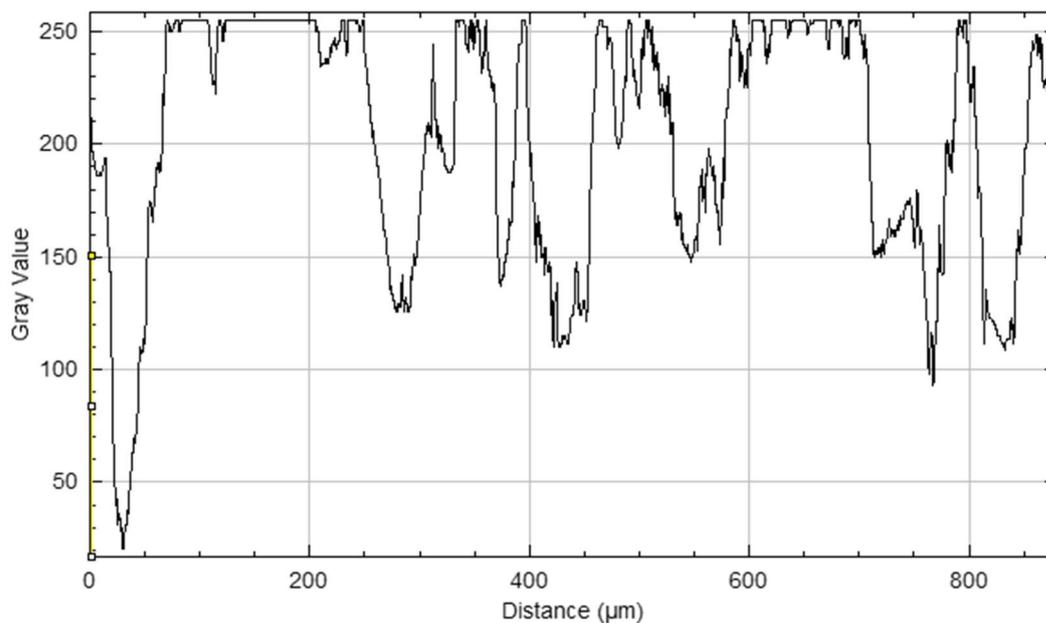


Figura 7 - Plotagem de gráfico após conversão de gray-value para profundidade em micrometro.

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após as análises realizadas no microscópio ótico, as mesmas amostras foram submetidas a exame no microscópio eletrônico de varredura (MEV Vega LMS Tescan), com detecção de elétrons secundários. O objetivo principal desta etapa foi realizar uma avaliação qualitativa e morfológica do revestimento, trincas, pites.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Microscopia

Após o ensaio de corrosão sob tensão, as amostras apresentaram nas suas respectivas secções transversais falhas e trincas no revestimento. Tais defeitos foram progressivamente severos à medida que o grau de deformação plástica foi aumentado, o que sugere uma forte influência das tensões no comportamento de adesão do revestimento sob o substrato e conseqüentemente a perda da capacidade protetiva do revestimento, uma vez que foram submetidos igualmente ao ensaio de corrosão sob tensão nos mesmos parâmetros. Na Figura 8 é possível visualizar a superfície da amostra que sofreu 1% de deformação, nela é possível notar um efeito reduzido dos danos em relação as demais amostras.



Figura 8 - Perfil da superfície da amostra de 1% de deformação. 20 mm de comprimento de amostra.

Na Figura 9, o efeito do ensaio de corrosão sob tensão atribuiu danos severos na amostra de 5% de deformação via flexão, pois o perfil da superfície demonstra maiores ocorrências de pites e maiores números de profundidade.



Figura 9 - Perfil da superfície da amostra de 5% de deformação. 20 mm de comprimento de amostra

Na Figura 10, é possível observar o perfil da amostra que sofreu 15% de deformação via flexão, através da visualização é notado que esta amostra sofreu mais danos tanto no revestimento quanto no substrato metálico, uma vez que é possível notar menor espessura do revestimento, maior incidência de pites e maior profundidade em relação as outras amostras.

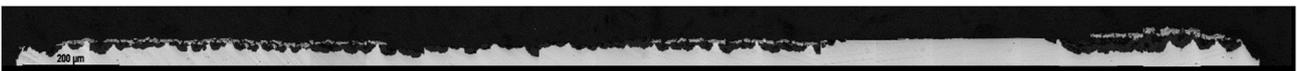


Figura 10 - Perfil da superfície da amostra de 15% de deformação. 20 mm de comprimento de amostra

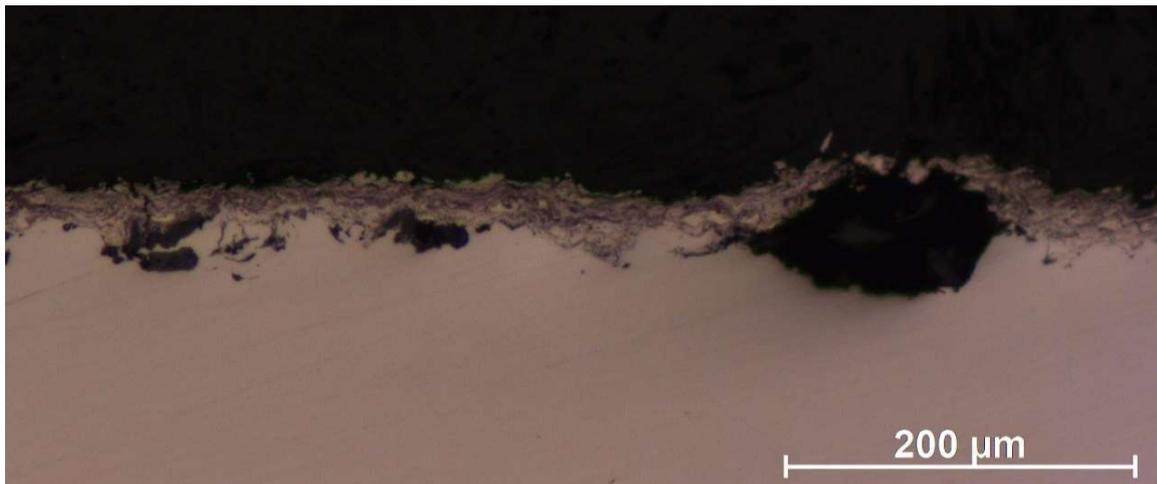


Figura 11 - Trincas no revestimento da amostra de 1% de deformação. Corrosão pode ser associada a trincas.

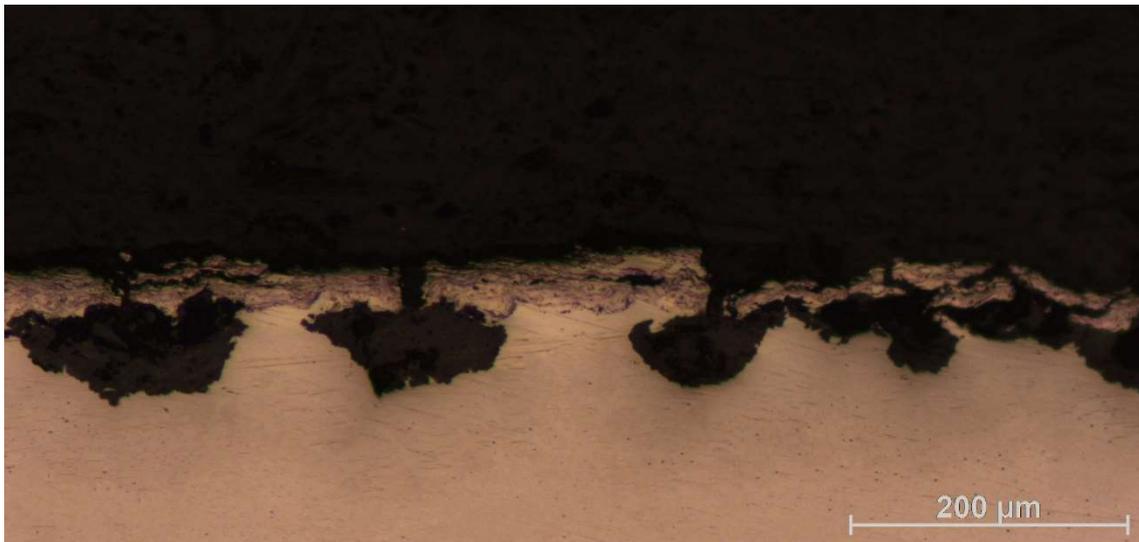


Figura 12 - Trincas no revestimento da amostra de 5% de deformação. Corrosão pode ser associada a trincas.

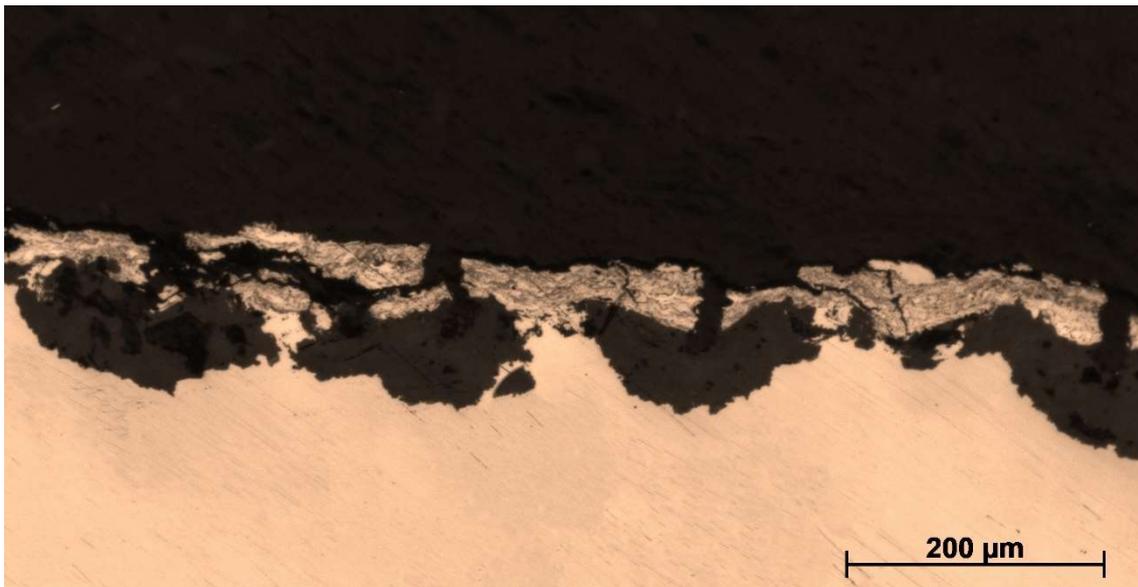


Figura 13- Trincas no revestimento da amostra de 15% de deformação. Corrosão pode ser associada a trincas.

Para ter uma análise quantitativa sobre as condições do revestimento foi quantificado o número de trincas para cada amostra. Para as respectivas amostras a quantidade de trincas visualizadas por meio do microscópio ótico foram apresentadas na Tabela 2. É ressaltado que as trincas encontradas visualmente foram reveladas em 100X de aumento, desta forma, estes números de trincas podem ser maiores uma vez que trincas menores que não são reveladas neste aumento podem ter sido formadas, e além disso, as trincas coalescidas também foram consideradas como uma única trinca. A quantidade de trinca quantificada foi respectiva a uma varredura dos 20 mm das amostras.

Tabela 2 - Número de trincas para 20mm de cada amostra.

Amostras	Número de trincas
1%	48
5%	142
15%	96

Conforme demonstrado na Tabela 2, observa-se que a amostra com 5% de deformação apresentou o maior número de trincas, enquanto a amostra com 1% de deformação registrou o menor número de trincas nas condições mencionadas. Entretanto,

é importante ressaltar que a amostra sujeita a 15% de deformação exibiu áreas onde o revestimento não estava presente, como evidenciado na Figura 14.

Esse aspecto tem um impacto direto na contagem de trincas. Por outro lado, mesmo nessas regiões desprovidas de revestimento, onde há indicação de descolamento do substrato, não foram observados pites. Isso sugere que o descolamento do substrato pode ter ocorrido em estágios finais do ensaio de corrosão sob tensão, resultando em tempo insuficiente para que o processo corrosivo se desenvolvesse uniformemente nessa área, uma vez que há ausência de óxido na superfície nesta região. Contudo, é levado em consideração que durante as etapas de preparação metalográfica, especialmente de corte e lixamento, esta região pode ter sofrido uma redução de dimensionamento, o que leva a ausência do revestimento nesta região.

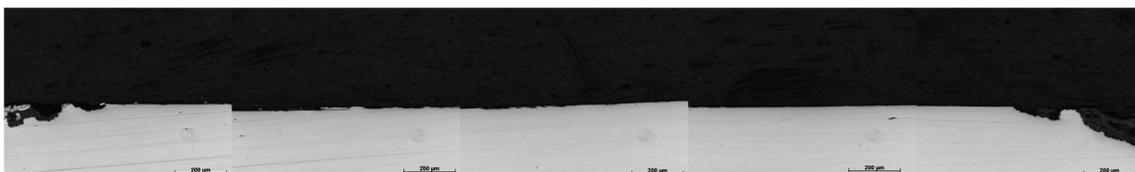


Figura 14 - Amostra de 15% apresentando ausência do revestimento e sem presença de pites.

6.2 Análise de profundidade de pites

Apesar de todas as amostras apresentarem pites, é necessário compreender a severidade da ocorrência destes. O processo de análise de profundidade de pites via processo de plotagem de perfil da superfície possibilita a verificação do quão susceptível o material está frente a corrosão localizada em condições de ambiente agressivo, como água do mar saturada de CO_2 , e além disto, fornece informações que ajudam a avaliar a eficiência do revestimento em proteger o substrato dos processos corrosivos.

O resultado de profundidade de pite demonstrou uma ação pronunciada do efeito da corrosão na amostra que sofreu 5% de deformação plástica, atingindo uma média e desvio padrão de profundidade de pites de $117 \pm 34,44$ enquanto que o menor efeito da corrosão, ou seja, os menores valores de profundidade de pites foram encontrados na amostra de 1% de deformação plástica, gerando uma média e desvio padrão de $46,34 \pm 19,90$. Os resultados podem ser observados através da Figura 15.

Contudo, o desvio padrão para esta análise se mostrou alto, especialmente para a amostra de 15% de deformação, neste caso a dispersão dos valores de profundidade de

pite foi alta. Logo, não houve diferença significativa de profundidade de pite entre estas amostras.

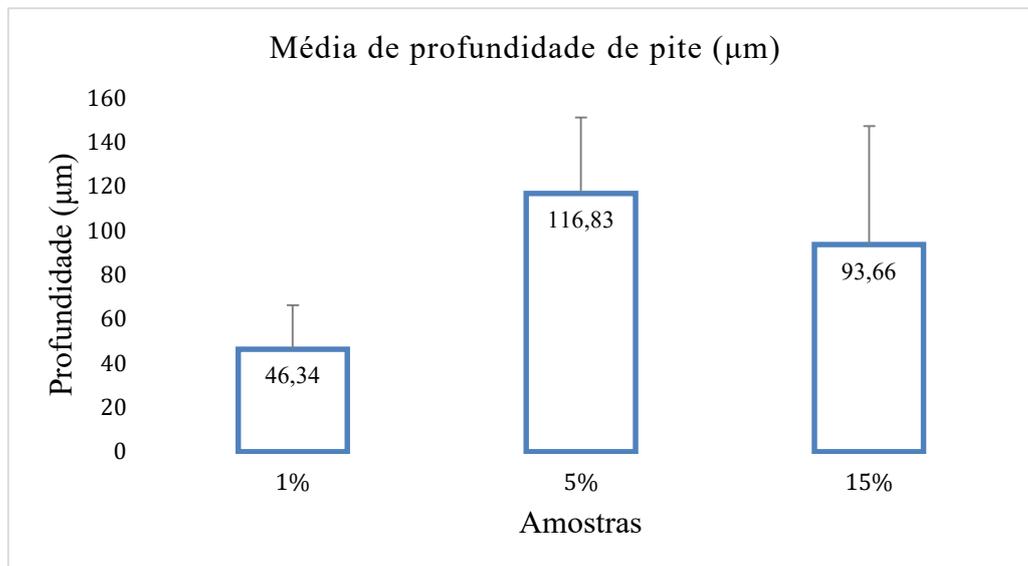


Figura 15 - Gráfico de média de profundidade de pites.

No estudo realizado por Porto, 2021, foi feito o ensaio de corrosão sob tensão em arames de aço ao carbono em condições similares ao deste estudo, e foi evidenciado que as amostras de arame de aço ao carbono com camada de PEAD apresentaram perfil com mais ocorrência de pites severos e pites mais profundos do que nos arames livres de camada PEAD, desta forma, o maior valor de média de profundidade de pite foi de $41,3 \pm 17,5$ e o menor foi de $24,4 \pm 13,9$. [32]

O autor relata que um dos motivos para tal efeito foi a corrosão por fresta frente a corrosão sob tensão. Em comparativo com este trabalho a menor média de profundidade de pites da amostra que sofreu 1% de deformação ($46,34 \pm 19,90$) foi superior a maior média de profundidade no trabalho em questão. O revestimento cermet depositado não foi capaz de proteger o substrato e pode ter possibilitado maiores danos ao substrato [32].

6.3 Corrosão sob tensão

Induzir as tensões via flexão três pontos antes de submeter as amostras ao ensaio de corrosão sob tensão pode ter contribuído para a formação de trincas do revestimento cermet. Além disso, possíveis falhas na interface da matriz NiCr com o Cr_3C_2 favorecem a propagação destas trincas, como no trabalho realizado por (Gariboldi *et al.*, 2016) que após a realização de ensaio de flexão, variadas alterações no revestimento Cr_3C_2 -NiCr foram identificadas, uma destas alterações foi a formação e propagação de fissuras por

toda a espessura do revestimento [33]. Entretanto, o autor diz que outro fator a ser levado em consideração neste caso são as irregularidades entre a matriz e os carbonetos, como porosidade, o que pode ter possibilitado a propagação destas trincas. Em imagens realizadas por microscópio eletrônico de varredura é possível identificar no revestimento, a presença de poros, como se observa na Figura 16. O mesmo comportamento é observado em todas as amostras.

No trabalho de FAN et al., 2022, foram depositados via técnica de plasma quatro revestimentos de NiCrBSi reforçados com Cr_3C_2 com diferentes percentuais e notou-se que com maior adição de Cr_3C_2 (aproximadamente 50%) mais poros foram encontrados no revestimento, o que enfraqueceu a resistência à corrosão. A ocorrência de poros nestas condições é relatada pelo autor devido a tensão térmica referente ao coeficiente de expansão térmica entre as fases de ligação NiCrBSi e a fase reforçada Cr_3C_2 [34].

Além do fator de expansão térmica, é dito por Lee et al. em seu trabalho que as amostras revestidas pela técnica de HVOF induziram tensão residual de caráter compressiva e que estes revestimentos foram fissurados sob tensão de flexão em quatro pontos e imerso em solução de NaCl a 3,5%, o que diminui a capacidade deste revestimento depositado por HVOF em resistir a corrosão sob tensão. Esta perda é oriunda da corrosão galvânica que forma pites e que origina a nucleação e propagação das trincas no substrato metálico.

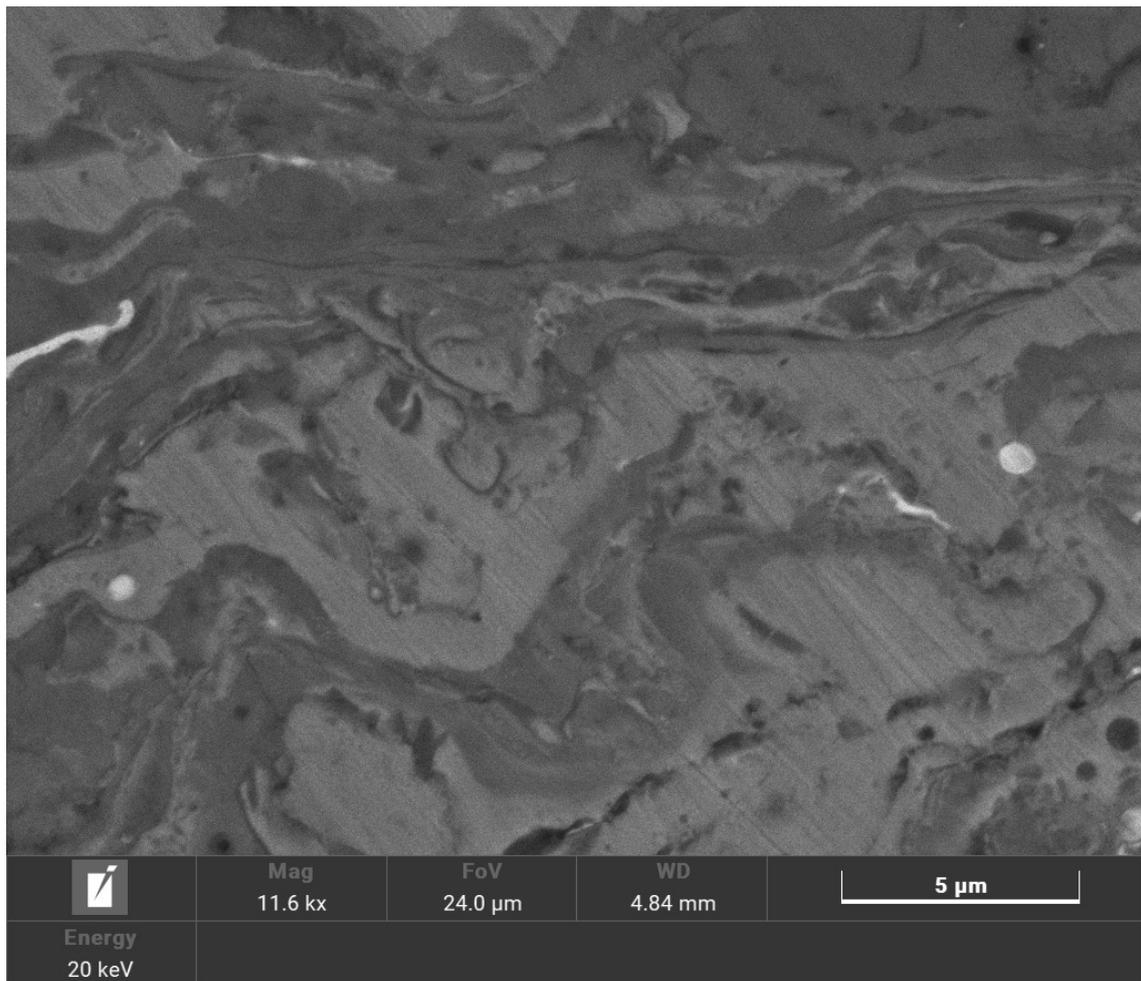


Figura 16 - Porosidade na amostra de 15% de deformação plástica.

De acordo com He et al., 2022 o revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ em seus testes de corrosão por névoa salina apresentou uma pequena quantidade de pites no revestimento superficial, e durante a caracterização comprovou-se que a corrosão ocorreu na fase NiCr do revestimento. Entretanto, foi proposto um mecanismo de funcionamento, ao qual começa com a formação de filmes passivos de Cr_2O_3 e NiO que estão sujeitos formarem na superfície do revestimento, desta forma os íons de Cl^- podem penetrar por meio da fina camada passiva, e por fim permeando o revestimento. Porém no revestimento havia uma camada de ligação intermediária, o que serviu como uma barreira adicional retardando o efeito corrosivo no substrato [35].

Contudo, fatores primordiais para a boa efetividade da camada são atribuídos a espessura de 0,2 mm e baixa porosidade, assim como no estudo feito por Dzhurinskiy et al., 2021 no qual é dito que os revestimentos de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ com espessura de 150 a 250

μm são amplamente utilizados para proteger componentes de alto valor. Entretanto o revestimento utilizado no presente estudo não contava com uma camada intermediária de ligação, além de ter uma espessura de $45\ \mu\text{m}$, desta forma fica evidente que tais parâmetros não foram suficientes para proteção do substrato. É notado também uma irregularidade de espessura ao longo da superfície de todas as amostras em seus respectivos graus de deformação, como pode ser observado nas Figura 17 [36].

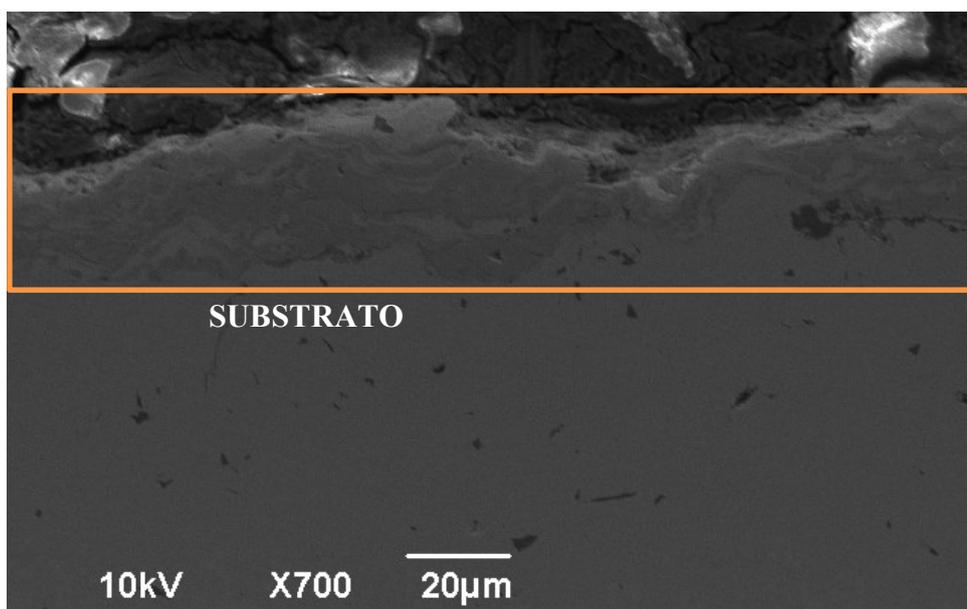


Figura 17 - Irregularidade de espessura de camada na amostra de 1% de deformação plástica.

A combinação dos fatores como tensões aplicadas no revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$, presença de poros, possíveis falhas na deposição e irregularidade de espessura do revestimento foi propício para a deterioração e exposição do substrato. O pequeno grau de dobramento proveniente da deformação via flexão a três pontos pode ter originado a nucleação e propagação de trincas ao longo do revestimento. Gentil diz que a nucleação de trincas neste contexto se atribui a formação de pites da superfície do metal, o que quebra películas protetoras formadas e desta forma, permite o ataque corrosivo em determinadas regiões e a propagação dos defeitos. Desta forma, a barreira física entre o ambiente agressivo e o substrato foi rompida, o que ocasionou processos corrosivos localizados [3].

6.4 Microscopia eletrônica de varredura

Após as análises de microscopia ótica, as amostras foram submetidas a microscopia eletrônica de varredura, a fim de detectar qualitativamente os danos causados

após ensaio de corrosão sob tensão como pode ser visto nas Figuras 18-20. Como dito anteriormente, os danos se revelaram progressivos à medida que o grau de deformação se intensificou. Desta forma, é possível verificar danos mais severos nas amostras de 5% e 15% de deformação, que apresentam áreas de revestimento contendo trincas com ampla largura e atravessando verticalmente toda a espessura do revestimento, e logo abaixo, produto de corrosão em pites profundos. Na amostra de 1% de deformação o mesmo comportamento se procede, porém o revestimento apresenta maior permanência sobre o substrato. Apesar de não estar isento de produtos de corrosão e pites abaixo das trincas, a sua ocorrência e profundidade se mostram menor.

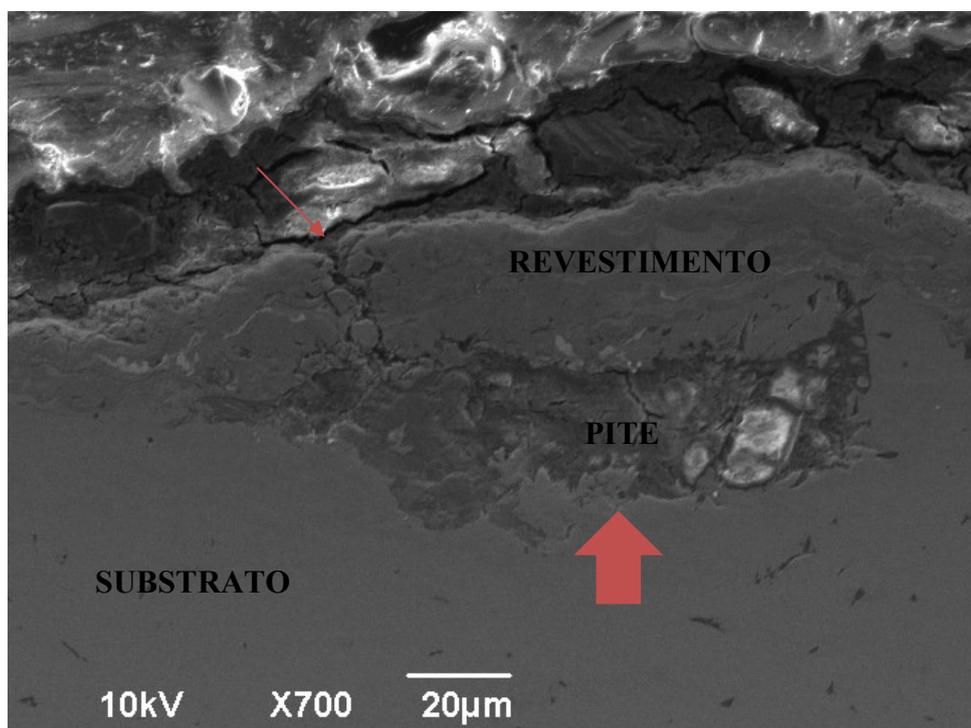


Figura 18 - Trinca e pite formados na amostra de 1% de deformação plástica.

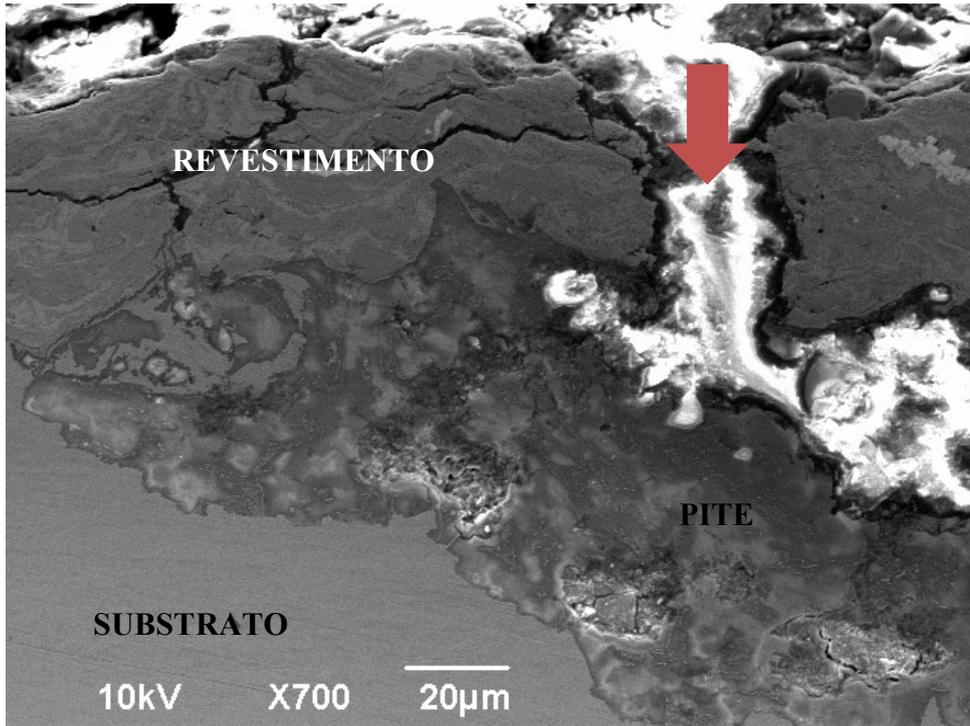


Figura 19 - Trinca e pite formados na amostra de 5% de deformação plástica.

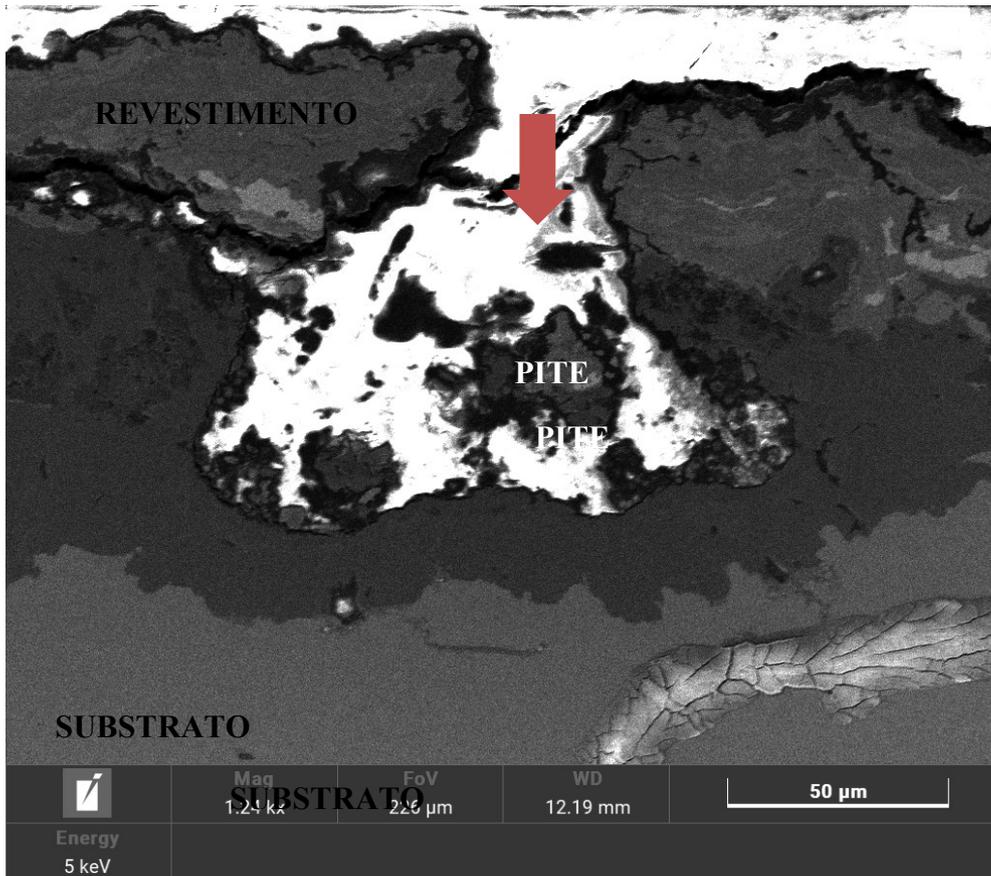


Figura 20 - Trinca e pite formados na amostra de 15% de deformação plástica.

7. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos deste estudo, foi possível compreender o comportamento do revestimento $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ submetido a ensaio de corrosão sob tensão e a sua eficácia de proteção anticorrosiva. A partir disto, é possível tecer as seguintes conclusões:

- Não ocorreu corrosão sob tensão nos revestimentos, mas sim trincas que permitiram a corrosão do substrato.
- O revestimento apresentou-se frágil, à medida que o grau de deformação aplicada por flexão três pontos foi aumentando, os danos ao revestimento e substrato foram se tornando mais severos.
- A espessura de $45\ \mu\text{m}$ e não uniformidade do revestimento foi um fator contribuinte para a não proteção do substrato de aço carbono ASTM A516, expondo-o a agentes corrosivos, o que gerou danos a sua integridade estrutural.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- FRAUCHES-SANTOS, Cristiane; ALBUQUERQUE, Mariana A.; OLIVEIRA, Márcia C. C.; ECHEVARRIA, Aurea. **The Corrosion and the Anticorrosion Agents**. Revista Virtual de Química, [S. l.], v. 6, n. 2, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140021>.
- 2- ALI HUSSEIN KHALAF; XIAO, Ying; XU, Ning; WU, Bohong; LI, Huan; LIN, Bing; NIE, Zhen; TANG, Junlei. **Emerging AI Technologies for Corrosion Monitoring in Oil and Gas industry: A Comprehensive Review**. Engineering Failure Analysis, [S. l.], v. 155, p. 107735–107735, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107735>.
- 3- GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012
- 4- ZHANG, Meiling; XIANG, Yu; LIN, Yong; LIU, Jingyuan; WANG, Jun. **Anti-corrosion coatings with active and passive protective performances based on v-COF/GO nanocontainers**. Progress in Organic Coatings, [S. l.], v. 159, p. 106415–106415, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106415>.
- 5- SIDUM ADUMENE; ADEDIGBA, Sunday; KHAN, Faisal; SOHRAB ZENDEHBOUDI. **An integrated dynamic failure assessment model for offshore components under microbiologically influenced corrosion**. Ocean Engineering, [S. l.], v. 218, p. 108082–108082, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2020.108082>.
- 6- MOHD TALHA; WANG, Qi; XU, Mingjie; MA, Yucong; LI, Zhonghui; LIN, Yuanhua. **Improved corrosion protective performance of hybrid silane coatings reinforced with nano ZnO on 316 L stainless steel**. Colloid and Interface Science Communications, [S. l.], v. 42, p. 100411–100411, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100411>.
- 7- KIM, Yong-Sang; KIM, Jung-Gu. **Corrosion Behavior of Pipeline Carbon Steel under Different Iron Oxide Deposits in the District Heating System**. Metals, [S. l.], v. 7, n. 5, p. 182, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/met7050182>.

- 8- ASHOK MEGHWAL; MATTHEWS, Steven; HOWSE, Hugo; BERNDT, Christopher C.; SIAO, Andrew. **Steam and air oxidation behaviour of thermal spray chromium carbide-based composite coatings**. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, [S. l.], v. 111, p. 106088–106088, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106088>.
- 9- SHEN, Jun; XIAO, Shuaishuai; DONG, Chunxin; ZHANG, Chen; LIU, Guangmu; ZHOU, Lei. **Characterization on multiphase microstructures of carbon steels using multi-frequency electromagnetic measurements**. *Measurement*, [S. l.], p. 114140–114140, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.114140>.
- 10- ISLAM, Tariq; RASHED, Hossain M. M. A. **Classification and Application of Plain Carbon Steels**. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, [S. l.], 2019. ISBN: 9780128035818. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.10268-1>.
- 11- Chiaverini, Vicente, **Aços e Ferros fundidos**. 7º Edição – 1996
- 12- REVIE, R. Winston; UHLIG, Herbert H. **Corrosion and Corrosion Control**. [S. l.], 2008. ISBN: 9780470277270. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470277270>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470277270>.
- 13- MA, I. A. Wonnie; AMMAR, Sh.; KUMAR, Sachin S. A.; RAMESH, K.; RAMESH, S. **A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies**. *Journal of Coatings Technology and Research*, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 241–268, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00547-0>.
- 14- HARSIMRAN, S.; SANTOSH, K.; RAKESH, K. **OVERVIEW OF CORROSION AND ITS CONTROL: A CRITICAL REVIEW**. *Proceedings on Engineering Sciences*, [S. l.], v. 3, n. 1, p. 13–24, 2021. DOI: <https://doi.org/10.24874/pes03.01.002>. Disponível em: <http://pesjournal.net/journal/v3-n1/2.pdf>.

- 15- BHASKARAN, R.; N. PALANISWAMY; N.S. RENGASWAMY; M. JAYACHANDRAN. **Global Cost of Corrosion—A Historical Review**. ASM International eBooks, [S. l.], p. 621–628, 2005. DOI: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13b.a0003968>. Acesso em: 25 mar. 2024.
- 16- Brasil perde 4% do PIB com corrosão. [s.d.]. Disponível em: <https://grandesconstrucoes.com.br/Materias/Exibir/brasil-perde-4-do-pib-com-corrosao>.
- 17- KHALIFEH, Alireza. **Stress Corrosion Cracking Behavior of Materials**. Engineering Failure Analysis, [S. l.], 2020. DOI: <https://doi.org/10.5772/intechopen.90893>. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/engineering-failure-analysis/stress-corrosion-cracking-behavior-of-materials>. Acesso em: 10 dez. 2020.
- 18- LALGUDI venkataraman ramanathan. **Corrosão e seu controle**. [s.l.] : Ryoki Inoue Produções,. ISBN: 9788528900019.
- 19- V. S. Raja And Tetsuo Shoji. **Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice** (*Woodhead Publishing in Materials*). Woodhead Publishing, 2011.
- 20- ISO 12944 – **A Norma para Proteção Contra a Corrosão - CTQFF**. 2022. Disponível em: <https://ctqff.org/pt/2022/04/22/iso-12944-a-norma-para-protecao-contra-a-corrosao/>. Acesso em: 25 mar. 2024.
- 21- PINHEIRO, Marcio Augusto Rollin; SILVA, Renato Cesar Lima. **Análise de corrosão e aplicação de revestimentos anticorrosivos em cascos de navios**. 2015.
- 22- MAHMOOD ALIOFKHAZRAEI; NASAR, Ali; MIRCEA CHIPARA; NADHIRA LAIDANI; TH.M, Jeff. **Handbook of Modern Coating Technologies**. [s.l.] : Elsevier, 2021. ISBN: 9780444632456.
- 23- YAHALOM, J. Corrosion Protection Methods. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, [S. l.], p. 1710–1713, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/00306-5>. Acesso em: 24 maio. 2022.

- 24- POPOV, Branko N. Organic Coatings. **Corrosion Engineering**, [S. l.], p. 557–579, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-62722-3.00013-6>.
- 25- R WINSTON REVIE; HERBERT HENRY UHLIG; EBRARY, Inc. **Corrosion and corrosion control : an introduction to corrosion science and engineering**. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2008.
- 26- OLIVEIRA, Rosivânia da PS et al. **Influence of Pre-Milling of Cr₃C₂-25 NiCr Spray Powder on the Fatigue Life of HVOF-Sprayed Coating on ASTM A516 Steel Substrate**. *Materials*, v. 16, n. 4, p. 1593, 2023.
- 27- WIELAGE, Bernhard; WANK, Andreas; POKHMURSKA, Hanna; GRUND, Thomas; RUPPRECHT, Christian; REISEL, Guido; FRIESEN, Eduard. **Development and trends in HVOF spraying technology**. *Surface and Coatings Technology*, [S. l.], v. 201, n. 5, p. 2032–2037, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.049>. Acesso em: 9 out. 2022.
- 28- SHI, Mengchuan; ZHANG, Xue; LIANG, Heping; YAN, Zupeng; LIU, Xia; ZHANG, Shihong. **High velocity oxygen fuel sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings against Na₂SO₄ hot corrosion at different temperatures**. *Ceramics International*, [S. l.], v. 46, n. 15, p. 23629–23635, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.135>.
- 29- ZHANG, Wen; LIU, Li; ZHANG, Meng; HUANG, Guo; LIANG, Jia; LI, Xian; ZHANG, Li. **Comparison between WC–10Co–4Cr and Cr₃C₂–25NiCr coatings sprayed on H13 steel by HVOF**. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, [S. l.], v. 25, n. 11, p. 3700–3707, 2015. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(15\)64011-0](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(15)64011-0).
- 30- SHI, Xiaoqian; CUI, Dandong; WEI, Zheng; HONG, Sheng. **The influence of sulphide on the ultrasonic cavitation erosion-corrosion behaviors of HVOF-sprayed WC-Cr₃C₂-Ni coating**. *Ultrasonics Sonochemistry*, [S. l.], v. 100, p. 106629–106629, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106629>.
- 31- YANG, Xingran; JIA, Junbo; CHEN, Wei; YANG, Guang; HUA, Xueming; HE, Ning; MA, Shengqiang. **Corrosive wear behavior of HVOF-sprayed micro-nano-structured Cr₃C₂-NiCr cermet coatings under aqueous media**.

- Ceramics International, [S. l.], v. 48, n. 11, p. 15144–15151, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.044>.
- 32- PORTO TRINDADE, Matheus Porto et al. **Quantitative analysis of localized corrosion in tensile armor wire of flexible riser submitted to sweet stress corrosion cracking testing with crevice.** Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração, v. 18, p. 0-0, 2021.
- 33- ELISABETTA GARIBOLDI; LUDOVICA ROVATTI; FRANCESCA, Nora; L. MONDORA; MONDORA, G. A. **Tribological and mechanical behaviour of Cr₃C₂-NiCr thermally sprayed coatings after prolonged aging.** Surface & Coatings Technology, [S. l.], v. 305, p. 83–92, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.087>.
- 34- FAN, Li; LI, Xue; CHEN, Haiyan; DU, Hailiang; SHI, Lei. **Corrosion Behavior of Spherical Chromium Carbide Reinforced NiCrBSi Hardmetal Coatings in Sulphuric Acid Solution.** Medžiagotyra, [S. l.], v. 28, n. 3, p. 301–308, 2022. DOI: <https://doi.org/10.5755/j02.ms.29584>.
- 35- HE, Bing; ZHANG, Lijie; YUN, Xiao; WANG, Jing; ZHOU, Guangzhi; CHEN, Zhikai; YUAN, Xiaoming. **Comparative Study of HVOF Cr₃C₂-NiCr Coating with Different Bonding Layer on the Interactive Behavior of Fatigue and Corrosion.** Coatings, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 307–307, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings12030307>.
- 36- DZHURINSKIY, Dimitry; BABU, A.; PATHAK, P.; ELKIN, A.; DAUTOV, S.; SHORNIKOV, P. **Microstructure and wear properties of atmospheric plasma-sprayed Cr₃C₂-NiCr composite coatings.** Surface and Coatings Technology, [S. l.], v. 428, p. 127904, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127904>.
- 37- JESUS, Ihana Gabriela Conceição de. **Efeito do tempo de envelhecimento na microdureza e na resistência à corrosão sob tensão do aço inoxidável super duplex UNS S32750.** 2023.

