

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –
PGMAT

NATÁLIA FEDUMENTI

**EFEITO DA CAVITAÇÃO SOBRE A CORROSÃO EM AÇOS
INOXIDÁVEIS UTILIZADOS EM TURBINAS HIDRÁULICAS**

Florianópolis

2010.

NATÁLIA FEDUMENTI

**EFEITO DA CAVITAÇÃO SOBRE A CORROSÃO EM AÇOS
INOXIDÁVEIS UTILIZADOS EM TURBINAS HIDRÁULICAS**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau
de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Augusto de
Almeida Buschinelli

Co-orientador: Prof. Dr. César
Vitório Franco

Florianópolis

2010.

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

F294e Fedumenti, Natália

Efeito da cavitação sobre a corrosão em aços inoxidáveis utilizados em turbinas hidráulicas [dissertação] / Natália Fedumenti ; orientador, Augusto José de Almeida Buschinelli.- Florianópolis, SC, 2010.

86 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Engenharia de materiais. 2. Turbinas. 3. Corrosão. 4. Cavitação. I. Buschinelli, Augusto José de A. (Augusto José de Almeida). II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Natália Fedumenti

**EFEITO DA CAVITAÇÃO SOBRE A CORROSÃO EM AÇOS
INOXIDÁVEIS UTILIZADOS EM TURBINAS HIDRÁULICAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Efeito da Cavitação sobre a Corrosão em Aços Inoxidáveis utilizados em Turbinas Hidráulicas”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Florianópolis, 20 de setembro de 2010.

Prof. Carlos Augusto Silva Oliveira, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Augusto José de Almeida Buschinelli, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. César Vitório Franco, Dr.
Co-Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Pedro Amedeo Nanneti Bernardini, Dr.
Presidente
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Carlos Enrique Niño Bohorquez, Dr.
Membro
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Paulo César Borges, Dr.
Membro
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Os mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o sucesso deste trabalho e em particular:

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Augusto José de Almeida Buschinelli pela orientação clara, objetiva e incansável motivação técnica e moral.

Ao Prof. Dr. César Vitório Franco pela contribuição técnica.

Aos mestres e amigos Aldo dos Santos Pereira, Cleide Maria Marqueze e Denise Santana Pacheco pelas conversas esclarecedoras, pelas atividades que venceram barreiras e foram indispensáveis para realização deste trabalho.

À Engenheira Flávia Riva e à empresa Fio Forte pela gentileza na confecção dos corpos-de-prova usinados.

Ao amigo Luiz Antônio Putton pelo interesse e capricho na preparação metalográfica.

Ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC pela disponibilidade da estrutura institucional em benefício deste trabalho.

Ao secretário Rogério Campos pela presteza constante.

À minha mãezinha e paizinho pelo amor, incentivo e lição de vida.

Ao meu namorado Diohr pela compreensão e apoio.

Ao meu irmão Gustavo pelo exemplo de dedicação e estímulo.

À Shena e a Maggie May pelo carinho e momentos de alegria.

RESUMO

Equipamentos industriais como turbinas hidráulicas são suscetíveis ao desgaste por erosão-cavitação, que se traduz na perda progressiva de material superficial causada pelo impacto das bolhas de vapor formadas em um líquido à pressão e temperaturas críticas. Como a cavitação está sendo conduzida em um meio fluido poderá ocorrer um processo de corrosão associado ao fenômeno puramente mecânico. Este trabalho apresenta os resultados de um estudo de cavitação-corrosão para o aço inoxidável martensítico CA-6NM, tomado como referência por ter desempenho conhecidamente satisfatório do ponto de vista da erosão-cavitação, em comparação com o material Cavitalloy no estado “como soldado”, como representante típico dos aços inoxidáveis austeníticos ricos em cobalto, atualmente empregados em reparos de turbinas hidroelétricas. O objeto desta investigação foi, essencialmente, verificar a representatividade da corrosão no sistema cavitação-corrosão. Para tal, foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmicas em meio de NaCl 3,5% não-desaeradas em condições estáticas e associadas à cavitação. A caracterização das amostras foi feita através de análises da microestrutura, medidas de microdureza e análise por dispersão de energia via microscopia eletrônica de varredura. De acordo com os resultados obtidos constatou-se que, o material ensaiado “como soldado” Cavitalloy não apresentou transformação de fase austenítica para martensítica associada à deformação a frio devido ao curto período de tempo que foi submetido à cavitação. Observou-se que as avarias provocadas pelo rompimento do filme passivo no ensaio de corrosão para ambas as amostras assumiram uma distribuição menos densa em comparação com a densidade dos defeitos verificada nos materiais submetidos à cavitação-corrosão. As condições de formação do filme passivo são modificadas quando o ensaio de corrosão é conduzido junto à cavitação. Os resultados experimentais mostram que, na busca do aumento da vida útil dos materiais, deve-se levar em conta que o fenômeno mecânico contribui em mais de 90% no processo de cavitação-corrosão.

ABSTRACT

Industrial equipment such as turbines are susceptible to wear by erosion-cavitation, which results in progressive loss of surface material caused by the impact of vapor bubbles formed in a liquid pressure and critical temperatures. As cavitation is being conducted in a fluid medium may result in corrosion process associated with the purely mechanical phenomenon. This paper presents the results of a study of cavitation-corrosion for stainless steel martensitic CA-6NM, taken as a reference for having knowingly satisfactory performance in terms of erosion-cavitation in comparison with the material cavitalloy "as welded" as representative of typical austenitic stainless steels cobalt rich, currently employed in hydroelectric turbine repairs. The object of this investigation was mainly to check the representativeness of corrosion on cavitation-corrosion system. To this end, we raised potentiodynamic polarization curves in NaCl 3.5% non-bled under static and associated with cavitation. The characterization of samples was done through analysis of the microstructure, microhardness measurements and energy dispersive x-ray detector (EDS) and scanning electron microscopy (MEV). According to the results found that the tested material "as welded" Cavitalloy showed no transformation of austenite to martensite associated with cold forming due to the short time that was subjected to cavitation. It was observed that the damage caused by the rupture of the passive film on the corrosion test for both samples taken on a less dense distribution in comparison with the density of defects found in materials subjected to cavitation-corrosion. The conditions for the formation of passive film are modified when the corrosion test is conducted by the cavitation. The experimental results show that, in pursuit of extending the shelf life of materials, one should take into account that the mechanical phenomenon contributes over 90% in the process of cavitation-corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação e colapso de bolhas próxima à parede metálica.	17
Figura 2 – Taxa de erosão por cavitação (perda de massa) de ligas comerciais obtidas pelo método ultrassônico conforme a norma ASTM G 32.....	24
Figura 3 – Percentual de transformação martensítica de ligas comerciais	25
Figura 4 – Microdureza superficial de ligas comerciais.....	25
Figura 5 – Taxa de erosão em mm/ano de ligas comerciais.....	25
Figura 6 – Representação esquemática da dupla camada elétrica.....	29
Figura 7 – Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama logarítmico. E_c = potencial de equilíbrio; i_0 =densidade de corrente de troca.....	34
Figura 8 – Diagrama simplificado de potencial e pH do sistema ferro/água a 25°C.....	36
Figura 9 – Representação esquemática das etapas de um processo de ataque por cavitação-corrosão	38
Figura 10 – Esquema do equipamento ultra-sônico vibratório para realização de ensaios de erosão-cavitação.....	42
Figura 11 – Bancada de solda do Labsolda.....	44
Figura 12 –Aspecto visual da chapa de aço-carbono COPANT 1020 com três passes de solda de aço ASW 5.9 ER309LSi (para amanteigamento) e duas camadas posteriores do revestimento “como soldado” Cavitalloy.....	45
Figura 13 –Desenho esquemático do corpo-de-prova para ensaio de cavitação (adaptado: BARRA, 1998).....	46
Figura 14 –Desenho da chapa soldada com o objetivo de efetuar o corte dos corpos-de-prova por eletroerosão a fio.	46
Figura 15 –Sequência de passos para confecção dos corpos-de-prova a partir da chapa com revestimento aplicado por soldagem.....	47
Figura 16 –Desenho do dispositivo de ensaio de cavitação acelerada.	50

Figura 17 –Sistema de corrosão e cavitação-corrosão para condução dos ensaios laboratoriais acelerados.	52
Figura 18 –Resultados do desempenho do material de referência CA-6NM sob condições de corrosão.....	56
Figura 19 –Resultados do desempenho do material de referência CA-6NM sob condições de cavitação-corrosão.	56
Figura 20 –Resultados do desempenho do material “como soldado” Cavitalloy sob condições de corrosão.	57
Figura 21 –Resultados do desempenho do material “como soldado” Cavitalloy sob condições de cavitação-corrosão.	57
Figura 22 –Resultados de desempenho do material de referência CA-6NM submetido à corrosão em configuração de E x I.	58
Figura 23 –Resultados de desempenho do material de referência CA-6NM submetido à cavitação-corrosão em configuração de E x I. ...	58
Figura 24 –Resultados de desempenho do material “como soldado” Cavitalloy submetido à corrosão em configuração de E x I.	59
Figura 25 –Resultados de desempenho do material “como soldado” Cavitalloy submetido à cavitação-corrosão em configuração de E x I. ...	59
Figura 26 –Microestrutura do material CA-6NM não-ensaiado	64
Figura 27 –Aspecto visual da superfície do material CA-6NM não-ensaiado.....	64
Figura 28 –Microestrutura do material CA-6NM. Condição: Corrosão.. ..	65
Figura 29 –Aspecto visual da superfície do material de referência CA-6NM através MEV. Condição: corrosão.. ..	65
Figura 30 –Microestrutura do material CA-6NM. Condição: cavitação-corrosão.	65
Figura 31 –Aspecto visual da superfície do material de referência CA-6NM através MEV. Condição: cavitação-corrosão.....	66
Figura 32 –Aspecto visual da superfície do material de referência CA-6NM através MEV. Condição: cavitação-corrosão.....	66
Figura 33 –Comparação do ataque causado no material CA 6NM. (a) Corrosão (b) Cavitação-corrosão.....	67

Figura 34 –Comparação do aço CA-6NM quanto ao ataque causado por corrosão e cavitação-corrosão (a) Corrosão (b) Cavitação-corrosão.....	68
Figura 35 –Microestrutura do material “como soldado” Cavitalloy não-ensaiado.....	68
Figura 36 –Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV não-ensaiado.....	69
Figura 37 –Microestrutura do material “como soldado” Cavitalloy. Condição: Corrosão.....	69
Figura 38 –Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: corrosão.....	69
Figura 39 –Microestrutura do material “como soldado”. Condição: cavitação-corrosão.....	70
Figura 40 –Aspecto visual da superfície da região menos atacada do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: cavitação-corrosão.....	70
Figura 41 –Comparação do ataque causado por corrosão e cavitação-corrosão (a) CorSolda (b) CavSolda.....	71
Figura 42 –Comparação do ataque causado por corrosão e cavitação-corrosão (a) CorSolda (b) CavSolda.....	71
Figura 43 –Aspecto visual da superfície do material de referência CA-6NM através MEV. Tempo de ensaio: 53 minutos. (a) Condição: corrosão.....	75
Figura 44 –Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: corrosão.....	76
Figura 45 –Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: corrosão.....	77
Figura 46 –Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: cavitação-corrosão.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de ligas comerciais resistentes à cavitação.....	23
Tabela 2 – Composição química dos materiais (% peso).....	54
Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização	61
Tabela 4 – Resultados da Análise de Variância dos Icorr (A/cm^2) avaliada por ensaio.....	63
Tabela 5 – Resultados da Análise de Variância dos Icorr (A/cm^2) obtidos entre todas as amostras	63
Tabela 6 – Medidas de dureza superficiais, suas médias e desvios-padrão.....	73
Tabela 7 – Resultados da Análise de Variância de dureza.	74
Tabela 8 – Resultados da análise por EDS na superfície das amostras ensaiadas	78
Tabela 9 – Valores das densidades de corrente dos materiais reescritos sem os <i>outliers</i>	78
Tabela 10 – Contribuição de cada efeito para a cavitação-corrosão.....	79
Tabela 11 – Sinergia da cavitação sobre a corrosão para os materiais em estudo.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT:	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA:	<i>Analysis of Variance</i> (Análise de Variância)
COPANT:	Comissão Pan-Americana de Normas Técnicas
ASTM:	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AWS	<i>American Welding Society</i>
ECS:	Eletrodo de Calomelano Saturado
MEV:	Microscopia Eletrônica de Varredura
IRECA:	<i>Improved Resistance Cavitation</i>
Cavitalloy:	Liga comercial: aço inoxidável ligado ao cobalto resistente à cavitação
CaviTec:	Liga comercial: aço inoxidável ligado ao cobalto resistente à cavitação
Hidroloy:	Liga comercial: aço inoxidável ligado ao cobalto resistente à cavitação
Stellite:	Liga cobalto-cromo resistente à cavitação
CavCA	Aço CA-6NM submetido à cavitação-corrosão
CavSolda	Liga Cavitalloy submetida à cavitação-corrosão
CorCA	Aço CA-6NM submetido à corrosão
CorSolda	Liga Cavitalloy submetida à corrosão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Relevância do Problema.....	16
2. OBJETIVOS GERAIS	19
2.1 Objetivos específicos.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 Cavitação.....	20
3.2 Materiais resistentes à cavitação	21
3.3 Conceitos relacionados à corrosão	26
3.3.1 Metais passiváveis.....	27
3.3.2 Potencial de eletrodo e dupla camada elétrica.....	28
3.3.3 Equação de Nerst.....	30
3.3.4 Polarização de eletrodo e equação de Tafel.....	31
3.3.5 Ensaio eletroquímico – curvas de polarização	33
3.3.6 Diagramas de potencial x pH.....	35
3.4 Cavitação-corrosão.....	36
3.5 Ensaio laboratoriais de cavitação-corrosão.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Seleção e aplicação do revestimento	43
4.2 Seleção do material de referência.....	45
4.3 Confeção dos corpos-de-prova	45
4.3.1 Chapa de aço-carbono revestida por soldagem.....	45
4.3.2 Chapa de aço CA-6NM	47
4.4 Preparação superficial	48
4.5 Limpeza e desengraxe	48
4.6 Ensaio eletroquímico de corrosão	48
4.6.1 Meio salino	48

4.6.2	Curvas potenciodinâmicas.....	48
4.7	Ensaio de cavitação-corrosão	50
4.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
4.9	Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	52
4.10	Análise microestrutural	53
4.11	Medidas de dureza.....	53
4.12	Caracterização da composição química dos materiais	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Ensaio eletroquímico sob condições de estáticas (corrosão) e dinâmicas (cavitação-corrosão).....	55
5.2	Alteração da microestrutura sob ensaios de corrosão estáticos e dinâmicos	63
5.3	Caracterização de óxidos e produtos superficiais.....	75
5.4	Efeito sinérgico da cavitação-corrosão.....	78
6.	CONCLUSÕES.....	81
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1. INTRODUÇÃO

1.1 Relevância do Problema

Equipamentos industriais, tais como turbinas hidráulicas ou a vapor, hélices de navios, bombas hidráulicas, camisas de cilindros de motores fluidos (GENTIL, 2003), rotores, agitadores, tubulações para condução de fluidos (PANOSSIAN, 1993), turbocompressores e ventiladores são suscetíveis ao processo de erosão-cavitação.

Turbinas hidráulicas são máquinas que transformam a energia disponível no fluxo de um curso d'água em energia mecânica na forma de movimento de rotação. No país, as turbinas são a principal fonte para geração de energia elétrica representando algo em torno de 92% de toda energia gerada a partir de fontes hidrelétricas. Dados publicados indicam que o potencial hidráulico a ser explorado no Brasil é da ordem de 206.992 MW e que a demanda de energia tem crescido até 20% ao ano em algumas regiões. Por essas razões, o desenvolvimento de técnicas de controle do fenômeno de cavitação em turbinas necessita ser fortalecido no país (MUSARDO, 2006).

No setor de geração de energia, turbinas com mais de 20 anos de uso operam com sobrecarga para atender a demanda energética. Nestes projetos antigos as geometrias favorecem a ocorrência de erosão por cavitação (RIBEIRO, 2007).

A erosão por cavitação se define como a perda progressiva de material de uma superfície sólida, em consequência do colapso de bolhas de vapor formadas num líquido à pressão e temperaturas críticas. O fluido, durante o movimento, sofre vaporização devido à redução de pressão. A pressão cai para valores inferiores à pressão de vapor da água (FOX, 1998), gerando bolhas de vapor. Estas bolhas que se formaram no escoamento devido à baixa pressão, serão carregadas e podem chegar a regiões de pressões superiores. Então ocorrerá a "implosão" dessas bolhas. Se a região de colapso das bolhas for próxima a uma superfície sólida, poderão ser geradas ondas de choque pelas implosões sucessivas. As bolhas se deformam durante sua movimentação e por isso nem sempre são esféricas. Devido aos gradientes de pressão e instabilidade do fluxo, o dano é causado pelo impacto de um jato de líquido sobre o substrato.

As ondas de choque geradas pelo colapso das bolhas na parede metálica têm ordem de grandeza que variam de 60 a 200 MPa e se repetem em frequências de 10 a 180 Hz. A superfície metálica próxima será atingida com golpes altamente concentrados e repetidos que

acabam por desagregar material por fadiga formando pequenas crateras que caracterizam a erosão por cavitação (HENN, 2001).

A cavitação gradativamente remove parte do material da turbina onde pode ocorrer perdas de até mais de uma tonelada de material, gerando, em muitos casos, resultados catastróficos, se não forem tomadas as medidas de proteção (CALAINHO, 1999).

A **Figura 1** apresenta um esquema representativo da formação e ocorrência da implosão das bolhas na superfície metálica.

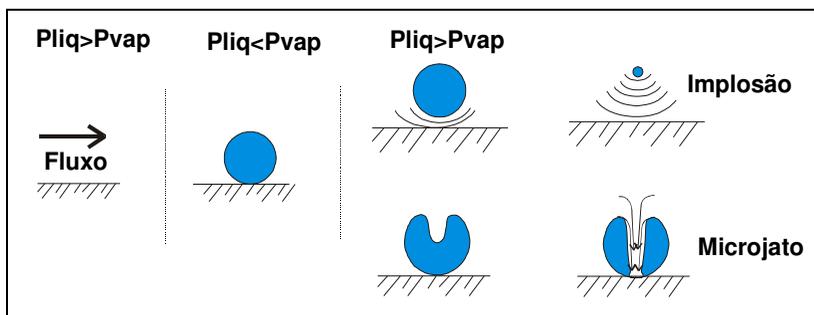


Figura 1 – Formação e colapso de bolhas próxima à parede metálica (BOCCANERA, 1999).

A cavitação vem acompanhada de um ruído próprio e mesmo antes dos danos provocados pela erosão, provoca alterações nas características de máquinas de fluxo como alteração da geometria da pá, redução de vazão, redução de potência no eixo, queda de rendimento e grandes perdas de energia (FOX, 1998; HENN, 2001).

Portanto o fenômeno de erosão-cavitação está relacionado a custos, classificados como:

- custos de manutenção: contratação de mão-de-obra qualificada, aquisição de material; e
- lucros cessantes: associados a equipamentos essenciais para o processo os quais estão parados enquanto deveriam estar produzindo.

Muitas ligas e materiais maciços revestidos estão sendo estudados quanto às suas propriedades de resistência à erosão-cavitação visando minimizar as paradas para manutenção e reduzir custos com matéria-prima. Os setores mais atingidos por estas perdas são a indústria hidrelétrica e do petróleo (*offshore*).

O processo de recuperação dos perfis danificados pelo processo cavitativo é comumente feito por deposição através de soldagem. Muitas vezes, são utilizados aços de menor custo na confecção destes componentes. Diversas ligas com a presença do elemento cobalto, por possuírem características de resistência à cavitação, vêm sendo satisfatoriamente empregadas em situações de reparo.

É importante observar que, muitas vezes a ação eletroquímica pode estar associada ao fenômeno puramente mecânico. As partículas que foram retiradas por ação mecânica, preservam as características de metais ainda que as propriedades originais daquele metal possam ter sido alteradas. Ainda assim, pode ter havido transformação de metal a íon metálico. Neste caso, há um processo corrosivo associado ao processo de cavitação. O processo de corrosão associado à ação mecânica pode provocar a aceleração ou retardar a propagação do dano.

A sinergia da cavitação e corrosão pode alterar a taxa de propagação do dano (perda de material). A ação combinada dos dois fenômenos pode aumentar os defeitos comparados à sua ação isolada. Por outro lado, um dos componentes pode inibir o efeito do outro, resultando em menor prejuízo total (GARCÍA-GARCÍA, 2006).

2. OBJETIVOS GERAIS

Tendo em vista a preocupação com a redução de custos, intervenções para manutenção e lucro cessante causados pelas avarias produzidas pelo fenômeno de erosão-cavitação nos setores hidrelétrico e de petróleo (*offshore*), este trabalho se propõe a investigar a relevância do processo de corrosão eventualmente associado à cavitação em materiais que, conhecidamente, já apresentam bom desempenho do ponto de vista mecânico para reparo e manutenção em pás de turbinas hidráulicas e em instrumentos utilizados na prospecção de petróleo suscetíveis a estes fenômenos.

2.1 Objetivos específicos

- ✓ Verificar o desempenho dos materiais previamente selecionados do ponto de vista da cavitação-corrosão.
- ✓ Comparar o desempenho do material selecionado para reparo: cavitalloy como soldado – com material de referência: aço CA-6NM.
- ✓ Comparar o desempenho dos materiais (de reparo e de referência) em condições estáticas (somente corrosão) e dinâmicas (cavitação-corrosão).
- ✓ Identificar e quantificar o efeito de cada componente – corrosão e cavitação – e o efeito sinérgico nos resultados dos ensaios acelerados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Materiais com propriedades combinadas de ductilidade, soldabilidade, resistência à abrasão e erosão, boas propriedades tribológicas, resistência à corrosão e resistência a temperaturas elevadas têm sido foco de atenção especial para substituição de materiais empregados em situações agressivas. O efeito sinérgico da corrosão e erosão tem sido estudado por vários pesquisadores (LÓPEZ, 2007; MENG, 2007; SOUZA, 2007; STACK, 2008; ZHENG, YO, 2008) no sentido de verificar a contribuição de cada fator no aumento das avarias produzidas por corrosão-erosão. O aumento dos danos pode ser observado pelo aumento da velocidade de propagação de trincas, aparecimento de pites, perda de massa, desgaste e outros defeitos, quando dois ou mais fenômenos estão associados.

3.1 Cavitação

Existem duas soluções para reduzir os danos causados por cavitação: otimização dos projetos das máquinas hidrodinâmicas ou aplicação de materiais mais resistentes.

Na construção de máquinas hidráulicas as possibilidades de eliminação por completo do fenômeno de cavitação, a partir de modificações de projeto ou ainda por mudanças nas características operacionais dos equipamentos, são limitadas. Estas alterações, muitas vezes, trazem consigo o inconveniente tais como redução na eficiência e na potência das máquinas hidráulicas.

A seleção do material adequado para esta aplicação é a solução mais viável para reduzir os inconvenientes problemas causados pela erosão-cavitação. Pode-se citar alguns materiais maciços ou mesmo revestimentos, o primeiro utilizado na construção dos equipamentos ou das regiões suscetíveis à cavitação e, o segundo normalmente empregado no reparo durante períodos de interrupção.

Em seu trabalho, Boccanera (1999) cita determinadas características que tornam os materiais mais resistentes à cavitação, a saber:

- aumento da dureza (válido para um grupo de materiais) causado pela restrição da mobilidade das discordâncias parciais;
- baixa energia de falha de empilhamento: altera o movimento e formação das discordâncias durante a deformação (SIMONEAU, 1987);

- distribuição homogênea de pontos de ancoragem de discordâncias;
- pequeno tamanho de grãos;
- suficiente deformabilidade para limitar a propagação de trincas (GDYNIA-ZYLLIA, 1991).

A cavitação tem sido observada em todo o tipo de material. Inclusive em materiais não-metálicos como borracha, plástico, vidro, quartzo, concreto são suscetíveis a este tipo de fenômeno (RIBEIRO, 2007). Em se tratando de metais, não são conhecidos materiais que reúnam todas as características necessárias de resistência à cavitação. Algumas das propriedades citadas acima são, até mesmo, opostas, como por exemplo, rigidez e deformabilidade. Desta forma, características como microestrutura, composição química e condição superficial dos materiais exercem um importante papel no processo de resistência ao fenômeno erosivo provocado por cavitação, sendo a tenacidade do material o principal critério adotado para a seleção de materiais resistentes à cavitação (WILL, 2008).

3.2 Materiais resistentes à cavitação

Exige-se que sejam resistentes à erosão por cavitação, tanto os materiais estruturais, usados para confeccionar estruturas, componentes e equipamentos, por exemplo, como os aços COPANT 1020, COPANT 308 e COPANT 301 como outros materiais que são aplicados no reparo de zonas erodidas, os quais incluem os Stellite 21, Stellite 6, e os aços IRECA (*Improved Resistance Cavitation*), CaviTec e tantos outros.

Antigamente, os rotores eram construídos em aço-carbono ASTM A 27, mas a partir de 1980 vêm sendo substituídos por rotores fabricados em aços inoxidáveis martensíticos macios (11-13% Cr, 1-6%Ni), sendo o mais tradicional o CA-6NM (PEREIRA, 2000), por ser um material de maior resistência à cavitação. Este último também é empregado em compressores e bombas além de turbinas hidráulicas. O aço COPANT 410 é utilizado na fabricação de equipamentos para energia nuclear, turbinas a gás e vapor, motores a jato, na indústria do petróleo e petroquímica.

Os aços inoxidáveis fundidos são classificados segundo o *Alloy Casting Institute* (ACI) de acordo com sua composição química e utilização (Metals Handbook vol.1, 1984). A primeira letra desta especificação, indica o seu uso, para resistir à corrosão (C) ou a altas temperaturas (H). A segunda letra classifica nominalmente os teores de

romo e níquel. Com o correspondente aumento do teor de níquel, a designação é alterada de A a Z. Os números que seguem às duas primeiras letras indicam o máximo teor de carbono (% x 100). Por fim, os elementos de liga presentes são indicados pela primeira letra correspondente a cada elemento. Desta forma, o aço CA-6NM é um aço resistente à corrosão do tipo 13% Cr, ligado ao níquel e molibdênio e contendo no máximo 0,06% C. Este será o material de referência selecionado para este trabalho.

As zonas erodidas normalmente são reparadas através da soldagem, sendo esta a técnica que produz os revestimentos de maior qualidade e desempenho à cavitação; no entanto, é um processo dispendioso e requer mão-de-obra qualificada. Além disso, durante a soldagem, o metal base é afetado termicamente, havendo risco de distorções e trincamento. Para obter o acabamento superficial desejado, é recomendado corrigir as imperfeições através de um esmerilhamento para atingir o perfil de rugosidade que garanta o acabamento superficial adequado.

As turbinas hidráulicas, até o início dos anos 90, eram reparadas exclusivamente por soldagem por meio de uso de eletrodos revestidos de aços inoxidáveis austeníticos tradicionais dos tipos ASW E-308 e ASW E-309 (BOCCANERA, 1999). Estes materiais apresentam resistência à erosão-cavitação relativamente baixa em comparação às ligas ao cobalto. Adicionalmente, revestimentos “como soldados” com ligas Co-Cr (Stellites), de alto teor de cobalto, são reconhecidos por sua alta resistência à cavitação, porém seu preço é proibitivo na maioria dos casos, justamente por conterem cobalto. Essas ligas (Co-Cr), desde o final da década de 80, começaram a ser modificadas, existindo, hoje, no mercado, aços inoxidáveis austeníticos ligados ao Co (Fe-Cr-Mn-Co), de resistência similar às ligas Co-Cr, mas com preços atrativos. Estas ligas são classificadas como IRECA (*Improved Resistance Cavitation*) e são comercialmente conhecidas pelos nomes: Cavitalloy, CaviTec e Hidroloy (RIBEIRO, 2009).

À semelhança de ligas como Stellites, essa nova geração de aços austeníticos resistentes à cavitação deve apresentar um teor de cromo elevado o suficiente para garantir resistência à corrosão dos materiais e aumentar a dureza sem que o material seja frágil pois a fragilidade pode comprometer a resistência à cavitação. O teor de carbono deve ser baixo para evitar, especialmente, a precipitação de carbonetos de cromo e evitar surgimento de trincas a quente. O níquel poderá existir em pequenas proporções ou ser totalmente substituído por elementos como

cobalto, manganês e silício. O elemento manganês assegura a transformabilidade (ZHENG, LUO, 2008).

Ainda com o intuito de obter novos materiais que aliem as características de resistência à cavitação a preços competitivos foram desenvolvidos aços inoxidáveis isentos de cobalto. Estas novas ligas apresentam maiores teores de manganês, em substituição ao níquel, que, em conjunto com nitrogênio, garantem uma estrutura austenítica no revestimento “como soldado”, incrementando a resistência à trinca de solidificação e diminuindo energia de falha de empilhamento (EFE). Além de aumentar significativamente a resistência à cavitação, o manganês regula a presença de martensitas e favorece a transformação de fase. A presença de silício e cromo são importantes na liga pois favorecem de forma sensível a diminuição da energia de falha de empilhamento. O cromo, no entanto, é ferritizante, e por isso, apesar de ser benéfico, não contribui para a formação de austenita (RIBEIRO, 2009). Por fim, o carbono e nitrogênio atuam combinados. O carbono pode ser substituído por nitrogênio e incrementar a ductilidade e a resistência à corrosão (SIMONEAU, 1987).

Neste contexto, vale apresentar a **Tabela 1** com a composição de algumas ligas comerciais resistentes à cavitação publicadas por alguns autores (BARRA, 1998; BOY, 1997; HART, 2005; SIMONEAU, 1986).

Tabela 1 – Composição química de ligas comerciais resistentes à cavitação

Elemento Material	C	N	Cr	Mn	Si	Co	Fe	Ni	Mo	Cu
IRECA ^{1,2}	0,30	0,10	17,0	10,0	3,0	10,0	59,6	-	-	-
Cavitec ³	0,20	0,20	17,0	10,0	3,0	9,0	60,6	-	-	-
CA-6NM ¹	0,04	-	13,0	0,5	0,5	-	81,3	4,0	0,7	-
Cavitalloy ⁴	0,21	0,37	18,7	9,6	1,6	11,6	NI	0,16	-	0,4
Stellite 6® ¹	1,10	-	28,0	0,5	0,3	70,1	-	-	-	-
Stellite 21® ¹	0,25	-	28,0	0,5	0,3	63,0	-	3,0	5,0	-

NI – Não indicado; 1 – Simoneau, 1986; 2 – Boy et al, 1997; 3 – Hart, 2005; 4 – Will, 2008.

A resistência à fadiga destas ligas é citada como o principal mecanismo que reduz a remoção do material durante a cavitação. A remoção de material inicia nas bandas de deslizamento e contornos de grão, desenvolvendo-se um estado avançado de erosão nestas regiões

por fadiga. A taxa de erosão de alguns materiais é apresentada na **Figura 2**.

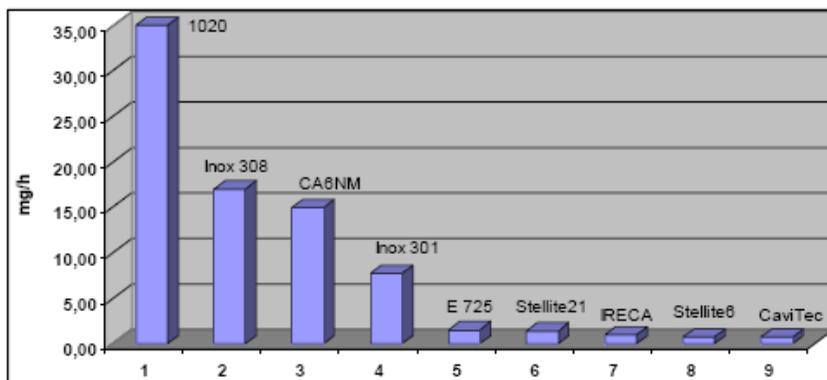


Figura 2 – Taxa de erosão por cavitação (perda de massa) de ligas comerciais obtidas pelo método ultrassônico conforme a norma ASTM G 32 (RIBEIRO, 2007).

Nos materiais maciços, a degradação da superfície manifesta-se através da erosão das zonas encruadas. A formação de microtrincas, em qualquer revestimento, leva à perda acelerada de material através do desgaste erosivo, identificando-se dois mecanismos importantes:

- degradação através de fadiga;
- degradação por superação da resistência ao cisalhamento.

Os materiais que apresentam baixa energia de falha de empilhamento, têm facilidade de sofrer encruamento. O encruamento, por sua vez, em um grupo de materiais, aumenta o período de incubação e minimiza a erosão.

No trabalho de HART (2005), o autor estabeleceu uma relação entre a taxa de erosão, o endurecimento induzido e a transformação martensítica. As **Figuras 3, 4 e 5** apresentam os resultados obtidos pelo autor. Fica evidente que, quanto maior é a transformação martensítica, maior é a dureza superficial do material e menor é a taxa erosiva para os materiais estudados.

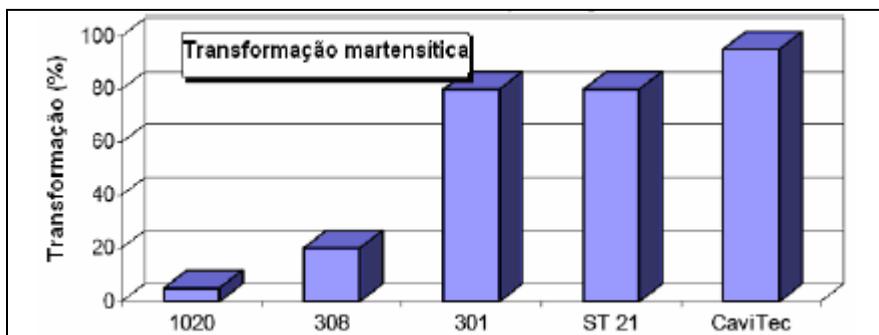


Figura 3 – Percentual de transformação martensítica de ligas comerciais (HART, 2005).

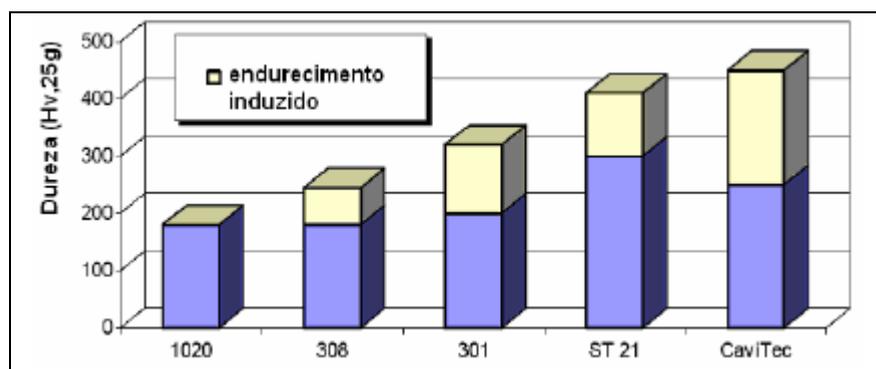


Figura 4 – Microdureza superficial de ligas comerciais (HART, 2005).

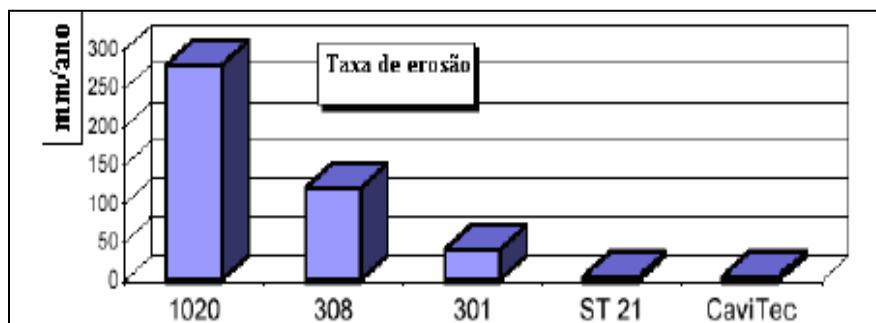


Figura 5 – Taxa de erosão em mm/ano de ligas comerciais (HART, 2005).

No trabalho de Procopiak et al (2000) foram realizados testes com o Stellite 21 e Hidroloy 914 ficando evidente que a resistência à cavitação não está relacionada com a dureza, já que em diferentes tratamentos superficiais em materiais de dureza similar, a resistência à cavitação encontrada foi diferente.

É conhecido que a microestrutura metaestável austenítica γ (CFC), materiais com baixa energia de falha de empilhamento (EFE) e refinamento microestrutural normalmente apresentam melhor desempenho à cavitação. Devido ao deslizamento planar durante o processo de cavitação, a formação de maclas finas (encruamento do material) e a formação de martensitas α' (CCC) e ϵ (HC) favorecem a resistência à erosão por cavitação; o impacto do fluido contra a superfície metálica provoca deformação e transformação de fase. Quanto maior for o tempo para que ocorra esta transformação, maior o tempo de incubação e melhor a resistência à cavitação (RIBEIRO, 2007).

Simoneau (1996) comparou duas ligas IRECA (*Improved Resistance Cavitation*) fundidas contra fundidas e refundidas a laser e mostrou que o refinamento microestrutural apresenta um favorecimento incomparável (300%) na resistência à erosão por cavitação daquele material refundido.

As tensões necessárias para dar início à fratura são identificadas após a transformação de fase nos aços inoxidáveis ligados ao cobalto, nas próprias ligas de cobalto, nos aços Hadfield e nas ligas Cromo-Manganês.

3.3 Conceitos relacionados à corrosão

Os metais são extraídos dos minérios e transformados pela siderurgia e metalurgia em componentes úteis para nossas vidas. No entanto, corroem, pois essa é a tendência termodinâmica: os metais assumem o estado de menor energia e utilizam a mesma quantidade de energia para voltar à forma de minério (JONES, 1996).

Segundo Wolyneec (2003), os tipos de corrosão podem ser reunidos em quatro grupos, a saber:

- a) corrosão em meios aquosos (90%);
- b) oxidação e corrosão a quente (8%);
- c) corrosão em meios orgânicos (1,8%);
- d) corrosão em metais líquidos (0,2%).

A corrosão em meios aquosos é, notadamente, a mais expressiva. A maioria dos fenômenos ocorre no ambiente onde a água é o principal solvente.

A corrosão tem sido definida de diversas maneiras, algumas vezes enfocando suas peculiaridades, outras se referindo somente a alguns tipos específicos de materiais, ou simplesmente associando o fenômeno à inutilização de componentes e materiais. A melhor definição para corrosão seria a seguinte: é a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra (PANOSSIAN, 1993).

Alguns estudos realizados nos Estados Unidos quantificaram a perda anual com a corrosão. Em 1976, esse valor foi estimado em 70 bilhões de dólares americanos. Em 1982, esse número foi mencionado pelo Departamento de Comércio nos EUA em 126 bilhões (JONES, 1996).

Em 1970, a comissão T. P. Hoar, no Reino Unido, determinou que o custo de corrosão anual de um país industrializado, é de aproximadamente 3,5% do seu produto nacional bruto (PNB). O custo da corrosão anual do Brasil nesta mesma fase foi da ordem de 4 bilhões de dólares (RAMANATHAN, 1988).

Um estudo realizado no setor elétrico brasileiro, não permitiu estimar perdas econômicas causadas pela corrosão, mas, sem dúvida, os valores não devem ser baixos. Em equipamentos e estruturas inspecionados pelo IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, encontraram-se vários casos de corrosão que poderiam ter sido minimizados ou até evitados com medidas preventivas simples (PANOSSIAN, 1993).

Muito mais que prejuízos financeiros, a corrosão tem importância social quando representa riscos de segurança. Voltando-se ao setor elétrico pode-se citar alguns exemplos de acidentes com consequências catastróficas: acidentes com luvas de chumbo utilizadas para acomodar a interligação de cabos subterrâneos, queda de torres de transmissão devido à corrosão das bases e explosões atribuídas ao não-funcionamento do mecanismo de acionamento e desligamento de disjuntores (PANOSSIAN, 1993). Valores próximos de 30 bilhões de dólares poderiam ser poupados, anualmente, se fossem tomadas medidas de prevenção adequadas (JONES, 1996; GENTIL, 1993).

3.3.1 Metais passiváveis

A oxidação é fortemente associada à destruição, degradação e perdas. É importante ressaltar que, em alguns casos, esse processo é

desejável e necessário. Metais como aço inoxidável, cobre, alumínio, titânio, cromo, cobalto, níquel têm a capacidade de formar óxidos finos, aderentes, uniformes e contínuos sobre a superfície metálica. Esses óxidos agem como barreiras inibindo a ação nociva do meio na superfície metálica. Devido a esta propriedade, é que estes metais são chamados de metais passiváveis.

O aço inoxidável COPANT 304 sofre passivação no ambiente (aerado), no entanto, torna-se ativo em meios agressivos, tais como em meios salinos desaerados. Outro metal conhecido que pode ser citado é o cromo. Devido à sua fragilidade, o cromo não é aplicado como metal puro, mas pode ser inserido como um elemento de liga para aumentar a resistência à corrosão dos filmes de óxidos formados sobre a superfície de aços (JONES, 1996).

Vale lembrar que estes filmes de óxidos são, em geral, muito finos e frágeis, e o rompimento destes filmes pode desencadear processos de corrosão inesperados e de efeitos imprevisíveis.

3.3.2 Potencial de eletrodo e dupla camada elétrica

Pode-se imaginar um metal imerso em um eletrólito que não contenha íons do metal. Se esse eletrólito for água, alguns átomos do metal passam para a solução na forma de íons metálicos e são envolvidos pelas moléculas de água (solvatados). No metal, devido ao fato de alguns átomos passarem para o eletrólito e os elétrons permanecerem no metal, este fica carregado negativamente.

No eletrólito, os íons solvatados que não estão totalmente neutralizados pelos ligantes são atraídos ao metal devido ao campo eletrostático. Junto do metal há, então, uma concentração de íons solvatados (íons ligados com moléculas de água). O plano que passa pelo centro destes íons é chamado de plano de Helmholtz externo e, o sistema assim formado é chamado de dupla camada elétrica.

A **Figura 6** apresenta um desenho esquemático com a representação da dupla camada elétrica.

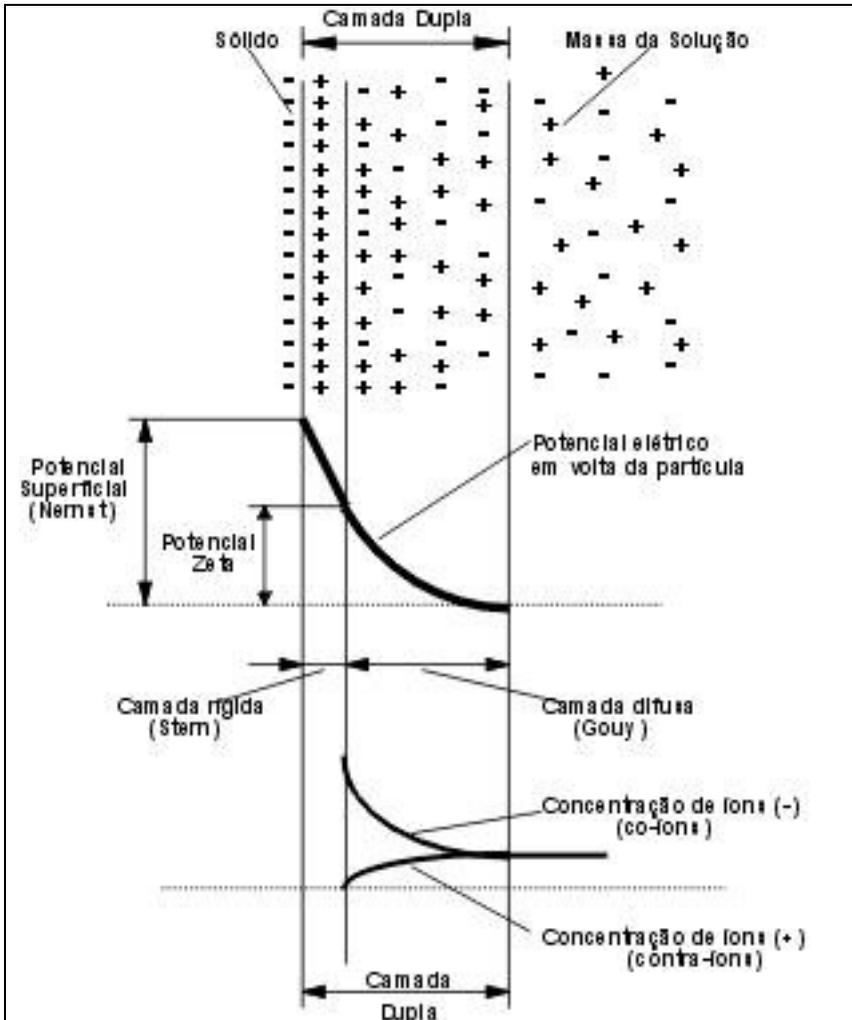


Figura 6 – Representação esquemática da dupla camada elétrica (<http://www.meiofiltrante.com.br>).

A partir do plano de Helmholtz externo, a concentração dos íons solvatados vai diminuindo devido à distância cada vez maior do metal. Deste plano até o seio da solução, onde a distribuição dos íons solvatados é aleatória, existe uma camada difusa chamada de dupla camada de Gouy-Chapman. Dentro da dupla camada elétrica, os íons não-solvatados ou parcialmente solvatados podem ainda adsorver na

superfície metálica. Esta adsorção depende geralmente da natureza do adsorvente e, por esta razão é chamada de adsorção específica. O plano que passa pelo centro dos íons especificamente adsorvidos é chamado de plano de Helmholtz interno. Os íons metálicos vão passando do metal para a solução até que o campo criado na dupla camada elétrica impeça a saída de mais íons. Quando isso ocorre, forma-se a dupla camada elétrica e estabelece-se o equilíbrio dinâmico no qual o número de íons que passa do metal ao eletrólito é exatamente igual ao número de íons que passa do eletrólito para o metal.

Uma vez estabelecido o equilíbrio dinâmico com a formação da dupla camada elétrica, vai existir uma diferença de potencial entre o metal e o seio do eletrólito. A esta diferença dá-se o nome de potencial de eletrodo.

Essa medida não pode ser realizada na prática, pois para tal seria necessário um eletrodo padrão de hidrogênio. Assim, para mensurar o potencial de eletrodo, utiliza-se o recurso de um eletrodo de referência.

3.3.3 Equação de Nerst

No momento em que foi definida a dupla camada elétrica, foi considerado que a solução não continha inicialmente íons metálicos. Considerando agora que uma solução que já continha íons metálicos e medindo-se o potencial de eletrodo, observa-se que o potencial varia com a variação da concentração dos íons metálicos e com a temperatura da solução.

A energia livre de uma solução é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[P]}{[R]}$$

Onde:

ΔG^0 = a diferença da energia livre padrão

T = temperatura em kelvin

R = constante universal dos gases = 8,314 J/mol.K

P = atividade dos produtos

R = atividade dos reagentes

Assumindo que

$$\Delta G = -zFE_e$$

Onde:

z = carga do íon

F = constante de Faraday = 96,494 KC/mol

E = potencial de equilíbrio

Por substituição, verifica-se que:

$$E = E_e + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Pr odutos}]}{[\text{Re agentes}]}$$

$$E = E_e + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[a_{Me}^{z+} + a_e^z]}{[a_{Me}]}$$

Onde:

$$a_{Me} = 1$$

$$a_e = 1$$

Tem-se:

$$\boxed{E = E_e + \frac{RT}{ZF} \ln [a_{Me}^{z+}]} \quad (1)$$

3.3.4 Polarização de eletrodo e equação de Tafel

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, forma-se, na interface do metal/eletrólito uma dupla camada elétrica onde as reações no sentido de oxidação (dissolução anódica) e de redução (deposição catódica) ocorrem em iguais velocidades. Como as reações envolvem cargas elétricas, as reações podem ser medidas em termos de densidades de corrente elétrica, definida como:

$$i = v = \frac{dq}{Adt}$$

Onde:

v = velocidade de uma reação

dq = quantidade de carga elétrica consumida

dt = tempo necessário para consumir uma quantidade de carga elétrica

A = área da superfície onde ocorre a reação

No equilíbrio, as densidades de corrente anódica e catódica são iguais, portanto “ i ” é chamado, neste caso, de densidade de corrente de troca. Ainda nas condições de equilíbrio, através da dupla camada elétrica, estabelece-se um potencial de equilíbrio que caracteriza a reação em um dado momento. Se este potencial for alterado por algum motivo, por exemplo, imposição de um potencial externo, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão e expressa por η .

$$\eta = E - E_e \quad (2)$$

O resultado de η positivo resulta em uma polarização anódica e se η for negativo uma polarização catódica.

Quando um eletrodo metálico é polarizado, as condições de equilíbrio não são mais mantidas. Se a polarização for anódica, o potencial do metal se tornará mais nobre, e então criam-se condições para remoção dos elétrons; se a polarização for catódica, o potencial do metal torna-se menos nobre e tem-se um suprimento de elétrons na reação, o que favorecerá a deposição catódica.

Independentemente da polarização ocorrer no sentido anódico ou catódico, a equação geral da cinética do eletrodo correlaciona a densidade de corrente resultante i com a sobretensão aplicada. Neste texto, a equação será apresentada de forma simplificada já assumindo valores de sobretensão superiores a $\eta_a = 0,03V$, onde um dos termos é desprezível.

$$i_a = i_0 \exp \frac{(\alpha z F \eta_a)}{RT} \quad (3)$$

Onde α = coeficiente de transferência.

A equação pode ser reescrita de outras duas formas:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (4)$$

e

$$b_a = \frac{2,303RT}{\alpha ZF} \quad (5)$$

Onde:

ba = declive de Tafel anódico

A mesma lógica de dedução pode ser aplicada para deduzir a equação abaixo:

$$\eta_c = b_c \log \frac{i_c}{i_0} \quad (6)$$

e

$$b_c = \frac{-2,303RT}{(1-\alpha)ZF} \quad (7)$$

Onde:

bc = declive de Tafel catódico

As equações (4) e (6) são formalmente semelhantes e podem ser representadas de uma única maneira:

$$\eta = b \log \frac{i}{i_0} \quad (8)$$

A equação (8) trata da equação de Tafel.

Na representação da equação (8) pode-se avaliar a influência da densidade de corrente de troca: quanto maior o valor de i_0 , menor será a sobretensão η para uma dada corrente i .

3.3.5 Ensaios eletroquímicos – curvas de polarização

Os diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i) apresentam a influência da polarização sobre a densidade de corrente. As curvas que se obtêm são as chamadas curvas de polarização.

A equação de Tafel é logarítmica em sua natureza, portanto, uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é num diagrama de E versus $\log |i|$. Nestes diagramas, a parte da curva em que é válida a equação de Tafel é reta. Além disso, aparecem no diagrama todos os coeficientes da equação: os declives de Tafel são os declives das retas, enquanto a densidade de corrente de troca i_0 é o intercepto das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e . Convém lembrar que a equação de Tafel só é válida para sobretensões maiores que 0,03 V em valor absoluto. Para valores inferiores, somente a equação geral da cinética de eletrodo poderá ser utilizada.

A **Figura 7** apresenta a curva de polarização anódica e catódica num diagrama logarítmico.

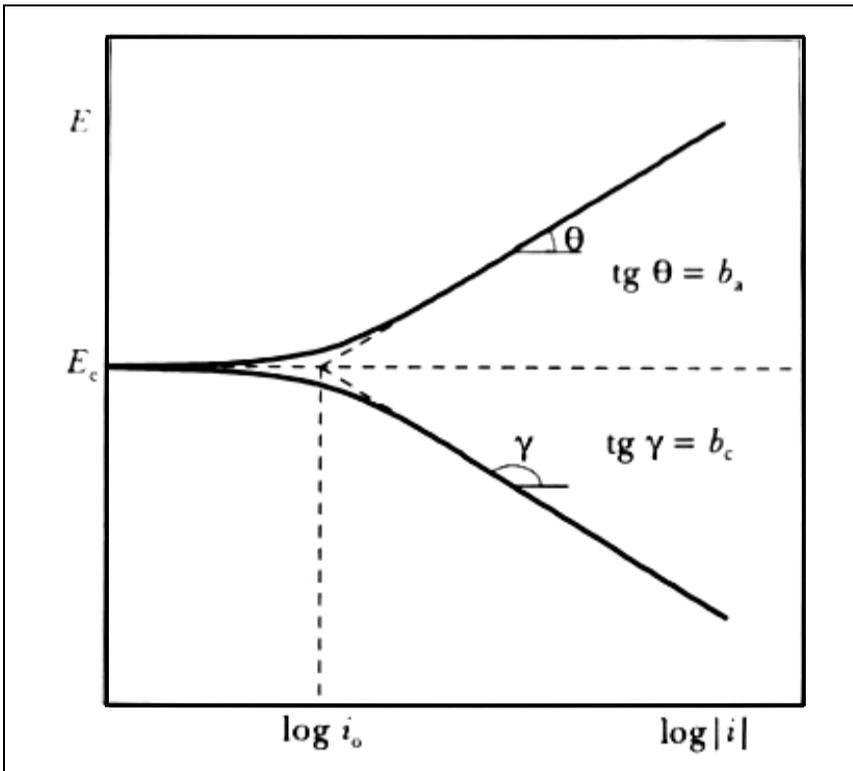


Figura 7 – Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama logarítmico. E_e = potencial de equilíbrio; i_0 =densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).

3.3.6 Diagramas de potencial x pH

Através da equação de Nerst percebe-se que o potencial de eletrodo é diferente do potencial padrão e que, o próprio potencial de eletrodo depende da concentração dos íons na solução.

O potencial de corrosão é um parâmetro determinado em laboratório, mas a teoria pode prever o potencial na qual a condição de corrosão ocorrerá. Este conceito foi introduzido por Marcel Pourbaix através de diagramas de potencial versus pH.

Um metal é suscetível a corrosão quando a concentração dos íons na solução é maior que 10^{-6} mols/L.

Se a concentração dos íons não exceder este valor, então o metal estará imune à corrosão.

Pode-se assumir ainda que, durante as reações de corrosão, as espécies iônicas entram na solução através das espécies solúveis, mas nem sempre isso ocorre. Muitos produtos de corrosão, óxidos por exemplo, são insolúveis e, alguns deles, formam filmes que previnem o contato direto do eletrólito com o metal, causando redução nas taxas de corrosão. Esta condição é chamada de passividade, mencionada anteriormente.

Então, Marcel Pourbaix reuniu em diagramas a dependência do potencial em função do pH para cada metal relacionando as regiões de imunidade, corrosão e passividade (TRETHERWEY, 1988).

A **Figura 8** apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema ferro/água a 25°C; concentração de equilíbrio das espécies dissolvidas igual a 10^{-6} mols/L.

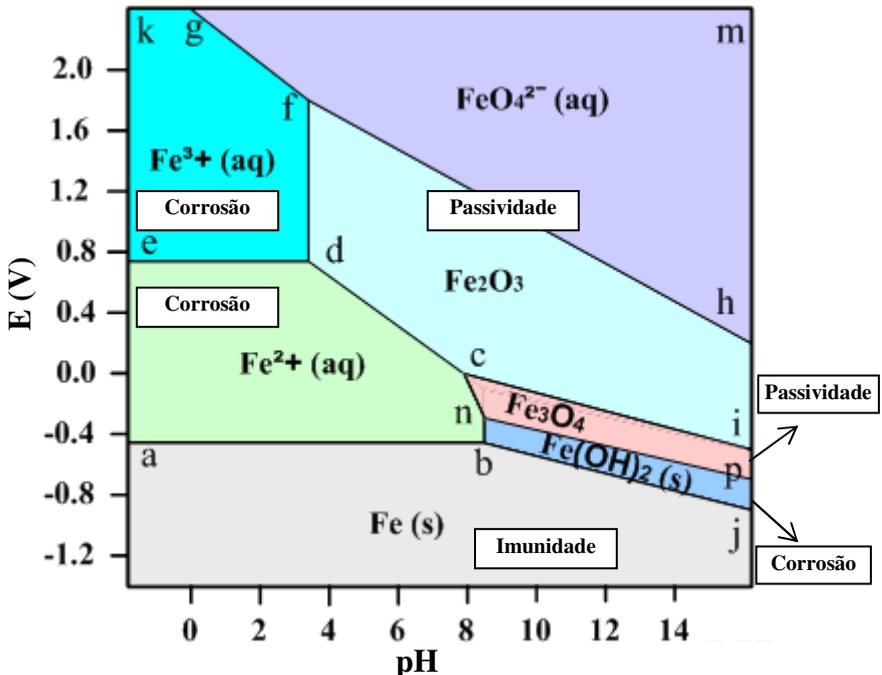


Figura 8 – Diagrama simplificado de potencial e pH do sistema ferro/água a 25°C. (www.substech.com)

3.4 Cavitação-corrosão

Alguns fatores influenciam na produção de avarias por cavitação-corrosão (PANOSSIAN, 1993; RAMANATHAN, 1988), a saber:

- **concentração de ar:** as pequenas bolhas de ar dispersas em suspensão são estabilizadas por pequenas quantidades de contaminantes que afetam a tensão superficial do fluido. Essas bolhas facilitam a cavitação, pois constituem pontos fracos que diminuem a tensão de coesão do líquido;
- **temperatura do fluido:** a temperatura do fluido influencia a cavitação de uma maneira complexa. Na água, o dano por cavitação aumenta com a temperatura até 50°C e esta influência tem sido atribuída ao

colapso mais forte das cavidades. Acima de 50°C, as avarias diminuem;

- natureza do fluido: constatou-se que a extensão do ataque por cavitação em líquidos não-iônicos, tais como tolueno, é menor que em água, e isto tem sido atribuído à maior pressão de vapor e a baixa condutividade. Água do mar e salmoura produzem sobre o aço um ataque mais intenso do que a água destilada;
- inibidores: o uso de inibidores de corrosão em sistemas fechados reduz as danificações por cavitação;
- pressão do líquido: o aumento da pressão do líquido diminui a tendência à cavitação, sendo uma das razões a dissolução das bolhas de ar dispersas, que facilitam a formação de cavidades (PANOSSIAN, 1993);
- material: a relação entre resistência à erosão por cavitação e propriedades mecânicas, tais como dureza, compressibilidade ao choque, resistência à tração, energia de deformação e resiliência, é válida para um grupo de materiais. Assim, verifica-se forte aumento da resistência à erosão por cavitação com o aumento da dureza, confirmando que, para materiais de mesma estrutura cristalina, essa propriedade mantém uma relação direta com a resistência à cavitação (HÜME, 1991; RAO, 1987; RIBEIRO, 2007).

A **Figura 9** apresenta um esquema das etapas de um processo de ataque por cavitação-corrosão (RAMANATHAN, 1988).

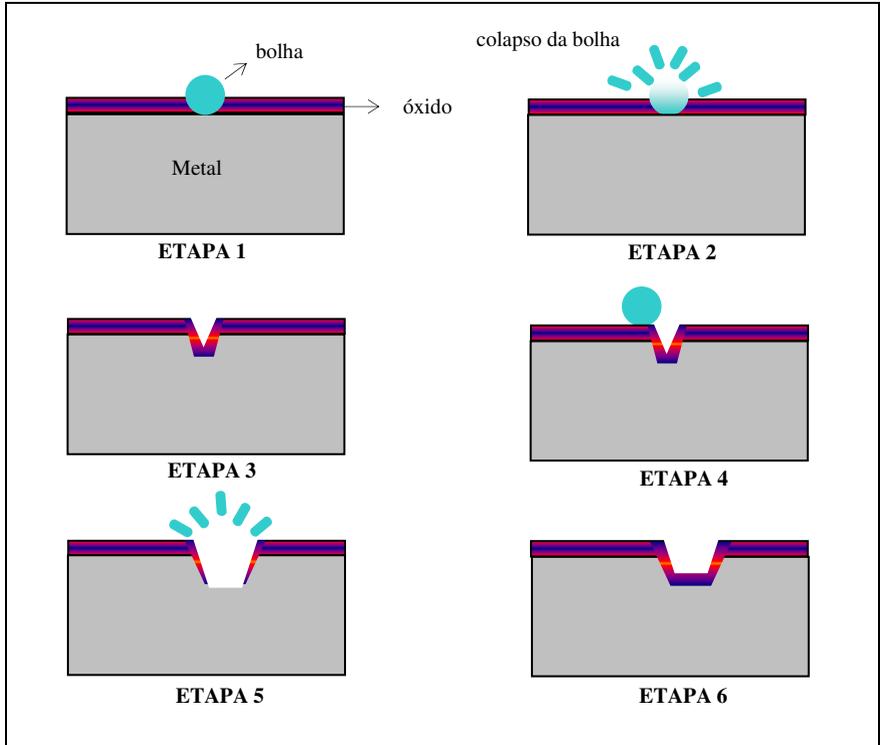


Figura 9 – Representação esquemática das etapas de um processo de ataque por cavitação-corrosão (adaptado RAMANATHAN, 1988).

As etapas do processo de cavitação-corrosão apresentadas na **Figura 9** estão, descritas a seguir:

- Etapa 1: metal passivado submetido ao fluido em movimento com regiões de baixas pressões onde há formação de bolhas;
- Etapa 2: colapso das bolhas junto à parede metálica e consequente rompimento da película passiva protetora do metal;
- Etapa 3: reconstituição da película passiva;
- Etapa 4: formação de novas bolhas nas regiões de baixas pressões;
- Etapa 5: implosão das bolhas nas regiões suscetíveis à alteração de pressão durante o fluxo contra a parede metálica, rompimento da película passiva e aumento do dano provocado;

- Etapa 6: observa-se a avaria produzida pelas sucessivas implosões das bolhas contra a parede metálica por consequência da ação mecânica e remoção do filme passivo.

Os mecanismos de cavitação-erosão são comumente estudados em laboratório em condições pouco agressivas como água destilada. Entretanto, publicações recentes (GARCÍA-GARCÍA, 2006; GARZÓN, 2008; MENG, 2007; ZHENG, LUO, 2008; ZHENG, YAO, 2008) mostram que, componentes como válvulas e bombas podem ser usados em meios condutores e agressivos. As publicações citam ensaios conduzidos em meios de água do mar sintética (mistura de diversos sais conforme norma ASTM D1141) e, outros meios contendo cloreto de sódio (NaCl), brometo de lítio (LiBr), sulfato do sódio (Na_2SO_4), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e ácido clorídrico (HCl). Neste contexto, cabe destacar que Zheng and Luo et al (2008) estudaram um aço inoxidável CrMnB depositado por solda comparado com um aço inoxidável 0Cr13Ni6Mo, aplicados em hidroturbinas na China e encontraram resultados de corrosão-erosão muito superiores ao material de referência aço inoxidável 0Cr13Ni6Mo para meios neutros (0,5M NaCl) e resultados significativamente piores para meios ácidos (0,5M de HCl).

Garzón et al (2005) enriqueceram aço inoxidável duplex com nitrogênio em alta temperatura justamente com o intuito de aproveitar a resistência à corrosão-erosão (cavitação) comparada aos aços austeníticos sem nitrogênio e ao baixo custo destas ligas quando comparadas com ligas ao cobalto. Neste estudo avaliaram o diâmetro médio dos grãos, tempo de incubação e taxa de perda de massa e concluíram que, em todos os casos, o aço inoxidável duplex (22,5Cr-5,4Ni-3,0Mo-1,1N)wt% enriquecido com nitrogênio em alta temperatura apresentou-se mais resistente ao fenômeno de cavitação-corrosão em meio de água do mar sintética.

Em geral, os aços inoxidáveis formam filmes passivos. A passividade é um fator determinante na capacidade dos metais em aumentarem sua resistência à corrosão. Os impactos localizados gerados pelos colapsos na cavitação são suficientemente fortes para romper o filme passivo. A cavitação provoca mudanças no meio e, conseqüentemente, um aumento da taxa de difusão dos gases dissolvidos e das espécies reativas. Essas alterações no meio podem aumentar ou reduzir a taxa de corrosão. Os resultados de desempenho são dependentes da interação da interface metal/eletrólito (GARCÍA-GARCÍA, 2006). Em um trabalho recente, García-García et al (2008)

estudaram a influência da cavitação no comportamento passivo do aço inoxidável duplex, na forma de metal base de adição e “como soldados”. O foco do estudo estava voltado para componentes suscetíveis a cavitação em sistemas de refrigeração. Neste caso específico, o trabalho foi conduzido em soluções de LiBr na presença de inibidores (cromato). Estes íons favorecem a formação do filme passivo, no entanto, concluiu-se que sob condições dinâmicas o filme é modificado pela implosão das bolhas (cavitação). Existe, na verdade, uma redução da espessura da camada de difusão e a cinética eletroquímica das reações é que irá controlar o processo de formação do filme passivo através da transferência de massa nas condições de cavitação.

Os chineses Zheng et al (2008) apresentaram trabalho comparando um aço inoxidável CrMnB ao aço também inoxidável 0Cr13Ni5Mo em meio neutro de NaCl e em meio ácido de HCl. O aço inoxidável CrMnB cujo desempenho do ponto de vista da cavitação-corrosão foi classificado como excelente em meios neutros, quando submetido ao meio ácido apresentou dissolução eletroquímica, a formação de martensita foi retardada devido aos efeitos causados pelo hidrogênio (H_2) e a perda de massa foi acelerada no caminho das trincas devido à fragilização por hidrogênio.

Jiang et al (2006) pesquisaram o comportamento de um aço baixa liga 20SiMn em meios de Na_2SO_4 e $NaHCO_3$ com o intuito de reproduzir os efeitos dos íons SO_4^{2-} e do HCO_3^- encontrados em concentrações variadas em muitos rios localizados na China. Vale ressaltar que as taxas de corrosão-erosão obtidas para o meio de $NaHCO_3$ são superiores às obtidas nos meios de Na_2SO_4 e NaCl nas mesmas concentrações. As comparações entre NaCl e Na_2SO_4 têm dependência da concentração da solução utilizada, podendo apresentar resultados diferentes.

Alguns autores (GARCÍA-GARCÍA, 2006; JIANG, 2006; LÓPEZ, 2007; SOUZA, 2007; STACK, 2008; ZHENG, YU, 2008) preocuparam-se em investigar a interação dos fenômenos da cavitação e corrosão. Foi o grupo de pesquisa do departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Universidade de São Paulo (LÓPEZ, 2006) que apresentou em seu trabalho uma relação das densidades de corrente desenvolvidas nos aços COPANT 304 e COPANT 410 enriquecidos com nitrogênio e com os mesmos materiais sem o revestimento. Estes materiais foram testados em condições estáticas e sob erosão. A sinergia entre a corrosão e a cavitação foi apresentada através da relação das diferenças das densidades de corrente nas condições estáticas e dinâmicas para a amostra nitretada (numerador) e para a amostra não-

nitretada usada como referência (denominador). No aço COPANT 304 nitretado percebeu-se uma redução de 2% da ocorrência dos fenômenos de erosão-corrosão. Já no aço martensítico COPANT 410, os autores observaram uma redução de 17% no sinergismo entre erosão e corrosão.

3.5 Ensaios laboratoriais de cavitação-corrosão

A avaliação da resistência à cavitação-corrosão em laboratório é feita através de equipamentos que permitem acelerar o ensaio. Os recursos dos ensaios laboratoriais produzem um nível controlado e acelerado que permite o estudo do fenômeno em tempos curtos. Além disso, os ensaios laboratoriais são mais flexíveis, mais econômicos e através deles é possível estudar os mecanismos evitando interrupções no processo.

O ensaio de cavitação pode ser realizado por método direto ou indireto. Para realização do primeiro método, os corpos-de-prova devem ser extraídos por usinagem com bom padrão de acabamento superficial sem alterar as propriedades mecânicas do material. Já no método indireto, os corpos-de-prova são extraídos na forma de chapas, tornando mais simples e de fácil operacionalidade quando comparado ao método direto.

As condições do ensaio, conforme já citado anteriormente, modificam a severidade do testes, por exemplo: a temperatura do ensaio, o fluido, a pressão no ambiente do ensaio e, por fim, o método: direto ou indireto. O método direto apresenta-se 40% mais severo em relação ao método indireto (BARRA, 1998).

A título de exemplo, a **Figura 10** apresenta um esquema do equipamento para o ensaio de cavitação em escala laboratorial pelo método direto.

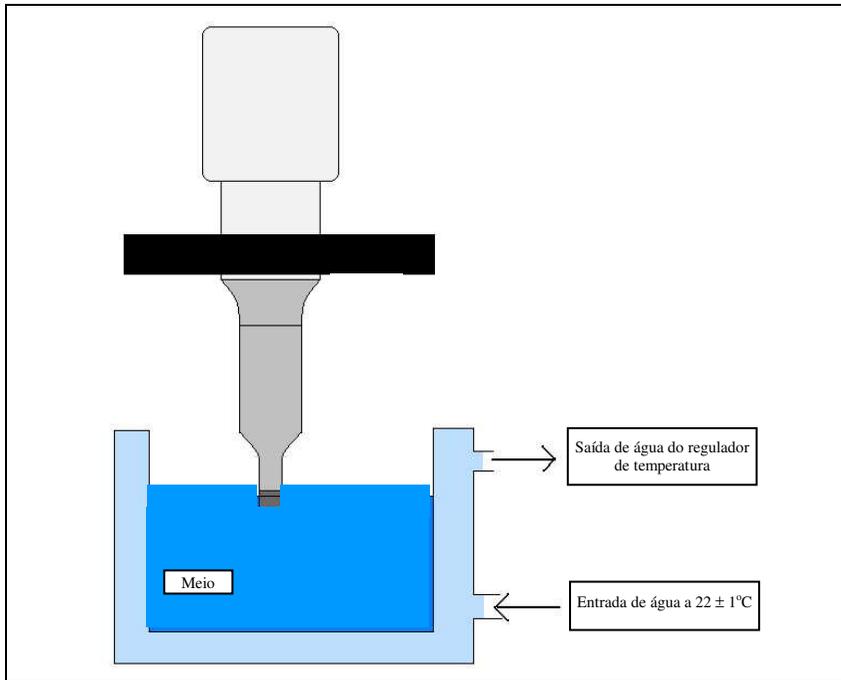


Figura 10 – Esquema do equipamento ultra-sônico vibratório para realização de ensaios de erosão-cavitação pelo método direto (adaptado PUKASIEWICZ, 2006b).

As avaliações do comportamento eletroquímico são realizadas, acoplado-se ao equipamento ultra-sônico vibratório, uma célula eletroquímica e um potenciostato. Neste trabalho o comportamento eletroquímico foi verificado através de curvas de polarização.

É importante ressaltar que não é possível estabelecer quaisquer correlações quantitativas entre ensaios acelerados de corrosão ou ensaios mecânicos de erosão-cavitação com as condições reais de uso ou mesmo entre ensaios. Este fato deve-se à complexidade dos fenômenos envolvidos e às condições específicas com que os ensaios são conduzidos no laboratório (temperatura, pressão, concentração e natureza do meio, velocidade de fluxo, oxigenação do meio e outros), diferentes daquelas condições de aplicação. Os ensaios acelerados são úteis para comparar os desempenhos qualitativos: o material que mostrar um melhor desempenho no ensaio acelerado, terá um resultado superior em campo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Seleção e aplicação do revestimento

Foi selecionado um arame comercial Cavitalloy N28-G lote 1577211 da marca Weldalloys aplicado por processo de soldagem MIG (Metal Inert Gás) pulsado como revestimento de reparo para regiões suscetíveis ao processo cavitativo. Este material foi escolhido por ser comercialmente conhecido, compor a família das ligas IRECA (*Improved Resistance Cavitation*) e por estar prontamente disponível no LabSolda da UFSC.

Para a confecção dos corpos-de-prova, a aplicação do revestimento foi realizada através de uma fonte de energia transistorizada multiprocessos da marca IMC modelo Digitec 450. Um sistema de deslocamento e posicionamento acionado por servomotor da marca IMC modelo Tartílope V1 permitiu obter, de forma controlada, o deslocamento da pistola de soldagem ou do corpo-de-prova com velocidades de 1 cm/min a 100 cm/min e resolução de 0,1 cm/min. O sistema de aquisição de sinais de soldagem (corrente e tensão) foi empregado mediante placa de aquisição embutida na fonte da marca IMC modelo Interdata.

A bancada de solda está apresentada na **Figura 11** e os parâmetros de soldagem foram:

- Modo: corrente
- Parâmetro: sinérgico
- Temperatura: não-térmico
- Velocidade de soldagem: 30 cm/min
- Corrente: 160 A
- Tensão do arco: 30 V



Figura 11 – Bancada de solda do Labsolda – EMC da UFSC.

O gás de proteção para o processo de soldagem foi 92% argônio e 8% CO₂ da marca White Martins Star Premium ONU 1956.

O substrato consistiu numa chapa de aço-carbono COPANT 1020 nas dimensões aproximadas de 160 mm x 210 mm com espessura de aproximadamente 15 mm. Sobre o substrato de aço comum foram depositadas três camadas de amateigamento com o consumível ASW 5.9 ER309LSi na forma de arame maciço e duas camadas do revestimento “como soldado” Cavitalloy propriamente dito.

O aspecto da chapa com o revestimento Cavitalloy aplicado por soldagem e esmerilhado, anterior a confecção dos corpos-de-prova está apresentada na **Figura 12**.

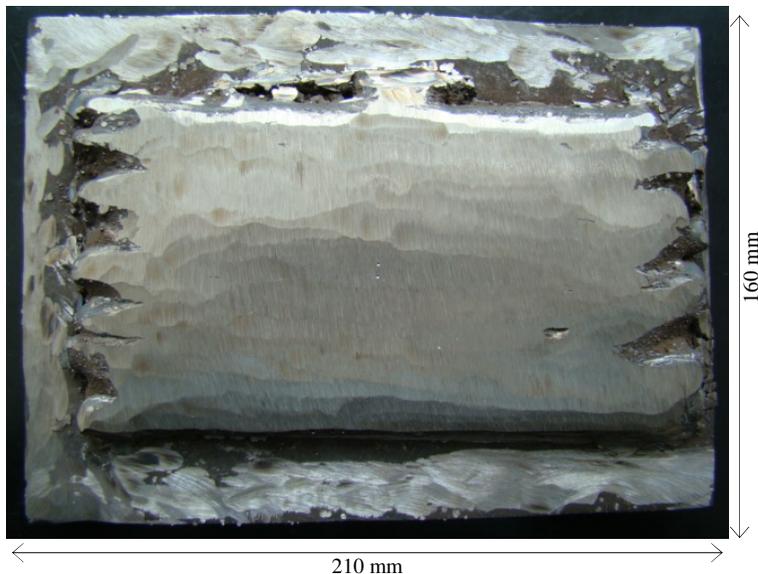


Figura 12 – Aspecto visual da chapa de aço-carbono COPANT 1020 com três passes de solda de aço ASW 5.9 ER309LSi (para amanteigamento) e duas camadas posteriores do revestimento “como soldado” Cavitalloy.

4.2 Seleção do material de referência

O material de referência selecionado foi um aço martensítico macio atualmente muito empregado na fabricação de turbinas hidráulicas em regiões suscetíveis à cavitação – o aço liga CA-6NM (ou ASTM 743-93) com composição 13% Cr, 4% Ni e $C \leq 0,06\%$.

4.3 Confeção dos corpos-de-prova para ensaios de corrosão e cavitação-corrosão

4.3.1 Chapa de aço-carbono revestida por processo de soldagem

Os corpos-de-prova foram confeccionados a partir da especificação conforme a norma ASTM G32:2009. A **Figura 13** apresenta o desenho esquemático do corpo-de-prova com as respectivas medidas.

A rosca interna dos corpos-de-prova foi feita anteriormente ao processo de usinagem. Através do processo de eletroerosão a fio foram extraídos cilindros a partir da chapa de aço-carbono revestida, conforme apresentado na **Figura 14**.

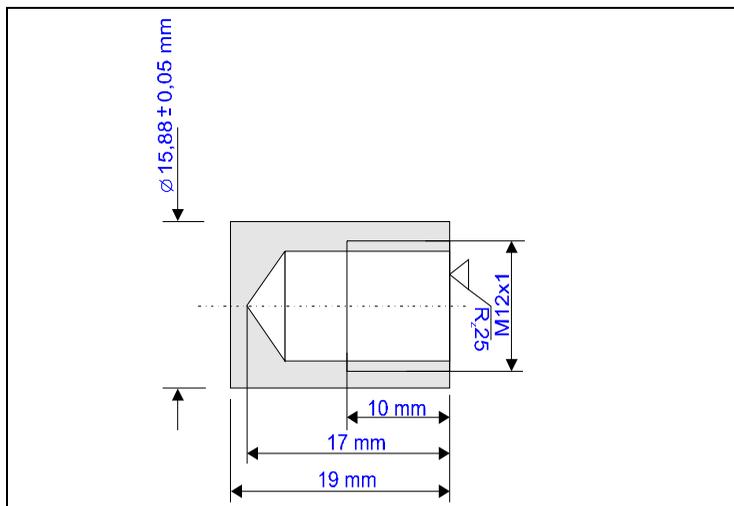


Figura 13 – Desenho esquemático do corpo-de-prova para ensaio de cavitação (adaptado: BARRA, 1998).

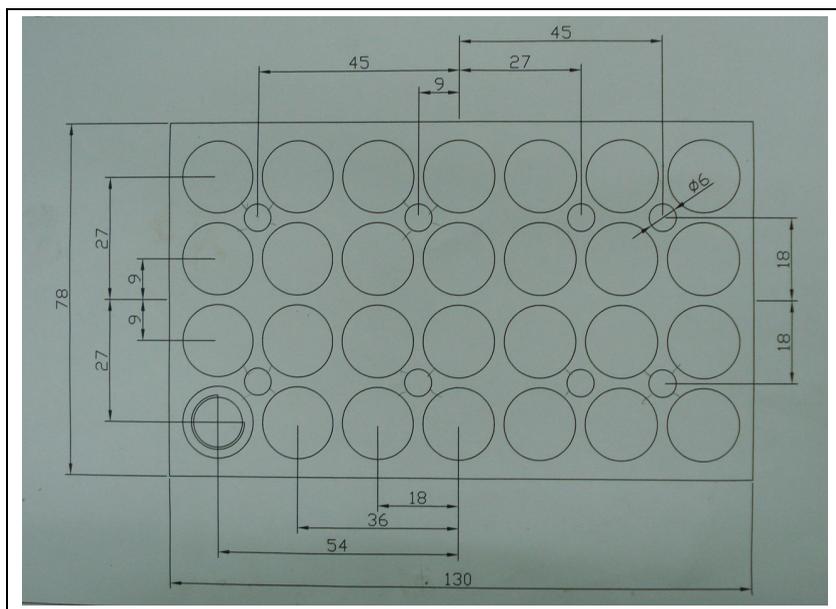


Figura 14 – Desenho da chapa soldada com o objetivo de efetuar o corte dos corpos-de-prova por eletroerosão a fio.

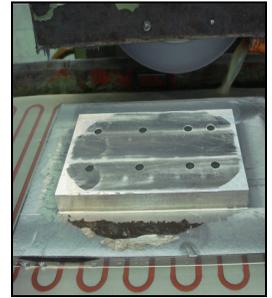
A sequência de passos do processo de confecção das ponteiras (corpos-de-prova) está demonstrada na **Figura 15**.



(a) fresa marca First modelo LC – 1 ½ VS



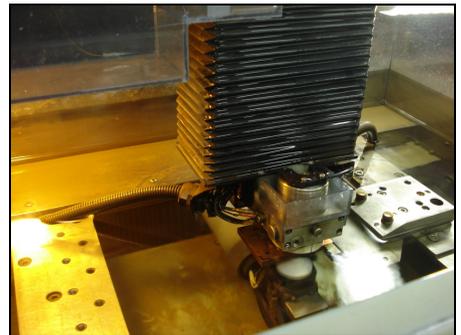
(b) retífica plana marca Ferdimat Modelo T42Ano 1990.



(c) aspecto da chapa fresada e retificada.



(d) eletroerosão a fio marca Fanuc Robocut α-01 CB.



(e) eletroerosão a fio marca Fanuc Robocut α-0iB.

Figura 15 – Sequência de passos para confecção dos corpos-de-prova a partir da chapa com revestimento aplicado por soldagem (a) fresa para executar os furos e roscas; (b) retífica para planificar a superfície; (c) chapa fresada e retificada; (d) e (e) eletroerosão para seccionar as ponteiras a partir da chapa.

4.3.2 Chapa de aço CA-6NM

A chapa de aço CA-6NM, conforme recebida, tem um histórico de tratamento térmico: têmpera, revenimento a 590°C e resfriamento ao ar.

Os corpos-de-prova (ponteiras para cavitação) foram extraídos através de processo de usinagem convencional. Antes do processo de usinagem foi necessário recozer a chapa de aço CA-6NM a 850°C por aproximadamente 3,5 horas com o intuito de reduzir a dureza e facilitar o processo de usinagem.

4.4 Preparação superficial

Os corpos-de-prova foram lixados com lixa d'água nas granulometrias 240, 320, 400, 600 e 1000 e polidos com pasta de diamante 0,25 μm .

4.5 Limpeza e desengraxe

Os corpos-de-prova foram desengraxados em álcool etílico absoluto em equipamento ultrassônico marca Bandelin Eletronic modelo RK 510 série: 327099098 por 5 minutos. Posteriormente, foram limpos novamente em água deionizada com condutividade medida inferior a 2 $\mu\text{S/cm}$. Em seguida, lavados com álcool etílico absoluto, secos em soprador térmico com ar morno e imediatamente inseridos na célula eletroquímica.

4.6 Ensaio eletroquímico de corrosão

A concentração de 3,5% NaCl é a concentração mais corrosiva e se aproxima da concentração de sal contida na água do mar. A verificação de desempenho foi realizada em ensaios eletroquímicos de corrosão através de curvas potenciodinâmicas em meio de NaCl 3,5% em condições estáticas e dinâmicas. Considerou-se como condições estáticas aqueles ensaios puramente eletroquímicos e como condições dinâmicas os ensaios de corrosão conduzidos simultaneamente à cavitação. A área exposta para o ensaio estático e dinâmico sempre foi idêntica e igual a 1,98 cm^2 .

4.6.1 Meio salino

A solução salina foi preparada com reagente de pureza analítica da marca Merck lote K38584804 (fabricação: 12/03/08; validade: 31/03/13). A condutividade máxima da água utilizada na solução de NaCl foi medida em 1,613 $\mu\text{S/cm}$. O pH da solução foi medido entre 6,5 e 7,2.

4.6.2 Curvas potenciodinâmicas

Nos ensaios de verificação de desempenho dos materiais que exigem resistência à erosão por cavitação é comum esperar-se que sejam reportadas perdas de massa destes materiais ao longo do ensaio de cavitação. Neste trabalho, no entanto, por se estar conduzindo o ensaio de corrosão concomitantemente ao de cavitação, as perdas de massa não puderam ser executadas sob pena de prejuízo no ensaio eletroquímico. Além disso, o ensaio de cavitação conduzido em água destilada, por ser

muito menos agressivo, permite evidenciar as etapas da cavitação: incubação, aceleração, máxima taxa erosiva, atenuação e estacionamento. Possivelmente estas etapas não seriam claramente reveladas devido a agressividade do meio e o tempo significativamente menor de exposição à cavitação. Finalmente, os materiais envolvidos neste estudo (aço CA-6NM e revestimento “como soldado” Cavitalloy) têm elevado teor de cromo, permitindo a formação de camada passiva. Metais passiváveis sofrem corrosão localizada. As medidas de perda de massa são muito úteis para metais que corroem de forma generalizada. Desta forma, a maneira adequada encontrada para mensurar resistência à corrosão dos materiais envolvidos neste trabalho foi a medida da densidade de corrente de corrosão.

Tendo em vista que o pH da solução está na faixa de pH neutro e que os materiais envolvidos neste trabalho são ligas ferrosas utilizou-se o diagrama de Pourbaix (diagrama pH x potencial) para selecionar a faixa de potencial para condução das curvas potenciodinâmicas.

Para seleção da velocidade de varredura, foram observados os dados da literatura de autores que conduziram trabalhos similares (LÓPEZ, 2007; STACK, 2008, ZHENG, 2008(b)). Além disso, foi levado em conta o fato de que a velocidade de varredura deve ser um valor baixo que permita a observação dos fenômenos sem, no entanto, gerar excessivos ruídos que possam prejudicar a interpretação.

O volume de solução segue a exigência da norma que regulamenta os ensaios de cavitação (ASTM G32:2009).

A área exposta de cada corpo-de-prova foi definida com base na região plana das ponteiros. A área imersa correspondente à região lateral dos corpos-de-prova foi protegida com esmalte e, adicionalmente, com cola araldite (quando possível).

Finalmente, as curvas potenciodinâmicas foram levantadas sob as seguintes condições:

- Velocidade de varredura: 1,0 mV/s;
- Volume de solução: 750 mL;
- Potencial inicial: -1600 mV;
- Potencial final: +1600 mV;
- Área exposta dos corpos-de-prova: 1,98 cm²;
- Contra-eletrodo: platina;
- Eletrodo de referência: eletrodo calomelano saturado (ECS) inserido no capilar de Luggin;
- pH = 6,5 a 7,2.

As curvas de polarização foram conduzidas em triplicata. Cada corpo-de-prova foi mantido imerso por exatamente 1 (uma) hora com o objetivo de restaurar o equilíbrio do sistema antes de iniciar os ensaios de corrosão e cavitação-corrosão. O ensaio foi conduzido em condição não-desaerada.

Nas situações em que o ensaio de cavitação foi conduzido simultaneamente ao de corrosão, a cavitação foi acionada manualmente passada uma hora de imersão da ponteira na célula eletroquímica e simultaneamente ao início do ensaio eletroquímico. O tempo total de duração do ensaio para varrer de $-1,6V$ a $+1,6V$ na velocidade de 1 mV/s foi calculado em 3200 segundos (53 minutos).

4.7 Ensaio de cavitação-corrosão

O ensaio de cavitação foi executado em um equipamento ultrasônico vibratório marca KLN System modelo 587 e baseado nas especificações da norma ASTM G32:2009 – *Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus* – método direto.

O equipamento consiste em um transdutor piezoelétrico que provoca vibração da ponteira na frequência de $20 \pm 0,2 \text{ kHz}$. O corpo-de-prova foi confeccionado no material a ser testado. A **Figura 16** apresenta um esquema da montagem do dispositivo de ensaio.

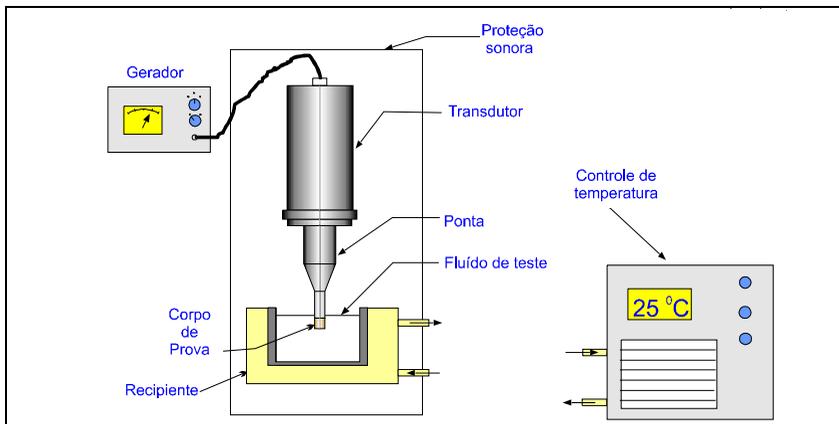


Figura 16 – Desenho do dispositivo de ensaio de cavitação acelerada – método direto (adaptado de BARRA, 1998).

O ensaio foi conduzido em um fluido que aproximasse às condições reais de aplicação, por isso selecionou-se uma solução de

NaCl 3,5%. A temperatura inicial foi controlada em $22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, no entanto, devido à agressividade do meio de ensaio (NaCl), foi inserido um recipiente dentro da cuba metálica. Sendo assim, acredita-se que houve um prejuízo na eficiência da transferência de calor e, por este motivo, não pode ser mantida constante a faixa de temperatura, mesmo com o criostato acoplado. Houve aumento da temperatura até o final do ensaio, sendo a temperatura máxima medida de 32°C . A variação da temperatura foi observada idêntica para todos os ensaios em ambos os materiais. O item 9.2.2 da norma ASTM G 32:2009 reporta que as taxas de erosão são alteradas a partir de temperaturas equivalentes à metade da temperatura entre o ponto de ebulição e de congelamento do fluido. Há, portanto, um acréscimo de 1 a 2% da taxa de erosão a cada 1°C de elevação da temperatura a partir do valor normalizado. A título de exemplo, para água pura, as taxas de erosão seriam alteradas a partir de, aproximadamente, 50°C .

As curvas de polarização foram executadas com um potenciostato da marca Gamry Framework acoplado a um microcomputador para aquisição dos dados.

O sistema para condução dos ensaios de cavitação-corrosão e somente de corrosão está apresentado na **Figura 17**.

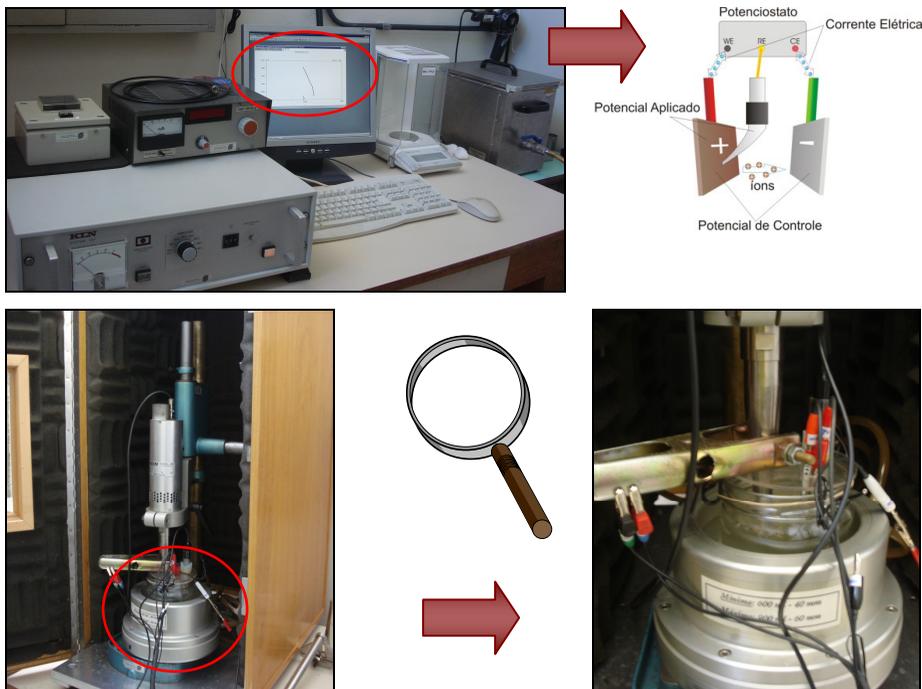


Figura 17 – Sistema de corrosão e cavitação-corrosão para condução dos ensaios laboratoriais acelerados.

4.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise foi realizada no microscópio marca Jeol modelo JSM-6390 LV. Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível comparar as amostras submetidas ao ensaio de corrosão; cavitação-corrosão, verificando as possíveis diferenças morfológicas e defeitos superficiais em relação às peças originais que não foram submetidas aos ensaios.

4.9 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Foi utilizada uma microsonda acoplada ao microscópio eletrônico de varredura marca Jeol modelo JSM-6390 LV para realização desta análise. Através da análise por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram caracterizados os elementos químicos presentes nos produtos de corrosão e em outros produtos acumulados na

superfície das peças após os ensaios acelerados de corrosão e cavitação-corrosão.

4.10 Análise microestrutural

Com o objetivo de observar as microestruturas, os materiais foram embutidos a quente, lixados com lixa d'água nas granulometrias 240, 320, 400 e 600 e polidos com pasta de diamante até 0,25 µm.

A microestrutura do aço CA-6NM foi revelada através do ataque com reagente Villela (Metals Handbook, vol 7, p. 152) composto de 5mL de HCl, 1g de ácido pícrico, 100mL de etanol 95%. O revestimento “como soldado” Cavitalloy – foi revelado com ataque em água régia cuja composição é 1:3 HNO₃ e HCl (LÓPEZ, 2007). Posteriormente os materiais foram examinados visualmente por microscopia ótica.

4.11 Medidas de dureza

As medidas de dureza Vickers dos materiais foram executadas em um durômetro da Marca Shimadzu Corporation modelo HMV-2 utilizando uma carga de 0,3 Kgf (HV 0.3). As medidas foram realizadas em conformidade com a norma ASTM E 92:2003. Foram realizadas dez medidas aleatórias na superfície dos corpos-de-prova. Foram considerados na análise de resultados a média destas dez medidas e a dispersão das medidas representada pelo desvio-padrão.

4.12 Caracterização da composição química dos materiais

A composição química do aço CA-6NM foi determinada pelo método de espectrometria de fluorescência de raios X em um equipamento da marca Spectrocast número de série 112172/00 Tipo CAV7A11B. Para o revestimento “como soldado” Cavitalloy a composição química foi extraída de uma publicação recente (WILL, 2008).

A **Tabela 2** apresenta os resultados de composição química.

Tabela 2 – Composição química dos materiais (% peso)

Elemento	CA-6NM¹	Cavitalloy²	Elemento	CA-6NM¹	Cavitalloy²
C	0,02	0,21	Ni	3,80	0,16
N	-	0,37	Al	0,20	-
Si	0,60	1,60	Co	0,02	11,6
Mn	0,80	9,60	Cu	0,15	0,04
P	0,02	0,02	Ni	0,005	-
S	0,02	-	Ti	0,002	-
Cr	13,00	18,70	V	0,05	0,08
Mo	0,50	-			

1- Análise química por espectrometria de emissão ótica. **2-** Dados extraídos da dissertação de mestrado (Will, 2008).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaios eletroquímicos sob condições de estáticas (corrosão) e dinâmicas (cavitação-corrosão)

As **Figuras 18 e 19** apresentam as curvas de polarização obtidas para o material de referência CA-6NM em condições estáticas (corrosão) e dinâmicas (cavitação-corrosão), respectivamente, em gráficos $E \times \log I$.

Do mesmo modo, as **Figuras 20 e 21**, trazem as curvas de polarização, em gráficos $E \times \log I$, referentes ao revestimento “como soldado” Cavitalloy, obtidas, respectivamente, em condições estáticas (corrosão) e dinâmicas (cavitação-corrosão).

Os dados foram obtidos a partir do método de extrapolação da reta de Tafel. Este método é válido para sobretensões superiores a 0,03V ($\Delta E \geq 30\text{mV}$). Ressalta-se que os valores deverão ser considerados com algumas restrições devido às incertezas que podem estar associadas ao fato de não existir uma reta bem definida nos gráficos plotados a partir dos valores experimentais.

Tanto o material “como soldado” quanto o material de referência (CA-6NM), por serem metais passivos, apresentam a densidade de corrente inicialmente muito pequena e um aumento gradativo com o aumento do potencial. Na ocorrência do potencial de pite, há um aumento brusco no valor da densidade de corrente. Portanto, o potencial de pite foi determinado através da plotagem dos mesmos dados apresentados nas **Figuras 18 a 21**, em gráficos: potencial versus densidade de corrente. Para obtenção do potencial de pite foi feita a intersecção da reta definida antes e após o aumento brusco da corrente. Tanto a extrapolação de Tafel quanto as retas para obtenção do E_{pite} foram traçadas manualmente. As **Figuras 22 a 25** apresentam os dados plotados em gráficos $E \times I$.

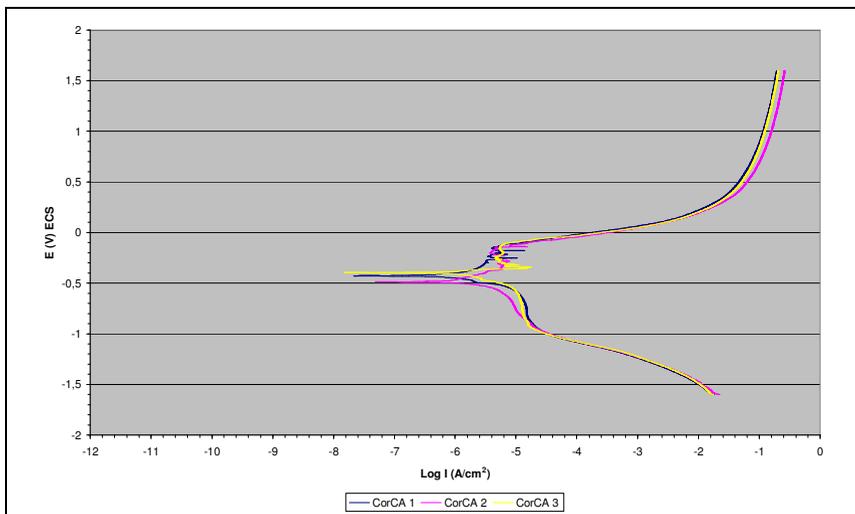


Figura 18 – Resultados do desempenho do material de referência CA-6NM sob condições de corrosão.

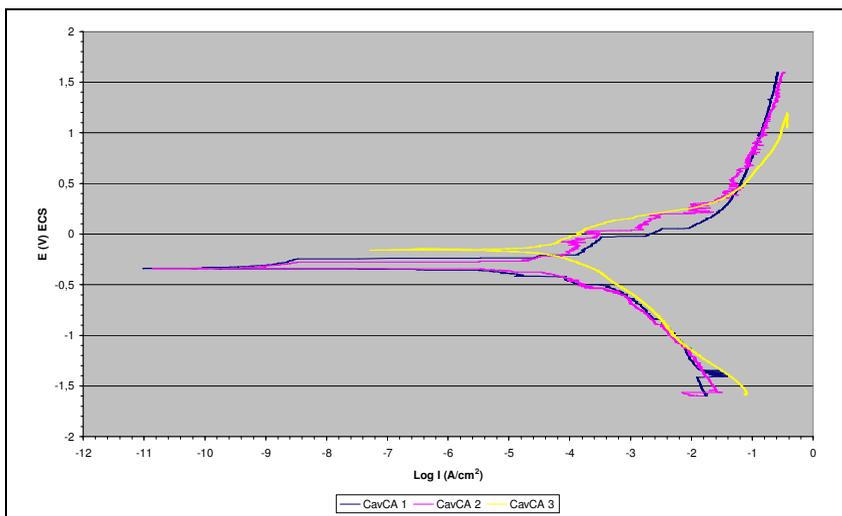


Figura 19 – Resultados do desempenho do material de referência CA-6NM sob condições de cavitação-corrosão.

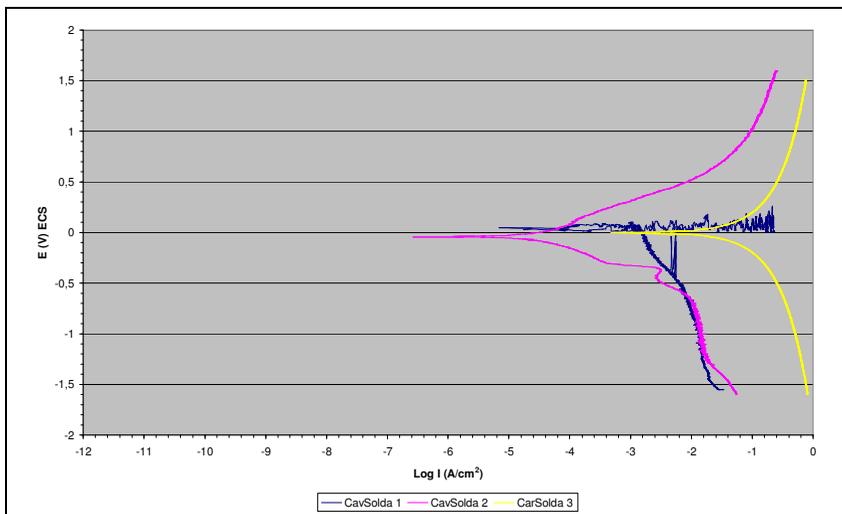


Figura 20 – Resultados do desempenho do material “como soldado” Cavitalloy sob condições de corrosão.

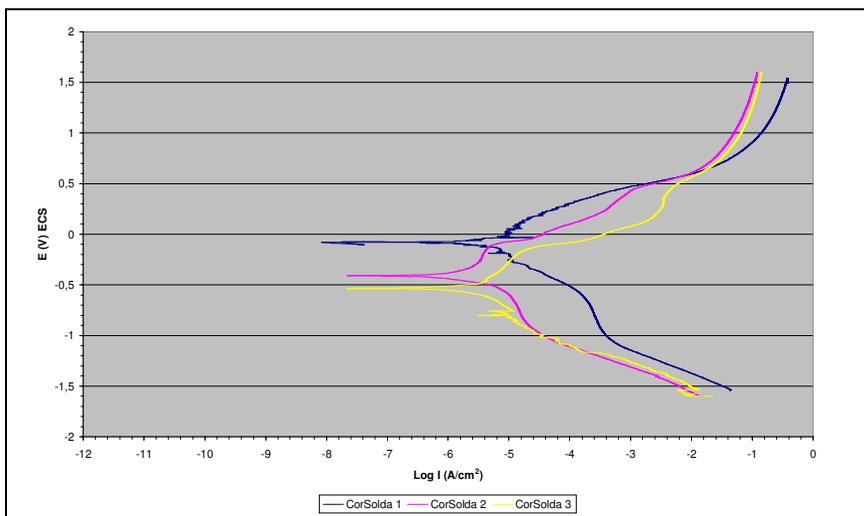


Figura 21 – Resultados do desempenho do material “como soldado” Cavitalloy sob condições de cavitação-corrosão.

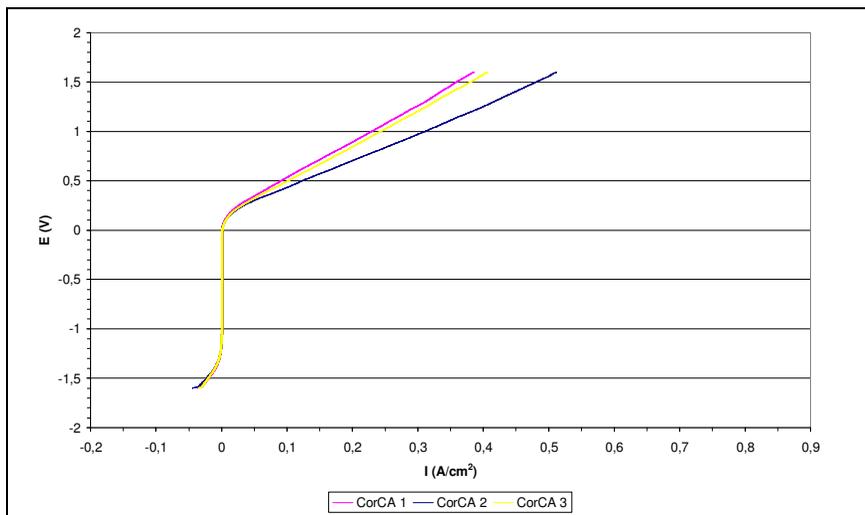


Figura 22 – Resultados de desempenho do material de referência CA-6NM submetido à corrosão em configuração de E x I.

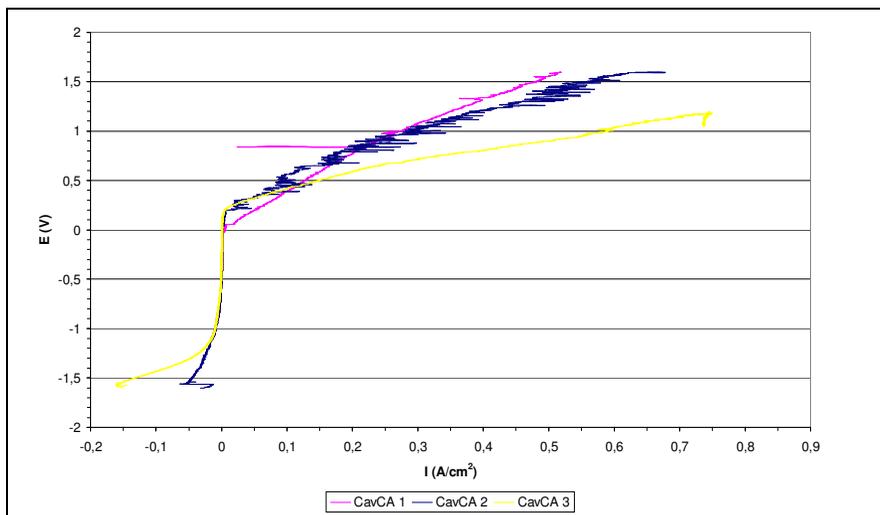


Figura 23 – Resultados de desempenho do material de referência CA-6NM submetido à cavitação-corrosão em configuração de E x I.

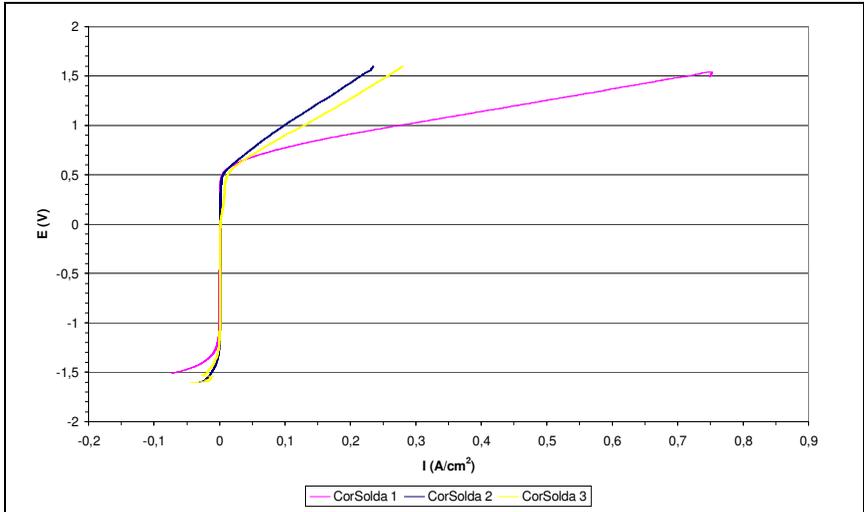


Figura 24 – Resultados de desempenho do material “como soldado” Cavitalloy submetido à corrosão em configuração de E x I.

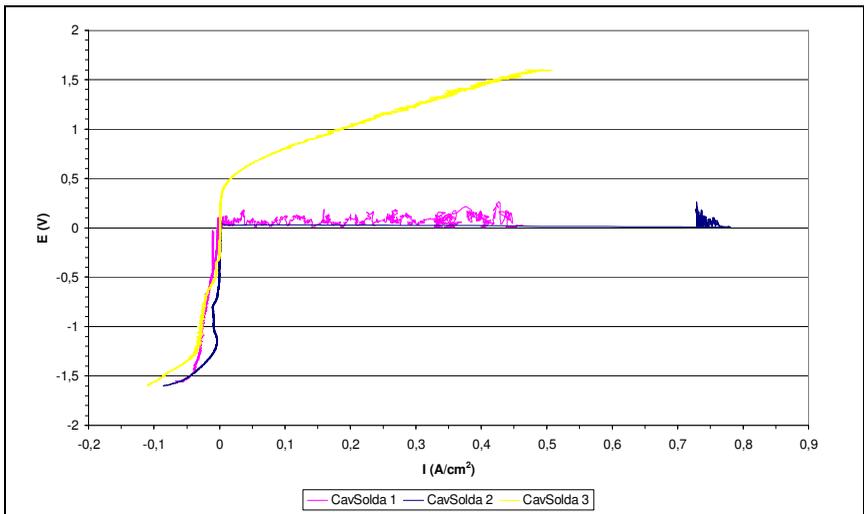


Figura 25 – Resultados de desempenho do material “como soldado” Cavitalloy submetido à cavitação-corrosão em configuração de E x I.

A avaliação das curvas experimentais obtidas permite afirmar que o processo de corrosão é essencialmente conduzido pela polarização

de ativação. Sendo assim, as influências de outros parâmetros foram desconsideradas, a saber:

* polarização por concentração: a “mobilidade” dos íons para a interface do eletrólito devido à cavitação e a elevada condutividade do eletrólito, além da elevação da temperatura ao longo do ensaio aumentaram a difusão que, por sua vez, garantiram o transporte de íons para interface do eletrodo metálico tornando desprezíveis os possíveis efeitos causados pela polarização por concentração.

* queda ôhmica: o eletrólito com elevada condutividade e, a utilização do capilar de Luggin sempre a uma distância mínima e constante do eletrodo de trabalho (ponteira) para todos os ensaios tornaram desprezíveis a possível polarização causada pelos efeitos da queda ôhmica.

Nas **Figuras 19, 21, 23 e 25**, onde estão apresentados os resultados dos ensaios de corrosão associados à cavitação, evidencia-se ruído nas curvas de polarização, em especial nas amostras CavCA 1, CavCA 2 e CavSolda 1.

A **Tabela 3** apresenta os resultados comparativos de densidade de corrente, potencial de corrosão e potencial de pite para ambos os materiais relacionados neste estudo nas condições de corrosão e cavitação-corrosão extraídos das **Figuras 18 a 21 e 22 a 25**.

Tabela 3 – Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização

Amostra	Condição	I_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V) (ECS)	E_{pite} (V) (ECS)	I_{corr} médio [A/cm ²]	Desvio Padrão [A/cm ²]
CavCA 1	Cavitação- Corrosão	$3,16 \times 10^{-6}$	-0,33	0,1	$1,49 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-5}$
CavCA 2	Cavitação- Corrosão	$1,00 \times 10^{-5}$	-0,34	0,2		
CavCA 3	Cavitação- Corrosão	$3,16 \times 10^{-5}$	-0,15	0,2		
CorCA 1	Corrosão	$5,62 \times 10^{-7}$	-0,44	0,2	$6,88 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-7}$
CorCA 2	Corrosão	$7,08 \times 10^{-7}$	-0,48	0,2		
CorCA 3	Corrosão	$7,94 \times 10^{-7}$	-0,39	0,15		
CavSolda 1	Cavitação- Corrosão	$1,58 \times 10^{-5}$	-0,23	0,05	$2,98 \times 10^{-3}$	$5,14 \times 10^{-3}$
CavSolda 2	Cavitação- Corrosão	$2,00 \times 10^{-5}$	-0,03	0,6		
CavSolda 3	Cavitação- Corrosão	$8,91 \times 10^{-3}$	+0,05	-		
CorSolda 1	Corrosão	$1,12 \times 10^{-6}$	-0,08	0,7	$9,61 \times 10^{-7}$	$4,04 \times 10^{-7}$
CorSolda 2	Corrosão	$5,01 \times 10^{-7}$	-0,42	0,5		
CorSolda 3	Corrosão	$1,26 \times 10^{-6}$	-0,54	0,5		

Observando os dados de densidade de corrente apresentados na **Tabela 3** é possível verificar que há muita variabilidade nos dados obtidos para uma amostra nas mesmas condições a exemplo do CavCA onde o corpo-de-prova 1 mostrou valor de densidade de corrente uma ordem de grandeza menor que as demais. O mesmo foi observado para CorSolda 2 em relação ao 1 e 3 e para a situação de CavSolda 1 e 2 em relação ao CavSolda 3. Em alguns casos, observa-se que o desvio padrão é igual ou muito superior ao próprio valor medido. Essa interpretação compromete a confiabilidade das medidas e revela a grande variabilidade do processo podendo-se citar algumas fontes de contribuição para incerteza:

- elevação de temperatura ao longo do processo de cavitação-corrosão;
- a eventual remoção de parte do revestimento de proteção (esmalte ou araldite) usado para delimitar a área exposta durante a condução do ensaio;
- os erros associados ao ajuste manual das retas para quantificar a corrente de corrosão.

De um modo geral, os potenciais de pite mantiveram-se praticamente inalterados para o material de referência CA-6NM nas condições de corrosão e cavitação-corrosão. Com relação ao material “como soldado” Cavitalloy, observou-se que os potenciais de pite medidos nas condições estáticas são estáveis e superiores aos do material de referência CA-6NM na condição estática.

Portanto, conclui-se que o revestimento “como soldado” Cavitalloy é menos suscetível à corrosão localizada em comparação ao CA-6NM, quando submetidos à mesma condição (estática). A variabilidade dos E_{pite} evidenciada na condição dinâmica para o material “como soldado” dificulta qualquer afirmação e comparação destes potenciais. As medidas do E_{pite} obtidas na situação de cavitação-corrosão para o material “como soldado” Cavitalloy (CavSolda) não pôde ser medida – CavSolda 3. O resultado obtido em CavSolda 1 para o potencial de pite é questionável visto que há discrepância em relação aos demais valores. Este fato deve-se, provavelmente, a dificuldade de detectar estes dados devido à evolução de oxigênio nestes mesmos potenciais.

É consenso que as curvas de polarização não são o método mais adequado para determinação do potencial de pite. Esses valores podem ser determinados com maior exatidão através de técnicas com potencial constante. Finalmente, os objetivos deste trabalho não contemplavam a leitura dos potenciais de pite. Portanto os potenciais apresentados na **Tabela 3** devem ser considerados com restrições e como indicação da faixa de potenciais em que há probabilidade de ocorrência de pite.

Em relação ao meio de ensaio, é importante citar que os íons cloreto (Cl^-) contidos no meio em que os ensaios foram conduzidos são deletérios à camada passiva. Este íon penetra a camada passiva e destrói a proteção em alguns pontos da superfície acarretando a corrosão localizada. Os materiais testados são materiais que sofrem passivação e estão suscetíveis a estes fenômenos.

No entanto, o potencial de corrosão (E_{corr}) foi afetado nas condições que incluíram os ensaios de cavitação, mostrando que os efeitos mecânicos proporcionaram um aumento no potencial de corrosão para os dois materiais ensaiados. Essas medidas nos indicam que houve uma redução da ocorrência de reações químicas na superfície do material e que as taxas de dissolução são minimizadas quando a cavitação age unida à corrosão. Portanto, mesmo na presença de um meio contendo cloretos capazes de romper o filme passivo, admite-se que o movimento do fluido causado pela cavitação pôde aumentar a

resistência à corrosão através da otimização do transporte de oxigênio. Desta maneira haveria maior quantidade de oxigênio disponível para formar a camada passiva.

As **Tabelas 4 e 5** apresentam a análise de variabilidade (ANOVA) para os dados de densidade de corrente de corrosão mostrados na **Tabela 3**.

Para avaliar os resultados de densidade de corrente, utilizou-se o recurso estatístico da análise de variância – ANOVA.

Tabela 4 – Resultados da Análise de Variância (ANOVA) dos I_{corr} (A/cm^2) avaliada por ensaio

Amostra	Repetibilidade	Reprodutibilidade	$F_{crítico}$	$F_{calculado}$	Valor de p
CavCA	$1,10 \times 10^{-10}$	$3,04 \times 10^{-10}$	7,71	2,76	0,17
CorCA					
CavSolda	$1,32 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^{-5}$	7,71	1,01	0,37
CorSolda					

Tabela 5 – Resultados da Análise de Variância (ANOVA) dos I_{corr} (A/cm^2) obtidos entre todas as amostras

Amostra	Repetibilidade	Reprodutibilidade	$F_{crítico}$	$F_{calculado}$	Valor de p
CavCA	$6,59 \times 10^{-6}$	$6,65 \times 10^{-6}$	4,07	1,01	0,44
CorCA					
CavSolda					
CorSolda					

A interpretação (ANOVA) deste teste, cujos resultados estão expressos nas **Tabelas 4 e 5**, nos mostra que $F_{calculado}$ é menor que $F_{crítico}$ para ambos os materiais comparados entre si nas condições de corrosão e cavitação-corrosão e na comparação entre todas as amostras nas duas condições. Não existe, portanto, diferença significativa entre as amostras. A análise do valor de “p” permite confirmar esta interpretação: já que “p” é significativamente maior que 0,05, não há diferença significativa entre as amostras ensaiadas em condições de corrosão e cavitação-corrosão quando a comparação é feita com a mesma amostra somente modificando a condição de ensaio. Adicionalmente, não foram observadas diferenças no teste de hipóteses realizado entre todas as amostras nas duas condições de ensaio.

5.2 Alteração da microestrutura sob ensaios de corrosão estáticos e dinâmicos

As **Figuras 26 a 32** apresentam o material CA-6NM nas condições: não-ensaiada, corroída e cavitada-corroída quanto a sua

microestrutura e também quanto ao aspecto visual observado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para cada condição.

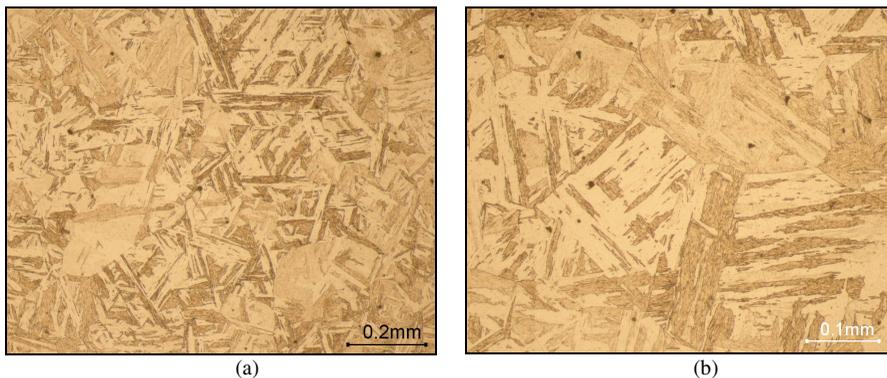


Figura 26 – Microestrutura do material CA-6NM não-ensaiado. Ataque com Vilella. Dureza: 324,3 HV (0,3). Aumento: (a) 100X (b) 200X.

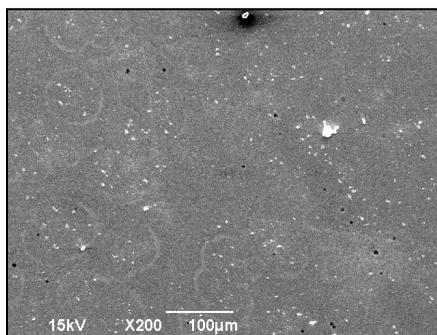


Figura 27 – Aspecto visual da superfície do material CA-6NM não-ensaiado através MEV. Aumento: 200X.

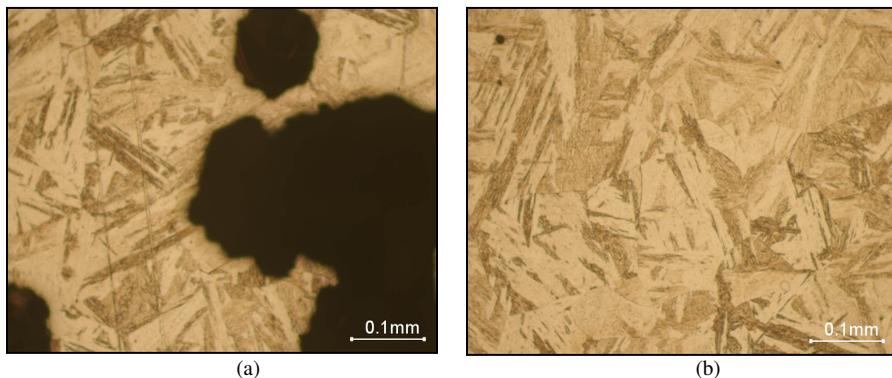


Figura 28 – Microestrutura do material CA-6NM. Condição: Corrosão. Ataque com Vilella. Dureza: 302,8 HV (0,3). Aumento: (a) 200X (b) 200X.

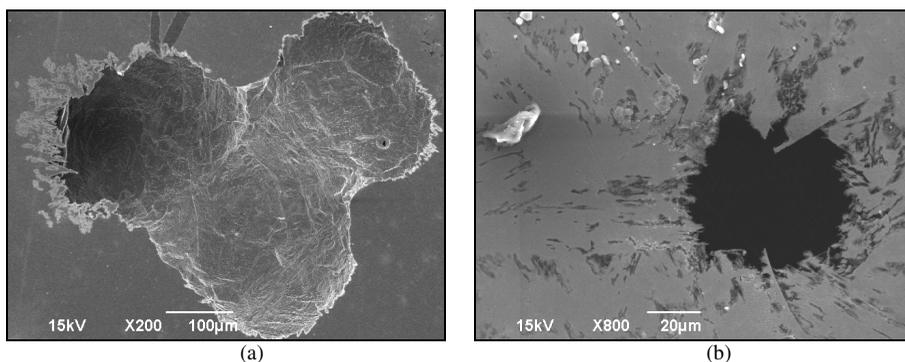


Figura 29 – Aspecto visual da superfície do material de referência CA-6NM através MEV. Condição: corrosão. Tempo de ensaio: 53 minutos. Aumento: (a) 200X (b) 800X.

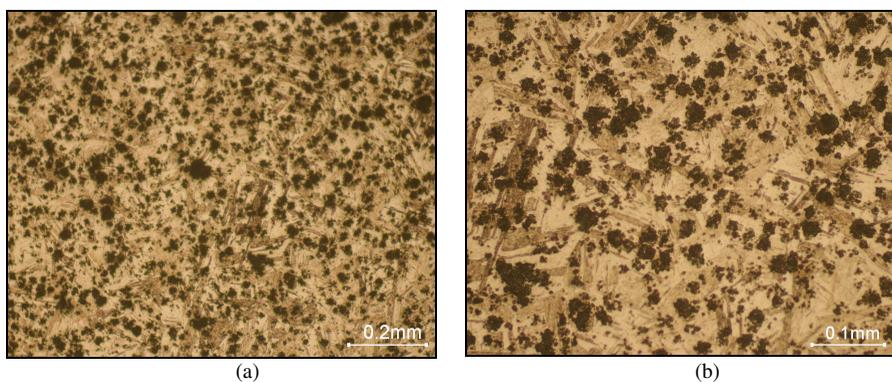


Figura 30 – Microestrutura do material CA-6NM. Condição: cavitação-corrosão. Ataque com Vilella. Dureza: 336,7 HV (0,3). Aumento: (a) 100X (b) 200X

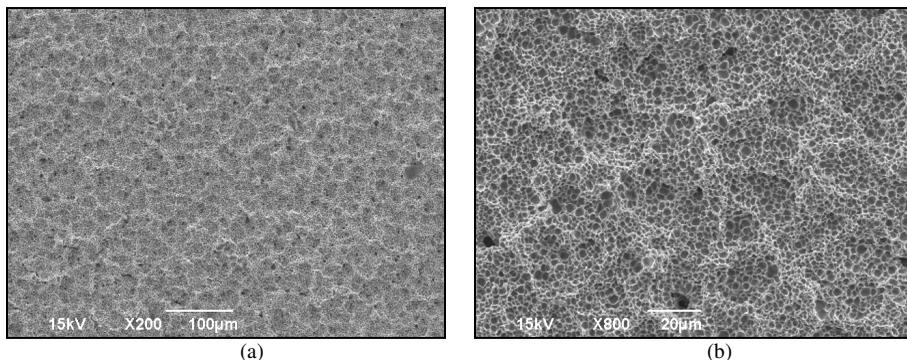


Figura 31 – Aspecto visual da superfície do material de referência CA-6NM através MEV. Condição: cavitação-corrosão. Tempo de ensaio: 53 minutos. Aumento: (a) 200X (b) 800X.

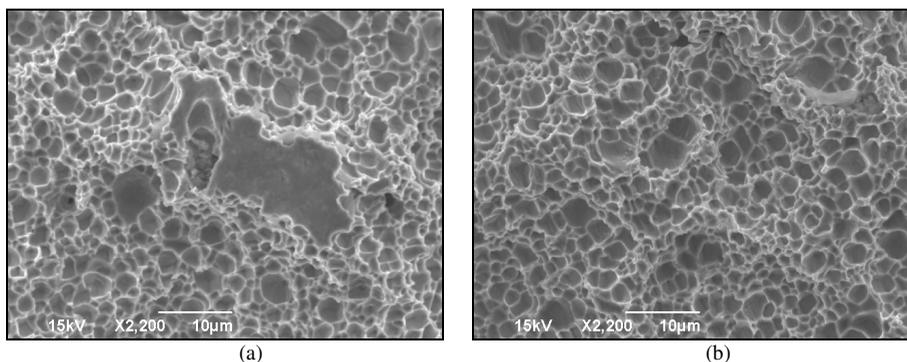


Figura 32 – Aspecto visual da superfície do material de referência CA-6NM através MEV. Condição: cavitação-corrosão. Tempo de ensaio: 53 minutos. Aumento: (a) 2200X (b) 2200X.

Claramente pode ser observado na **Figura 26** que a microestrutura do material original CA-6NM é martensítica. É notável a diferença na distribuição dos pites observados nas **Figuras 28 e 29** (corroída) e nas **Figuras 30, 31 e 32** (cavitada-corroída). Na amostra somente corroída, a superfície apresenta pites maiores, já naquela cavitada-corroída, os defeitos estão presentes em grande densidade (maior número de pites e de menor tamanho). Além disso, quando são analisadas a **Figura 29** em comparação com as **Figuras 31 e 32**, percebe-se a presença de microcavidades na superfície da amostra cavitada-corroída em comparação com a condição somente corroída. É provável, que as microcavidades identificadas nas **Figuras 31 e 32**

sejam deformações que antecedem a fratura-dúctil conhecidas por *dimples* e causados pelo impacto e implosão das bolhas geradas pela cavitação.

A **Figura 33** mostra uma comparação entre os defeitos das amostras corroída e cavitada-corroída sem ataque (somente polidas).

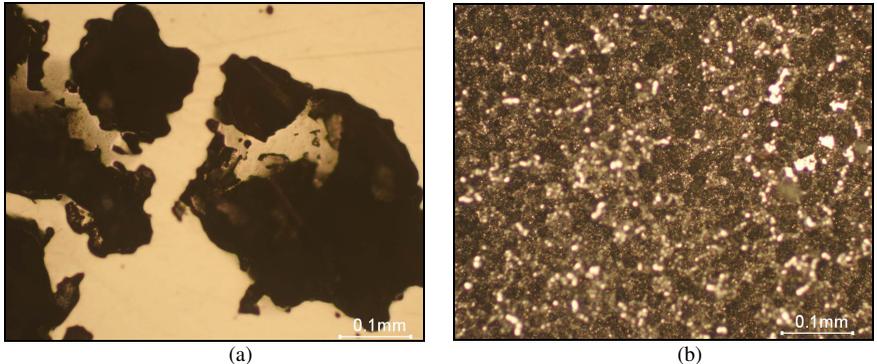


Figura 33 – Comparação do ataque causado no material CA-6NM. (a) Corrosão (b) Cavitação-corrosão. Somente polido. Aumento 200X.

Verificou-se que os “defeitos” na superfície das amostras apresentam diferenças na distribuição e no tamanho quando observados os corpos-de-prova somente corroídos e naqueles cavitados-corroídos. Na **Figura 33 (a)** referente ao corpo-de-prova de aço CA-6NM submetido ao ensaio de corrosão, evidenciou-se avarias grandes na superfície, mas em pequena quantidade quando comparado com a amostra cavitada-corroída (apresentada na **Figura 33 (b)**) onde os defeitos aparecem em maior quantidade e com distribuição homogênea. Acredita-se que a distribuição mais homogênea dos pites evidenciada na amostra cavitada-corroída possa ter sido motivada pela cavitação, já que o impacto das bolhas, além dos cloretos contidos na solução de ensaio, podem ter ajudado no rompimento da camada passiva. Por outro lado, o movimento do fluido causado pela cavitação melhora o transporte de oxigênio que é responsável pela reconstrução da camada passiva. É evidente que as características da camada passiva formada sob condições estáticas e dinâmicas são diferentes.

Cabe aqui complementar com a **Figura 34** que mostra distribuição dos defeitos nas amostras somente corroída e cavitada-corroída através de macrografias feitas na superfície somente polida.

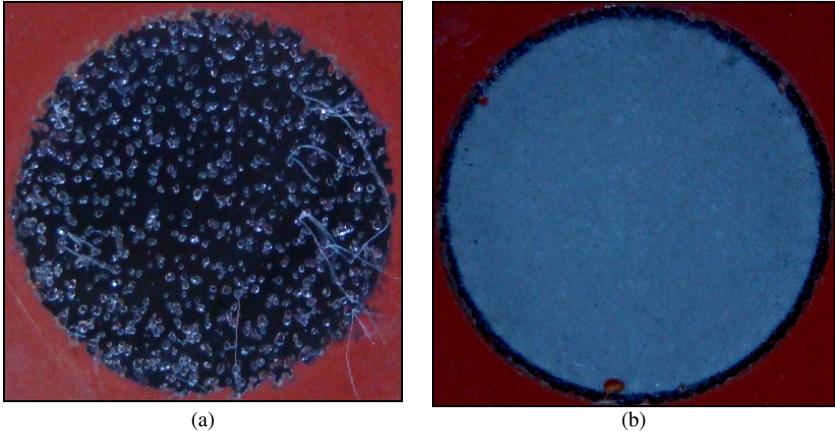


Figura 34 – Comparação do aço CA-6NM quanto ao ataque causado por corrosão e cavitação-corrosão (a) Corrosão (b) Cavitação-corrosão. Somente polido. Registro Macro: sem aumento. OBS: As figuras não estão em escala.

As **Figuras 35 a 40** apresentam o material “como soldado” Cavitalloy nas condições: não-ensaiada, corroída e cavitada-corroída, respectivamente.

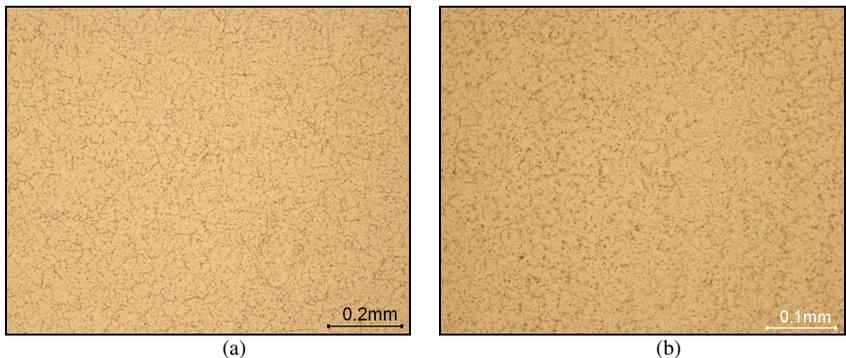


Figura 35 – Microestrutura do material “como soldado” Cavitalloy não-ensaiado. Ataque com Água Régia. Dureza: 305,8 HV (0,3). Aumento (a) 100X (b) 200X.

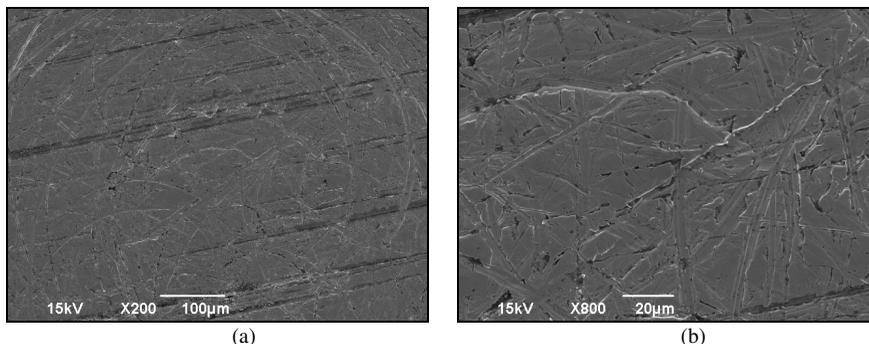


Figura 36 – Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV não-ensaiado. Condição: inicial (polido). Aumento: (a) 200X (b) 800X.

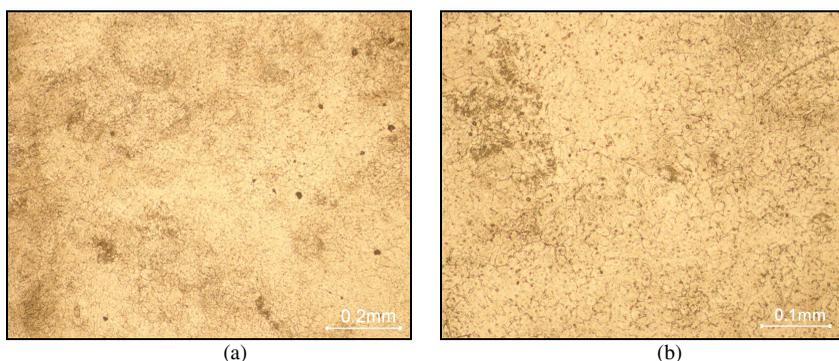


Figura 37 – Microestrutura do material “como soldado” Cavitalloy. Condição: Corrosão. Ataque com Água Régia. Dureza: 257,9 HV (0,3). Aumento: (a) 100X (b) 200X.

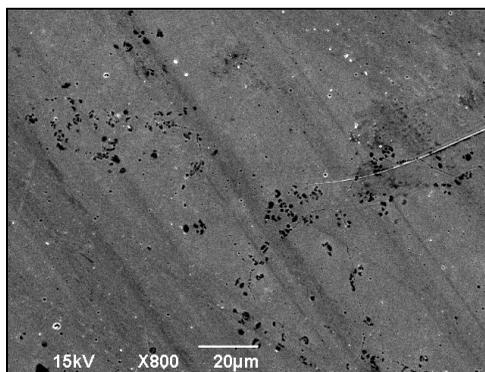


Figura 38 – Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: corrosão. Tempo de ensaio: 53 minutos. Aumento: 800X.

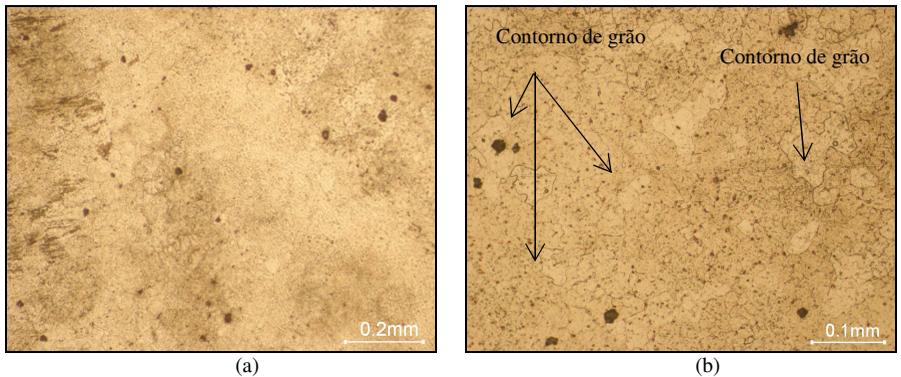


Figura 39 – Microestrutura do material “como soldado”. Condição: cavitação-corrosão. Ataque com Água Régia. Dureza: 367,5 HV (0,3). Aumento: (a) 100X. (b) 200X.

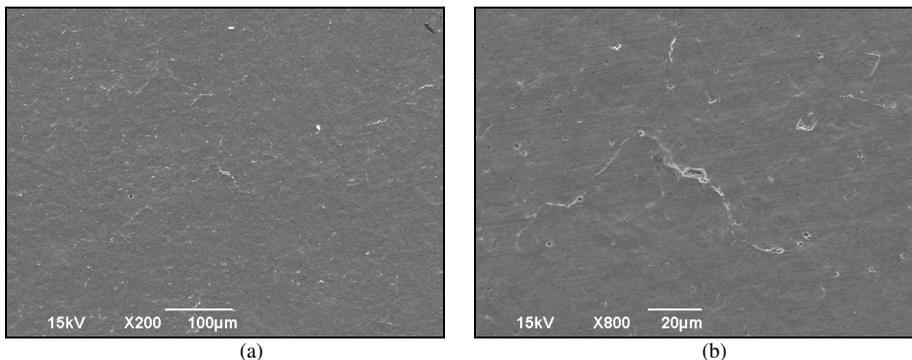


Figura 40 – Aspecto visual da superfície da região menos atacada do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: cavitação-corrosão. Tempo de ensaio: 53 minutos. Aumento (a) 200X (b) 800X.

Pode-se afirmar, que, no material “como soldado” Cavitalloy, houve uma região de ataque preferencial observada igualmente para as amostras submetidas à corrosão e a cavitação-corrosão, sendo essa uma indicação de que o revestimento “como soldado” é heterogêneo e contém subregiões alinhadas com a direção da soldagem. Essas regiões visivelmente mais atacadas são menos resistentes à cavitação. Essa observação foi relatada no trabalho de Boccanera (1999) e acredita-se ter origem na segregação e na ciclagem térmica durante o processo de soldagem. No entanto, o mecanismo de ocorrência deste fenômeno é pouco compreendido e continua sendo motivo de investigação.

A **Figura 41** mostra uma comparação entre os defeitos da amostra corroída e cavitada-corroída sem ataque (somente polidas).

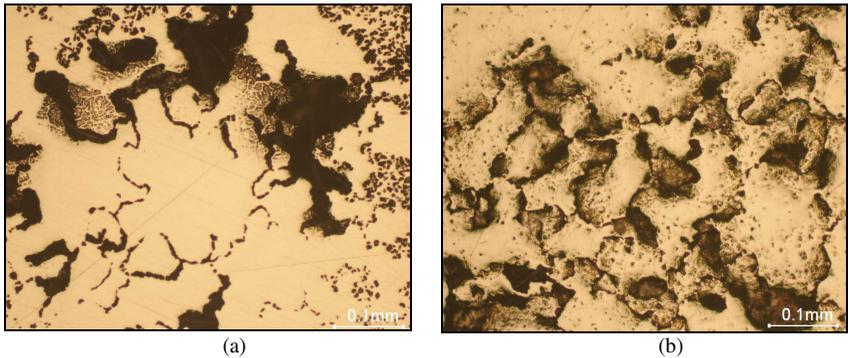


Figura 41 – Comparação do ataque causado por corrosão e cavitação-corrosão (a) CorSolda (b) CavSolda. Ataque com Água Régia. Aumento 200X.

A macrografia apresentada a seguir pela **Figura 42** registra a sutil diferença encontrada entre a amostra somente corroída e cavitada-corroída quanto à distribuição dos defeitos e evidencia a região de ataque preferencial.

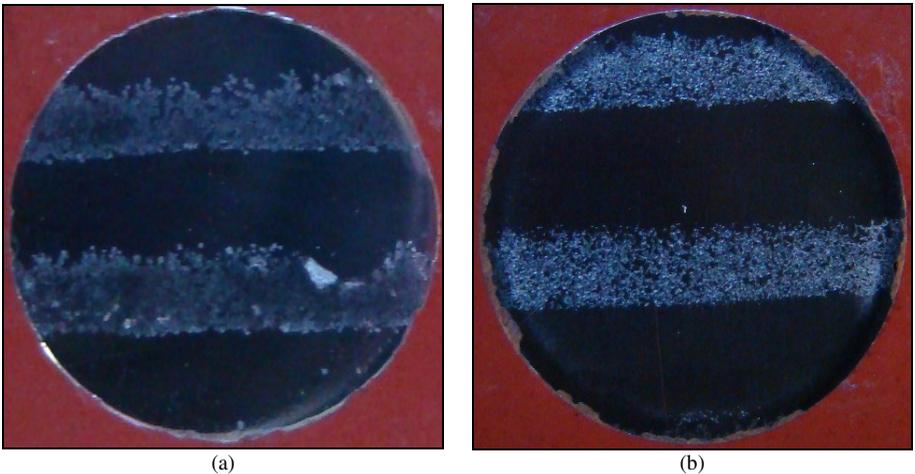


Figura 42 – Comparação do ataque causado por corrosão e cavitação-corrosão (a) CorSolda (b) CavSolda. Somente polido. Registro Macro: sem aumento. OBS: As figuras não estão em escala.

Pelas macrografias apresentadas na **Figura 42**, percebe-se que as avarias provocadas nas amostras submetidas à corrosão e à cavitação-corrosão, são sutilmente diferentes: na **Figura 42 (a)** os defeitos apresentam-se maiores que àqueles observados na amostra cavitada-corroída (**Figura 42 (b)**).

Observa-se que o ataque ocorreu na forma de pequenos pites tanto para o material CA-6NM (**Figura 34**) quanto para o material “como soldado” (**Figura 42**), no entanto, os pites observados nas duas amostras somente corroídas são maiores e estão presentes em menor quantidade em comparação com aquelas submetidas à cavitação-corrosão.

No aço CA-6NM (referência) essa diferença na distribuição dos defeitos é incontestável; já no material “como soldado” Cavitalloy, é possível perceber que o ataque ocorreu de forma diferente, no entanto, a diferença na distribuição das avarias comparando os corpo-de-prova corroídos e aqueles também cavitados, é sutil.

A ordem de grandeza e frequência dos impactos causados pela cavitação contra a superfície metálica podem, não só induzir ao tensionamento superficial do material e a transferência de massa como alterar as condições de formação do filme passivo e favorecer sua remoção em comparação às condições estáticas. Por esse motivo, é possível que o aparecimento de pequenas perfurações (pites) distribuídas e pouco profundas foram identificadas nas situações de cavitação-corrosão, onde o filme passivo foi removido em maior ou em toda a região exposta. No ensaio de corrosão feito em meio estático, sem a presença de bolhas, o íon cloreto pode ser considerado o principal responsável pelo aparecimento de pites onde há rompimento localizado do filme passivo. Estas avarias são, portanto, mais profundas e mais localizadas do que aquelas identificadas nas amostras também cavitadas.

Comparando a **Figura 39 (a)** e **(b)** com a **Figura 35** e **37** relativas ao material “como soldado” Cavitalloy, evidenciou-se que houve alteração da microestrutura das amostras que foram submetidas a cavitação, ainda que não seja percebida a estrutura martensítica. Segundo constatado por Will (2008) em seu trabalho, o revestimento “como soldado” Cavitalloy apresentou período de incubação de 9 horas e taxa erosiva de 0,71 mg/h.

O endurecimento em serviço caracterizado pela transformação da fase austenítica para martensítica é considerado uma característica importante em materiais e revestimentos aplicados em locais suscetíveis a erosão por cavitação. Neste contexto, cabe salientar que é desejável o endurecimento em serviço para o revestimento “como soldado”

Cavitalloy no intuito de aumentar a resistência deste material nas condições de uso. Porém, o tempo de ensaio (53 minutos) foi insuficiente para promover essa alteração de microestrutura. O aço CA-6NM já apresenta originalmente estrutura martensítica, de forma que, neste material, não são esperadas modificações superficiais significativas após as solicitações sofridas durante a cavitação.

Desta maneira, com o objetivo de complementar a caracterização superficial das amostras e de correlacionar os dados obtidos nas micrografias, cabe, neste momento, apresentar os resultados de microdurezas. Estas medidas foram executadas na superfície das amostras conforme removidas dos ensaios apenas lavadas com água deionizada (à exceção do material CA-6NM em condições de cavitação-corrosão que foi polido). Os corpos-de-prova foram armazenados em dessecador até sua dureza ser caracterizada.

A **Tabela 6** apresenta os valores obtidos das dez medidas de microdureza superficiais executadas aleatoriamente na região superficial.

Tabela 6 – Medidas de dureza superficiais, suas médias e desvios-padrão.
Carga:0,3 Kgf.

Medida (mm)	CA-6NM (sem ensaio) [HV]	CorCA [HV]	CavCA ^a [HV]	Solda (sem ensaio) [HV]	CorSolda [HV]	CavSolda ^b [HV]	CavSolda ^c [HV]
1	321	314	335	323	252	354	331
2	326	302	333	298	263	363	338
3	319	293	350	314	273	372	320
4	321	299	331	301	256	337	319
5	345	308	330	295	258	364	348
6	329	303	331	297	250	356	342
7	312	293	335	307	256	354	324
8	319	307	347	320	257	395	338
9	331	311	336	288	265	400	365
10	320	298	339	315	249	380	350
Média:	324,3	302,8	336,7	305,8	257,9	367,5	337,5
Desvio Padrão:	9,1	7,2	6,8	11,8	7,4	19,6	14,6

a – amostra polida devido à dificuldade de observar a indentação na amostra cavitada.

b – medidas executadas na região aparentemente menos atacada.

c – medidas executadas na região de ataque preferencial.

Como pode ser observado na **Tabela 6**, as medidas de dureza na região menos atacada (CavSolda^b) e mais atacada (CavSolda^c) de uma amostra corroída-cavitada foram estabelecidas separadamente. Embora se observe grande variabilidade entre as medidas de CavSolda mostradas através do desvio padrão, verificou-se que, tecnicamente, somente a região menos atacada da amostra do material “como soldado” apresentou endurecimento em serviço após o ensaio de cavitação-corrosão. A região que apresentou, visualmente, menor ataque, apresentou também maior trabalho a frio do que aquela visualmente mais atacada. Isso faz sentido já que, quanto mais encruado está o material, mais resistente à erosão por cavitação. Esse resultado pode ser correlacionado com as micrografias (**Figura 39**) onde o material “como soldado” na condição de cavitação-corrosão apresentou alteração da microestrutura quando comparado com as amostras não-ensaiadas ou simplesmente corroídas (**Figuras 35 e 37**).

É importante comentar que na **Tabela 6** são observadas as medidas de dureza do material “como soldado” somente corroído (CorSolda) são significativamente menores inclusive quando comparadas às medidas extraídas da amostra não-ensaiada. Os motivos do comportamento que levou a este resultado são ainda desconhecidos.

Foi considerada a média de dez repetições como resultado para a análise de variância - ANOVA. Serão aqui apresentados os resultados necessários para a interpretação dos dados. Abaixo, a **Tabela 7**, apresenta uma comparação entre todos os resultados.

Tabela 7 – Resultados da Análise de Variância (ANOVA) de dureza.

Amostra	Repetibilidade	Reprodutibilidade	F _{crítico}	F _{calculado}	Valor de p
CA	72.057,3	8.731,3	2,25	86,65	0,00
CorCA					
CavCA					
Solda					
CorSolda					
CavSolda					

Os valores apresentados na **Tabela 7** para “p” e “F” permitem analisar se há diferença entre as amostras. Para a situação apresentada, como “p” é muito menor que 0,05, e F_{calculado} é significativamente maior que F_{crítico}, então, confirma-se que as amostras são estatisticamente diferentes. O valor de repetibilidade indicado na **Tabela 7** expressa um elevado grau de discordância entre os resultados das medições sucessivas da mesma amostra nas mesmas condições de ensaio.

Ainda na **Tabela 7**, onde são mencionados os resultados da reprodutibilidade, é possível verificar, em ordem de grandeza, valores menores que a repetibilidade. Finalmente, as diferenças entre as amostras devem-se provavelmente à deficiente repetibilidade do sistema, atribuída à heterogeneidade da amostra. As medidas de dureza são resultados que apresentam variabilidade e esta situação é observada nos resultados através de grande dispersão entre as medidas de dureza no mesmo corpo-de-prova verificada através do desvio-padrão na **Tabela 6**. Essas variações foram observadas inclusive, nos materiais na condição não-ensaiada e podem ser atribuídas a superfície não-homogênea dos materiais unido às incertezas do processo de medição de dureza.

Os maiores resultados de dureza apresentaram-se na região menos atacada do material “como soldado”. Possivelmente esta região tenha apresentado-se, visualmente menos atacada, devido ao encruamento ratificado pelo aumento da dureza superficial em comparação com a amostra não-ensaiada ou somente corroída. O tempo de cavitação destes corpos-de-prova foi definido em função do ensaio de corrosão e igual a 53 minutos. Acredita-se que, devido ao reduzido tempo que a amostra permaneceu em cavitação, as alterações microestruturais possivelmente ainda não tenham atingido seu estado permanente e, por isso, na **Figura 39** ainda não tenha sido observada a formação de martensita.

5.3 Caracterização de óxidos e produtos superficiais

As **Figuras 43 a 46** a seguir apresentadas, referem-se as análises por MEV e EDS para as amostras nas condições: não-ensaiada, corroída e corroída-cavitada.

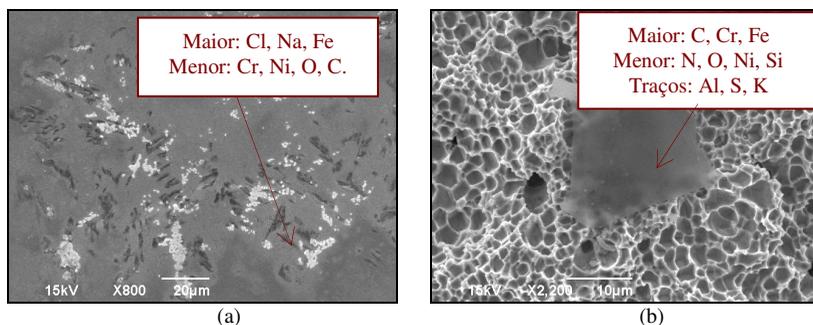


Figura 43 – Aspecto visual da superfície do material de referência CA-6NM através MEV. Tempo de ensaio: 53 minutos. (a) Condição: corrosão. Aumento: 800X (b) Condição: cavitação-corrosão. Aumento: 2200X.

Em análises pontuais por EDS (**Figura 43 (a)**) foram observados traços do elemento sódio (Na) e/ou cloro (Cl). Sua presença provavelmente se deva aos resíduos da solução de ensaio. É provável que isso tenha ocorrido pois os corpos-de-prova, após o ensaio, foram lavados com água deionizada e secos com ar morno. Propositalmente, foi evitada a lavagem pelo método ultrassônico. Este procedimento foi adotado com vistas a minimizar a remoção de possíveis óxidos e outros produtos formados pouco aderentes e otimizar a identificação na análise por energia dispersiva. Por este motivo, estes elementos foram desconsiderados na apresentação dos resultados na **Tabela 8**.

Na **Figura 43 (b)**, com ampliação de 2200 vezes, foi identificada uma diferença na morfologia. A análise por dispersão de energia revelou a presença de carbono, ferro e cromo em maior quantidade, o que nos leva a acreditar que se trata de um carboneto de cromo.

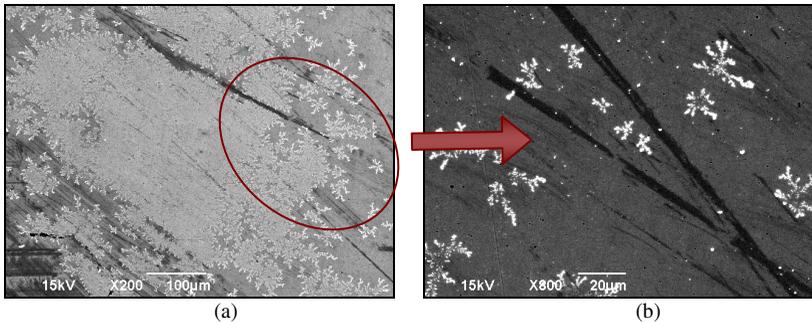


Figura 44– Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: corrosão. Tempo de ensaio: 53 minutos. Aumento (a) 200X (b) 800X.

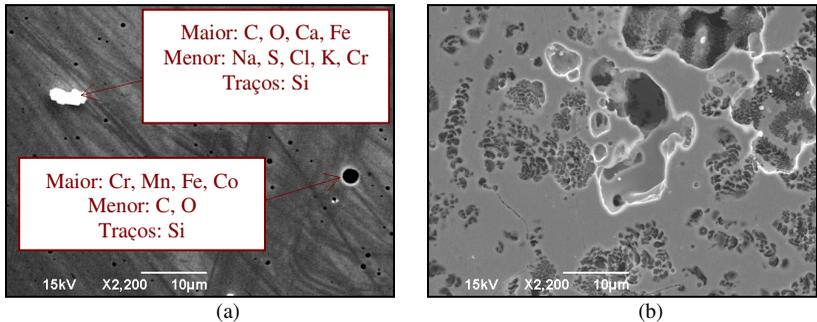


Figura 45 – Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: corrosão. Tempo de ensaio: 53 minutos. Aumento (a) 2200X (b) 2200X.

Na **Figura 45 (a)** as análises foram realizadas sobre o material “como soldado” após ensaio de corrosão. Sobre a superfície observou-se depósito de pequenos pontos brancos que, após analisados, revelaram a presença de elementos como carbono, oxigênio e cálcio. Possivelmente estes elementos sejam provenientes do algodão ou do próprio tratamento do papel onde os corpos-de-prova já polidos foram armazenados e que, por algum motivo, não foram removidos durante a lavagem em banho ultrassônico.

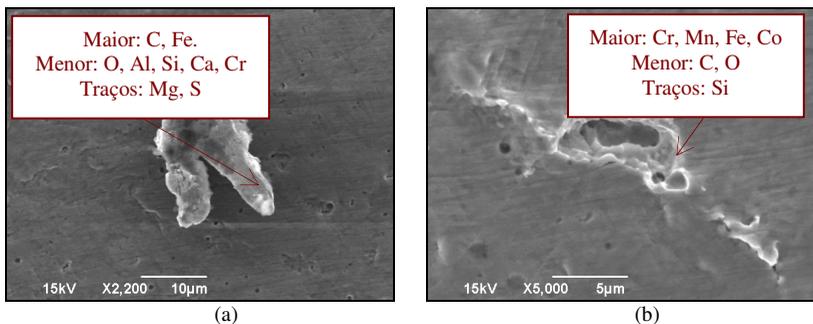


Figura 46 – Aspecto visual da superfície do material “como soldado” Cavitalloy através MEV. Condição: cavitação-corrosão. Tempo de ensaio: 53 minutos. Aumento (a) 2200X (b) 2200X.

A **Tabela 8** apresenta o resultado da análise por energia dispersiva na superfície das amostras ensaiadas.

Tabela 8– Resultados da análise por EDS na superfície das amostras ensaiadas

Amostra	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Co
CavCA	+	+	+	+++	-	+++	++	-	-
CorCA	+	+	+	+++	-	+++	++	++	-
CavSolda	++	++	+	+++	++	+++	-	-	++
CorSolda	++	++	+	+++	++	+++	++	-	++

Legenda

+++ Maior Quantidade ++ Menor Quantidade + Traços - Ausência

As avaliações sobre a superfície propriamente dita revelaram elementos presentes na composição dos materiais como: ferro, cromo, silício, manganês, níquel e, no caso do material “como soldado” Cavitalloy, inclusive cobalto. A presença de oxigênio nas duas condições (corroída e cavitada-corroída) de ambos os materiais CA-6NM e principalmente do revestimento “como soldado” Cavitalloy provavelmente se deva à formação de óxidos ou hidróxidos de cromo e de ferro:

- de cromo: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr_2O_3 ;
- de ferro: $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 .

5.4 Efeito sinérgico da cavitação-corrosão

Considera-se como sinergia o desempenho do material resultante da ação conjunta dos efeitos da cavitação e da corrosão em comparação com seus efeitos medidos isoladamente. O reflexo do efeito sinérgico é observado através do desempenho do material no ensaio, ou mesmo, na vida útil do componente na situação real de uso. O valor de sinergia foi mensurado neste trabalho pela densidade de corrente média, da qual, foram excluídos os valores *outliers*. Foram considerados *outliers* aqueles valores que apresentaram ordem de grandeza superior ou inferior à maioria dos resultados da amostra naquele ensaio. A **Tabela 9** apresenta as médias das densidades de corrente consideradas para o cálculo do efeito sinérgico.

Tabela 9 – Valores das densidades de corrente dos materiais reescritos sem os *outliers*.

Valor médio sem <i>outliers</i>	CavCA	CorCA	CavSolda	CorSolda
I_{corr} [A/cm^2]	$2,08 \times 10^{-5}$	$6,88 \times 10^{-7}$	$1,79 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-6}$

Através da análise dos dados da **Tabela 9** é possível verificar que a cavitação é muito representativa em relação à corrosão. Na amostra do aço CA-6NM cavitada- corroída (CavCA) a densidade de corrente medida é 30 vezes maior em relação à mesma amostra somente corroída e na amostra “como soldada” essa relação é 15 vezes maior.

Para cálculo da contribuição de cada efeito na parcela final de cavitação-corrosão, considerou-se as seguintes expressões:

$$\text{Parcela da cavitação sobre o total} = \frac{(i_{cav} - i_{cor})}{i_{cav}} X 100 \quad (9)$$

$$\text{Parcela da corrosão sobre o total} = \frac{i_{cor}}{i_{cav}} X 100 \quad (10)$$

A **Tabela 10** apresenta o cálculo da contribuição de cada efeito na cavitação-corrosão.

Tabela 10 – Contribuição de cada efeito para a cavitação-corrosão.

Efeito	Material	
	CA-6NM	Cavitalloy
Cavitação	97%	93%
Corrosão	3%	7%

No aço CA-6NM o efeito mecânico representa 97% da densidade de corrente desenvolvida e é, portanto, mais pronunciado do que a representação da cavitação no material “como soldado” Cavitalloy (93%).

É evidente que a cavitação é mais representativa no processo de cavitação-corrosão para os dois materiais, no entanto, observa-se que, apesar de sutil, o material “como soldado” cavitalloy ainda é mais afetado pela corrosão (7%) quando comparado ao material de referência CA-6NM (3%).

Para efeitos de cálculo da sinergia dos dois fenômenos, utilizou-se a seguinte expressão:

$$\text{Parcela da cavitação sobre o total} = \frac{(i_{cav} - i_{cor})_{solda}}{(i_{cav} - i_{cor})_{CA-6NM}} \quad (11)$$

A **Tabela 11** apresenta os resultados da sinergia obtida para os dois materiais ensaiados: CA-6NM e material “como soldado” Cavitalloy.

Ao longo deste trabalho, o aço CA-6NM foi definido como referência, já que, conhecidamente, apresenta um desempenho satisfatório para construção de componentes suscetíveis à cavitação.

O resultado obtido na **Tabela 11**, cuja correlação foi baseada no trabalho publicado de López et al (2007), mostrou que a utilização do material “como soldado” Cavitalloy apresentou uma redução de 17% no sinergismo entre a cavitação e a corrosão em comparação ao aço CA-6NM (referência).

Tabela 11 – Sinergia da cavitação sobre a corrosão para os materiais em estudo.

Material	Sinergismo
CA-6NM (referência)	1
Cavitalloy	0,83

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas etapas experimentais desse trabalho alicerçadas nas bibliografias consultadas, permitem as seguintes conclusões:

- ✓ com base na avaliação das curvas potenciodinâmicas, conclui-se que o processo de corrosão é essencialmente conduzido pela polarização de ativação. As elevadas condutividade do meio e mobilidade dos íons, permitem considerar a queda ohmica e polarização por concentração desprezíveis;
- ✓ admite-se que a diferença na densidade de pites observada nas amostras corroídas (poucos e maiores) e cavitadas-corroídas (muitos e pequenos) deva-se às condições de (re)passivação: por um lado, os impactos gerados contra a superfície metálica favorecem a destruição do filme passivo, e por outro, o movimento do fluido gerado pela cavitação provoca a dissolução de oxigênio facilitando a repassivação;
- ✓ através da análise das densidade de corrente (i_{corr}), observou-se um aumento de i_{corr} quando o ensaio de cavitação foi conduzido junto ao de corrosão para o material de referência CA-6NM e para o material “como soldado” Cavitalloy, significando que os materiais tornam-se mais ativos quando a cavitação é inserida no sistema;
- ✓ nas amostras cavitadas-corroídas, a densidade de corrente medida é 30 vezes maior para amostra CA-6NM e 15 vezes maior para a amostra “como soldada” em relação à condição somente corroída. Portanto, o processo de cavitação aumenta significativamente a densidade de corrente de corrosão;
- ✓ os potenciais de pite extraídos das curvas de polarização são uma indicação da faixa onde há probabilidade de ocorrer corrosão localizada para cada material;
- ✓ os resultados experimentais mostram que, na busca do aumento da vida útil dos materiais, deve-se levar em conta que o fenômeno mecânico contribui em mais de 90% no processo de cavitação-corrosão;
- ✓ finalmente, conclui-se que há redução de aproximadamente 17% do sinergismo entre a corrosão e a cavitação no material “como soldado” Cavitalloy quando comparado com o material de referência (CA-6NM).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKHTAR, A. Field welding of stainless steel hydraulic turbines. *Water Power & Dam Construction*, p. 21-25, 1985.
- ASTM G32:2009 – Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus
- ASTM E92:1982(2003) – Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials
- BARRA, S. R. Influência dos procedimentos de soldagem sobre a resistência à cavitação de depósitos obtidos com a utilização de arames tubulares de aços inoxidáveis ligados ao cobalto. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Florianópolis, 1998.
- BERGET, J., ROGNE, T., BARDAL, E. Erosion–corrosion properties of different WC-Co-Cr coatings deposited by the HVOF process–influence of metallic matrix composition and spray powder size distribution. *Surface & Coatings Technology*, 201, p.7619-7625, 2007.
- BOCCANERA, F. L. Resistência a erosão por cavitação de revestimentos depositados por soldagem e aspersão térmica. Florianópolis: UFSC. 1999. 130 p. Tese doutorado EMC – UFSC .
- BOY, J.H.; KUMAR, A.; MARCH, P.; WILLIS, P.; HERMAN, H. Cavitation and erosion resistance thermal spray coating. USA. Usacerl, Technical Report 97/118, p.144, 1997
- CALAINHO, J.A.L.; HORTA, C.A.; GONÇALVES, C.; LOMONACO, F.G. Cavitação em turbinas hidráulicas do tipo Francis e Kaplan no Brasil. In: ANAIS DO XV Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, 6p, Foz do Iguaçu, 1999. 1 CD.
- Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/n04/pg14f1.jpg>>. Acesso em 30/11/09 às 17:45.

Disponível em:<http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=pourbaix_diagram.png> Acesso em 30/11/09 às 17:52.

FOX, R. W., eutectic, A. T. Introdução à mecânica dos fluidos. 4ª ed. u. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1998. 662 p.

GARCÍA-GARCÍA, D.M. GARCÍA-ANTON, J., IGUAL-MUÑOZ A. Influence of cavitation on the passive behaviour of duplex stainless steel in aqueous LiBr solutions. Corrosion Science, 50, p. 2560-2571, 2008.

GARCÍA-GARCÍA, D.M. GARCÍA-ANTON, J., IGUAL-MUÑOZ A., BLASCO-TAMARIT, E. Effect of cavitation on the corrosion behaviour of welded duplex stainless steel in aqueous LiBr solutions. Corrosion Science, 48, p. 2380-2405, 2006.

GARZÓN, M. C., THOMÁS, H., DOS SANTOS, J. F. dos, TSCHIPTSCHIN, A. P. Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel in substitute ocean water. Wear, 259, p. 145-153, 2005.

GDYNIA-ZYLLA, I. M. D. Gefügeoptimierung ut metastabilen austenitische Cr-Mn-Stählen zur Erhöhung der Kavitationsbeständigkeit durch verformungs-induzierte martensitische Umwandlung. VDI Verlag. 217. 1991.

GENTIL, V. Corrosão. 3ª ed. u. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996. v.1. 345 p.

GHOR, R. J. Novos métodos de controle da soldagem MIG/MAG. Florianópolis:UFSC. 2002. Tese de Doutorado.

HART, D. WHALE, D. A review of cavitation-erosion resistance weld surfacing alloys for hydroturbines. www.eutetic.castolin.com, acessado em julho de 2005.

HENN, É. A. L. Máquinas de fluido. Santa Maria, RS: Editora da Universidade Federal de Santa Maria, 2001. v. 1. 476 p.

HÜME, H. REBELLO, J.M.A. Resistência à cavitação de recobrimentos soldados. Soldagem de materiais, 3 (2), 1991.

JIANG, S. L., ZHENG, Y. G., YAO, Z. M. Cavitation erosion behaviour of 20SiMn low alloy steel in Na₂SO₄ and NaHCO₃ solutions. Corrosion Science, 48, p. 2614-2632, 2006.

LÓPEZ, D., FALLEIROS, N. A., TSCHIPTSCHIN, A. P. Corrosion-erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels. Wear, 263, p. 347-354, 2007.

MENG, H., HU, X., NEVILLE, A. A systematic erosion-corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design. Wear, 263, p. 355-362, 2007.

MUSARDO, G. B. Análise microestrutural de revestimentos usados no reparo de turbinas hidráulicas danificadas pela cavitação. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Universidade Estadual Paulista. 2006. 98p. Dissertação de Mestrado.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. 1. Ed. São Paulo: Graphium Publicidade e Editora LTDA, 1993. v. 1. 280 p.

PAREDES, R.S.C. Estudo de revestimentos de alumínio depositados por três processos de aspersion térmica para a proteção do aço contra a corrosão marinha. Florianópolis: UFSC. 1998. 246 p. Tese doutorado EMC – UFSC .

PEREIRA, A. S. Desenvolvimento de procedimento para reparo por soldagem em aços inoxidáveis martensítico com metal de adição similar sem TTP. Florianópolis: UFSC. 2000. Dissertação de Mestrado EMC – UFSC.

PROCOPIAK, L. A. J. SOUZA, N.C. D'OLIVEIRA, A.S.C.M. XIAOJUN,Z. Efeito dos processos e modificação superficial na resistência a erosão por cavitação. Programa P & D COPEL / ANEEL 1999/2000.

PUKASIEWICZ, A G. M., CAPRA, A. R., PAREDES, R.S.C., CHANDELIER, J.G. Influência dos parâmetros de processo na deposição de liga inox com cobalto resistente à cavitação via aspersão térmica. In: 61º CONGRESSO ANUAL da ABM Internacional, 2006. Rio de Janeiro: julho de 2006. CD-ROM.

PUKASIEWICZ, A G. M., CAPRA, A. R., CHANDELIER, J.G.,PAREDES, R.S.C. Aspersão Térmica ASP das Ligas AWS309L e AWS410NiMo e sua Resistência à Cavitação. In: XXXII CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem, 2006. Anais... Belo Horizonte: outubro 2006. CD-ROM.

RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu controle. 1/4. Ed. São Paulo: HEMUS, 1988. v. 1. 360 p.

RAO, A. S. KUNG, D. Metallic overlay materials for the optimum cavitation performance of hydraulic turbines. Canadian Electrical Association. Montreal. 1987.

RIBEIRO, H. O. BUSCHINELLI, A.J.A. DUTRA, J.C. D'OLIVEIRA, A.S.C.M. Resistência à Erosão por Cavitação de Aços Inoxidáveis Austeníticos ao Mn-Si-N Depositados por PTA. XXXV CONSOLDA – Congresso Nacional de Soldagem. Piracicaba SP. 2009.

SIMONEAU, R. LAMBERT, P. SIMONEAU M. DICKSON J. I. and L'ESPERANCE G.L. Cavitation erosion and deformation mechanisms of Ni and Co austenitic stainless steels. IREQ. 1987.

SIMONEAU, R. A new class of high strain-hardening austenitic steels to fight cavitation erosion. IAHR Symposium. Canada. 1986.

SOUZA, V. A. D., NEVILLE, A. Aspects of microstructure on the synergy and overall material loss of thermal spray coatings in erosion-corrosion environments. *Wear*, 263, p. 339-346, 2007.

STACK, M. M., BADIA, A. E., Some comments on mapping the combined effects of slurry concentration, impact velocity and electrochemical potential on the erosion-corrosion of WC-Co-Cr coatings. *Wear*, 264, p. 826-837, 2008.

TRETHEWEY, K. R. CHAMBERLAIN, J. Corrosion for students of science and engineering. 3a ed. Singapura: Longman Scientific and Technical, 1988. 382 p.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1^a ed. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003. v. 1. 166 p.

ZHENG, Y. G., YO, H., JIANG, S. L., YAO, Z. M. Effect of the sea mud on erosion-corrosion behaviors of carbon steel and low alloy steel in 2.4% NaCl solution. *Wear*, 264, p. 1051-1058, 2008.

ZHENG, Y. G., LUO, S. Z., KE, W. Cavitation erosion-corrosion behaviour of CrMnB stainless overlay and 0Cr13Ni5Mo stainless steel in 0.5 M NaCl e 0.5 M HCl solutions. *Tribology International*, 2008, .doi: 10.1016/triboint.2008.02.011

WILL, C. R. Ligas inoxidáveis resistentes à cavitação depositadas por plasma – PTA – Arame. Curitiba: UFPR. 2008. Dissertação de Mestrado PIPE – UFPR.