

Estudo de Revestimentos por Soldadura em Equipamentos de Processo



Ricardo Jorge Dias Martins

Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade de Coimbra

Tese submetida para obtenção do grau

Mestre em Engenharia Física (MSc) - Ramo de Metrologia e Qualidade

Julho de 2011

Júri constituído por:

Presidente: Francisco Amaral Fortes de Fraga

Categoria: Professor Associado com Agregação

Instituição: Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Nome: António Adriano Castanhola Batista

Categoria: Professor Auxiliar

Instituição: Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Nome: Christopher Michael Ashton Brett

Categoria: Professor Catedrático

Instituição: Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Nome: Altino de Jesus Roque Loureiro

Categoria: Professor Associado com Agregação

Instituição: Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Nome: Maria José Fernandes Vaz Lourenço Marques

Categoria: Professora Auxiliar

Instituição: Departamento de Engenharia Física da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Agradecimentos

O meu primeiro agradecimento é dirigido aos meus orientadores, o professor António Castanhola e a professora Maria José Marques, por me terem tão bem recebido no Grupo das Tensões Residuais e pela importante orientação que me deram ao longo deste ano de trabalho. Em segundo lugar gostaria de agradecer ao professor João Paulo Nobre pelos seus preciosos ensinamentos da técnica do furo incremental.

Agradeço também ao professor Christopher Brett pela revisão desta dissertação, no que toca aos assuntos relacionados com a corrosão e a todos os investigadores do Grupo de Electroquímica e Corrosão do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, em especial ao Herbert, à Carla e à Andreia pela simpatia, disponibilidade e orientação no decorrer dos ensaios de corrosão.

Agradeço à ARSOPI - Indústrias Metalúrgicas Arlindo S. Pinho, S.A, pela disponibilização das amostras e da informação importante para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, irmão e cunhada resta-me dizer um obrigado muito especial e muito sentido, por estarem sempre lá quando mais precisei. Gostaria de agradecer, ainda, a todos os meus colegas e amigos que me acompanharam ao longo destes anos e que me deram muita força durante a realização desta dissertação.

Este trabalho é financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito dos projectos PEst-C/FIS/UI0036/2011 e PTDC/EME-TME/103845/2008.



União Europeia

Fundo Europeu de
Desenvolvimento Regional

FCT

Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

Abstract

Com a presente dissertação pretende-se estudar a distribuição das tensões residuais e a resistência à corrosão em amostras revestidas por soldadura. Estas amostras foram elaboradas a partir de placas de aço carbono, sendo uma das faces, revestida com três camadas de um aço inoxidável através de soldadura por arco submerso. Após o processo de revestimento por soldadura, algumas das amostras foram submetidas a tratamentos térmicos com diferentes parâmetros: um mantendo uma temperatura de 620°C durante uma hora e outro mantendo uma temperatura de 540°C durante um período de dez horas. As tensões residuais nas camadas superficiais foram determinados por difracção de raios-X e pela técnica do furo incremental. A resistência à corrosão foi avaliada por técnicas electroquímicas, como a medição do potencial em circuito aberto, curvas de polarização e espectroscopia de impedância electroquímica, juntamente com uma análise morfológica da superfície das amostras corroídas.

Enquanto as técnicas de difracção de raios-X na determinação de tensões residuais se mostraram ineficientes, a técnica do furo incremental aparenta indicar que a amostra com tratamento térmico de 620°C apresenta as tensões de compressão mais intensas nas camadas superficiais. Todas as amostras exibem elevada resistência à corrosão. Contudo, observando os resultados dos testes electroquímico, verifica-se um comportamento à corrosão algo heterogéneo entre as amostras.

Para se alcançar o objectivo do projecto torna-se necessário combinar estes resultados com a caracterização metalúrgica, a análise de fases por difracção de raios-X das amostras revestidas por soldadura e com os resultados da difracção de neutrões, na determinação de tensões residuais em profundidade.

Abstract

The influence of the heat treatment on the residual stress fields and corrosion resistance of weld cladded samples is discussed in this dissertation. The samples were elaborated from carbon steel plates, cladded in one of the faces with stainless steel filler metals by submerged arc welding. Three layers were deposited. Following the cladding process some of the samples were submitted to heat treatments with different parameters: one at 620°C for a holding time of one hour and the other at 540°C for a period of ten hours. The residual stresses in the superficial layers were determined by X-ray diffraction and hole-drilling method. Corrosion resistance was evaluated by electrochemical techniques such as open circuit potential, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy with surface morphological examination of corroded samples.

While the X-ray methods for determining residual stresses have been proved inefficient, the hole-drilling method indicates that the sample with the heat treatment of 620°C shows most intense compressive residual stresses in the superficial layers. All samples exhibit high corrosion resistance, although some heterogeneity in the behavior has been observed as showed by the results of electrochemical tests.

In order to achieve the aim of the project it is necessary to combine these results with the metallurgical characterization, phase analysis by X-ray diffraction of the weld cladded samples and with the in-depth residual stress profiles, previously determined by neutron diffraction.

Conteúdo

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objectivos	2
1.3 Plano de Tese	2
2 Revestimentos, Processos e Materiais	5
2.1 Equipamentos de Processo	5
2.2 Processo de Revestimento	7
2.2.1 Revestimento por Soldadura de Arco Submerso	9
2.2.2 Tratamento Térmico Após Soldadura	12
3 Tensões Residuais	13
3.1 Definição e Origem das Tensões Residuais	13
3.2 Classificação das tensões residuais em diferentes ordens	14
3.3 Métodos de Determinação das Tensões Residuais	18
4 Métodos de Difracção de Raios-X	19
4.1 Difracção de Raios X. Lei de Bragg	19
4.2 Geometria da Difracção de Raios-X	21
4.3 Determinação de tensões residuais por difracção de raios X	22
4.3.1 Princípio do Método	24
4.3.2 Determinação das Tensões a partir das Deformações Medidas por Difracção de Raios-X	25

CONTEÚDO

4.3.2.1	Estado de Tensões Uniaxial	27
4.3.2.2	Estado Biaxial de Tensões	28
4.3.2.3	Estado Triaxial de Tensões	29
4.3.2.4	Determinação do estado de referência	31
4.3.3	Determinação da Posição do Pico de Difracção: Método do Meio da Corda	32
4.3.4	Limites do Método	33
5	Determinação de Tensões Residuais pela Técnica do Furo Incremental	37
5.1	Introdução	37
5.2	Determinação de Tensões Residuais Uniformes	39
5.3	Determinação de Tensões Residuais Não-Uniformes	45
5.3.1	Métodos de Cálculo	46
5.3.2	Método Integral	48
6	Corrosão	51
6.1	Introdução	51
6.2	Mecanismos de Corrosão de Metais	52
6.2.1	Aspectos Termodinâmicos	54
6.2.2	Aspectos Cinéticos	57
6.2.3	Tipos de Corrosão Metálica	61
6.3	Técnicas Experimentais para Estudo da Corrosão	63
6.3.1	Potencial em Circuito Aberto	64
6.3.2	Polarização Potenciodinâmica	64
6.3.3	Espectroscopia de Impedância Electroquímica	67
7	Trabalho Experimental	73
7.1	Material em Estudo	73
7.2	Preparação das Amostras, Equipamentos e Condições Experimentais	76
7.2.1	Dosagem de Fases por Difracção de Raios-X	78
7.2.2	Determinação de Tensões Residuais por Difracção de Raios-X	80
7.2.3	Técnica do Furo Incremental	83
7.2.4	Ensaio de Corrosão	86
7.3	Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão	89

7.3.1	Dosagem de Fases por Difraccção de Raios-X	89
7.3.2	Análise de Tensões Residuais por Difraccção de Raios-X	91
7.3.3	Análise de Tensões Residuais pela Técnica do Furo Incremental	101
7.3.4	Resistência à Corrosão: Ensaio de Corrosão	108
7.3.5	Microdureza <i>Vickers</i>	129
8	Conclusões e Perspectivas Futuras	131
	Bibliografia	137
A	Tensões Residuais nos Equipamentos de Processo	145
A.1	Tensões Residuais - Tratamentos Térmicos	145
A.2	Tensões Residuais em Revestimentos por Soldadura	148
B	Dosagem de Fases por Difraccção de Raios X	149
B.1	Princípio do Método	150
B.1.1	Medição das Intensidades Difractadas	153
B.1.2	Factores que Influenciam as Medidas de Intensidade	153
B.2	Dosagem de Fases em Aços Texturados e de Grão Grosso	154

CONTEÚDO

Lista de Figuras

2.1	Tampa de equipamento de processo	5
2.2	Exemplo de equipamentos de processo	7
2.3	Fissura na região da interface do material de base com o revestimento	8
2.4	Deposição de revestimentos por soldadura de arco submerso	9
2.5	Processo de soldadura por arco submerso	10
3.1	Estrutura do material observada a diferentes escalas	15
3.2	Representação esquemática da distribuição típica das diferentes ordens de tensões para um material monofásico	16
4.1	Esquema da lei de <i>Bragg</i>	19
4.2	Ângulos e rotações usadas na difracção de raios-X	22
4.3	Efeito das macro e microtensões num pico de difracção	23
4.4	Variação da distância interplanar em função do ângulo ψ , para uma sollicitação uniaxial	26
4.5	Referenciais usados na análise de tensões por difracção de raios-X	26
4.6	Influência da deformação na amostra sobre a tensão σ_{11}	28
4.7	Exemplo de curvas $\epsilon_{\phi} \psi = f(\text{sen}^2 \psi)$ para diferentes materiais	33
5.1	Os três tipos de rosetas normalizadas na norma ASTM E 837-99	38
5.2	Placa com um furo, sujeita a um estado plano de tensões	40
5.3	Geometria dos extensómetros	42
5.4	Ilustração da roseta de extensómetros horária, tipo A, da ASTM E 837	43
5.5	Representação gráfica do princípio da técnica do furo incremental	46
5.6	Comparação dos resultados para os quatros métodos de determinação de tensões	48

LISTA DE FIGURAS

6.1	Campos da ciência que interferem na resistência à corrosão	52
6.2	Diagrama de <i>Pourbaix</i> simplificado para o ferro em água pura - actividades iónicas de 10^{-6} . a) O diagrama sob a forma das espécies mais estáveis em cada região; b) O diagrama em termos do tipo de reacção que pode ocorrer . . .	56
6.3	Exemplo de um diagrama de <i>Pourbaix</i> real (ferro em água do mar)	57
6.4	Gráfico de <i>Tafel</i> para a corrosão metálica na ausência e presença do oxigénio .	59
6.5	Curva voltamétrica para um metal onde se forma um filme passivo, como o níquel	61
6.6	Curva de polarização teórica para uma reacção anódica. O significado dos números e letras encontra-se acima mencionado	66
6.7	Cálculo dos parâmetros retirados da curva de <i>Tafel</i>	67
6.8	Circuito eléctrico equivalente de uma célula electroquímica para um processo de eléctrodo simples. R_{Ω} é a resistência da solução, dos contactos e dos materiais de eléctrodo, Z_f a impedância dos processos de eléctrodo e C_d a capacidade da dupla camada	69
6.9	Gráfico de <i>Nyquist</i> com o vector impedância. b) Gráfico de <i>Bode</i>	70
6.10	Diagramas de (a) <i>Nyquist</i> e (b) de <i>Bode</i> simulados para o circuito de Randles. $R_S = 100 \Omega$, $R_{ct} = 600 \Omega$ e $C_{dl} = 5 \mu F$; $\Delta f = 1 \text{ mHz}$ a 10 kHz	72
7.1	Amostras em estudo após o processo de produção e alguns ensaios.	74
7.2	Microestrutura de uma das amostras, com respectiva legenda.	75
7.3	Estado da superfície da amostra TT620, após a fresagem. Os extensómetros revelam que, ensaios do método do furo já foram realizados.	77
7.4	Equipamento e amostra utilizado na dosagem de fases por DRX.	79
7.5	Difractómetro portátil <i>Set-X</i>	81
7.6	Esquema representativo dos pontos de medida de tensões residuais na superfície das três amostras, por difracção raios-X. As linhas a tracejado indicam os vales dos cordões de soldadura.	82
7.7	Equipamento usado para a determinação de tensões residuais pela TFI.	84
7.8	Representação esquemática do corte das amostras, para os ensaios de corrosão.	86
7.9	Material e montagem utilizada nos ensaios de corrosão.	87
7.10	Difractograma recolhido para um ponto localizado na 1ª camada, a 9 mm de profundidade, na secção transversal da amostra TT540.	89

7.11 Difractogramas recolhidos num ponto da secção transversal da amostra TT540, localizado a 7 mm da superfície.	90
7.12 Curvas 2θ vs $\text{sen}^2\psi$, em pontos da peça STT.	92
7.13 Curvas 2θ vs $\text{sen}^2\psi$, em pontos da peça TT540.	93
7.14 Curvas 2θ vs $\text{sen}^2\psi$, em pontos da peça TT620.	94
7.15 Forma dos picos de difracção de raios-X, para o material em estudo.	95
7.16 Picos de difracção para: (a) ângulos ψ num mesmo ponto da mesma peça; (b) um ângulo ψ num mesmo ponto de diferentes peças; (c) um ângulo ψ para diferentes pontos da mesma peça; (d) ângulos ψ diferentes em diferentes pontos de diferentes peças.	97
7.17 Curvas $2\theta = f(\text{sen}^2\psi)$; perfil de DRX em profundidade, para a direcção longitudinal (STT).	99
7.18 Avaliação das tensões residuais normais segundo as direcções longitudinal e transversal à direcção do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 5 da superfície inicial das amostras (não fresadas).	102
7.19 Avaliação das tensões residuais normais à longitudinal e transversal do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 2.	104
7.20 Avaliação das tensões residuais normais à longitudinal e transversal do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 3.	104
7.21 Avaliação das tensões residuais normais à longitudinal e transversal do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 7, para as peças tratadas.	105
7.22 Avaliação das tensões residuais normais à longitudinal e transversal do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 9.	105
7.23 Potencial em circuito aberto para eléctrodos STT.	109
7.24 Potencial em circuito aberto para eléctrodos TT540.	109
7.25 Potencial em circuito aberto para eléctrodos TT620.	110
7.26 Comparação dos potenciais em circuito aberto entre eléctrodos de amostras diferentes.	110
7.27 Curvas de polarização para as amostras STT.	112
7.28 Curvas de polarização para as amostras TT540.	113
7.29 Curvas de polarização para as amostras TT620.	113

LISTA DE FIGURAS

7.30	Repetição das medidas do potencial em circuito aberto e das curvas de <i>Tafel</i> para os mesmos eléctrodos, nomeadamente, STT(2), TT540(2) e TT620(3), respectivamente.	116
7.31	Espectro de impedância para o eléctrodo STT(1).	118
7.32	Espectro de impedância para o eléctrodo STT(3).	118
7.33	Espectro de impedância para o eléctrodo TT620(1).	119
7.34	Espectro de impedância para o eléctrodo TT620(5).	119
7.35	Espectro de impedância para o eléctrodo TT540(5).	120
7.36	Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIE aos eléctrodos das amostras TT540 e TT620.	121
7.37	Zona central da superfície da amostra STT(4), observada por microscopia óptica.	124
7.38	Zona central da superfície da amostra STT(4), observada por microscopia óptica.	125
7.39	Zona do bordo, corroída, da superfície da amostra STT(4), observada por microscopia óptica.	125
7.40	Zona central da superfície da amostra TT540(2), observada por microscopia óptica.	126
7.41	Zona central da superfície da amostra TT620(2), observada por microscopia óptica.	126
7.42	Superfície da amostra STT(4), vista à lupa.	128
7.43	Comparação entre o estado da superfície exposta de um eléctrodo com aço base e de um eléctrodo com revestimento, sujeitos à mesmas condições de corrosão.	129
7.44	Perfil de microdureza <i>Vickers</i> em profundidade das amostras STT, TT540 e TT620.	130
A.1	Relação entre o tempo e a temperatura na relaxação de tensões num aço.	146
A.2	Variação da tensão de cedência com a temperatura para três classes genéricas de aços.	147
B.1	Cálculo das intensidades teóricas para o $Fe - \alpha$ e $Fe - \gamma$ em aços, usando radiação de cobre	156

Lista de Tabelas

4.1	Informação obtida a partir de um difractograma no estudo de materiais policristalinos.	20
6.1	Principais elementos utilizados nos circuitos eléctricos modelos da <i>EIE</i> . Y_0 é a admitância, que corresponde ao inverso da impedância.	71
7.1	Composição dos materiais (% em massa).	73
7.2	Condições da soldadura de arco submerso.	74
7.3	Técnicas utilizadas na caracterização das amostras.	76
7.4	Parâmetros experimentais usados no difractómetro, <i>Seifert</i>	78
7.5	Parâmetros de aquisição para a dosagem de fases, por DRX.	78
7.6	Parâmetros experimentais de difracção do <i>Set-X</i> , para a determinação de tensões residuais na fase austenítica.	80
7.7	Propriedades do material, relevantes para a difracção de raios-X.	80
7.8	Parâmetros de aquisição para a DRX.	80
7.9	Condições e localização dos pontos de medida nas amostras, de tensões residuais pela TFI	83
7.10	Número de incrementos e respectiva profundidade para os ensaios do método do furo incremental (MFI).	85
7.11	Resultados da dosagem de fases, por DRX, na superfície transversal da amostra TT540.	91
7.12	Perfil de tensões residuais em profundidade no ponto B8, amostra STT, após fresagem e polimento mecânico.	100
7.13	Resultados obtidos por difracção de raios-X após a fresagem.	100

LISTA DE TABELAS

7.14 Resultados dos testes potenciodinâmicos (<i>Tafel</i>) e potenciostáticos. Os valores marcados com repetição correspondem à repetição dos ensaios, nas mesmas condições, para o respectivo eléctrodo. O significado dos símbolos é explicado na secção 6.2.2.	115
7.15 Valores dos componentes do circuito equivalente, da figura 7.36, obtidos a partir da espectroscopia de impedância electroquímica, EIE, para a amostra TT540.	122
7.16 Valores dos componentes do circuito equivalente, da figura 7.36, obtidos a partir da espectroscopia de impedância electroquímica, EIE, para a amostra para a amostra TT620.	122

1

Introdução

1.1 Motivação

Em muitas aplicações industriais, como é o caso das indústrias química, petrolífera e de produção de energia, muitos equipamentos de processo (recipientes sob pressão, permutadores de calor, etc.) necessitam de proteger as zonas mais expostas à corrosão. Estes equipamentos são frequentemente fabricados em aço ferrítico, sendo a protecção fornecida pela deposição de camadas por soldadura de um aço inoxidável austenítico sobre o material de base. O aço inoxidável austenítico possui uma maior resistência à corrosão que o ferrítico, sendo contudo mais dispendioso. Estas camadas podem ser depositadas por diversas técnicas de soldadura, sendo a soldadura por arco submerso (*SAS*) frequentemente utilizada e aquela a que se recorreu para a produção dos provetes neste estudo. Os principais problemas associados à deposição destas camadas são a fissuração na interface do revestimento com o material de base e a consequente fragilização do mesmo. Este problema está geralmente associado à migração do carbono do material base para o revestimento. Tensões residuais de tracção e a presença de hidrogénio agravam ainda mais este problema. A migração do carbono inicia-se durante o processo de soldadura e continua durante os tratamentos térmicos posteriores. As tensões residuais são criadas pela diferença nos ciclos de aquecimento/arrefecimento entre as camadas depositadas e o material de base, bem como por diferenças de condutividade e expansão térmica.

Este estudo pretende analisar a influência dos tratamentos térmicos realizados após a soldadura na relaxação das tensões residuais nas amostras, estudando simultaneamente as propriedades mecânicas e metalúrgicas e a resistência à corrosão, de modo a otimizar a qualidade do revestimento produzido.

1. INTRODUÇÃO

1.2 Objectivos

O presente trabalho, integrado no projecto "*STRESSCLAD - Influência do tratamento térmico no campo de tensões residuais e no comportamento à corrosão de revestimentos por soldadura*", com referência PTDC/EME-TME/103845/2008, tem como principal objectivo o estudo da influência do tratamento térmico no campo de tensões residuais e na resistência à corrosão de revestimentos elaborados por soldadura.

O estudo proposto para a presente dissertação tem como principal intuito cumprir os seguintes objectivos:

- Caracterização das propriedades mecânicas e metalúrgicas;
- Avaliação da distribuição de tensões residuais presente nos materiais, recorrendo a diferentes técnicas;
- Estudo do efeito dos tratamentos térmicos posteriores à deposição dos revestimentos, na relaxação das tensões residuais;
- Estudo da resistência à corrosão das amostras, recorrendo a técnicas electroquímicas.

Pretende-se, deste modo, conciliar os resultados obtidos nas diferentes amostras, mediante o recurso a diversas técnicas de análise, para que se possa concluir quais as melhores condições do tratamento térmico, por forma a otimizar o comportamento e as características dos revestimentos produzidos.

1.3 Plano de Tese

Nesta secção pretende-se apresentar, em traços gerais, a estrutura da dissertação bem como os principais temas abordados.

O segundo capítulo trata dos equipamentos de processo e da sua produção, de onde se destaca a importância que estes assumem a nível industrial, ao processo e às técnicas de fabrico até aos posteriores tratamentos, justificando-se as escolhas comuns dos materiais utilizados nestes mesmos equipamentos. Este capítulo permite, assim, contextualizar o trabalho no sentido em que se expõem os problemas encontrados na indústria.

O terceiro capítulo dá início a uma revisão bibliográfica, que se estenderá até ao sexto capítulo. Este terceiro capítulo é dedicado exclusivamente às tensões residuais, dizendo em

que consistem e como são originadas. Ainda neste capítulo, é feita uma pequena abordagem às principais técnicas disponíveis para a avaliação experimental das referidas tensões.

O quarto e quinto capítulo descrevem as duas técnicas de avaliação de tensões residuais, usadas neste trabalho. O capítulo quatro foca-se nos fundamentos da difracção de raios-X (DRX) e descreve como esta técnica pode ser aplicada à determinação das tensões residuais.

O quinto capítulo descreve a técnica do furo incremental para determinação das tensões residuais. Neste capítulo é destacado, como método de cálculo das tensões a partir das deformações, o método integral, uma vez que entre os diversos métodos disponíveis, este foi o utilizado no presente trabalho.

O sexto capítulo é dedicado ao estudo da resistência à corrosão. Pretende-se com este capítulo dar ao leitor os conceitos básicos que permitem a compreensão da análise dos resultados do comportamento das peças à corrosão. Neste capítulo dá-se foco quer ao mecanismos de corrosão quer aos tipos mais comuns de corrosão que ocorrem nos aços inoxidáveis. Na segunda parte deste mesmo capítulo é realizada a descrição das técnicas electroquímicas a que se recorreu durante o trabalho, para se caracterizar o material quanto ao seu comportamento à corrosão. Essas técnicas são a medição do potencial em circuito aberto, a polarização potenciodinâmica e a espectroscopia de impedância electroquímica.

O capítulo sete é dedicado à apresentação do trabalho experimental realizado neste projecto, sendo apresentados e discutidos os resultados. A divisão deste capítulo é simples. Numa primeira instância temos, para além das condições de fabrico dos provetes e respectiva composição química, as condições experimentais usadas na preparação dos ensaios, os equipamentos e os respectivos parâmetros utilizados. Numa segunda instância são apresentados exclusivamente os resultados obtidos, sendo discutidos à medida que são apresentados.

No capítulo oitavo, são apresentadas as conclusões do trabalho e as perspectivas de trabalho futuro.

As referências bibliográficas que serviram de auxílio na elaboração desta dissertação encontram-se a seguir ao capítulo oito. De notar, que no final de cada referência é apresentado o(s) número(s) da(s) página(s) do presente documento onde essa mesma referência é invocada.

Finalmente, nos anexos encontram-se descritos alguns casos particulares de estudo das tensões residuais em equipamentos de processo, com interesse para o presente trabalho (Anexo A). No Anexo B é descrito como a DRX pode ser aplicada na avaliação quantitativa do teor de fases cristalinas presente nos materiais.

1. INTRODUÇÃO

2

Revestimentos, Processos e Materiais

2.1 Equipamentos de Processo

Designam-se por equipamentos de processo todo o conjunto de equipamentos que servem ao manuseamento, armazenamento ou distribuição de materiais que sofrem transformações físicas e/ou químicas. Estes tipo de equipamentos são tipicamente cilíndricos, ou com forma esférica, e exibem dimensões elevadíssimas, podendo chegar aos 200 metros em comprimentos e pesarem cerca de 80 toneladas [2]. Os equipamentos de processo são comuns nas indústrias químicas, petroquímicas, alimentares, farmacêuticas, etc. Estes equipamentos podem ser divididos, por exemplo, em: [3]

- Vasos de pressão;
- Permutadores de calor;
- Fornos e Caldeiras;
- Máquinas (como bombas, centrifugadoras, compressores, etc.);
- Tubulação Industrial

Na maioria das referidas indústrias, estes tipo de equipamentos funcionam vinte e quatro horas por dia. A interrupção não programada para manutenção de um único equipamento,

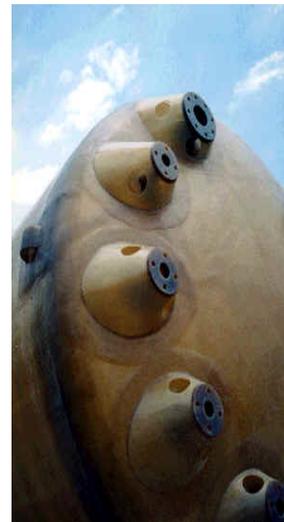


Figura 2.1: Tampa de equipamento de processo [1].

2. REVESTIMENTOS, PROCESSOS E MATERIAIS

na melhor das hipóteses, diminui o fluxo de produção da indústria, o que acarreta, só por si, maiores custos de produção do produto. Assim, torna-se crucial que a escolha dos materiais empregues no fabrico dos mesmos seja acertada, quer por motivos económicos quer por motivos de segurança.

A selecção dos materiais adequados é influenciada por diversos parâmetros, apresentando-se de seguida os principais factores para a generalidade dos equipamentos [3, 4]:

- **Custo:** Compromisso entre o custo de aquisição com o tempo de vida do equipamento, custo de fabricação, manutenção, etc.
- **Condição de serviço:** Temperatura de trabalho; pH e carácter redutor/oxidante do meio ambiente do equipamento, que pode levar à fragilização e/ou causar alterações químicas no material; pressão, temperatura e velocidade de escoamento do fluido (caso seja o caso). O material deve resistir mecanicamente aos esforços solicitados.
- **Disponibilidade, Produção e Manuseamento:** Os materiais apresentam determinadas limitações quanto à possibilidade de fabricação de equipamentos tais quais a soldabilidade, usinabilidade, maquinagem e facilidade de conformação.
- **Propriedades mecânicas:** A determinação e/ou conhecimento destas propriedades é importante para a escolha do material, consoante a aplicação, tal como para o projecto e fabricação do componente. Estas propriedades definem o comportamento dos materiais quando sujeitos a esforços mecânicos ou térmicos, e portanto, propriedades como a dureza e resistência mecânica são importantes, para que a integridade do material não seja comprometida. Existem ainda outras propriedades mais específicas a ter em conta, como por exemplo a condutividade térmica dos materiais, a resistência à abrasão e a possibilidade de solda com outros materiais.
- **Segurança:** É conveniente prever os efeitos de dilatação, corrosão, desgaste do material, entre outros, para evitar a paralisação dos equipamentos e eventuais acidentes. São exemplos de potencial risco, equipamentos que trabalhem com fluidos inflamáveis, tóxicos, explosivos e substâncias radioactivas ou a elevadas temperaturas e pressões.

São diversas as categorias de materiais que encontramos para fabrico dos equipamentos de processo. Consoante o tipo de equipamentos de processo, ou seja, dependendo se estamos a tratar de vasos de pressão, tanques de armazenamento, caldeiras e fornos, etc. podemos ter

metais (ferrosos ou não ferrosos) e/ou materiais não metálicos, como betão armado, plásticos, vidro, cerâmicos, borrachas. Contudo, os materiais metálicos são de longe os mais usados na fabricação de equipamentos de processos, destacando-se dentro destes os metais ferrosos (aços-carbono e inoxidáveis) [3].



Figura 2.2: Exemplo de equipamentos de processo: reactores usados na indústria petroquímica [2].

2.2 Processo de Revestimento

Os equipamentos de processo são tipicamente construídos a partir de aço-carbono ou aços de baixa liga, aços estes resistentes à fluência. Contudo, estes equipamentos necessitam de proteger as suas paredes interiores, para que possam resistir melhor aos ambientes agressivos a que por vezes estão sujeitos, nomeadamente, a efeitos de altas temperaturas e meios corrosivos. Esta protecção pode ser realizada, recorrendo a processos de deposição de camadas por soldadura, de espessura reduzida (alguns milímetros) quando comparada com a espessura do material de base. Os materiais depositados são aços com as propriedades desejadas para as aplicações em causa, ou seja, no caso dos equipamentos de processo, são aços inoxidáveis. Este procedimento permite que materiais de baixos custos e mais facilmente trabalhados/maquinados, que não satisfazem os requisitos necessários para a protecção destes equipamentos, como o caso dos aços ferríticos, sejam usados como material de base. A deposição de camadas de aço inoxidável, que é um aço mais caro, permite obter as características desejadas, em locais específicos dos equipamentos e tornar o processo de fabrico dos equipamentos de processo menos dispendioso [5, 6, 7]. Este processo é uma excelente alternativa, já que não é económica nem mecanicamente viável ter um equipamento de processo construído apenas por aço inoxidável, quer por ser caro, quer pela sua dificuldade em ser maquinado [8].

Este tipo de revestimento cria uma forte ligação metalúrgica entre a camada depositada e o substrato, melhorando as propriedades metalúrgicas dos equipamentos, como a dureza, a resistência ao desgaste e resistência à corrosão [9]. Um dos inconvenientes deste processo é

2. REVESTIMENTOS, PROCESSOS E MATERIAIS

a possibilidade do surgimento de fissuras, tal como mostra a figura 2.3. A propagação destas ocorre na zona da interface e ao longo das fronteiras de grão na camada de revestimento, próxima da interface. Nesta região a microestrutura é bastante complexa, como consequência da migração de carbono durante o tratamento térmico após soldadura e da incompleta mistura do material de base fundido com os materiais de revestimento [10]. Estas fissuras podem resultar, para além da migração do carbono, de deformações que ocorram após os tratamentos térmicos e que excedam a ductilidade do material. Assim, o conhecimento da distribuição de tensões residuais no material (resultantes quer da soldadura quer dos tratamentos térmicos posteriores) é importante [11]. Também o hidrogénio, caso esteja presente, contribui para este efeito. A fragilização por hidrogénio ocorre uma vez que este é mais solúvel no revestimento do que no material de base. Contudo, a difusão do mesmo, processa-se a uma maior velocidade no material de base do que nesse revestimento. À medida que ocorre a difusão de hidrogénio este tende a acumular-se na interface. A concentração deste elemento nesta região, tal como as elevadas pressões parciais de hidrogénio e temperaturas de operação nos equipamentos, aumentam o risco de fractura. A própria microestrutura e os posteriores tratamentos térmicos à soldadura contribuem para a fragilização do material [6].

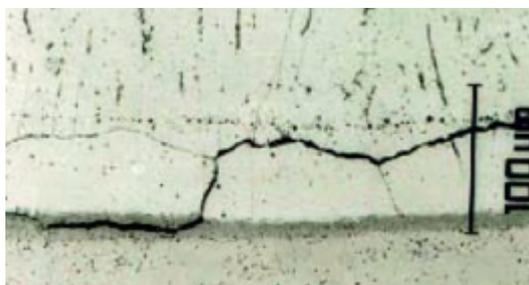


Figura 2.3: Fissura na região da interface do material de base com o revestimento [6].

A avaliação dos mecanismos de fractura nestes componentes tem sido alvo de estudo [6, 7, 8, 9, 12], sendo uma tarefa desafiante, quer pelos diferentes mecanismos de fractura, quer devido aos complexos campos de tensões residuais presentes nos materiais revestidos por soldadura.

São diversas as técnicas de soldadura empregues neste tipo de processo. Técnicas de soldadura como *Gas Metal Arc Welding* (GMAW), *Plasma Arc Welding* (PAW), *Electroslag Welding* (ESW), *Tungsten Inert Gas* (TIG) e *Submerged Arc Welding* (SAW) ou em português, soldadura de arco submerso (SAS) são os processos mais desenvolvidos para a deposição de aços

[6, 7, 8]. A soldadura de arco submerso, por oferecer elevada eficiência de fusão, compatibilidade com automação, possibilidade de deposição de grandes áreas e ainda, elevada taxa e qualidade de deposição, é habitualmente utilizada neste tipo de aplicações [6, 9]. Como veremos na secção seguinte, a desvantagem desta técnica é a necessidade de um fluxo durante a deposição, o que origina restrições quanto ao posicionamento da peça a ser soldada [8].

As amostras em estudo no presente trabalho, foram elaboradas recorrendo à técnica de soldadura por arco submerso. De seguida é apresentada uma descrição desta técnica.

2.2.1 Revestimento por Soldadura de Arco Submerso

A soldadura é um processo que permite a união localizada de materiais diferentes, de forma permanente, sendo amplamente utilizada na indústria metalomecânica. Tipicamente, o processo de soldadura consiste, de um forma lata, em fundir as peças de trabalho, adicionando o material que se pretende unir, de modo a que seja formado um banho de fusão, que arrefecendo se torna uma junta. São diversas as fontes de energia utilizadas em soldadura, desde a chama de gás, o arco eléctrico, o laser, o feixe de electrões, fricção e ultra-sons. Destes, o utilizado neste trabalho foi o arco eléctrico. Ainda assim, continuam a ser investigados e desenvolvidos novos métodos de soldadura, tentando perceber as propriedades e qualidade dos mesmos.

Como vimos na secção anterior, uma das técnicas de soldadura usualmente aplicada nos revestimento é a soldadura por arco submerso. A SAS pode ser aplicada quer como soldadura de junção quer como revestimento. Nas aplicações anteriormente referidas e de interesse para este trabalho, a manufactura dos equipamentos de processo, esse revestimento é feito depositando uma camada de aço resistente à corrosão, um aço inoxidável, num aço de baixa liga [10].

A soldadura por arco submerso é um método no qual o calor necessário para fundir o metal é gerado por um arco eléctrico, que se forma devido à passagem contínua de corrente eléctrica



Figura 2.4: Deposição de revestimentos por soldadura de arco submerso [6].

2. REVESTIMENTOS, PROCESSOS E MATERIAIS

entre o fio eléctrico, constituído pelo material de adição, e a peça de trabalho. Estes três elementos (arco eléctrico, fio e a peça de trabalho) são cobertos por uma camada de um material mineral granulado electro-condutor, designado por fluxo granulado. O arco eléctrico encontra-se portanto completamente tapado, sendo possível a utilização de correntes elevadas sem que existam explosões ou salpicos de metal em fusão, evitando-se assim, simultaneamente, o contacto do metal em fusão com a atmosfera. Atendendo à existência de um arco eléctrico, parte do calor necessário à fusão é naturalmente gerado por ele, mas também existe a contribuição do efeito de *Joule* devido à passagem de corrente [13, 14]. Este é um processo de soldadura automático e antigo, que promove elevada qualidade de soldadura. Esta qualidade é influenciada por parâmetros como a intensidade de corrente e a tensão aplicada, a velocidade de soldadura, entre outros [15].

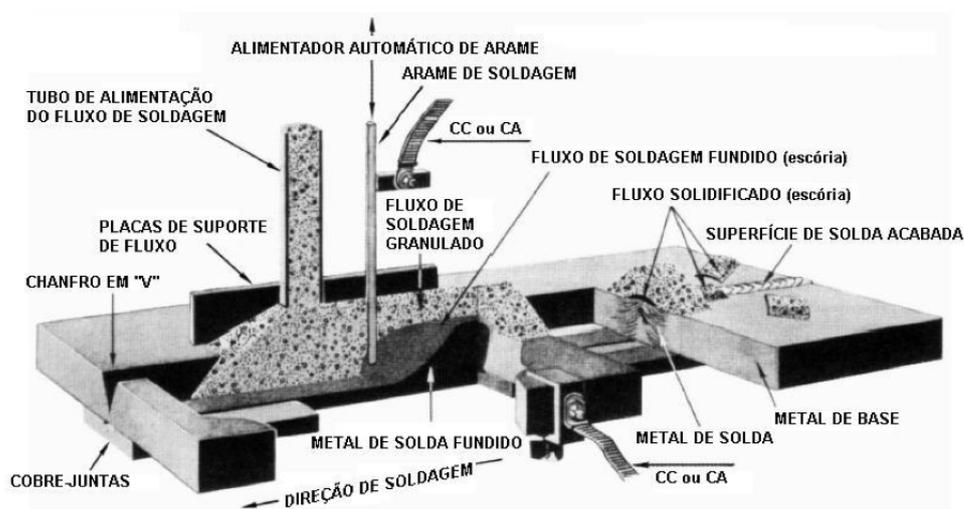


Figura 2.5: Princípio do processo de soldadura por arco submerso [13].

O fluxo que cobre total ou parcialmente o arco eléctrico, quando fundido durante a soldadura, constitui a escória, a qual recobre toda a superfície do cordão de soldadura. O papel do fluxo granulado é importante, já que este influencia a estabilidade do arco eléctrico, as propriedades químicas e mecânicas do produto final e ainda a qualidade do processo de soldadura. O seu principal objectivo é a protecção do arco eléctrico e simultaneamente a formação da escória. A escória permite a dissolução e conseqüente eliminação de impurezas que se separam do material fundido e flutuam na sua superfície, evitando ainda as contaminações de oxigénio

e azoto atmosféricos. Devido à elevada quantidade de calor transmitido ao banho de fusão e à baixa velocidade de arrefecimento do metal fundido em contacto com a escória, a superfície característica deste processo é lisa [10, 13].

O princípio de funcionamento desta técnica encontra-se ilustrado na figura 2.5.

Resumindo, as principais características deste processo de soldadura são as seguintes [10, 13, 14]:

- Rendimento térmico elevado, dado não haver perdas devidas a projecções de metal fundido, já que o arco se encontra coberto pelo fluxo;
- O banho de fusão é calmo, o que permite a utilização de densidades de corrente no fio eléctrico elevadas (60 a 100 A/mm²);
- Grandes penetrações e diluições, resultantes das elevadas densidades de corrente utilizadas, para além de elevadas taxas de deposição;
- A relativamente grande dimensão do banho de fusão e o estado físico do fluxo (granulado) limitam a utilização deste processo à posição de soldadura plana e horizontal em ângulo. Apenas desvios de cerca de 6 a 8° podem ser feitos, pois caso contrário é difícil reter o fluxo e a peça soldada numa posição inclinada.

Com recurso a esta técnica é então possível revestir aços, de modo a que se garantam as propriedades desejadas. As propriedades do metal soldado para revestimento são maioritariamente determinadas pela composição química resultante do depósito, ou seja, a composição química do material resultante do revestimento, metal soldado mais metal base.

Neste tipo de revestimento aplica-se então um consumível resistente à corrosão em cima de um aço de baixa liga. Como vimos, a SAS tem um elevado poder de penetração, pelo que ocorrerá uma diluição com o material base, e conseqüentemente a composição do revestimento não corresponde exactamente à composição do consumível. A camada do revestimento estará esgotada de elementos como crómio, mas terá ainda um teor de carbono mais elevado que o desejado. A composição química da solda é assim determinada pela combinação de factores como o eléctrodo em fio, fluxo e parâmetros da SAS utilizados. Apesar de se conseguirem obter os elementos de interesse como o Cr, Ni e Mo, não se conseguem, com apenas uma camada de revestimento obter o baixo teor de carbono desejado, precisamente devido à diluição da camada com o substrato. Neste tipo de aplicações, interessa portanto aplicar uma primeira camada,

2. REVESTIMENTOS, PROCESSOS E MATERIAIS

que permitirá minimizar os problemas metalúrgicos entre o material de base e o revestimento, uma "*buffer layer*". Esta camada é um consumível de alta liga que minimizará a diluição do carbono nas seguintes camadas, e ainda, permitirá obter o teor desejado de elementos de liga importantes como o Cr, Mo e Ni. Assim, neste tipo de aplicações é comum aplicarem-se uma segunda e terceira camada de revestimento. Só assim se consegue obter à superfície a composição química desejada, com baixo teor em carbono [10].

2.2.2 Tratamento Térmico Após Soldadura

Os tratamentos térmicos são processos nos quais um material no estado sólido é submetido a um ou mais ciclos de aquecimento/arrefecimento, para que algumas das suas propriedades sejam alteradas, consoante a forma desejada. As modificações de estrutura que se processam durante um tratamento térmico baseiam-se nos fenómenos de mudança de fase, recristalização e difusão [16].

São conhecidos vários tipos de tratamentos térmicos, que são aplicados consoante as propriedades do material que se pretendem promover. Os tratamentos diferenciam-se pelas suas condições iniciais como a velocidade de aquecimento, a temperatura atingida e manutenção da mesma e pelas condições que vão decidir a estrutura final, como a velocidade de arrefecimento, temperatura(s) a que se processa a transformação pretendida e eventuais aquecimentos posteriores.

Qualquer tratamento térmico aplicado após o processo de soldadura com o intuito de melhorar as propriedades da soldadura e prevenir contra a sensibilização (precipitação dos carbonetos de crómios nas fronteiras de grão), é designado por tratamento térmico após soldadura. Dentro destes existem vários tratamentos térmicos, sendo importante destacar, no presente trabalho, o tratamento térmico de alívio de tensões residuais. Este, como o próprio nome indica, é aplicado para relaxar as tensões que se mantêm presentes na estrutura do material, como consequência do processo de produção, neste caso, de soldadura. Este tratamento térmico consiste no aquecimento uniforme da peça, até uma temperatura conveniente e inferior ao alcance da região de qualquer transformação de fase, mantendo essa mesma temperatura por um determinado período de tempo, seguindo-se um arrefecimento, também ele uniforme. Nesta fase é necessário assegurar que a taxa de arrefecimento é efectivamente uniforme e constante, pois caso contrário, novas tensões residuais poderão surgir [16, 17].

3

Tensões Residuais

3.1 Definição e Origem das Tensões Residuais

As tensões residuais são tensões que existem num material em equilíbrio mecânico, sem que haja aplicação de uma carga exterior ou de qualquer outra fonte de tensão, como um gradiente térmico [18]. São, assim, tensões multiaxiais estáticas presentes num sistema isolado, em equilíbrio, permanecendo nele sem que exista qualquer força ou momento exterior aplicado, ou após esforços exteriores aplicados terem sido removidos [19].

Para que o estado de equilíbrio, num material sujeito a tensões residuais, seja mantido, terá de existir em cada secção uma repartição de tensões. Assim, todos os sistemas de tensões residuais se auto-equilibram, produzindo por isso força resultante e momento nulo [18, 20].

As tensões residuais assumem valores positivos ou negativos e resultam de deformações plásticas heterogêneas sofridas pelo material. Estas heterogeneidades criam incompatibilidades ao nível dos grãos. Se essas diferenças de deformação se produzissem livremente iriam criar vazios ou sobreposições entre grãos vizinhos. Para assegurar a continuidade do material, aquelas diferenças são compensadas por deformações elastoplásticas adicionais, que estão na origem das tensões residuais [20, 21]. Quando as tensões de serviço somadas às tensões residuais excedem o limite elástico do material, ocorre naturalmente uma deformação plástica e conseqüentemente uma redistribuição de tensões [22]. As tensões residuais são sempre criadas por deformações não uniformes[16].

As tensões residuais estão presentes em praticamente todas as peças rígidas e traduzem a história mecânica e metalúrgica do componente, desde a sua produção, aos tratamentos superficiais a que é sujeito (quer sejam mecânicos, térmicos ou químicos), à sua utilização (serviço

3. TENSÕES RESIDUAIS

ou sobrecargas ocasionais) ou reparação. Finalizado o processo de fabrico, as tensões residuais mantêm-se no material [18, 23].

Vários processos podem originar tensões residuais em componentes mecânicos, nomeadamente [17, 18]:

- Processo de manufactura: ocorrem expansões ou contracções térmicas de um material sujeito a um gradiente de temperatura, como é o caso do soldadura;
- Tratamentos mecânicos: podem ocorrer deformações plásticas (como é o caso da grenalhagem); Tratamentos térmicos: podem originar alteração de volume devidas a transformações de fase no material e/ou gradientes térmicos (tratamento de têmpera, por exemplo); Tratamentos termoquímicos, tais como a carbonitruração, nitridação, entre outros;
- Outros processos de fabrico, como a maquinagem, a electrodeposição, a deposição de filmes finos, como CVD (*Chemical Vapor Deposition*), PVD (*Physical Vapor Deposition*), etc.;

Sendo a origem das tensões residuais bastante diversificada, a sua previsão torna-se extremamente complexa, já que as deformações não uniformes podem ser criadas por efeitos de diferente natureza e geralmente interdependentes (térmicos, mecânicos ou metalúrgicos), que actuam, muitas vezes, de forma combinada [20].

3.2 Classificação das tensões residuais em diferentes ordens

As tensões residuais num corpo podem ser categorizadas pela sua origem (térmica, mecânica, termoquímica), pela escala sobre a qual elas se “auto-equilibram”, ou de acordo com o método pelas quais são determinadas. A classificação tipicamente adoptada é de acordo com a escala [24].

De acordo com a escala observada, um material pode ser considerado como composto por várias fases que são, por sua vez, constituídas por grãos. Cada grão pode ser subdividido, considerando um modelo simples, em pequenos domínios coerentes de difracção separados por uma rede de deslocações, em que cada um desses domínios é constituído por um empilhamento regular de átomos [25]. Na figura 3.1 são apresentados os referidos domínios.

3.2 Classificação das tensões residuais em diferentes ordens

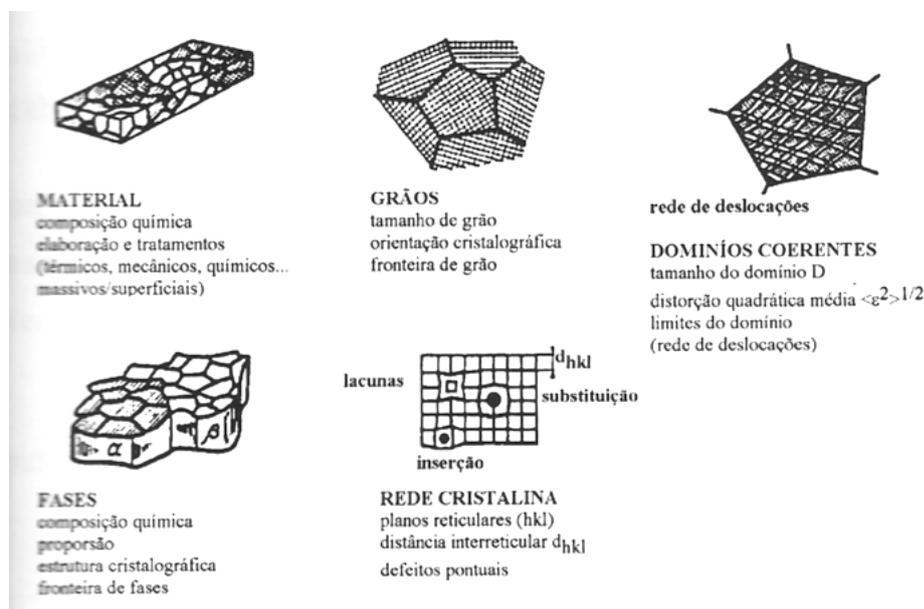


Figura 3.1: Estrutura do material observada a diferentes escalas [19].

Assim a natureza policristalina e heterogênea dos materiais determina que as tensões residuais podem resultar de deformações à escala macroscópica, microscópica e submicroscópica. Qualquer que seja a escala à qual se "observe" o material, podemos colocar em evidência a existência de tensões residuais [19, 20, 26]. Uma classificação das tensões residuais em três ordens, de acordo com as três escalas de deformação, foi proposta por Macherauch e outros [27]:

- **Tensões residuais de 1ª ordem, σ_R^I** : são homogêneas numa grande secção do material (ordem de vários grãos, à escala de algumas décimas de milímetros). As forças internas associadas a estas tensões estão em equilíbrio em qualquer secção do material e os momentos associados a estas forças, em torno de qualquer eixo, são nulos. Interferências no referido equilíbrio conduzem sempre a modificações dimensionais macroscópicas [19, 28]
- **Tensões residuais de 2ª ordem, σ_R^{II}** : são praticamente homogêneas em pequenos domínios do material (num grão ou numa fase, i.e., na escala de algumas dezenas de micrómetros). A presença destas tensões provém da anisotropia entre grãos, que não possuem

3. TENSÕES RESIDUAIS

todos a mesma orientação cristalina, sendo portanto devidas à incompatibilidade das deformações plásticas entre eles. As forças internas e os momentos associados a estas tensões estão em equilíbrio num número bastante grande de grãos. As modificações deste equilíbrio podem resultar em variações dimensionais macroscópicas.

As variações dimensionais macroscópicas dos materiais podem resultar duma modificação deste equilíbrio [19, 20]

- **Tensões residuais de 3ª ordem, σ_R^{III} :** não são homogêneas em pequenos domínios do material (algumas distâncias interatômicas, i.e., à escala de algumas dezenas de nanômetros) e provêm de defeitos cristalinos como lacunas, átomos intersticiais ou substitucionais, deslocamentos, etc. As forças internas e os momentos associados a estas tensões estão em equilíbrio em domínios muito pequenos. Porém e neste caso, as modificações deste equilíbrio não originam nenhuma variação dimensional macroscópica [19].

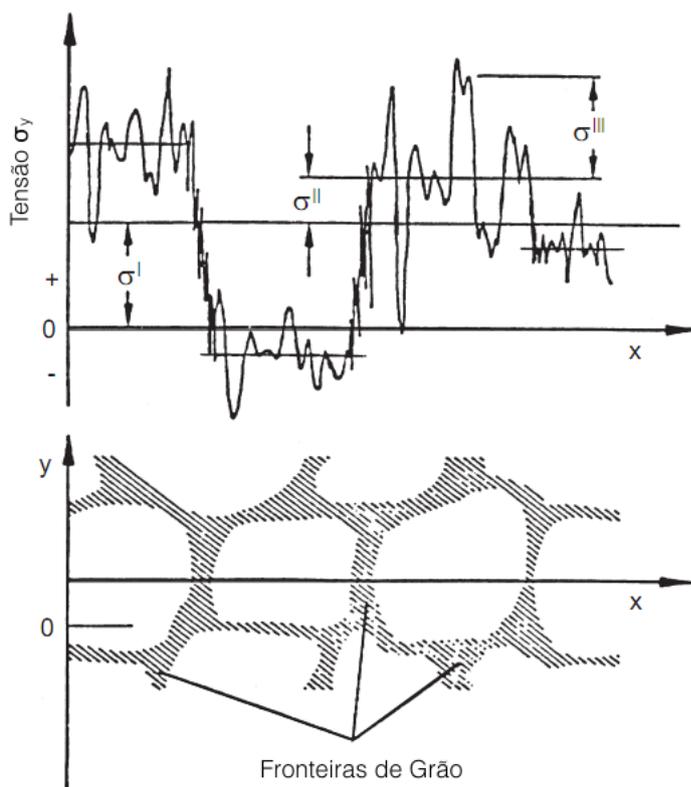


Figura 3.2: Representação esquemática da distribuição típica das diferentes ordens de tensões para um material monofásico [28].

3.2 Classificação das tensões residuais em diferentes ordens

Em qualquer material monofásico, o estado de tensões residuais resulta da sobreposição das três ordens de tensões, como foi apresentado na figura 3.2. Considere-se um ponto arbitrário do material. Aí a tensão residual é dada por:

$$\sigma_R = \sigma_R^I + \sigma_R^{II} + \sigma_R^{III} \quad (3.1)$$

As tensões residuais de primeira ordem correspondem a um valor médio num volume contendo vários grãos:

$$\sigma_R^I = \left(\frac{\int \sigma_R dV}{\int dV} \right)_{\text{vários grãos}} \quad (3.2)$$

em que dV representa um elemento de volume. Já as tensões de segunda ordem correspondem à diferença entre a tensão média sobre um cada grão e as tensões de primeira ordem:

$$\sigma_R^{II} = \left(\frac{\int \sigma_R dV}{\int dV} \right)_{\text{um grão}} - \sigma_R^I \quad (3.3)$$

Por último, as tensões de terceira ordem correspondem à diferença entre as tensões locais e a soma das tensões de primeira e segunda ordem:

$$\sigma_R^{III} = (\sigma_R - \sigma_R^I - \sigma_R^{II})_{\text{um ponto}} \quad (3.4)$$

Por vezes é comum dividir as tensões residuais em apenas: [20, 25]

- **Macrotensões**, σ_R^M : correspondem às tensões de primeira ordem, tal como anteriormente foram definidas ($\sigma_R^M = \sigma_R^I$);
- **Microtensões**, σ_R^m : correspondem à soma das tensões de segunda e terceira ordem, tal como foram definidas. Resultam de deformações introduzidas por defeitos existentes na microestrutura do material, ao nível de cada grão ou fase ($\sigma_R^m = \sigma_R^{II} + \sigma_R^{III}$).

Esta outra divisão das tensões residuais surgiu da dificuldade de distinguir os efeitos das tensões residuais de segunda e terceira ordem, no caso de materiais com grão muito pequeno ($\sim 10 \mu\text{m}$).

De realçar que, em engenharia o grande interesse prático prende-se com as macrotensões, pois as microtensões assumem geralmente um pequeno contributo para a tensão residual total, que como vimos, é a soma dos efeitos dos três tipos de tensões. Por outro lado, estas são obtidas mais facilmente pela análise experimental e cálculo.

3.3 Métodos de Determinação das Tensões Residuais

São diversas as técnicas disponíveis para a avaliação das tensões residuais. Em geral, a distinção entre técnicas é feita pelo critério de serem ou não destrutivas. Por destrutivas entenda-se, que a peça em estudo se torna obsoleta para utilização ou para outras medições. Já nas técnicas não destrutivas, a mesma amostra pode ser sujeita à operação a que era destinada, ou a novas medições.

A primeira série de métodos, as técnicas destrutivas, baseia-se na destruição do equilíbrio do estado de tensões, originalmente presente num componente mecânico. Assim, as tensões residuais são medidas forçando a sua relaxação. Contudo, nestas técnicas, o que se mede na realidade, são as consequências desta relaxação, como a deformação, o deslocamento ou a fractura, e não a própria relaxação. A deformação é o parâmetro mais medido na avaliação de tensões residuais. O procedimento tipicamente passa por: [18]

- Criação de um novo estado de tensão por maquinagem ou remoção de material;
- Detecção da alteração local no campo de tensões, por medição da deformação;
- Determinação das tensões residuais como função da deformação medida, recorrendo à teoria da elasticidade (abordagem analítica ou elementos finitos).

A segunda série de métodos consiste nas técnicas não destrutivas. Estas são baseadas na relação entre parâmetros físicos ou cristalográficos e as tensões residuais. Nesta série destacam-se a difracção de raios-X (DRX) e a difracção de neutrões. A primeira será abordada no capítulo 4. Para além destes, existem também, por exemplo, métodos ultra-sónicos e magnéticos.

Como veremos, as técnicas de difracção de raios-X e neutrões baseiam-se na determinação da deformação da rede cristalina, estudando para esse efeito as variações nas distâncias interplanares dos materiais policristalinos. Assim, estas técnicas estão, portanto, limitadas a materiais que exibam estrutura cristalina [18, 24].

Enquanto a DRX mede apenas as tensões residuais da superfície do material, a difracção de neutrões possibilita o mesmo mas num volume do interior da amostra, ou seja, podem-se determinar perfis de tensões em profundidade, já que esta radiação tem uma capacidade de penetração na amostra bastante superior aos raios-X. As técnicas de difracção podem ser usadas para estudar as três ordens de difracção. O deslocamento do pico de difracção é sensível às primeiras duas ordens, enquanto que o alargamento do pico é sensível à segunda e terceira ordens [26].

4

Métodos de Difracção de Raios-X

4.1 Difracção de Raios X. Lei de Bragg

Quando um feixe de raios-X monocromático incide na superfície de um material cristalino, observa-se a existência de um feixe emergente. Contudo, a reflexão deste feixe apenas ocorre para certos valores do ângulo descrito entre o feixe incidente e emergente. Este fenómeno é designado por difracção de raios-X. Estes valores dependem do comprimento de onda do feixe incidente e dos parâmetro da rede cristalina. Assim a condição necessária para que ocorra difracção de raios-X é que as ondas destes feixes interfiram construtivamente. Para que isso ocorra, as diferenças do caminho óptico terão de ser iguais a um múltiplo do inteiro do comprimento de onda. Este modelo é traduzido pela lei de *Bragg* [29, 30]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

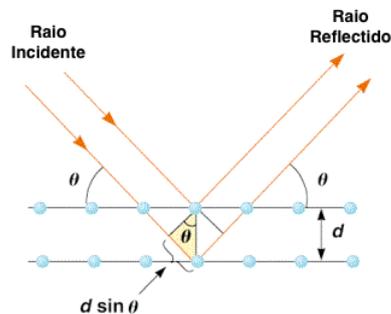


Figura 4.1: Esquema da lei de Bragg.

4. MÉTODOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

onde d_{hkl} é a distância entre planos cristalinos, θ é o ângulo de difracção, que corresponde ao ângulo descrito pelos raios incidentes e os planos difractantes e n é a ordem da difracção, que toma sempre valores inteiros e positivos (figura 4.1).

Em termo gerais, um pico de difracção pode ser caracterizado por três grandezas distintas, nomeadamente, a sua posição, intensidade e forma, sendo que cada uma destas é influenciada de acordo com certas características do material em estudo [20]:

- A posição do pico de difracção está relacionada com o valor médio das distâncias interplanares dos respectivos planos difractantes, d_{hkl} . Além da natureza e composição do material difractado, a posição do pico de difracção depende também do estado mecânico global.
- A intensidade integrada do pico de difracção está relacionada com a fracção volúmica de material em condições de difractar, sendo portanto também afectada pela orientação dos domínios coerentes de difracção.
- A forma do pico de difracção está relacionada com a dimensão e deformação própria de cada domínio coerente de difracção e com a heterogeneidade destes, tanto do ponto de vista da sua composição como da sua deformação, além de depender evidentemente do alargamento instrumental do equipamento.

O valor médio e a variação de cada um dos parâmetros dos picos de difracção permite obter diversas informações a partir de um difractograma de raios-X, como se apresenta na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Informação obtida a partir de um difractograma no estudo de materiais policristalinos [31].

Posição dos picos de difracção (θ)	Natureza do material ou fase
Variação da posição dos picos de difracção ($\Delta\theta$)	Tensões Residuais
Intensidade dos picos de difracção (I)	Dosagem de Fases
Variação da intensidade dos picos de difracção (ΔI)	Texturas Cristalográficas
Forma do pico de difracção	Tamanho do cristalito Microdeformações (taxa de encruamento)

Na figura 3.1 encontra-se uma representação esquemática da microestrutura de um material cristalino a diferentes escalas. A difracção de raios-X e a caracterização dos materiais por esta técnica é directamente influenciada por esta microestrutura.

4.2 Geometria da Difracção de Raios-X

Para que as estruturas cristalinas sejam estudadas por difracção de raios-X (DRX) recorre-se a um equipamento designado por difractómetro de raios-X. Nesta dissertação não será descrito este equipamento, contudo é pertinente destacar a montagem de interesse de um instrumento destes, relativamente aos seus eixos, para que se perceba melhor a determinação de tensões residuais e a dosagem de fases. Os eixos/ângulos que descrevem o movimento do goniómetro de um difractómetro de raios-X são os seguintes: [29]

- **2 theta, 2θ** : Ângulo do detector relativamente à direcção que teria o feixe de raios-X transmitido (θ corresponde ao ângulo de *Bragg*).
- **Omega, ω** : Ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra, ou seja, rotação da amostra em torno de um eixo vertical. ω e 2θ assentam no mesmo plano.
- **Phi, ϕ** : Rotação da amostra em torno de um eixo normal à sua superfície.
- **Chi, χ** : Rotação da amostra em torno de um eixo horizontal paralelo à superfície da amostra.
- **Psi, ψ** : Ângulo que a normal à superfície da amostra faz com a bissetriz dos feixes incidentes e difractado.

Os ângulos mencionados encontram-se ilustrados na figura 4.2, que mostra um goniómetro com uma montagem para medição de ângulos 2θ elevados, tal como sucede na determinação de tensões residuais.

No trabalho desenvolvido para esta dissertação, a difracção de raios-X é utilizada para a avaliação de tensões residuais e para a dosagem de fases. Para cada uma destas medidas o goniómetro do difractómetro fará o seguinte:

- **Dosagem de Fases:** O detector movimenta-se em 2θ , e conseqüentemente o ângulo ω , que se encontra no mesmo plano que 2θ , acompanha este movimento, sendo que o seu valor é metade de 2θ . No caso de materiais texturados é aconselhável recolher vários difractogramas com diversas orientações da amostra. Para isso, fazem-se varrimentos em 2θ com vários ângulos χ e ϕ

4. MÉTODOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

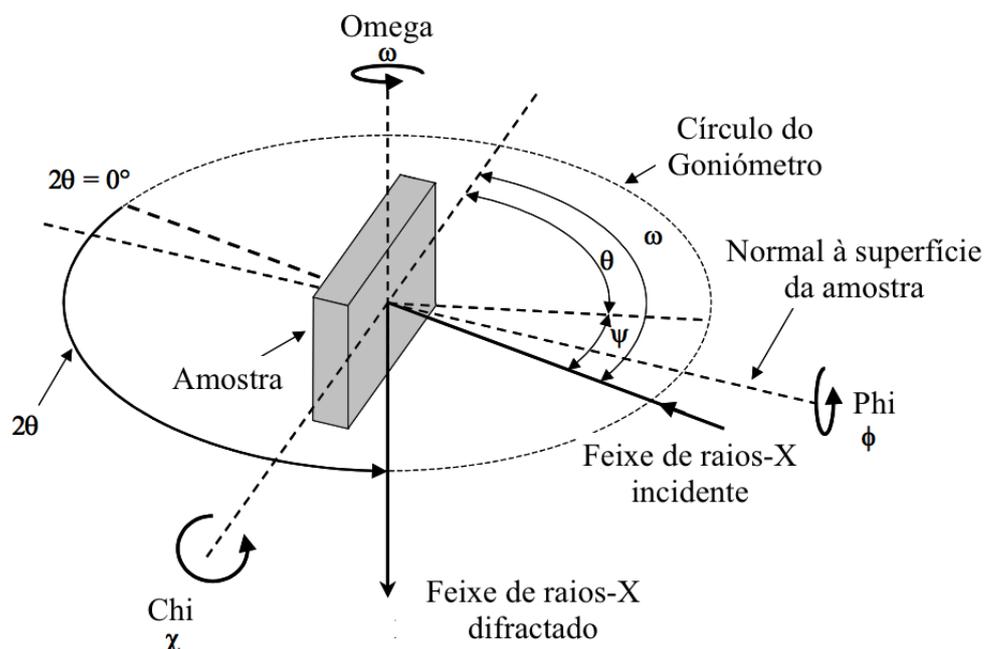


Figura 4.2: Ângulos e rotações usadas na difracção de raios-X [29].

- **Tensões Residuais:** O detector está montado e calibrado para que detecte os raios-X difractados de apenas uma família de planos cristalinos, de índices $\{hkl\}$. Assim, 2θ varia num pequeno intervalo em torno do ângulo de *Bragg* em que a difracção dessa família de planos é máxima. O ângulo ω acompanha 2θ e χ é estático. O que se faz assim variar é, como veremos, o ângulo ψ , para um ângulo fixo ϕ . No presente trabalho, quando determinamos as tensões residuais normais segundo a direcção longitudinal dos cordões de soldadura temos $\phi = 0^\circ$. Quando a medida é feita na direcção transversal aos mesmos temos $\phi = 90^\circ$, como veremos em 7.2.2.

4.3 Determinação de tensões residuais por difracção de raios X

A difracção de raios-X ocupa um lugar especial entre as técnicas de medição de tensões residuais. Esta técnica oferece uma variedade de vantagens quando comparada com os métodos mecânicos ou os não lineares elásticos (magnéticos e ultrasónicos). Os métodos de determinação de tensões residuais por difracção de raios-X têm vindo a ser amplamente utilizados. Os avanços tecnológicos na instrumentação desta técnica, assim como a melhor interpretação da

4.3 Determinação de tensões residuais por difracção de raios X

lei dos \sin^2 de ψ (que será mais à frente abordada) têm contribuído para o elevado interesse em torno desta técnica [25, 32].

Para além de permitir uma elevada resolução espacial, ou seja, as medidas realizadas são bastante localizadas, é uma técnica não destrutiva. Assim, os materiais em estudo podem ser posteriormente manuseados para as aplicações desejadas. Apesar de se poder aplicar apenas a materiais cristalinos, a DRX pode ser aplicada a uma grande variedade de geometrias das amostras, que por outro lado, não necessitam de preparação. A única limitação na forma das amostras está relacionado com a acessibilidade do ponto de incidência do feixe de raios-X [18, 32].

Como os raios-X são radiação ionizante, exibem fraca penetração (até algumas dezenas de micrómetros). Assim, as tensões residuais determinadas são apenas as características de uma camada superficial do material, com aquela espessura. Para que a determinação de tensões residuais em profundidade seja possível, procede-se à remoção de camadas sucessivas por métodos de polimento, química ou electrolítico, de modo a não serem introduzidas novas tensões. Nesta situação o método passa, naturalmente, a ser destrutivo.

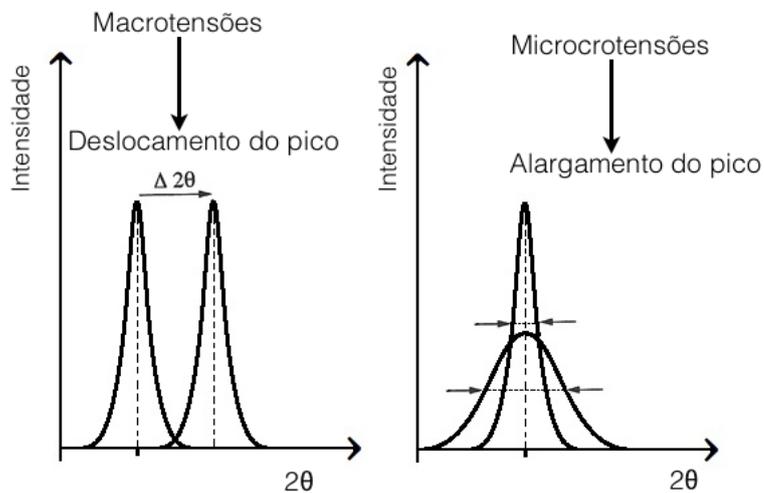


Figura 4.3: Efeito das macro e microtensões num pico de difracção [25].

A difracção de raios-X é das poucas técnicas que nos revela informação relativamente às macrotensões e às microtensões presentes nos materiais. Cada uma das ordens de tensões residuais exerce um efeito diferente sobre a difracção de raios-X. Enquanto a primeira é res-

4. MÉTODOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

ponsável pela variação da posição global do pico de difracção, a segunda e terceira ordens contribuem para o alargamento dos picos de difracção, tal como ilustrado na figura 4.3 (como vimos no capítulo 3) [25].

Os problemas mais comuns encontradas no uso da DRX estão relacionados com a elevada precisão necessária para a medida dos ângulos de difracção. Outro problema é o tamanho de grão e a textura cristalográfica. A já referida baixa penetração do feixe de raios-X pode ser considerada uma desvantagem, pois apenas medidas superficiais são possíveis, mas também uma vantagem, pois permite efectuar análises localizadas. Gradientes de tensão ou textura são também problemáticos, como veremos mais à frente [32].

4.3.1 Princípio do Método

Qualquer que seja a técnica aplicada para determinar as tensões residuais, todas assentam num princípio básico de medida, que consiste em medir as deformações e a partir delas obter as tensões, por intermédio das equações da mecânica dos meios contínuos. No caso particular da difracção de raios-X, o método baseia-se na utilização da distância interplanar de uma família de planos cristalinos $\{hkl\}$ como parâmetro de extensometria. Ora, uma deformação elástica homogénea de um cristal traduz-se numa alteração da distância interplanar. Por sua vez, esta distância está relacionada com a variação da posição do pico de difracção por intermédio da lei de *Bragg*. Assim, se estão presentes tensões residuais na amostra, então d_{hkl} é diferente quando comparado com o mesmo material livre de tensões. Esta diferença é proporcional à intensidade das tensões residuais [20, 25, 33].

A deformação é portanto medida relativamente a um estado de referência do material, o estado livre de tensões, no qual a distância interplanar dos planos $\{hkl\}$, que designaremos por d_0 , é função dos parâmetros de rede cristalina. Sob acção da deformação elástica, a distância interplanar vai ser alterada, tomando o valor d . A deformação elástica ε segundo a normal aos planos $\{hkl\}$ pode então ser obtida calculando a deformação verdadeira e usando a lei de *Bragg*:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{\text{sen}\theta_0}{\text{sen}\theta}\right) \approx 1 - \frac{\text{sen}\theta}{\text{sen}\theta_0} \quad (4.2)$$

A deformação elástica do cristal pode ser obtida determinando a posição dos picos de difracção θ e θ_0 , correspondentes ao material com e sem tensões, respectivamente. A deformação pode também ser obtida calculando a deformação convencional:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\text{sen}\theta_0}{\text{sen}\theta} - 1 \quad (4.3)$$

4.3 Determinação de tensões residuais por difracção de raios X

ou diferenciando a lei de Bragg:

$$\varepsilon = -\cot g \theta_0 \cdot \Delta \theta \quad (4.4)$$

dado estarmos perante pequenas deformações, uma vez que a difracção de raios-X é apenas sensível às deformações elásticas. Pela última equação verificamos que a precisão dos resultados será tanto maior quanto menor for o termo $\cot g \theta_0$, o que em termos práticos corresponde a seleccionar ângulos de difracção 2θ superiores a 140° para obter uma boa precisão [18, 34].

A determinação da deformação elástica por difracção de raios-X necessita no entanto do conhecimento do valor de θ_0 , que deve corresponder ao mesmo material, no mesmo estado microestrutural e nas mesmas condições de difracção, mas livre de tensões, valor que em geral é difícil ou praticamente impossível de se obter. Diversas técnicas de cálculo, ou experimentais, permitem resolver a questão [20].

4.3.2 Determinação das Tensões a partir das Deformações Medidas por Difracção de Raios-X

Conhecidas as deformações é possível relacioná-las com as tensões, a partir das equações da mecânica dos meios contínuos. Sendo a difracção de raios-X sensível à composição da matéria em grãos e em domínios coerentes de difracção (DCD), com propriedades mecânicas anisotrópicas, a aplicação do método necessita de alguns pressupostos:

- os DCD devem ter um comportamento elástico linear;
- os DCD devem possuir tamanho suficientemente pequeno e estar orientados aleatoriamente, para que o material se possa considerar isotrópico;
- o estado de tensão e de deformação deve ser homogéneo no volume irradiado.

Para um material sem tensões, o valor da distância interplanar correspondente ao pico de difracção seleccionado é independente da orientação dos planos relativamente à superfície da peça. Essa orientação é definida pelo ângulo ψ que a normal aos planos considerados faz com a normal à superfície da peça. Quando o material é submetido a uma tensão, a distância interplanar e por consequência a deformação medida por difracção de raios-X passa a ser função do ângulo ψ , tal como é ilustrado na figura 4.4. Note-se que para o mesmo estado de tensão aplicado na peça, obtêm-se estados de deformações diferentes consoante a orientação dos planos cristalinos. Percebe-se assim, que o método experimental mais adequado para a determinação

4. MÉTODOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

de tensões residuais por difração de raios-X é o método das exposições múltiplas, no qual se mede a deformação para diversos ângulos ψ . [20]

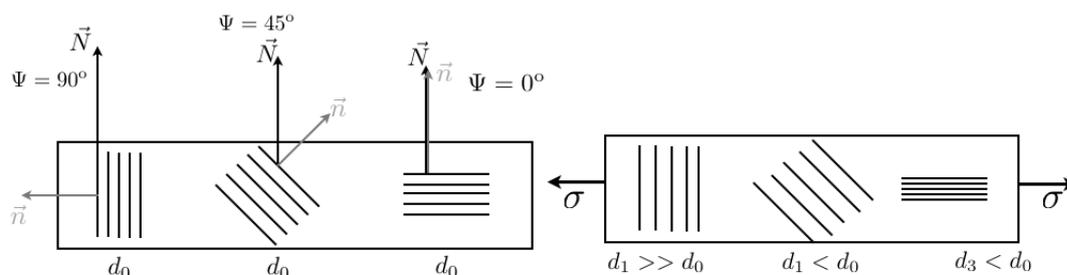


Figura 4.4: Variação da distância interplanar em função do ângulo ψ , para uma sollicitação uniaxial [25].

Para as secções seguintes do presente trabalho deve-se considerar a figura 4.5. Nela encontram-se representados os sistemas de coordenadas utilizados no cálculo de tensões por difração de raios-X. Os eixos (S_i , com $i = 1, 2, 3$) descrevem o referencial da superfície da peça, no qual se pretende o resultado final. O referencial ligado às condições de difração é descrito por L_i em que L_3 é paralelo à direcção da normal à família de planos cristalinos $\{hkl\}$. L_2 encontra-se no plano definido por S_1 e S_2 , fazendo um ângulo ϕ com S_2 . Podemos ainda definir um terceiro referencial (não representado na figura 4.5, o referencial de medida (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) ligado à direcção de determinação das tensões e com uma orientação tal que $\phi_3 \equiv S_3$ e $\phi_2 \equiv L_2$. A deformação radiocristalográfica medida na direcção L_3 é referenciada no sistema de coordenadas da peça pelos ângulos ϕ e ψ , sendo habitualmente designada por $\epsilon_{\phi\psi}$ [20, 21].

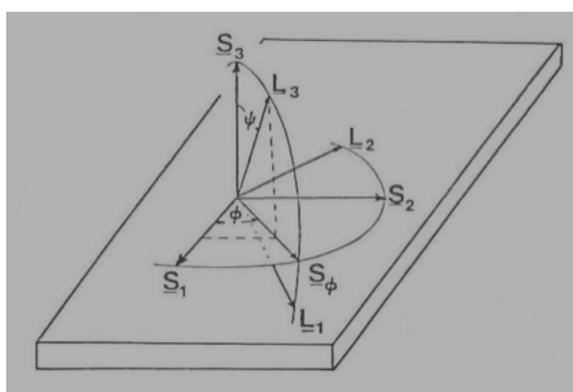


Figura 4.5: Referenciais usados na análise de tensões por difração de raios-X [21].

4.3 Determinação de tensões residuais por difracção de raios X

Na medida de se obter a melhor sensibilidade possível deste método, ou seja, para que se obtenha o maior desvio possível do pico ($\Delta \theta$) para uma dada deformação na rede cristalina, o pico de difracção deve ser escolhido no ângulo 2θ mais alto possível. Para cada tipo de material em estudo, o comprimento de onda, λ , dos raios-X e o plano difractante são seleccionados para que se cumpra esta condição. Assim deve ser escolhido para cada material em estudo o tubo de raios-X, ou seja, o comprimento de onda da radiação X, mais adequado para o mesmo [18].

4.3.2.1 Estado de Tensões Uniaxial

Considere-se o referencial $(\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3)$ associada à peça sobre a qual se pretende medir a deformação. Se for aplicado uma tensão σ_{11} ao longo da direcção \hat{s}_1 , a peça estará sujeita a um estado de deformação descrito pelo tensor de deformação ε . No domínio elástico do material (assumindo que o mesmo é homogéneo e isotrópico) as componentes do tensor são:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} = \frac{1}{E_{hkl}} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} = -\frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} = -\frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{11} \end{bmatrix}$$

onde E_{hkl} e ν_{hkl} são, respectivamente, o módulo de Young e o coeficiente de Poisson do material, para a direcção perpendicular à família de planos $\{hkl\}$. Estas constantes elásticas são diferentes das habitualmente determinadas por ensaios mecânicos devido à selectividade da difracção de raios-X, que analisa apenas a deformação dos cristalitos favoravelmente orientados, cujo estado mecânico é em geral diferente do estado mecânico do material macroscópico. Mesmo para um material macroscopicamente isotrópico as relações tensão-deformação no volume difractante não podem ser directamente expressas em função das constantes de elasticidade macroscópicas, devendo ter-se em conta a anisotropia das propriedades mecânicas do cristalito e a dependência da família de planos difractantes escolhida [18, 20]. A deformação na amostra sobre a tensão σ_{11} pode ser observada pela deformação de um círculo, desenhado no seu interior, como demonstrado na figura 4.6, numa elipse.

Para determinar o tensor ε e consequentemente a tensão σ_{11} é necessário calcular a deformação ε_n em que \hat{n} é o vector descrito pelo ângulo ψ . Os componentes do vector \hat{n} são $(\sin \psi, 0, \cos \psi)$ e a deformação $\varepsilon_n = \varepsilon_\psi$ é a projecção do tensor ε na direcção \hat{n} :

$$\varepsilon_\psi = \hat{n} \cdot \varepsilon \cdot \hat{n}^t = n_i n_j \varepsilon_{ij} = \sin^2 \psi \cdot \varepsilon_{11} + 0 \cdot \varepsilon_{22} + \cos^2 \psi \cdot \varepsilon_{33} = \sin^2 \psi \cdot \varepsilon_{11} + \cos^2 \psi \cdot \varepsilon_{33} \quad (4.5)$$

¹matriz transposta

4. MÉTODOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

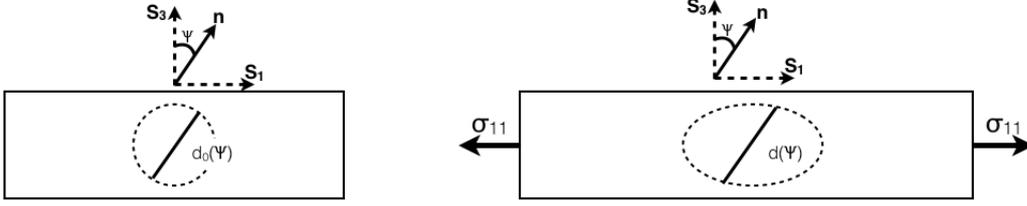


Figura 4.6: Influência da deformação na amostra sobre a tensão σ_{11} [18].

Substituindo na equação 4.5 as deformações pelos seus valores, e expressando a deformação na direcção \hat{n} em função da tensão aplicada, obtemos:

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} \text{sen}^2 \psi \cdot \sigma_{11} - \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{11} = \left(\frac{1}{2} S_2 \text{sen}^2 \psi + S_1 \right) \sigma_{11} \quad (4.6)$$

A elasticidade de um material isotrópico pode ser descrito por dois coeficientes que podem ser E e ν ou os coeficientes de Lamé, λ e μ , ou ainda, e no caso particular da difracção de raios-X, onde são habitualmente usadas, as constantes elásticas radiocristalográficas $\frac{1}{2}S_1$ e S_2 , com:

$$S_1 = -\frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \quad (4.7)$$

$$\frac{1}{2}S_2 = \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}}$$

Podemos observar, a partir da equação 4.6, que a deformação ε_{ψ} varia linearmente com $\text{sen}^2 \psi$ e o declive é proporcional à tensão a ser determinada. O coeficiente de proporcionalidade, $(1/2)S_2$, apenas depende das constantes de elasticidade do material.

4.3.2.2 Estado Biaxial de Tensões

No caso de estarmos perante um estado biaxial de tensões, temos um tensor das tensões cujas as componentes diferentes de zero são σ_{11} , σ_{12} e σ_{22} . O problema é agora tridimensional, pelo que a direcção \hat{n} ao longo da qual se medem as deformações é descrita por dois ângulos ϕ e ψ , como foi apresentado na figura 4.5. As componentes do vector \hat{n} são $(\text{sen} \psi \cos \phi, \text{sen} \psi \text{sen} \phi, \cos \psi)$ e o tensor das deformações é:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} = \frac{1}{E_{hkl}} \sigma_{11} - \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{22} & \varepsilon_{12} = \frac{2(1+\nu_{hkl})}{E_{hkl}} \sigma_{12} & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} = -\frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{11} + \frac{1}{E_{hkl}} \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} = -\frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{11} - \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{22} \end{bmatrix}$$

4.3 Determinação de tensões residuais por difracção de raios X

A deformação medida $\varepsilon_n = \varepsilon_{\phi\psi}$ é a projecção do tensor ε na direcção de medida \hat{n} :

$$\varepsilon_{\psi} = \hat{n} \cdot \varepsilon \cdot \hat{n}^t = n_i n_j \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{11} \cos^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{12} \sin 2\phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \psi + \varepsilon_{33} \cos^2 \psi \quad (4.8)$$

Usando as relações tensão-deformação, obtemos:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} (\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin 2\phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi) \sin^2 \psi - \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (4.9)$$

Note-se que o primeiro termo da equação 4.9 entre parêntesis é a projecção do tensor das tensões na direcção L_1 com componentes $(\cos \phi, \sin \phi, 0)$, ou seja, corresponde ao valor da tensão normal σ_{ϕ} segundo a direcção ϕ_1 do referencial de medida e que o último termo é o traço do tensor das tensões. A equação 4.9 toma agora a seguinte forma:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \cdot \sigma_{\phi} \cdot \sin^2 \psi + S_1 \cdot \text{tr}(\sigma) \quad (4.10)$$

Segundo esta última equação, a evolução da deformação radiocristalográfica $\varepsilon_{\phi\psi}$ em função de $\sin^2 \psi$ é uma recta de declive proporcional à tensão normal σ_{ϕ} e ordenada na origem proporcional ao traço do tensor das tensões, razão pela qual é habitualmente designada por "lei dos $\sin^2 \psi$ ". A tensão normal pode então ser determinada efectuando um mínimo de duas aquisições, sendo que na prática são necessárias mais, do pico de difracção para diferentes ângulos ψ , mantendo constante o ângulo ϕ , e representando a deformação radiocristalográfica $\varepsilon_{\phi\psi}$ em função de $\sin^2 \psi$. O valor médio da tensão normal no volume difractante pode ser determinada a partir do declive da recta, desde que o valor de $1/2 \cdot S_2$ seja conhecido.

Para $\phi = 0$, a tensão normal, σ_{ϕ} , é igual a σ_{11} e para $\phi = \frac{\pi}{2}$, σ_{ϕ} é igual a σ_{22} .

4.3.2.3 Estado Triaxial de Tensões

De um modo geral, as relações tensão-deformação podem ser escritas de acordo com a seguinte equação:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} \sigma_{ij} - \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \delta_{ij} \sigma_{kk} \quad (4.11)$$

sendo E e ν o módulo de *Young* e o coeficiente de *Poisson*, respectivamente, e δ_{ij} o símbolo de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$).

O caso mais geral de um estado triaxial de tensões pode ser tratado de modo semelhante ao caso biaxial. Agora o tensor das deformações é projectado na direcção de L_3 dada pelo versor $\hat{n}_{\phi\psi}$ com componentes $(\sin \psi \cdot \cos \phi, \sin \psi \cdot \sin \phi, \cos \psi)$ e usando a equação 4.11 para exprimir

4. MÉTODOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

as componentes do tensor das deformações em função dos componentes do tensor das tensões no referencial da peça, obtém-se para a deformação radiocristalográfica $\varepsilon_{\phi\psi}$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\phi\psi} = & \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} + (\sigma_{11}\cos^2\phi + \sigma_{12}\text{sen}2\phi + \sigma_{22}\text{sen}^2\phi - \sigma_{33})\text{sen}^2\psi \\ & - \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) + \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}}\sigma_{33} + \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}}(\sigma_{13}\cos\phi + \sigma_{23}\text{sen}\phi)\text{sen}2\psi \end{aligned}$$

O primeiro termo entre parêntesis é o valor da tensão normal σ_{ϕ} segundo a direcção S_{ϕ} do referencial de medida subtraído de σ_{33} , o segundo termo entre parêntesis é o traço do tensor das tensões e o terceiro termo é entre parêntesis é a tensão de corte segundo a direcção S_{ϕ} do referencial de medida num plano paralelo à superfície. Estamos agora em condições de escrever a equação anterior de uma forma mais compacta:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2}S_2 [(\sigma_{\phi} - \sigma_{33})\text{sen}^2\psi + \tau_{\phi}\text{sen}2\psi + \sigma_{33}] + S_1\text{tr}(\sigma) \quad (4.12)$$

A equação 4.12 representa a lei dos $\text{sen}^2\psi$ para um estado triaxial de tensões, cuja representação gráfica é uma elipse com dois ramos separados, um para os ângulos ψ positivos e outro para os ângulos negativos, devido à presença do termo em $\text{sen}2\psi$, que apresenta as seguintes características:

- inclinação do eixo maior igual a $1/2 \cdot S_2 \cdot (\sigma_{\phi} - \sigma_{33})$
- abertura da elipse para $\psi = 45^\circ$ igual a $S_1 \cdot \tau_{\phi}$

A inclinação da elipse é proporcional a $(\sigma_{\phi} - \sigma_{33})$ e a sua abertura é proporcional a τ_{ϕ} . A determinação de todas as componentes do tensor das tensões é possível se dispusermos de um mínimo de seis valores de $\varepsilon_{\phi\psi}$ obtidos em direcções independentes. No caso biaxial em que as componentes σ_{i3} do tensor das tensões são nulas, os dois ramos da elipse sobrepõem-se e obtemos uma recta. Tendo em consideração que numa superfície livre a tensão σ_{33} é nula e que a penetração dos raios-X é pequena, o valor médio desta tensão no volume difractante é geralmente pequeno, podendo ser considerado nulo sem agravar a precisão experimental, o que permite simplificar a equação 4.12:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2}S_2 (\sigma_{\phi}\text{sen}^2\psi + \tau_{\phi}\text{sen}2\psi) + S_1\text{tr}(\sigma) \quad (4.13)$$

4.3.2.4 Determinação do estado de referência

Para determinar a tensão σ_ϕ numa direcção ϕ pelo método apresentado é necessário o conhecimento quer das deformações quer do ângulo de difracção θ_0 , correspondente à posição do pico de difracção para o material no mesmo estado microestrutural e nas mesmas condições de difracção, mas livre de tensões. Contudo na maioria dos casos, a posição do pico de difracção θ_0 não é conhecida, precisamente por o material a ser analisado já se encontrar sob tensão.

Algumas soluções experimentais foram apontadas para estes problema, de entre as quais se destacam a determinação do ângulo de difracção do material situado em profundidade, longe da superfície da peça, onde possivelmente as tensões são nulas ou próximo disso. Este procedimento necessita que o material nessa zona tenha uma composição química vizinha do material da zona de interesse, o que impossibilita o seu uso no caso de materiais com tratamentos superficiais termoquímicos, por exemplo, em que existe um gradiente de composição química em profundidade [31].

Uma outra solução experimental consiste em determinar o valor de θ_0 a partir de uma porção de material que é retirado da peça e colocado sob a forma de pó, já que neste estado o material não possui tensões, como é evidente. Também neste caso é difícil garantir que as condições sejam exactamente as mesmas, ainda que o material sem tensões tenha sido obtido por uma abrasão cuidadosa e por um tratamento de relaxação de tensões. [35]

Devido a estas dificuldades muitas vezes a opção é assumir que o ângulo θ_0 corresponde à posição do pico de difracção, quando $\psi = 0^\circ$, ou seja, $\theta_0 \equiv \theta_{\psi=0^\circ}$. O erro desta aproximação depende do valor do tracção do tensor das tensões, sendo razoável desde que o valor destas grandeza seja pequeno relativamente ao módulo de *Young* do material. Para o caso de um aço, por exemplo, o erro é inferior a 3% para um traço do tensor das tensões de 1000 MPa. Numa superfície livre, a tensão normal à superfície, σ_{33} , é sempre nula, e uma vez que a profundidade média de penetração dos raios-X é pequena, o valor médio daquela tensão no volume difractante é também pequeno, podendo tomar-se como nulo se o gradiente de tensões não for acentuado. Por esta razão, uma solução proposta, na análise triaxial de tensões, ao nível do tratamento de dados, é o cálculo do valor de θ_0 para o qual o valor da tensão normal à superfície da peça σ_{33} se anula, valor esse que é obtido por processo iterativo [18, 20].

4. MÉTODOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

4.3.3 Determinação da Posição do Pico de Difracção: Método do Meio da Corda

Na análise de tensões residuais por difracção de raios-X é necessário um método de determinação da posição do pico de difracção, de modo a que seja registado o deslocamento deste, em função do ângulo ψ , com precisão. O processo de localização do pico de difracção comporta várias operações, que dependem do método considerado:

- Determinação e subtracção do ruído de fundo, que poderá ou não ser efectuada consoante o método utilizado para a determinação da posição do pico de difracção.
- Correção ou não do perfil do pico pelo factor LPA (factor de Lorentz, factor de polarização e factor de absorção). Esta correção é necessária sempre que a largura a meia altura dos picos ultrapasse 2° em 2θ .
- Determinação da posição do pico corrigido.

De entre os métodos mais utilizados podemos citar o método do meio da corda, os que ajustam um função analítica (parábola, Gaussiana, etc.) ao topo do pico de modo a determinar a posição de intensidade máxima, os métodos diferenciais como o "*cross correlation*" que determinam de quanto é necessário deslocar um pico para o sobrepor da melhor maneira a outro pico, e os métodos como o baricentro e o baricentro centrado, baseados na cálculo do centro de gravidade do pico de difracção ou de parte dele.

No presente trabalho o método adoptado foi o do meio da corda. Este consiste em, após a correção do pico de difracção (ruído de fundo e eventualmente LPA), a posição do pico de difracção ser determinada calculando a posição do meio da corda a uma certa altura. Depois de corrigido, o pico sofre um alisamento que permite determinar a sua altura. De seguida é traçada uma recta horizontal paralela ao ruído de fundo, a uma determinada fracção da altura do pico corrigido, o que permite determinar dois extremos A e B da corda, por intersecção com o perfil corrigido e analisado. A posição do pico de difracção é então determinada, calculando a posição do meio da corda $2\theta_{MC} = 1/2.(2\theta_A + 2\theta_B)$.

Classicamente o método é aplicado considerando-se a corda a meia altura mas nada impede que se tomem alturas diferentes. É, no entanto, aconselhável que se usem cordas com altura compreendida entre os 20% e 80% do pico de difracção, uma vez que os resultados do método podem ser bastante influenciados pelo alisamento do topo do pico de difracção (acima daquele intervalo) ou pela correção do *background* (abaixo do intervalo).

4.3 Determinação de tensões residuais por difracção de raios X

O método necessita de alguns cuidados adicionais na sua aplicação, devido ao facto de na análise de tensões os picos de difracção serem habitualmente adquiridos sem monocromador (em geral a radiação é apenas filtrada). O pico de difracção será então a sobreposição dos picos correspondentes às duas componentes do duplete K_{α_1} , K_{α_2} , habitualmente usados na difracção de raios-X. Como a intensidade de K_{α_2} é sensivelmente metade da intensidade de K_{α_1} , usa-se geralmente a corda a 40% da altura do pico de difracção, de modo a evitar que uma parte de K_{α_1} seja tomada durante o alisamento do flanco de K_{α_2} , embora alguns autores usem a corda a 70% de altura considerando apenas os dois flancos de K_{α_1} [20].

4.3.4 Limites do Método

O método de determinação de tensões residuais, tal como foi até aqui descrito, é apenas válido para materiais policristalinos, supondo que os mesmos são homogêneos, isotrópicos a nível macroscópico (ausência de texturas cristalográficas e grão suficientemente fino) e onde não se observem gradientes de tensão ou de composição química demasiado severos na profundidade média de penetração dos raios X.

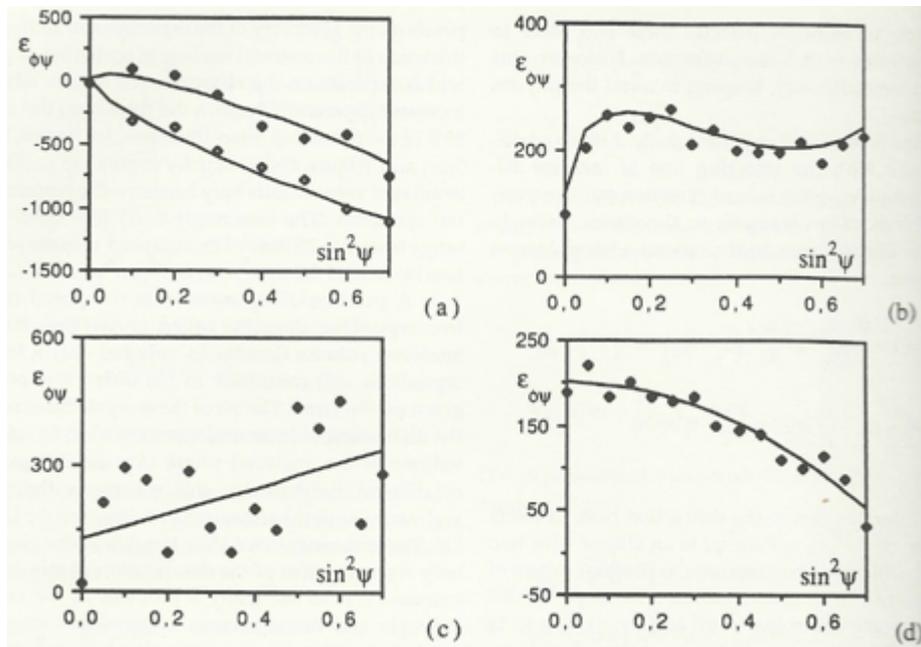


Figura 4.7: Exemplo de curvas $\epsilon_{\psi} = f(\sin^2\psi)$ para um material: (a) isotrópico (estado triaxial de tensões); (b) texturado; (c) de grão grosso; (d) com fortes gradientes de tensão ou composição química [18].

4. MÉTODOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

Embora estas condições sejam observadas em muitos dos casos experimentais encontrados, se tal não for o caso teremos de utilizar condições experimentais adaptadas à situação ou proceder à extensão da teoria. Deste modo, os limites do método estão directamente ligados às hipóteses da mecânica dos meios contínuos, traduzindo-se por diferentes formas da curva $\epsilon_{\phi\psi} = f(\text{sen}^2\psi)$ como se ilustra na figura 4.7. Abordaremos de seguida, de um modo simplista, as três principais dificuldades encontradas pelo método.

Tamanho dos Grãos Cristalinos

Quando um material sofre fusão ou recristalização (como é o caso nas soldaduras), a amostra em estudo pode apresentar grãos cujo tamanho exceda os $100\mu m$. O volume irradiado pelos raios-X pode, assim, apenas conter um pequeno número destes grãos. O número de cristalitos em condições de difractar, presentes no volume irradiado, poderá assim não ser suficiente para conduzir a um pico de difracção com a forma desejada, conduzindo a picos com baixa intensidade e de difícil localização da posição, com precisão. Esta dificuldade pode levar a que as deformações sejam medidas com grandes dispersões. Contudo, é possível resolver este problema aumentando o volume difractante fazendo irradiar uma maior superfície. Outra solução passa por recorrer a oscilações do feixe ao longo dos ângulos ϕ e ψ durante a aquisição do pico, de modo a obter informação de um maior número de grãos presentes no volume irradiado [18, 29].

Gradientes de Tensões e ou Composição Química

Na presença de fortes gradientes de tensões ou de composição química na profundidade média de penetração dos raios-X, que refira-se, varia com o ângulo ψ (a penetração é máxima para $\psi = 0^\circ$), a curva $\epsilon_{\phi\psi} = f(\text{sen}^2\psi)$ assume uma forma parabólica que não pode ser explicada pela teoria apresentada anteriormente. Torna-se assim necessário expressar a deformação medida, não apenas a partir das tensões médias sobre o volume irradiado, mas também a partir da sua primeira derivada. Isto pode ser realizado teoricamente mas é, no caso prático, numericamente difícil. Outro problema que se verifica com bastante frequência, é que os efeitos dos gradientes de tensão e de composição química (que levam a uma alteração dos parâmetros de rede ao longo da profundidade da amostra) são indistinguíveis. [18] Contudo, caso estes gradientes não sejam muito severos, este efeito poderá ser ignorado, sem grande prejuízo na qualidade dos resultados, já que o erro cometido não é significativo. [20]

Texturas Cristalográficas

As texturas cristalográficas afectam as intensidades dos picos de difracção (ver tabela 4.1). Como já vimos, num material policristalino, o volume difractante é limitado por descontinuidades do material (como lacunas, inserções, deslocações, fronteiras de grão, fronteiras de fase, fracturas, etc.) que delimitam os cristalitos, os já referidos domínios coerentes de difracção. Estes DCD assumem dimensões inferiores ao grão, tipicamente entre os 10 a 30 *nm*. O que acontece é que para uma dada direcção definida por ϕ , ψ , nem todos os DCD de um grão difractam em simultâneo [18]. Um pico de difracção é o resultado da contribuição de um elevado número de DCDs difractados, no volume irradiado. Ora se temos uma orientação preferencial, ou seja textura cristalográfica, é de esperar que o número de DCD em condições de difractar seja modificado, alterando consequentemente a intensidade do pico de difracção.

O método do $\text{sen}^2\psi$ assenta no pressuposto que o material é macroscopicamente isotrópico. No caso da presença de textura cristalográfica, este método perde a validade. Experimentalmente, uma textura pode levar a ondulações nas curvas $\epsilon_{\phi\psi} = f(\text{sen}^2\psi)$ (que assumem uma forma de "serpente") ou a alterações no factor de proporcionalidade entre o declive e a tensão. Estes problemas, que provêm da anisotropia elástica do material podem ser resolvidos por uma extensão da teoria que tenha em conta a função de distribuição das orientações (FDO) do material. Esta teoria não será abordada no presente trabalho [18].

4. MÉTODOS DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

5

Determinação de Tensões Residuais pela Técnica do Furo Incremental

5.1 Introdução

A técnica do furo incremental (TFI) é uma técnica mecânica, alternativa e expedita, de determinação de tensões residuais, quando comparada com outras técnicas, nomeadamente com a técnica descrita no capítulo anterior, a difracção de raios-X, podendo ser aplicada a uma grande variedade de materiais e componentes. Ao contrário da última, a técnica do furo incremental, apenas permite avaliar as macrotensões de um componente, ou seja, tensões residuais de primeira ordem [36, 37].

Como qualquer técnica de caracterização mecânica o princípio base da TFI, consiste em provocar uma perturbação ao estado de equilíbrio inicial, medindo-se a correspondente relaxação de deformação. Na TFI a perturbação do estado de equilíbrio inicial é obtida através da remoção localizada de material. Essa remoção corresponde a fazer um pequeno furo (apenas uma pequena porção de material é removida), tipicamente entre 1 a 4 mm de diâmetro, a alta velocidade. O diâmetro definido, condiciona e determina a profundidade de avaliação. Geralmente, este tipo de remoção de material não compromete a integridade da estrutura. Por esta razão, e ao contrário de outras técnicas mecânicas, a TFI é considerada uma técnica semi-destrutiva [36, 37, 38].

A presença desse furo leva a uma redistribuição das tensões presentes, ou seja, o campo de tensões residuais sofre uma alteração, dando origem à relaxação das mesmas. Esta relaxação manifesta-se a partir das deformações resultantes, sendo que estas é que são medidas. Para

5. DETERMINAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS PELA TÉCNICA DO FURO INCREMENTAL

esse efeito pode-se recorrer, por exemplo, à extensometria eléctrica, mais concretamente a uma roseta de três elementos (3 extensómetros independentes), como ilustrada na figura 5.1 (tipo A e B). Após a medição das deformações, procede-se então ao cálculo das pré-tensões existentes através da teoria da elasticidade; em alguns casos através duma resolução analítica (possível se o furo for passante) ou através de constantes de calibração obtidas experimentalmente ou por via numérica através do método de elementos finitos (para o caso do furo ser cego) [18, 36, 39].

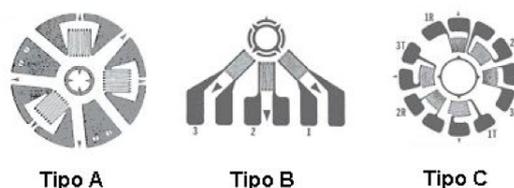


Figura 5.1: Os três tipos de rosetas normalizadas na norma ASTM E 837-99 [40].

O domínio de aplicação desta técnica é actualmente, e segundo a norma norte-americana ASTM E-837-99 [40], limitado a materiais isotrópicos, lineares-elásticos, onde as tensões residuais presentes não podem ultrapassar cerca de metade da tensão de cedência do material (podendo ir até aos 80% da tensão de cedência no caso de superfícies altamente encruadas, caso muito comum em tratamentos mecânicos [41]).

Resumidamente, o procedimento da técnica do furo incremental é o seguinte: [37]

1. Instalação de uma roseta de três extensómetros no local da peça onde se pretendem determinar as tensões residuais. Ligação dos terminais da roseta ao restante circuito eléctrico, que permitirá medir as deformações relaxadas;
2. Furação de um pequeno furo, com uma fresa a alta velocidade e adequada ao tamanho pretendido, no centro da roseta;
3. Medida das deformações produzidas pela relaxação das tensões residuais;
4. Cálculo das tensões residuais a partir das deformações medidas.

A técnica do furo incremental é assim uma técnica em crescente expansão, bem estabelecida, quer teórica e experimentalmente, significativamente melhorada pelos avanços tecnológicos que permitiram disponibilizar equipamentos especializados de furação de alta precisão, juntamente com procedimentos experimentais devidamente comprovados, reduzindo-se assim

5.2 Determinação de Tensões Residuais Uniformes

potenciais desvantagens significativas. É uma técnica de medição altamente localizada, rápida e conveniente [18]. De notar que num único ensaio é possível obter um perfil de tensões residuais em profundidade, algo que é muito mais moroso, por exemplo, na difracção de raios-X.

Uma das principais limitações da TFI é o designado efeito de plastificação. Este efeito é induzido pela concentração de tensões em torno do furo realizado. Nestas regiões, tensões residuais elevadas podem levar à deformação plástica local, se as tensões equivalentes ultrapassarem a tensão de cedência do material. Caso esta condição seja verificada, esta cedência plástica local modifica o campo de tensões em torno do furo, e portanto, também a relaxação de deformação medida. Ocorre assim uma sobrestimação das tensões residuais. Este problema depende de vários factores, incluindo o próprio estado de tensões e a orientação da roseta [42].

O facto de se ter que relacionar as deformações medidas à superfície com as tensões existentes em profundidades sucessivamente maiores (como veremos mais detalhadamente a seguir), constitui também uma limitação, já que existirá sempre uma profundidade além da qual será impossível determinar as tensões residuais. Por outro lado, na prática da TFI, factores como os métodos de cálculo e estados de tensões, as propriedades mecânicas dos materiais, e os métodos de furação, medida e instrumentação influenciam a precisão das medidas e resultados das tensões residuais. Por outro lado, devem ainda ter-se alguns cuidados na realização da TFI, pois a realização do furo, o estado da superfície, preparação entre outros aspectos, podem introduzir erros [36, 37].

5.2 Determinação de Tensões Residuais Uniformes

Começemos por considerar o caso mais simples, o de uma placa fina sujeita a um estado plano e biaxial de tensões. Nesta situação, a teoria da elasticidade permite, na ausência de deformação plástica nas imediações do furo, obter uma solução analítica. A solução baseia-se nos trabalhos Kirsch em 1898 [43] sobre os estados de tensão criados pela presença de furos em placas finas tensionadas. Seja o material isotrópico e linear elástico e conhecendo-se as direcções principais do campo de tensões residuais, efectuando um pequeno furo passante, a deformação medida num extensómetro, segundo a direcção radial e tangencial, provocada pelo relaxamento de tensões residuais em torno desse furo, é expressa por: [36]

$$\begin{cases} \varepsilon_r = A(\sigma_{max} + \sigma_{min}) + B(\sigma_{max} - \sigma_{min})\cos 2\beta \\ \varepsilon_t = -A(\sigma_{max} + \sigma_{min}) + C(\sigma_{max} - \sigma_{min})\cos 2\beta \end{cases} \quad (5.1)$$

5. DETERMINAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS PELA TÉCNICA DO FURO INCREMENTAL

em que ϵ_r e ϵ_t são as deformações radiais e tangenciais medidas em torno do furo, respectivamente, σ_{max} e σ_{min} as tensões residuais principais máxima e mínima, respectivamente e β o ângulo entre o ponto de medida, P , e a direcção da tensão principal máxima, medido em torno do furo no sentido horário, como mostra o seguinte esquema (figura 5.2).

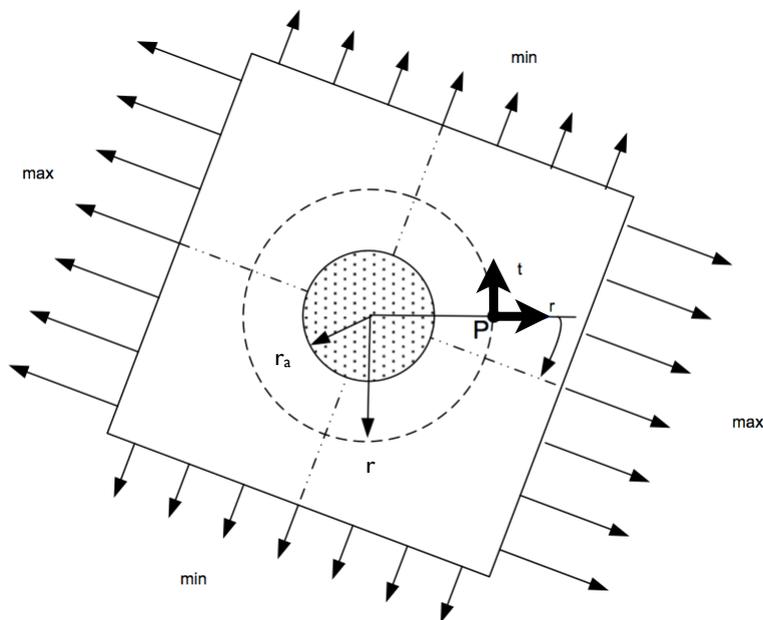


Figura 5.2: Placa com um furo, sujeita a um estado plano de tensões [39].

A , B e C são constantes de calibração, que dependem das condições de medida, da geometria da roseta, do diâmetro e profundidade do furo e ainda das propriedades elásticas do material em estudo [18]. No caso dos furos cegos, estas constantes são normalmente determinadas por calibrações experimentais ou teóricas.

As duas equações apresentadas em 5.1 constituem a base da técnica do furo incremental. No caso mais simples (furo passante numa placa fina, com estados planos de tensões e sendo o material isotrópico), como aqui apresentado, as deformações são medidas em pontos

5.2 Determinação de Tensões Residuais Uniformes

infinitesimais em torno do furo e, assim, os valores das constantes são dados por: [18]

$$\begin{cases} A = -\frac{1+\nu}{2E} \left(\frac{r_a}{r}\right)^2 \\ B = -\frac{1+\nu}{2E} \left[\frac{4}{1+\nu} \left(\frac{r_a}{r}\right)^2 - 3\left(\frac{r_a}{r}\right)^4 \right] \\ C = -\frac{1+\nu}{2E} \left[3\left(\frac{r_a}{r}\right)^4 - \frac{4}{1+\nu} \left(\frac{r_a}{r}\right)^2 \right] \end{cases} \quad \text{com } r > r_a \quad (5.2)$$

em que E e ν representam respectivamente o módulo de *Young* e o coeficiente de *Poisson*, r é a distância do furo ao local de medição (extensómetro) e r_a é o raio do furo, tal como representado na figura 5.2. Note-se que, contudo, na prática não é recomendado o uso destas constantes, tal como escritas anteriormente, pois elas irão dar-nos sobrestimações de tensões. As constantes escritas em 5.2 referem-se a deformações pontuais. Ora os extensómetros aplicados para a medição das deformações tem uma área finita, pelo que a deformação ocorre, não num ponto infinitesimal, mas sim ao longo da área do mesmo. Desta forma, as constantes devem ser obtidas ao longo da área dos extensómetros. Assim, integrando a equação 5.2, para que seja considerada a dimensão finita dos extensómetros, obtemos¹:

$$\begin{cases} \bar{A} = -\frac{(1+\nu)r_a^2}{E(R_2 - R_1)W} (\Psi_1 - \Psi_2) \\ \bar{B} = -\frac{(1+\nu)r_a^2}{E(R_2 - R_1)W} \left[\left(\frac{2(1-\nu)}{1+\nu}\right) (\Psi_1 - \Psi_2) + \sin 2\Psi_1 - \sin 2\Psi_2 \right] \\ -\frac{1}{8} \left(\frac{r_a}{R_1}\right)^2 (2\sin 2\Psi_1 + \sin 4\Psi_1) + \frac{1}{8} \left(\frac{r_a}{R_2}\right)^2 (2\sin 2\Psi_2 + \sin 4\Psi_2) \end{cases} \quad (5.3)$$

em que W é o comprimento útil dos extensómetros. Os restantes parâmetros são visíveis em 5.3. Os ângulos Ψ encontram-se representados na figura 5.3.

Nesta técnica, as tensões residuais são medidas indirectamente pela relaxação das deformações. Percebe-se assim, porque é que as constantes assumem valores negativos, pois as deformações relaxadas têm sinal inverso às tensões residuais iniciais. Por exemplo, se as deformações forem positivas, significa que as tensões residuais originalmente presentes no material eram de compressão.

¹O interesse do cálculo da constante de calibração \bar{C} , é reduzido por esta não entrar na expressão do cálculo de ϵ_r 5.1, na qual se baseiam os actuais métodos de cálculo do método do furo.

5. DETERMINAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS PELA TÉCNICA DO FURO INCREMENTAL

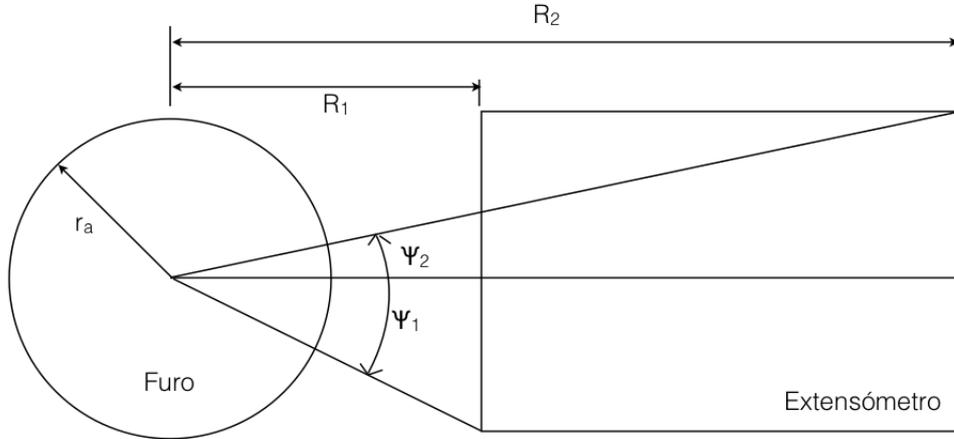


Figura 5.3: Geometria dos extensômetros radiais [18].

Para rosetas tradicionais normalizadas, rosetas tipo A e B, [40], por exemplo, interessa reter a primeira equação de 5.1 que nos permite relacionar a relaxação de deformação radial medida e as tensões presentes no material. Assim, num estado plano de tensão, a relaxação de deformação radial e as tensões principais podem ser relacionadas por uma equação geral da seguinte forma:

$$\varepsilon_r = (A + B \cos 2\beta) \sigma_{max} + (A - B \cos 2\beta) \sigma_{min} \quad (5.4)$$

Um estado plano de tensões é completamente caracterizado pelas tensões principais e as suas respectivas direcções. Se estas são desconhecidas torna-se necessário três medições independentes, já que temos três incógnitas. Esta é a razão de se recorrer a rosetas com três extensômetros radiais. A roseta localiza-se assim sobre a circunferência de raio r e cada extensômetro tem uma direcção diferente, de modo a determinarem-se as três componentes das tensões residuais, σ_{xx} , σ_{yy} e τ_{xy} (figura 5.2) [23]. Resolvendo simultaneamente as três equações resultantes em função das tensões principais e da sua direcção, obtém-se:

$$\begin{cases} \sigma_{max}, \sigma_{min} = \frac{\varepsilon_3 + \varepsilon_1}{4A} \pm \frac{\sqrt{(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2 + (\varepsilon_3 + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2)^2}}{4B} \\ \beta = \arctg\left(\frac{\varepsilon_3 + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}\right) \end{cases} \quad (5.5)$$

5.2 Determinação de Tensões Residuais Uniformes

onde ε_1 , ε_2 e ε_3 são então as deformações radiais medidas pelo correspondente extensómetro, enumerado como apresentado na figura 5.4, ou seja ε_1 corresponde à deformação medida pelo extensómetro 1. Já β corresponde ao ângulo, medido no sentido horário, entre o extensómetro 1 e a direcção de tensão principal máxima. Note-se que se num estado biaxial de tensões iguais, estado hidrostático, β deixa de ter significado, de acordo com a equação 5.5.

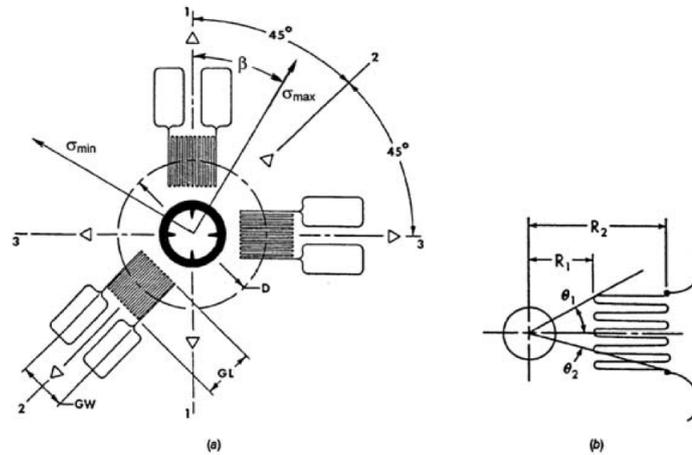


Figura 5.4: Ilustração da roseta de extensómetros horária, tipo A, da ASTM E 837 [40].

A partir da última equação, 5.5, podemos agrupar as deformações relaxadas em três termos, sendo estes:

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{\varepsilon_3 + \varepsilon_1}{2} \\
 q &= \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_1}{2} \\
 t &= \frac{\varepsilon_3 + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}{2}
 \end{aligned}
 \tag{5.6}$$

Num material isotrópico, p é proporcional à deformação média hidrostática residual, enquanto q e t são proporcionais à deformação de corte a 45° e ao longo do eixo do extensómetro 1, respectivamente. Nas medições com a técnica do furo os factores de proporcionalidade em cada caso são inferiores aos reais porque a relaxação de deformação é parcial. A representação destes três "grupos" de tensões torna-se particularmente útil no caso de tensões não uniformes em profundidade, apresentadas na secção seguinte, simplificando os cálculos das mesmas [18].

5. DETERMINAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS PELA TÉCNICA DO FURO INCREMENTAL

Na presente notação, as relações tensão-deformação escrevem-se da seguinte forma:

$$\begin{aligned}P &= \frac{p}{2\bar{A}} \\Q &= \frac{q}{2\bar{B}} \\T &= \frac{t}{2\bar{B}}\end{aligned}\tag{5.7}$$

onde P , Q e T são as tensões correspondentes às deformações anteriormente definidas.

Se estabelecermos um sistema de coordenadas xy de tal modo que a direcção- x seja paralela ao eixo do extensómetro 1, então as tensões correspondentes às deformações p , q e t são:

$$\begin{aligned}P &= \frac{\sigma_x + \sigma_y}{2} = \text{Tensão hidrostática média} \\Q &= \frac{\sigma_x - \sigma_y}{2} = \text{Tensão de corte a } 45^\circ \text{ dos eixos } xy \\T &= \frac{\tau_{xy}}{2} = \text{Tensão de corte ao longo dos eixos } xy\end{aligned}\tag{5.8}$$

As equações de 5.7 aplicam-se ao caso em que o furo é feito até uma determinada profundidade e as correspondentes deformações medidas são usadas para a determinação das tensões residuais. Este procedimento é o indicado pela norma ASTM E 837 [40] no caso de provetes finos. Quando temos provetes com uma espessura considerável, ainda que possamos utilizar o método referido, a mesma norma aconselha a que seja utilizada uma média ponderada, dos valores medidos ao longo de uma série de pequenos incrementos, ou seja, realizar o furo em vários incrementos e medir a deformação relaxada de cada incremento. Este procedimento reduz os efeitos dos erros aleatórios na medição da deformação, aumentando consequentemente a precisão no cálculo das tensões. Para furos incrementais, a equação 5.7 dá origem a:

$$\begin{aligned}P &= \frac{\sum \bar{A}p}{2\sum \bar{A}^2} \\Q &= \frac{\sum \bar{B}q}{2\sum \bar{B}^2} \\T &= \frac{\sum \bar{B}t}{2\sum \bar{B}^2}\end{aligned}\tag{5.9}$$

onde $\sum()$ refere-se ao somatório das deformações p , q e t medidas com valores de \bar{A} e \bar{B} para as sucessivas profundidades.

5.3 Determinação de Tensões Residuais Não-Uniformes

Uma vez determinadas as tensões P , Q e T e recorrendo às equações anteriores obtemos:

$$\sigma_{max}, \sigma_{min} = P \pm \sqrt{Q^2 + T^2} \quad (5.10)$$

$$\tau_{max} = \sqrt{Q^2 + T^2} \quad (5.11)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \arctg \left(\frac{-T}{-Q} \right) \quad (5.12)$$

$$\sigma_x = P - Q \quad (5.13)$$

$$\sigma_y = P + Q \quad (5.14)$$

$$\tau_{xy} = T \quad (5.15)$$

As equações anteriores foram deduzidas para furos passantes em placas finas. Contudo, na realidade a maioria dos provetes estudados assumem formas e tamanhos variados, diferindo bastante do caso idealizado da placa fina. Assim, quando se estudam as tensões residuais pela TFI, o furo realizado é, normalmente, um furo cego. A introdução de um furo cego num campo plano de tensões produz um estado bastante complexo de tensões. Por este motivo, não existe uma solução analítica exacta obtida via teoria da elasticidade.

5.3 Determinação de Tensões Residuais Não-Uniformes

A metodologia apresentada na secção anterior apenas contempla as situações em que temos presentes campos de tensão uniformes ao longo da profundidade do furo. Ora, na prática da engenharia estes casos ocorrem com pouca frequência. São muitas as situações reais, em que os campos de tensões residuais num componente são não uniformes, particularmente em zonas próximas da superfície. É comum os processos de manufactura, ou tratamentos superficiais de componentes, introduzirem fortes campos de tensão com elevados gradientes à superfície, como são o caso de operações de corte, tratamentos superficiais, entre outros.

A medição de tensões residuais não uniformes em profundidade requer que o furo seja feito de forma incremental até uma profundidade limite que depende do diâmetro do furo.

5. DETERMINAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS PELA TÉCNICA DO FURO INCREMENTAL

Isto significa, que para que seja possível a avaliação de tensões residuais em profundidade, as tensões residuais existentes em cada um dos sucessivos incrementos de profundidade deverão ser determinadas com base nas medidas de relaxação de deformação realizadas à superfície. A figura 5.5 esquematiza o princípio da técnica do furo incremental.

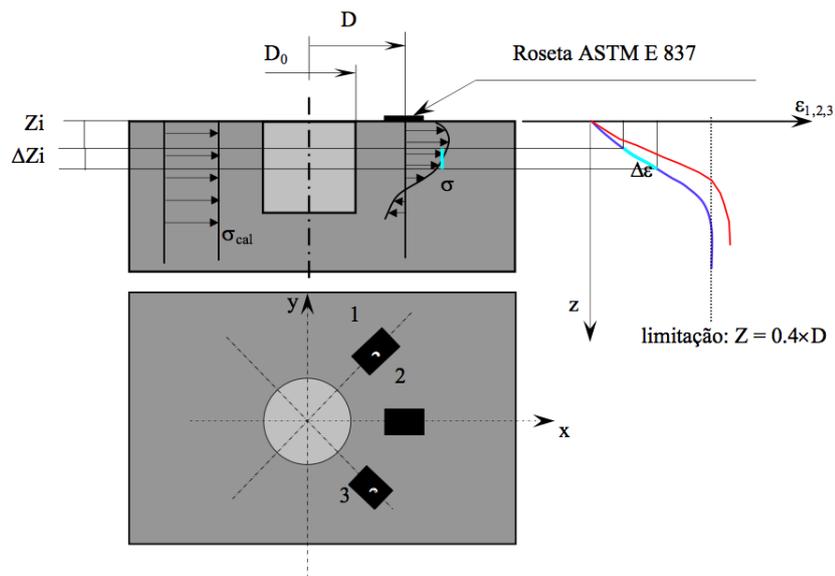


Figura 5.5: Representação gráfica do princípio da técnica do furo incremental [36].

Seguidamente são descritos os principais métodos da técnica do furo incremental para determinação de tensões residuais [36].

5.3.1 Métodos de Cálculo

Existem essencialmente quatro métodos de cálculo das tensões. São eles: [18, 36]

- **Método Integral (MI):** Esta é a melhor escolha para avaliar campos de tensões residuais não uniformes, possuindo uma elevada resolução espacial. Contudo, são necessárias medidas de deformações extremamente precisas, já que os cálculos neste método são extremamente sensíveis aos erros de medição de deformações. Esta é a técnica que foi utilizada na realização experimental deste projecto, pelo que será à frente descrita, com mais detalhe.
- **Método da Série de Potências (MSP):** Altamente recomendado para situações em que existe a necessidade de suavizar as variações do campo de tensões residuais. Se por um

5.3 Determinação de Tensões Residuais Não-Uniformes

lado, apresenta uma baixa resolução espacial, por outro, este método é bastante mais tolerante a erros na medição das deformações. Uma vez que utiliza médias ponderadas das deformações, a influência de erros aleatórios na medição de deformações é minimizada.

- **Método da Tensão Média (MTM):** Este método utiliza o conceito de uma tensão uniforme equivalente. Esta tensão é a tensão uniforme que existiria ao longo da profundidade total do furo e que produziria a mesma relaxação total de deformação que a distribuição real não uniforme de tensão produz.
- **Método da Deformação Incremental (MDI):** Baseia-se na correlação dos resultados obtidos da relaxação de deformação medida à superfície para um estado uniforme e conhecido de tensão e a que se obtém no caso de um estado não uniforme conhecido. No caso de um estado uniforme de tensão, a variação incremental da deformação superficial, devido ao aumento de profundidade, é proporcional à tensão nesse incremento.

Os últimos dois métodos são apenas escolhas possíveis quando temos disponíveis dados experimentais da calibração.

Considere-se, como exemplo, a figura 5.6, que mostra uma comparação de resultados obtidos na determinação de um campo de tensões residuais não uniforme, pelos vários métodos. Observa-se a partir desta figura, que o método integral permite uma boa aproximação à variação real da tensão com a profundidade. Já o método da série de potências, consegue descrever bem as tensões reais. Mais aquém, ficam os métodos da tensão média e da deformação incremental. Verificamos, portanto, que ambos os últimos métodos não são, geralmente, aconselhados a serem utilizados para campos de tensões com fortes gradientes.

Da figura 5.6 conclui-se que para campos de tensões com variações suaves, o MSP é provavelmente a melhor escolha. O MI deve ser aplicado em situações onde se observam variações abruptas no campo de tensões, sendo que devem ser usados poucos incrementos, na medição das deformações relaxadas, já que o erro é proporcional ao número de incrementos.

A determinação de tensões residuais não uniformes, pela técnica do furo incremental, independentemente do método escolhido, requer sempre uma abordagem experimental metódica. Os erros na medição de deformações têm como consequência uma proporcionalidade bem mais elevada nos erros das tensões calculadas, principalmente nas tensões próximas das superfícies [18].

5. DETERMINAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS PELA TÉCNICA DO FURO INCREMENTAL

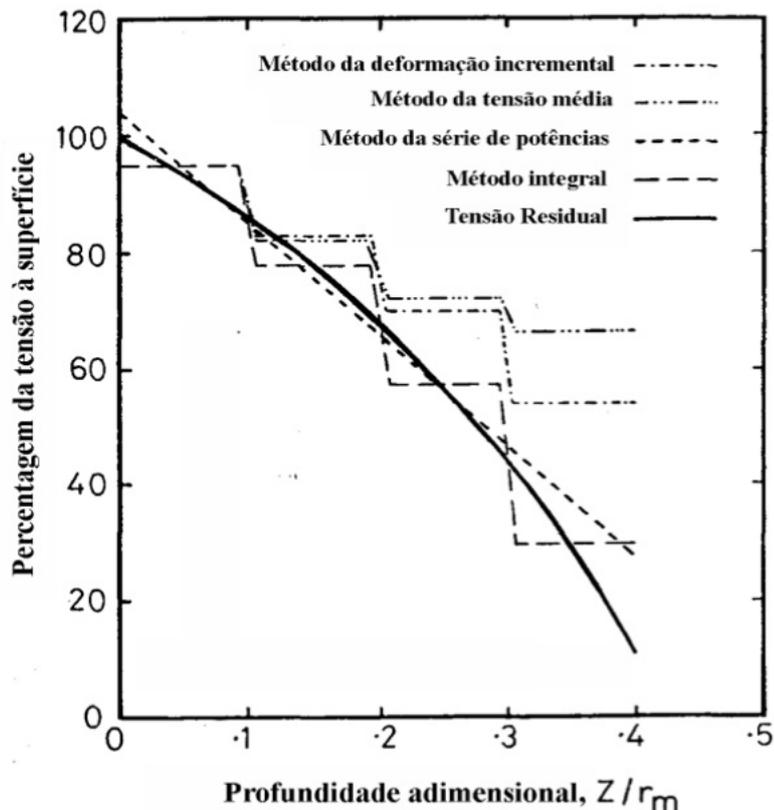


Figura 5.6: Comparação dos resultados para os quatro métodos de determinação de tensões [18].

5.3.2 Método Integral

O método integral foi proposto por Bijak-Zchowski [44], tendo sido posteriormente desenvolvido por vários autores [45, 46], dos quais se destaca o trabalho de Schajer [47]. Neste método as deformações medidas, durante a realização do furo no componente a ser avaliado, são reconhecidas como um resultado acumulado da relaxação das tensões residuais que existiam originalmente na zona de cada um dos seus sucessivos incrementos de profundidade, ao longo de todo o furo. O método integral surge após Bijak-Zchowski constatar a invalidade do princípio de outros métodos, como o método da deformação incremental, em que se suponha que a relaxação de deformação superficial apenas era devida à relaxação das tensões residuais existentes em cada incremento actual de profundidade [36].

O método integral permite identificar as contribuições individuais das tensões existentes ao longo de cada incremento de profundidade, para a deformação total medida no incremento

5.3 Determinação de Tensões Residuais Não-Uniformes

actual. Estas tensões individuais são posteriormente calculadas a partir da deformação total, tendo em consideração constantes de calibração previamente determinadas [18].

No método integral são definidos incrementos de profundidade, durante a furação, aos quais estão associadas tensões residuais que, por simplificação matemática, se assumem constantes e iguais à média do perfil real de tensão para cada um deles. Percebe-se assim, o porquê de na figura 5.6, o perfil de tensões residuais assumir uma forma "em escada". Assim, a deformação total medida é a soma das deformações causadas pela relaxação das tensões residuais originalmente existentes a cada um desses incrementos de profundidade do furo, tal que:

$$p_i = \frac{1 + \nu}{E} \sum_{j=i}^{j=i} \bar{a}_{ij} P_j \quad 1 \leq j \leq i \quad (5.16)$$

onde p_i é a componente hidrostática da deformação, já definida na equação 5.6, medida após i incrementos de profundidade. P_j é a componente hidrostática das tensões, também já definida em 5.7, correspondente ao incremento j , em que $j \leq i$. \bar{a}_{ij} é o designado coeficiente de calibração, análogo a \bar{A} em 5.7 e que permite relacionar as deformações às tensões. Já o factor $(1 + \nu)/E$ é incluído na equação de modo a que o coeficiente de calibração, \bar{a}_{ij} , seja uma generalização directa, independente do material. De forma análogo temos:

$$q_i = \frac{1}{E} \sum_{j=i}^{j=i} \bar{b}_{ij} Q_j \quad 1 \leq j \leq i \quad (5.17)$$

$$t_i = \frac{1}{E} \sum_{j=i}^{j=i} \bar{b}_{ij} T_j \quad 1 \leq j \leq i$$

A equação 5.16, por exemplo, pode ainda ser escrita na forma matricial da seguinte forma:

$$p = \frac{1 + \nu}{E} \bar{a} P \quad (5.18)$$

O que equivale, para um furo com quatro incrementos, a:

$$\bar{a} = \begin{bmatrix} \bar{a}_{11} & 0 & 0 & 0 \\ \bar{a}_{21} & \bar{a}_{22} & 0 & 0 \\ \bar{a}_{31} & \bar{a}_{32} & \bar{a}_{33} & 0 \\ \bar{a}_{41} & \bar{a}_{42} & \bar{a}_{43} & \bar{a}_{44} \end{bmatrix} \quad P = \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ P_4 \end{bmatrix} \quad p = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

A matriz dos coeficientes de calibração é triangular inferior. Os seus valores individuais, \bar{a}_{ij} , dependem quer da posição do incremento sob tensão j quer da profundidade total do furo i .

5. DETERMINAÇÃO DE TENSÕES RESIDUAIS PELA TÉCNICA DO FURO INCREMENTAL

As colunas da matriz correspondem à relaxação de deformação causada pela tensão aplicada num determinado incremento, para furos com profundidades crescentes. Por seu lado, as linhas da matriz correspondem à relaxação de deformação provocada pela aplicação de tensões em cada um dos incrementos sucessivos de um furo, com determinada profundidade. Assim, a soma dos coeficientes em cada linha, corresponderá ao coeficiente de calibração \bar{a} definido para um campo de tensão uniforme [18, 36].

A determinação de tensões residuais para campos não uniformes é semelhante ao procedimento utilizado na avaliação de campos de tensão uniformes. A diferença consiste precisamente nas quantidades numéricas, que no primeiro caso aparecem na forma matricial ou vectorial e não como escalares. A metodologia de cálculo é então a seguinte: [18]

- I Determinação de p , q e t , com base nas deformações registadas pelos extensómetros e a partir da equação 5.6;
- II Resolvendo as equações matriciais 5.16 e 5.17 obtêm-se as tensões P , Q e T ;
- III As tensões principais e cartesianas que actuam em cada incremento podem então ser determinadas, com recurso às equações 5.10 a 5.15.

O grande obstáculo deste método, o método integral, reside na dificuldade da determinação dos coeficientes de calibração \bar{a}_{ij} e \bar{b}_{ij} . Torna-se difícil modelizar as diversas camadas superficiais de forma a determinarem-se todos os coeficientes de calibração. A única alternativa é o recurso ao método dos elementos finitos. Schajer [47] determinou-os e os valores tabelados podem ser aplicados ao caso das rosetas normalizadas pela ASTM E837-99 [48].

6

Corrosão

6.1 Introdução

A corrosão é um fenómeno espontâneo electroquímico que consiste na deterioração, perda ou conversão, de material noutro composto insolúvel nas suas camadas superficiais, como consequência da existência de reacções químicas com o meio ambiente. Esse meio ambiente é tipicamente a água, mas existem casos em que é a reacção de superfícies metálicas com o ar a temperatura elevada, conduzindo à formação de óxidos, ou, em ambientes industriais, a sulfuretos, entre outros [49, 50].

A norma ISO 8044-1986 define a corrosão como sendo: “uma interacção físico-química entre o metal e o seu ambiente que resulta na alteração das propriedades do material e que pode, por vezes, levar à degradação funcional do próprio metal, do ambiente ou do sistema técnico a que pertencem”. Já o IUPAC define a corrosão como: “A corrosão é uma reacção irreversível e interfacial de um material (metal, cerâmico, polímero) com o seu meio ambiente que resulta no consumo do material ou na sua dissolução numa componente do seu meio ambiente.

Percebe-se assim o carácter prejudicial deste fenómeno. Industrialmente, os metais são dos materiais mais utilizados, numa extensa gama de aplicações, pelo que os prejuízos causados por este fenómeno assumem elevadas proporções. Assim, são imensos os estudos que foram e continuam a ser desenvolvidos, sobre este fenómeno nos metais incluindo os aços inoxidáveis [12, 51, 52, 53]. Com estes estudos, procura-se minimizar as consequências da corrosão para se minimizarem os custos económicos e ambientais. No meio industrial, os danos de corrosão podem ter influência, principalmente, em: prejuízos no processo de instalação, encargos com a reparação e substituição de peças, risco de danos pessoais devido a acidentes (derrames,

6. CORROSÃO

fracturas), perda de eficiência na produção, contaminação ambiental e necessidade de sobredimensionamento. Para evitar, ou pelo menos minimizar, os efeitos da corrosão a escolha de um determinado material para uma dada função deve considerar a relação custo/qualidade [49, 50].

6.2 Mecanismos de Corrosão de Metais

A resistência à corrosão depende de diversos factores. Para que se possa compreender efectivamente este fenómeno é necessário conhecimento científico em diversas áreas como as apresentadas na figura 6.1.

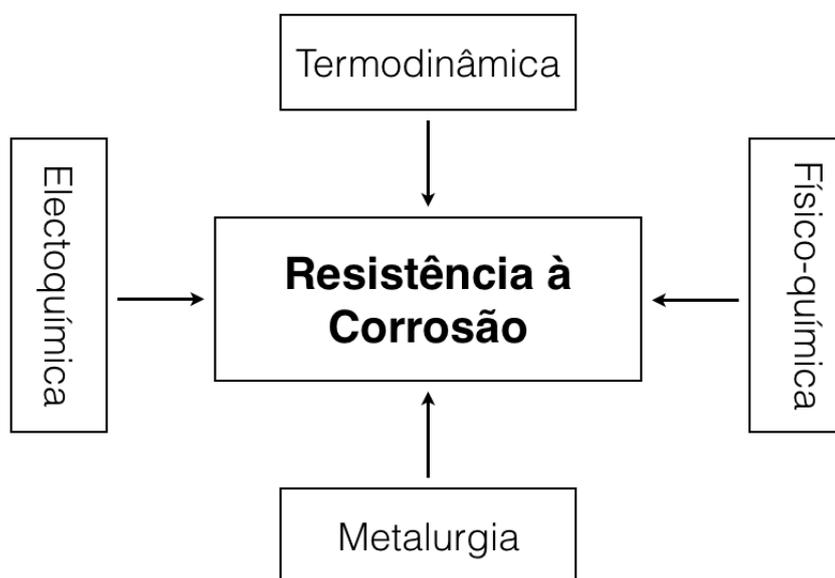


Figura 6.1: Campos da ciência que interferem na resistência à corrosão [50].

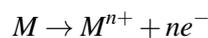
A investigação electroquímica ajuda a prever a propensão que um material tem para reagir com o meio ambiente onde se encontra. Através do estudo da alteração da energia livre é possível saber se determinado material poderá sofrer ou não uma reacção electroquímica de oxidação, sendo este conhecimento imprescindível no sentido de controlar a corrosão. Como veremos a seguir, a termodinâmica permite determinar o sentido da reacção química e ajuda a prever se existirá ou não a possibilidade de se verificar corrosão, enquanto a cinética do processo ajuda a compreender o mecanismo das reacções de corrosão e a prever a composição química dos compostos formados na superfície. Por fim, a escolha correcta do material exposto

ajuda a combater a corrosão na medida em que a estrutura metalúrgica das ligas pode ser controlada no sentido de se reduzir o ataque corrosivo [50].

A taxa com que ocorre a corrosão é determinada pelo equilíbrio entre reacções electroquímicas opostas, nomeadamente, entre as reacções anódicas e catódicas. Quando estas reacções se encontram num estado estacionário, o fluxo de electrões de ambas as reacções encontra-se compensado, e portanto a corrente resultante é nula [54].

Num mesmo componente metálico podem desenvolver-se ânodos e cátodos. Nas regiões onde se desenvolvem as reacções anódicas, os ânodos, dá-se a oxidação dos átomos de metal, que passam para a solução sob a forma de cations, ou seja, há perda de material metálico. Os electrões que são libertados nesta reacção anódica, são transferidos para as regiões onde se desenvolvem as reacções catódicas, os cátodos. Estas reacções são heterogéneas e têm lugar na região interfacial entre o eléctrodo e a solução. É comum nas reacções de eléctrodo representar-se a separação de carga por uma capacidade e a dificuldade de transferência de carga por uma resistência [49, 55].

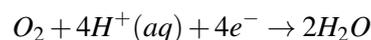
A reacção de oxidação ocorre no ânodo. Esta pode ser representada por uma reacção do tipo:



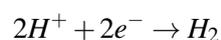
onde M representa o metal ou liga, M^{n+} o ião metálico e n o número de electrões transferido no processo. Nas reacções de eléctrodo podem existir mais que uma reacção. Note-se que podem ser oxidadas várias espécies químicas, dando assim origem a várias reacções de oxidação. Por exemplo, no caso da oxidação do ferro é formado Fe^{2+} ou Fe^{3+} .

No cátodo ocorre a meia-reacção de redução. Os fenómenos corrosivos podem apresentar duas reacções catódicas fundamentais: em meios ácidos, onde há uma quantidade apreciável de protões e, portanto, onde se dá a redução de hidrogénio e do oxigénio, e em meios alcalinos, onde será predominante a redução de oxigénio. Estas reacções catódicas apresentam-se de seguida.

- Ambiente ácido

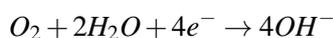


e/ou

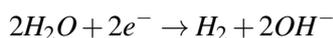


6. CORROSÃO

- Ambiente alcalino



e/ou



Os iões metálicos reagem imediatamente com os iões OH^- , dando origem à formação de óxidos/hidróxidos insolúveis que cobrem a superfície do eléctrodo ou são libertados para a solução. Assim, e observando as reacções catódicas concluímos que estas alteram o pH na vizinhança da superfície do eléctrodo. A velocidade com que a corrosão se processa está, portanto, dependente do pH da solução, tal como da pressão parcial do oxigénio.

Para que seja formado um circuito eléctrico é necessário que as reacções ocorrem em sítios diferentes da superfície. Desta forma, a condutividade da solução, que completa o circuito eléctrico, é uma condição importante, afectando também a velocidade do processo corrosivo [49].

Conclui-se assim, que num processo corrosivo, a reacção de interesse é a oxidação do próprio metal, ou seja, a reacção anódica. Esta é a reacção responsável pelo consumo de electrões na área catódica, que leva ao desgaste do material. De seguida são apresentados os aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos no fenómeno da corrosão.

6.2.1 Aspectos Termodinâmicos

As reacções de eléctrodo são meias reacções e, por convenção, são escritas como reduções. Cada uma tem associado um potencial de eléctrodo padrão, E^\ominus , medido relativamente ao eléctrodo normal de hidrogénio¹ (NHE) com todas as espécies com actividade unitária ($a_i = 1$).

Para meias reacções no equilíbrio, o potencial, E , pode ser relacionado com o potencial de eléctrodo padrão através da equação de *Nernst*:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \sum v_i \ln a_i \quad (6.1)$$

onde R é a constante universal dos gases perfeitos, F a constante de *Faraday*, n é o número de moles de electrões transferidos na meia reacção, T a temperatura absoluta e v_i os números estequiométricos, positivos para os produtos (espécies reduzidas) e negativos para os reagentes

¹Eléctrodo de referência dos potenciais oxidação-redução, considerando-se, portanto, zero a todas as temperaturas.

(espécies oxidadas). A tendência termodinâmica para que a reacção ocorra, relativamente à referência NHE, é determinada pela energia livre associada com a mesma e é dada por:

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus \quad (6.2)$$

sob condições padrão. Assim, os metais com valores muito negativos de E^\ominus serão mais propícios a oxidarem-se.

Pode ser útil expressar a equação 6.1 em função das concentrações das espécies. Para isso, recorre-se ao coeficiente de actividade da espécie i . Sabendo que $a_i = \gamma_i c_i$, a equação de Nernst 6.1 assume a forma:

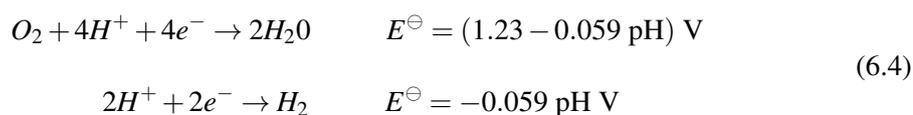
$$E = E^{\ominus'} - \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln c_i \quad (6.3)$$

onde $E^{\ominus'}$ é o potencial formal, dependente do meio, já que inclui o termo logarítmico do coeficiente de actividade, γ , assim como, naturalmente, $E^{\ominus'}$. A equação de Nernst é aplicada quando as espécies oxidadas e reduzidas envolvidas numa reacção de eléctrodo estão em equilíbrio na superfície do mesmo [49, 56].

Conhecidas então as energias livres padrão, e/ou os potenciais padrão, é possível determinar, para sistemas electroquímicos diferentes, quais são as regiões de estabilidade das fases sólidas e/ou as regiões de predominância das diversas espécies iónicas. Para isso recorre-se a um diagrama de *Pourbaix*. Estes diagramas resumem a informação termodinâmica e são construídos a partir dos valores dos potenciais de eléctrodo-padrão, das constantes de equilíbrio respectivas, das actividades das espécies solúveis e do pH. Dado um determinado metal e em função do pH, a partir destes diagramas, saberemos qual a espécie mais estável para um determinado valor do potencial e do pH [49, 55].

A actividade iónica da solução afecta a posição das fronteiras entre as zonas de imunidade, corrosão e passivação. Geralmente, empregam-se actividades de 10^{-6} para a definição das fronteiras; acima deste valor espera-se que ocorra a corrosão. De notar, que naturalmente, estes diagramas são característicos de cada material.

Na figura 6.2 a) encontra-se representado o diagrama de *Pourbaix* para o ferro em condições-padrão. As duas linhas a tracejado representam as seguintes reacções:



A posição de ambas as linhas, para a libertação do hidrogénio ou para a redução do oxigénio determina qual o processo específico de corrosão possível. Caso esteja a um potencial mais

6. CORROSÃO

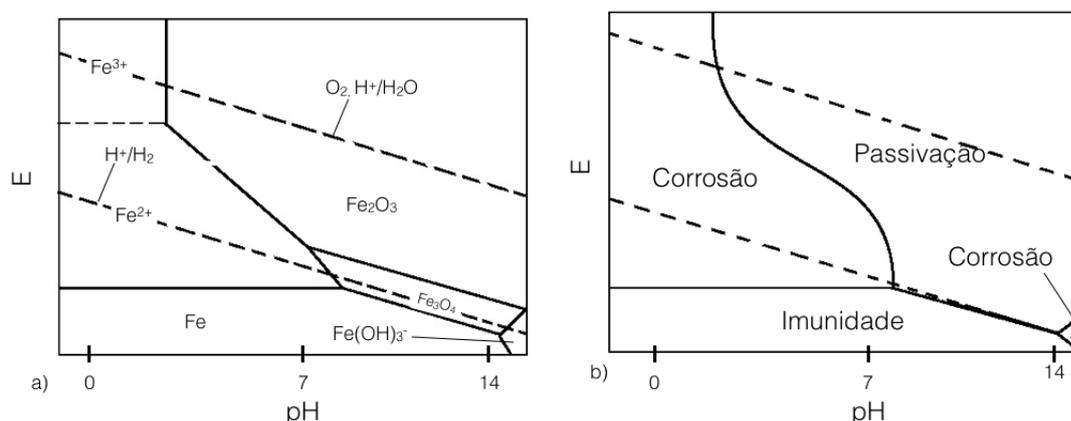


Figura 6.2: Diagrama de *Pourbaix* simplificado para o ferro em água pura - actividades iónicas de 10^{-6} . a) O diagrama sob a forma das espécies mais estáveis em cada região; b) O diagrama em termos do tipo de reacção que pode ocorrer [49].

positivo (portanto situada acima da fronteira para a meia-reacção de oxidação), temos uma variação negativa na energia livre total. Um exemplo deste caso na figura 6.2 a) é a zona de formação de Fe_2O_3 [49].

A figura 6.2 b) é uma representação da figura 6.2 a) em termos do tipo de reacção. Vemos assim, em função do pH, as regiões onde a corrosão ocorre por dissolução (corrosão), onde ocorre o fenómeno de passivação (passiva) e onde o metal é estável (imune), i.e., onde as concentrações do metal em solução são muito baixas. A passivação é um fenómeno importante, já que funciona como barreira à corrosão. A região passiva é uma zona onde o produto de corrosão é pouco solúvel, formando-se assim uma camada fina, relativamente protectora, de óxidos insolúveis. São estes óxidos que impedem a continuação da reacção. Contudo, esta passivação não é isenta de problemas, uma vez que, tendo a camada protectora uma espessura e fragilidade diminuta, esta pode romper-se e dar origem a fenómenos de corrosão localizada, como falaremos mais à frente [49, 55].

Na figura 6.3 apresenta-se um diagrama de *Pourbaix* de uma situação real, nomeadamente, a corrosão do ferro em água do mar ($[Cl^-] = 0.7 \text{ M}$; $\text{pH} \approx 7.5$). Neste diagrama podemos identificar a região onde ocorre a corrosão por picadas, também conhecida por *pitting*. Este tipo de corrosão envolve a ruptura do filme hidróxido passivo.

É importante notar que a energia livre associada a qualquer reacção, e consequentemente o seu potencial padrão, é uma propriedade termodinâmica. Esta energia contribui para a previsão

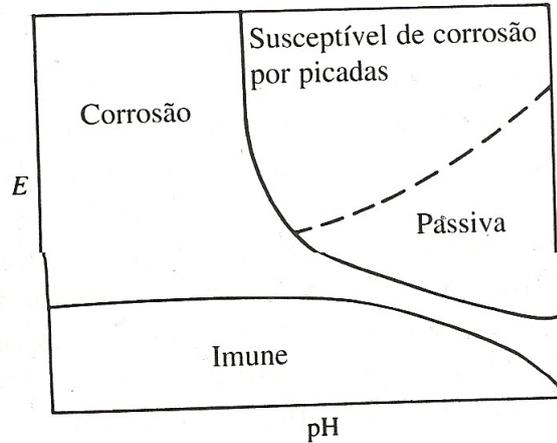


Figura 6.3: Exemplo de um diagrama de *Pourbaix* real (ferro em água do mar) [49].

de determinada reacção ocorrer ou não, mas não nos diz nada sobre a taxa com que a mesma ocorrerá.

6.2.2 Aspectos Cinéticos

Os estudos de cinética química permitem-nos conhecer as taxas com que se processam as reacções. Nas reacções de eléctrodo, a concentração de espécies na interface depende do transporte de massa das espécies na solução, tipicamente descrita pelo coeficiente de transferência de massa k_d . Numa reacção reversível a cinética da reacção de eléctrodo é muito mais rápida do que o transporte. A cinética é expressa pela constante de velocidade padrão, k_0 , que é a velocidade de reacção quando $E = E^{\ominus'}$. Assim, uma reacção será reversível, se for verificada a seguinte condição:

$$k_0 \gg k_d$$

Por contraste, numa situação de irreversibilidade a reacção de eléctrodo não pode ser invertida. Apenas através da aplicação de um potencial externo, que permite ultrapassar uma elevada barreira cinética, podemos inverter reacção. Na presença de reacções irreversíveis, verifica-se a condição:

$$k_0 \ll k_d$$

Nas reacções de eléctrodo as constantes de velocidade são, para a redução:

$$k_c = k_0 \exp \left[-\alpha_c n F (E - E^{\ominus'}) / RT \right] \quad (6.5)$$

6. CORROSÃO

e para a oxidação:

$$k_a = k_0 \exp \left[\alpha_a n F (E - E^{\ominus'}) / RT \right] \quad (6.6)$$

Os índices a e c referem-se, respectivamente, às reacções anódicas e catódicas. Nestas equações α_c e α_a são os coeficientes de transferência de carga e constituem uma medida da barreira de activação aproximando-se de 0,5 para um condutor metálico e para um processo simples de transferência de electrão.

Nas reacções de eléctrodo é mais conveniente expressar as velocidades de reacção recorrendo à corrente de troca, I_0 . Esta é a grandeza da corrente parcial anódica ou catódica no potencial de equilíbrio, E_{eq} . Equivale, portanto, a medir a constante de velocidade, k_0 .

Como veremos mais à frente, experimentalmente, as velocidades de reacções de eléctrodo são medidas sob a forma de intensidade de corrente que passa, e naturalmente, estas velocidades de reacção são directamente proporcionais à referida intensidade. Quando os reagentes da reacção começam a diminuir, a velocidade, que é o produto da constante de velocidade e concentração dos reagentes, diminui também, pelo que o transporte fica limitado. Assim, e como veremos, apesar de a dependência da corrente, I , com o potencial ser exponencial, esta não pode aumentar indefinidamente. A relação linear entre $\lg I$ e E é designada por relação de *Tafel*.

No estudo de reacções de corrosão, o potencial de corrosão, E_{corr} , é um parâmetro importante. Este corresponde ao potencial em circuito aberto e o seu valor varia com o tempo. E_{corr} é um potencial que resulta da combinação das reacções anódicas e catódicas, que são diferentes. A corrente parcial anódica ou catódica que flui para este potencial designa-se por corrente de corrosão, I_{corr} , e está directamente associada à constante de velocidade da reacção de eléctrodo.

As constantes de velocidades das reacções e o respectivos coeficiente de transferência de carga podem ser determinados recorrendo à relação de *Tafel* e mais concretamente aos gráficos de *Tafel*. Estes gráficos indicam-nos a a variação da intensidade de corrente da reacção, em função do potencial, tal como representado na figura 6.4 [49]. Na secção 6.2 realizar-se-à uma descrição mais aprofundada destes gráficos.

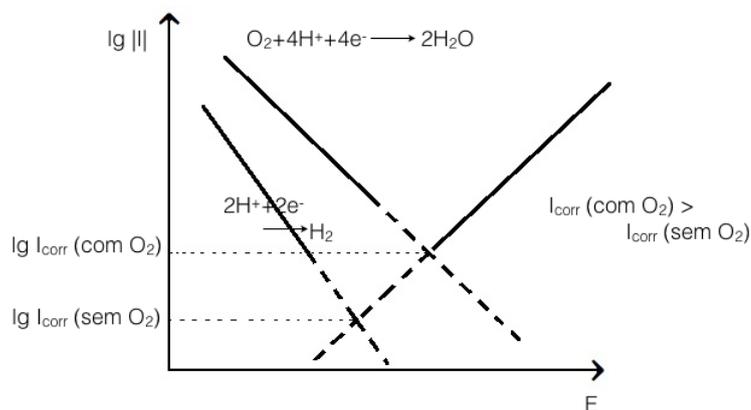


Figura 6.4: Gráfico de Tafel para a corrosão metálica na ausência e presença do oxigênio [49].

Para potenciais próximos de E_{corr} podemos obter uma relação que nos permite calcular a corrente de corrosão. Considerando a meia-reação anódica, e lembrando a equação 6.6 chegamos a:

$$\begin{aligned}
 I_{corr} &= I_{0,a} \exp \left[\frac{\alpha_a n' F (E_{corr} - E_{eq,a})}{RT} \right] \\
 &= I_{0,a} \exp \left[\frac{2,3 (E_{corr} - E_{eq,a})}{\beta_a} \right]
 \end{aligned} \tag{6.7}$$

onde n' é o número de electrões na etapa determinante da velocidade da reacção, $E_{eq,a}$ é o potencial de equilíbrio para o par redox da meia-reação anódica e $I_{0,a}$ a respectiva corrente de troca. De um modo semelhante para uma meia-reação catódica:

$$I_{corr} = I_{0,c} \exp \left[\frac{-2,3 (E_{corr} - E_{eq,c})}{|\beta_c|} \right] \tag{6.8}$$

em que $E_{eq,c}$ e $I_{0,c}$ têm o mesmo significado que anteriormente, agora para a reacção catódica. Em ambas as equações 6.7 e 6.8, os inversos do declive do gráfico de Tafel são dados por:

$$\beta_a = \frac{2,3RT}{\alpha_a n' F} ; \beta_c = -\frac{2,3RT}{\alpha_c n' F} \tag{6.9}$$

Portanto, para um potencial aplicado diferente de E_{corr} , temos:

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{2,3 (E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[\frac{-2,3 (E - E_{corr})}{|\beta_c|} \right] \right\} \tag{6.10}$$

6. CORROSÃO

Considerando que $(E - E_{corr}) = \Delta E$ é pequeno, conduzindo a uma corrente ΔI , então podemos recorrer à aproximação $\exp(x) = 1 + x$ e obter:

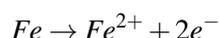
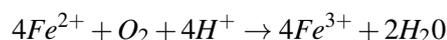
$$\Delta I = 2,3 I_{corr} \left(\frac{\Delta E}{\beta_a} + \frac{\Delta E}{|\beta_c|} \right) \quad (6.11)$$

e então, ficamos com:

$$I_{corr} = \frac{1}{2,3} \frac{\beta_a |\beta_c|}{\beta_a + |\beta_c|} \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (6.12)$$

A equação 6.12 corresponde à relação de *Stern-Geary*. Nesta expressão $\Delta I/\Delta E$ designa-se por condutância de polarização, K_{corr} , e o seu inverso por resistência de polarização, R_p . Esta relação é útil, pois conhecendo K_{corr} ou R_p e β_a e β_c podemos determinar I_{corr} . Na secção 6.2 veremos os dois métodos fundamentais para determinar R_p no laboratório.

Um outro aspecto a considerar é a presença ou ausência do oxigénio na solução. O efeito da sua presença em solução ácida está demonstrado na figura 6.4, sendo o resultado um aumento da corrosão. Algumas vezes o oxigénio catalisa a corrosão oxidando espécies iónicas em solução, por exemplo:



O movimento da solução, por exemplo por convecção, influencia a velocidade da reacção, uma vez que este remove ou fornece espécies em contacto com o metal, tais como o oxigénio.

A formação de filmes passivos de óxidos metálicos, que já foi mencionada, torna o metal imune à corrosão, mesmo quando esta é termodinamicamente muito favorável. Ao varrer o potencial na direcção positiva, observamos primeiro uma corrosão activa, mas depois de alcançar um certo valor do potencial aplicado (o potencial de *Flade*), ocorre passivação. Eventualmente, em potenciais muito elevados, o filme passivo sofre ruptura e consequentemente há libertação de oxigénio. A figura 6.5 mostra um perfil voltamétrico típico para o níquel. Note-se que no caso da presença de iões que causem picadas a região passiva pode não existir [49].

Vemos assim que, felizmente, a cinética torna a corrosão mais difícil, pelo que esta é muito menos prejudicial do que o previsto termodinamicamente. No laboratório electroquímico a corrosão pode ser estudada por voltametria, e os parâmetros cinéticos previstos pelos gráficos de *Tafel* e pelos dados de impedância, como veremos na secção 6.2.

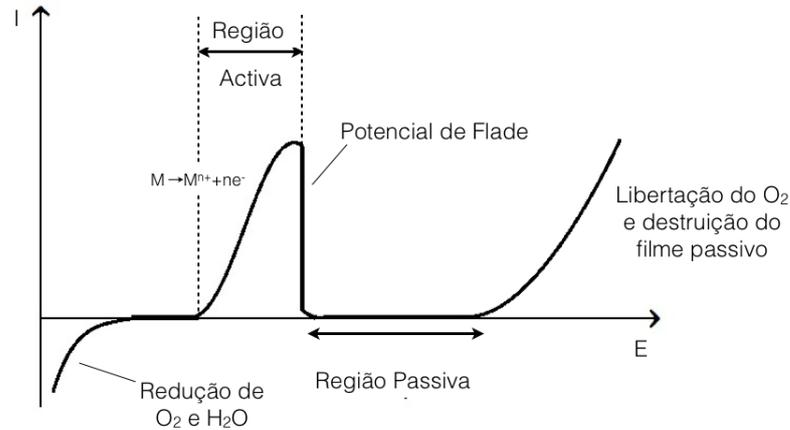


Figura 6.5: Curva voltamétrica para um metal onde se forma um filme passivo, como o níquel [49].

6.2.3 Tipos de Corrosão Metálica

Apesar de os processos corrosivos de natureza electroquímica apresentarem mecanismos idênticos, a perda de massa e o modo de ataque sobre o material dá-se de diversas formas. Nesta secção serão discutidos alguns tipos de corrosão metálica.

Corrosão Uniforme

Este tipo de corrosão caracteriza-se por uma remoção de material de modo uniforme, processando-se em toda a superfície do metal, a velocidades locais semelhantes, por dissolução. A própria espessura do metal desgasta-se uniformemente [55, 57].

Quando comparada com os outros tipos de corrosão, esta é a menos preocupante. Pode ser prevenida ou reduzida pela escolha correcta de materiais, o uso de revestimentos ou por protecção catódica ou anódica [58]. Uma vez que os metais apresentam, frequentemente, superfícies heterogêneas e rugosas, a corrosão ocorre, preferencialmente, dentro de falhas na superfície (corrosão intersticial), tornando a corrosão mais rápida.

Corrosão Intersticial

A resistência à corrosão de um metal está dependente da presença de uma camada protectora de óxido na sua superfície. Contudo, caso seja rompida essa camada, por exemplo, pela

6. CORROSÃO

formação de fendas, fissuras ou qualquer outro interstício, e portanto destruída a sua passividade, a velocidade da corrosão aumenta, já que elementos como os íons cloreto entram nesses interstícios, aumentando a profundidade das fissuras. O resultado é um aumento da rugosidade da superfície, o que leva a possíveis problemas devido à redução da resistência mecânica [49, 50, 57, 59].

Corrosão Intergranular

Este tipo de corrosão caracteriza-se por uma ataque localizado nas fronteiras de grão e nas zonas adjacentes, provocando uma elevada perda de resistência no aço. A corrosão intergranular pode ocorrer devido a impurezas no limite de grão, pela diminuição de um dos elementos de liga nas zonas adjacentes à fronteira de grão ou então pelo aumento de um elemento de liga nessas mesmas zonas [50, 55].

Como exemplo, este fenómeno é comum nos aços inoxidáveis, principalmente em aços sujeitos a soldaduras. Nestes, a causa é a diminuição do teor de cromo nas fronteiras de grão, quando os referidos aço estão sujeitos a temperaturas entre os 500°C e 800°C. Estas temperaturas causam a precipitação de carbonetos de cromo (sensibilização) entre os grãos, havendo assim uma redução de cromo nessas regiões, o que aumenta a probabilidade de corrosão nas mesmas [55, 60].

A forma como este tipo de corrosão se desenvolve é perigosa, já que a sua propagação se dá no interior da peça, deixando poucos sinais visíveis na superfície [50].

Corrosão sob Tensão

A corrosão sob tensão é uma forma de corrosão localizada que conduz a fracturas no metal pela acção simultânea do meio corrosivo, com a presença de tensões residuais e/ou aplicadas de tracção [59]. Aqui, o meio ambiente mais corrosivo é uma solução que contenham cloretos em água. Este ambiente pode reduzir a ductilidade do material, de modo a que eles se tornem mais frágeis quando sujeito a tensões de tracção. Assim, a probabilidade de fracturas é maior. Esta forma de corrosão é aplicável aos aços austeníticos. Neste tipo de corrosão o material permanece com bom aspecto até que ocorre a fractura. A grenalhagem é um tratamento mecânico que reduz o risco da corrosão sob tensão [57, 58].

Fragilização por Hidrogénio

Quando a reacção de corrosão ocorre com libertação de hidrogénio, os átomos deste elemento, devido ao seu pequeno tamanho, podem entrar na rede metálica e reduzir a força das ligações interatómicas [49].

Corrosão por Picadas ("*Pitting*")

Este é um tipo de corrosão localizada, caracterizada pela surgimento de pequenas crateras na superfície metálica. O *pitting* ocorre quando a camada de óxido é localmente rompida e o filme protector não se pode reformar de imediato. Elevadas concentrações de iões cloreto, ou de outras espécies agressivas, contribuem para este fenómeno. Estas espécies conseguem penetrar pelo filme passivo, iniciando a corrosão (ruptura do filme) [49, 57].

É um processo de corrosão perigoso dada a velocidade com que a picagem pode ocorrer, provocando graves prejuízos. As picadas podem distribuir-se isoladamente embora, em algumas situações, a proximidade entre cada picada seja tão elevada que a superfície metálica apresenta um aspecto rugoso típico de um ataque generalizado. Normalmente a picada é uma cavidade com um diâmetro da mesma ordem de grandeza da sua profundidade. O *pitting* é assim um dos mais destrutivos tipos de corrosão que se conhece e a sua detecção é bastante difícil. Como o corrosão se processa sob a forma de picadas, estas são, muitas vezes, encobertas com os produtos da reacção, dificultando a observação da superfície [50, 58].

6.3 Técnicas Experimentais para Estudo da Corrosão

São diversas as técnicas empregues no estudo de comportamento de metais à corrosão. Estas técnicas são úteis também na compreensão do comportamento microscópico da superfície do metal sobre corrosão, que está relacionada com a composição química, as fases presentes e a sua microestrutura [61].

Na presente dissertação recorreremos a três técnicas electroquímicas, que serão descritas nesta secção.

Como já vimos, para que se possa determinar a corrente de corrosão, necessitamos de conhecer a resistência de polarização. Experimentalmente, existem dois métodos fundamentais para determinar R_p no laboratório:

6. CORROSÃO

1. Através de uma experiência de impedância

$$R_p = Z_{\omega \rightarrow 0} - Z_{\omega \rightarrow \infty}$$

2. Com ensaios potenciodinâmicos de pequena amplitude, para uma velocidade de varrimento suficientemente lenta e com uma amplitude.

O segundo método é o mais eficaz, uma vez que é difícil determinar $Z_{\omega \rightarrow 0}$ (valor de impedância quando a frequência tende para zero). Contudo, os métodos de impedância podem conduzir a uma melhor compreensão do complexo fenómeno de corrosão e da sua inibição. Esta técnica podem ainda ser usada como um diagnóstico prático de corrosão [49].

6.3.1 Potencial em Circuito Aberto

A medição do potencial em circuito aberto consiste em medir o potencial do eléctrodo em estudo, relativamente a um eléctrodo de referência, quando neste não passa qualquer corrente. Esta técnica pretende dar informação relativamente à estabilidade do eléctrodo, sendo registados os valores ao longo do tempo. Podemos assim inferir sobre a potencial capacidade do eléctrodo oxidar ou não, da formação de filmes, passividade, entre outras.

O valor do potencial depende de factores como a concentração dos reagentes (electrólito) e da temperatura e, naturalmente do próprio material de eléctrodo.

Estas ensaios são normalmente conduzidos antes da técnica de polarização potenciodinâmica, descrita a seguir, para saber o tempo de imersão necessário, em solução, para se atingir um valor de potencial suficientemente estável.

6.3.2 Polarização Potenciodinâmica

A técnica de polarização potenciodinâmica permite-nos obter informação considerável relativamente aos processos de eléctrodo (taxa de corrosão, susceptibilidade ao *pitting* e ao fenómeno de passividade, entre outros) [56]. O conceito fundamental desta técnica consiste em aplicar um sinal ao eléctrodo em estudo e registar a sua resposta. Para isso faz-se um varrimento de potencial em torno do valor obtido com a medida de potencial em circuito aberto, E_{OCP} . O resultado é um gráfico do potencial em função do logaritmo da intensidade de corrente, ou seja, obtemos curvas de *Tafel*.

As curvas de *Tafel* são particularmente úteis e elucidativas nos estudos de corrosão, já que tipicamente nos dão informação sobre o potencial de corrosão, E_{corr} , a corrente de corrosão,

6.3 Técnicas Experimentais para Estudo da Corrosão

I_{corr} , e os coeficientes de transferência de carga anódicos e catódicos (α_a e α_c), a partir de β_a e β_c . Por outro lado, a comparação de E_{corr} com E_{OCP} pode revelar-se importante, na medida de se perceber qual é a influência que o potencial aplicado tem sobre a superfície exposta à corrosão e sobre os seus processos [61].

Durante estes ensaios, à medida que o potencial se afasta de E_{OCP} estamos a obrigar a ocorrência de uma reacção em detrimento da outra, i.e., quando $E > E_{OCP}$ estamos a favorecer a reacção anódica e para $E < E_{OCP}$ a reacção catódica.

Na figura 6.6 encontra-se ilustrada uma curva de polarização característica para a reacção anódica. Como pode ser visto, o varrimento inicia-se no ponto 1, progredindo na direcção dos potenciais positivos, até ao ponto 2. Esta curva dá-nos a indicação da ocorrência de alguns processos. O potencial em circuito aberto encontra-se identificado pelo ponto A. Como é de esperar, a corrente é próxima de zero. À medida que o potencial aumenta chegamos ao ponto B, que corresponde à região activa, em que, a oxidação do metal é a reacção predominante. O ponto C corresponde ao potencial de passivação, o que significa, que a partir deste ponto, um aumento de potencial não se reflecte de maneira normal. Pelo contrário, a corrente começa a diminuir com o aumento do potencial (região D) até que seja alcançada a região passiva (ponto E). Nesta zona, a corrente mantém-se estável, mesmo com um potencial crescente, até se chegar ao ponto F, a partir do qual a corrente aumenta rapidamente (ponto G). Este aumento é justificado por fenómenos como o *pitting* ou pela dissolução transpassiva.

De realçar, que o esquema da figura 6.6 mostra algumas regiões que podem estar presentes numa curva de polarização anódica. Estas regiões poderão ou não ser observadas, já que estas regiões são dependentes da natureza do sistema.

A partir curvas de *Tafel* obtêm-se parâmetros como, I_{corr} , E_{corr} , R_p , β_a e β_c . Para isso recorre-se a uma extrapolação em ambas as regiões lineares da curva, correspondentes às reacções anódica e catódica, tal como é indicado na figura 6.7.

A intersecção das duas rectas dá-nos o ponto com coordenadas (E_{corr}, I_{corr}) e os declives da rectas β_a e β_c , podendo assim determinar a resistência de polarização, já que:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.3\beta_a + |\beta_c|} R_p \quad (6.13)$$

Finalmente, para que seja determinada a taxa de corrosão, devemos considerar a lei de *Faraday*. Assumindo uma reacção que envolve dissolução de uma espécie química S ($S \rightarrow$

6. CORROSÃO

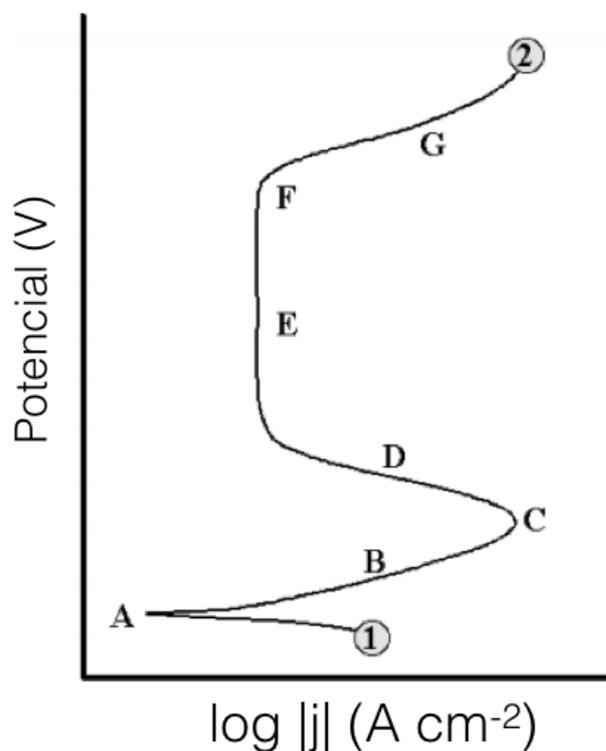


Figura 6.6: Curva de polarização teórica para uma reação anódica. O significado dos números e letras encontra-se acima mencionado [56].

$S^{n+} + ne^-$), podemos relacionar o fluxo da corrente com a massa, através da referida lei:

$$W = \frac{AW \cdot Q}{zF} \quad (6.14)$$

onde W é a massa do material removida, AW a massa atômica do material, Q é a carga total ($I_{corr} \times \text{tempo}$), z é o número de electrões transferidos na reacção e F é a constante de Faraday. É necessário, agora, ter em consideração que a maioria das vezes as amostras tratam-se de ligas. Nestas situações, a massa equivalente, EW , ou seja, a massa de material por unidade de carga, é igual à massa atômica do elemento em questão a dividir pela sua valência. Para calcularmos este parâmetro, necessitamos de conhecer os estados de oxidação de cada constituinte do material assim como a sua fracção molecular na liga. Nas ligas a massa equivalente pode ser expresso como uma média ponderada dos seus constituintes. Assim:

$$EW = \left(\sum \frac{AW_i}{f_i z_i} \right) \quad (6.15)$$

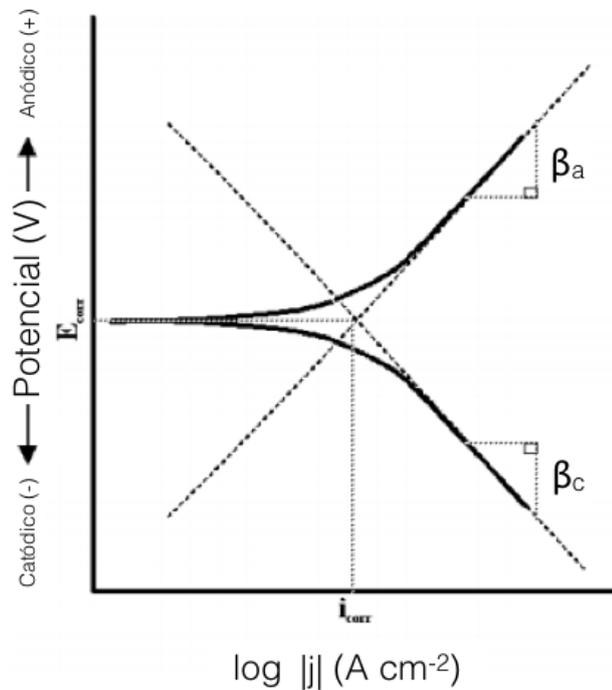


Figura 6.7: Cálculo dos parâmetros retirados da curva de Tafel [54]

onde f_i é a fração atômica e z_i a valência de cada componente. A taxa de corrosão em termos de profundidade por unidade de tempo é dada por:

$$CR = \frac{W \times SA}{\rho} \quad (6.16)$$

onde CR é a taxa de corrosão, ρ a densidade do material e SA a área da superfície exposta à corrosão [54, 56].

6.3.3 Espectroscopia de Impedância Electroquímica

A espectroscopia de impedância electroquímica (EIE) é muito usada no estudo dos sistemas electroquímicos, a nível dos mecanismos das reacções, que ocorrem nos eléctrodos.

Os sistemas electroquímicos podem ser estudados com métodos baseados em medições de impedância. O princípio básico de funcionamento destes métodos passa pela aplicação de uma pequena perturbação no sistema, sob a forma de potencial ou corrente aplicado(a), registando-se posteriormente a respectiva resposta. A perturbação geralmente sinusoidal, podendo diferir em fase e amplitude relativamente ao sinal aplicado. A medição da diferença de fase e de

6. CORROSÃO

amplitude, ou seja, da impedância, a diferentes frequências, permite a caracterização do sistema electroquímico. A EIE pode avaliar uma larga gama de materiais, incluindo revestimentos, filmes e inibidores de corrosão, pelo que tem sido muito aplicada para a caracterização dos processos de eléctrodo e de interfaces complexas, percebendo-se assim popularidade que tem vindo a ganhar. [49, 62, 63].

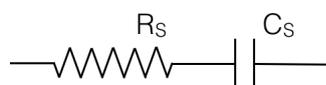
Contudo a EIS é uma técnica muito sensível e por isso poderá ser de difícil interpretação e compreensão. Esta é uma técnica complementar pelo que outros métodos devem ser usados, para percebermos melhor os mecanismos electroquímicos e a melhor modelação que deve ser usada para os espectros de impedância [64].

Uma das metodologias da modelação é comparar a célula electroquímica que se pretende estudar a um circuito eléctrico equivalente, para os processos electroquímicos de eléctrodo, que contém, essencialmente, combinações de resistências e condensadores (podem estar presentes outros componentes, como veremos mais à frente). Os componentes desse circuito estão relacionados com as interfaces (ex: metal/filme, filme/solução) e com os fenómenos que ocorrem no interior dos revestimentos nos eléctrodos. Assim, para que se caracterize o comportamento de uma célula electroquímica, o seu circuito equivalente deve conter, pelo menos, os seguintes componentes: [49, 62]

- A capacidade da dupla camada: um condensador de capacidade C_d ;
- Transporte por difusão: a impedância do processo faradaico Z_f ;
- Cinética (puramente resistiva): a resistência não compensada, R_Ω , que é a resistência da solução entre eléctrodos de trabalho e referência.

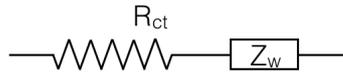
A figura 6.8 mostra a combinação destes elementos, com Z_f e C_d em paralelo. A impedância Z_f pode ser subdividida de dois modos equivalentes:

1. Subdivisão numa resistência, R_s , em série com um condensador, C_d , de acordo com o esquema:



6.3 Técnicas Experimentais para Estudo da Corrosão

2. Subdivisão numa resistência medindo a resistência de transferência de carga, R_{ct} , e uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das espécies electroactivas, chamada a impedância de *Warburg*, Z_w :



Assim, para reacções cineticamente favoráveis ($R_{ct} \rightarrow 0$) Z_w predomina. Já para reacções difíceis ($R_{ct} \rightarrow \infty$) R_{ct} predomina. Este circuito designa-se por circuito de *Randles*.

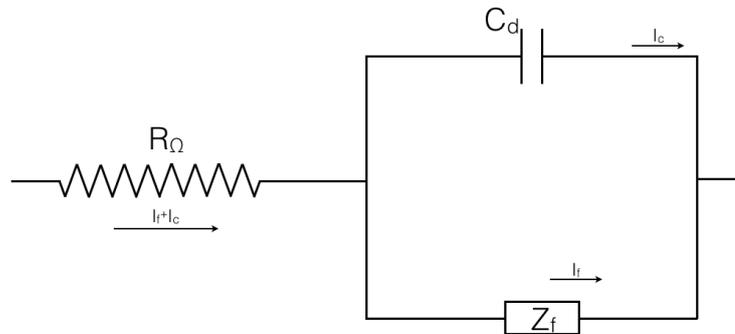


Figura 6.8: Circuito eléctrico equivalente de uma célula electroquímica para um processo de eléctrodo simples. R_{Ω} é a resistência da solução, dos contactos e dos materiais de eléctrodo, Z_f a impedância dos processos de eléctrodo e C_d a capacidade da dupla camada [49].

Quando estão envolvidos outros passos no processo de eléctrodo, homogéneos e heterogéneos, têm de ser utilizados circuitos mais complicados [49].

Vamos assumir que nos estudos de impedância electroquímica o sinal de perturbação aplicado à célula é um potencial sinusoidal (AC) de pequena amplitude. Neste caso o sistema será pseudo-linear, e portanto, a resposta à perturbação será uma corrente sinusoidal com a mesma frequência, mas desfasada [54].

A perturbação, em função do tempo, pode assumir a seguinte forma:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (6.17)$$

onde $E(t)$ é o potencial num tempo t , E_0 é a amplitude do sinal e ω é a frequência radial. Num sistema linear, o sinal de resposta, $I(t)$, está desfasado de ϕ e tem uma amplitude diferente, I_0 .

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (6.18)$$

6. CORROSÃO

A impedância do sistema, Z , é assim dada por:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (6.19)$$

De acordo com as relações de Euler, temos:

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (6.20)$$

e verificamos que a impedância é função complexa, já que:

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0 \exp(j\omega t) \\ I(t) &= I_0 \exp(j\omega t - \phi) \end{aligned} \quad (6.21)$$

e então:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi) \quad (6.22)$$

A partir da equação 6.22, podemos observar que a impedância, $Z(\omega)$, é composta por uma parte real e uma imaginária. Representando graficamente a parte real da impedância no eixo dos xx e a parte imaginária no eixo dos yy , obtemos um gráfico, que se designa por gráfico de *Nyquist*. Na figura 6.9 a) é apresentado um exemplo. Note-se que nestes gráficos o eixo dos yy é negativo e que cada ponto representa a impedância para uma determinada frequência. Observamos que as altas frequências encontram-se no lado esquerdo do gráfico (próximas da origem) e as baixas frequências situam-se à direita.

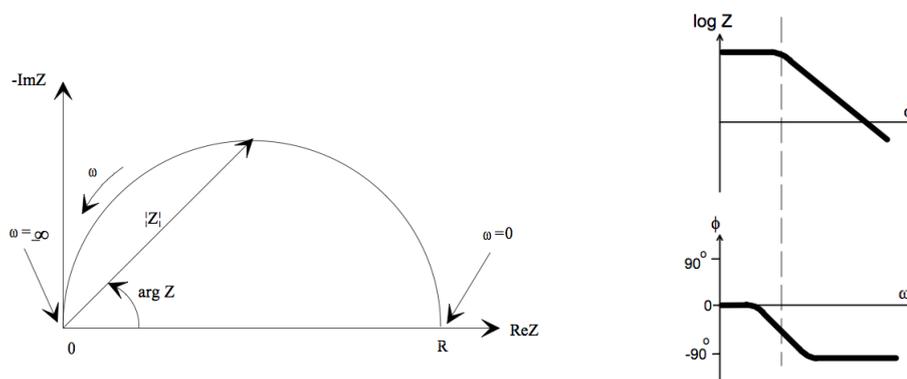


Figura 6.9: a) Gráfico de *Nyquist* com o vector impedância. b) Gráfico de *Bode* [65]

Neste tipo de gráficos a impedância pode ser representada como um vector, de comprimento $|Z|$. O ângulo entre este e o eixo dos xx é ϕ e é igual ao argumento de Z ($\phi = \arg Z$). O caso

6.3 Técnicas Experimentais para Estudo da Corrosão

concreto da figura 6.9, resulta de um circuito simples em que temos uma resistência em paralelo com um condensador. A desvantagem destes gráficos é que não indicam qual é a frequência com que cada ponto foi adquirido.

Para que se conheça a frequência dos dados na *EIS*, é necessário recorrer ao gráfico de *Bode*. Aqui a impedância (valor absoluto e fase) é representada em função da frequência, tal como mostra a figura 6.9 b), que é representativa do mesmo circuito (resistência em paralelo com o condensador).

Do que foi dito até aqui, percebe-se assim que a região interfacial do eléctrodo em estudo pode ser comparada a um circuito eléctrico equivalente, proposto a partir da idealização de um modelo físico para a interface, de modo a se obter informação sobre o sistema.

Os elementos mais importantes destes circuitos são apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Principais elementos utilizados nos circuitos eléctricos modelos da *EIE* [65]. Y_0 é a admitância, que corresponde ao inverso da impedância.

Elemento	Símbolo	Impedância
Resistência	R	R
Condensador	C	$1/j\omega C$
Indutância	L	$j\omega L$
Warburg	W	$1/Y_0 \sqrt{(j\omega)}$
<i>CPE</i>	Q	$1/Y_0 (j\omega)^\alpha$

Aplicando esta abordagem devem ser considerados alguns factores. Em circuitos equivalentes compostos por três ou mais elementos, são diversas as combinações que podem resultar num mesmo valor de impedância, surgindo assim uma certa ambiguidade em relação aos resultados provenientes das simulações de circuitos. Assim, devemos sempre conhecer minimamente as propriedades físicas da interface, para que se faça um circuito equivalente e uma respectiva interpretação dos dados correcta. Tendo em visto esta abordagem foram desenvolvidos uma série de circuitos equivalentes para fenómenos de corrosão em superfícies protegidas por revestimentos, podendo os mesmos ser consultados na bibliografia [62, 66, 67].

O processo mais simples de corrosão electroquímica de uma superfície, apresenta as características de uma reacção de transferência de carga, onde o circuito equivalente é o circuito de Randles, apresentado na figura 6.8. Para este caso, o diagrama de Nyquist apresenta a forma de um semicírculo cujas principais relações matemáticas são apresentadas na própria figura 6.10.

6. CORROSÃO

A impedância total para tal sistema pode ser escrita, na forma de um número complexo ($Z = Z_i + iZ_r$), da seguinte maneira: [68]

$$Z = R_S + \frac{(1/R_{ct})}{(1/R_{ct}^2) + \omega^2 C_{dl}^2} - \frac{i\omega C_{dl}}{1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}^2} \quad (6.23)$$

onde R_S é a resistência associada à célula electroquímica, R_{ct} é a resistência da transferência de carga e C_{dl} é a capacidade da dupla camada eléctrica; ω é a frequência angular do sinal aplicado de perturbação.

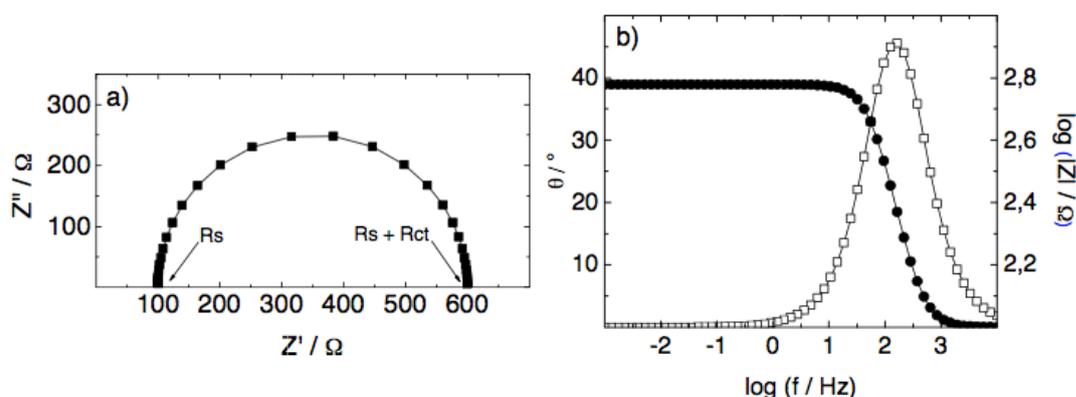


Figura 6.10: Diagramas de (a) Nyquist e (b) de Bode simulados para o circuito de Randles. $R_S = 100 \Omega$, $R_{ct} = 600 \Omega$ e $C_{dl} = 5 \mu F$; $\Delta f = 1 \text{ mHz}$ a 10 kHz [68].

O CPE (*Constant Phase Element*) é um componente utilizado para modelar o comportamento da capacidade interfacial, quando, devida à rugosidade ou não uniformidade da superfície de eléctrodo, há desvios no comportamento do condensador. O elementos de *Warburg* com fase angular de 45° e independente da frequência, é usado para modelar a difusão linear semi-infinita [49, 69].

7

Trabalho Experimental

7.1 Material em Estudo

As amostras em estudo foram preparadas pela empresa ARSOPI, a partir de placas de aço carbono, EN 10028-3-P355 NH, com 40 mm de espessura, sendo posteriormente laminadas. Numa das faces, as placas foram revestida recorrendo à técnica de soldadura por arco submerso (SAS), usando dois eléctrodos de aço inoxidável austenítico, ambos com 4 mm de diâmetro, tendo sido depositadas três camadas de soldadura. Para a primeira camada foi usado o eléctrodo EN 12072 - S 23 12 2 L, correspondente a um aço AISI 309L, por forma a minimizar problemas metalúrgicos, como vimos na secção 2.2.1. Na deposição da 2^a e 3^a camada foi aplicado um eléctrodo EN 12072 - S 19 12 3 L (aço AISI 316L). As amostras após o processo de soldadura apresentavam uma espessura final de aproximadamente 27.5 mm. A composição dos materiais usados, assim como os parâmetros usados no processos de soldadura apresentam-se nas tabelas 7.1 e 7.2, respectivamente.

Tabela 7.1: Composição dos materiais (% em massa).

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
EN 10028-3 P355 NH¹	0.18	0.33	1.12	0.015	0.002	0.04	0.16	-	0.21	0.004
EN 12072 S 23 12 2 L²	0.008	0.29	1.4	0.016	0.003	21.3	14.8	2.57	0.11	0.057
EN 12072 S 19 12 3 L³	0.018	0.38	1.8	0.016	0.009	18	11.7	2.54	0.07	0.055

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

Tabela 7.2: Condições da soldadura de arco submerso.

Pré-aquecimento	Por chama (150°C)			
Intensidade de corrente	300 A			
Tensão	29-30 V DC (+) 30 m/h			
Composição do fluxo Avesta [%]				
SiO_2	MgO	CaF_2	Al_2O_3	Cr
31.0	25.0	6.0	13.0	4.8

Na figura 7.1 é apresentado o estado da superfície das amostras após o processo de manufatura, sendo visíveis os cordões de soldadura. Nas fotografias apresentadas, as peças tinham sido já sujeitas a ensaios do método do furo incremental e análises por difracção de raios-X, sendo visíveis os extensómetros e algumas regiões polidas.



(a) Amostra TT620



(b) Amostra STT



(c) Amostra TT540

Figura 7.1: Amostras em estudo após o processo de produção e alguns ensaios.

Na figura 7.2 é apresentada a microestrutura de uma secção transversal de uma amostra, onde se evidenciam as três camadas depositadas por soldadura de arco submerso, caracterís-

¹Aço Base: Aço Ferrítico

²1ª camada: Aço Austenítico Inoxidável, 309L

³2ª e 3ª camada: Aço Austenítico Inoxidável, 316L

tica de todas as amostras. A microestrutura evidencia ainda, no aço base, uma zona afectada termicamente (ZAT), consequência do processo de soldadura.

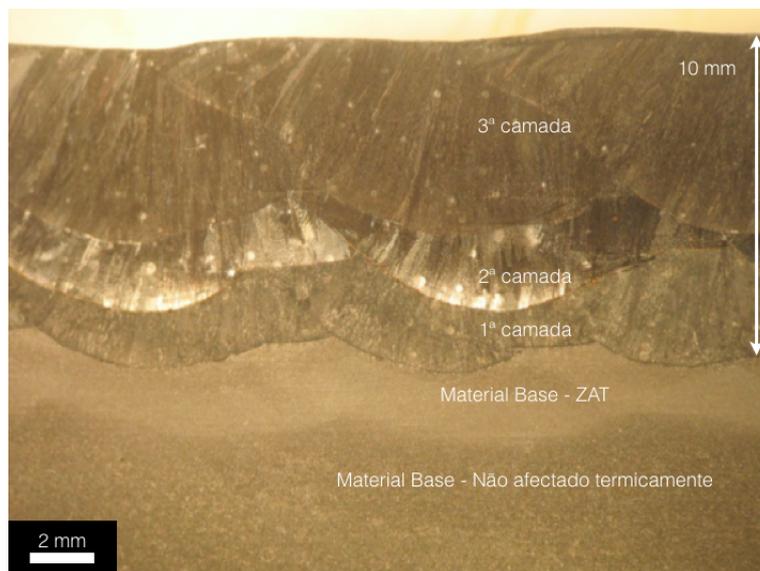


Figura 7.2: Microestrutura de uma das amostras, com respectiva legenda.

Tendo em vista o estudo da influência do tratamento térmico, no campo de tensões residuais e na resistência à corrosão, dispomos de seis peças com dimensões de 12,25 cm × 12,75 cm × 2,75 cm. Após o processo de revestimento por soldadura, algumas das peças foram submetidas a um tratamento térmico de alívio de tensões em diferentes condições. Na secção 2.2.2 é descrito em que consiste este tratamento e qual o seu objectivo. Parte das peças foram sujeitas a um tratamento térmico mantendo uma temperatura de 620°C durante uma hora, enquanto outras foram sujeitas a uma temperatura de 540°C durante dez horas. Este tratamento térmico de alívio de tensões, foi aplicado sem controlo da atmosfera, ou seja ao ar. Nas restantes peças não foi aplicado nenhum tratamento térmico.

Para distinguir as diferentes amostras, estas adoptarão a seguinte designação no presente trabalho:

- **STT:** Amostra sem qualquer tratamento térmico, após o revestimento por soldadura.
- **TT540:** Aquecimento da amostra a 540°C durante dez horas.
- **TT620:** Aquecimento da amostra a 620°C durante uma hora.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

7.2 Preparação das Amostras, Equipamentos e Condições Experimentais

Neste projecto procedeu-se a uma caracterização das amostras em estudo por intermédio das técnicas indicadas na tabela 7.3. As técnicas marcadas com asterisco correspondem a ensaios anteriormente realizados, ou seja, não foram realizados pelo autor desta dissertação, pelo que não serão considerados nesta dissertação, com excepção dos ensaios de microdureza, cujos resultados são discutidos na secção 7.3.5.

Tabela 7.3: Técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

Característica	Técnica
Microestrutura	Micro-sonda* Microscopia Óptica Microscopia Electrónica*
Dureza	Microdureza <i>Vickers</i> *
Dosagem de Fases	Difracção de Raios-X
Distribuição de Tensões Residuais	Difracção de Neutrões * Difracção de Raios-X (DRX) Técnica do Furo Incremental (TFI)
Resistência à Corrosão	Medição do Potencial em Circuito Aberto Polarização Potenciodinâmica (Curvas de Polarização) Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIE)

Observando a figura 7.1 é possível visualizar os cordões de soldadura do revestimento. Contudo, na indústria, o material antes de ser utilizado nos equipamento de processo é rectificado ou fresado de modo a se obter uma superfície plana. Na ARSOPI (empresa produtora dos provetes) as placas recebem posteriormente um polimento mecânico, por abrasivo, com lixa de granulometria 320, com vista à obtenção de uma rugosidade R_a de cerca de 0.35 μm . Este polimento mecânico é posteriormente corrigido recorrendo a um polimento electrolítico, que não altera de modo significativo a rugosidade média da superfície, arredondando apenas as arestas dos picos de rugosidade.

Neste projecto, só após a realização de alguns ensaios experimentais é que se procedeu à fresagem da superfície das amostras. Esta rectificação foi realizada nas oficinas do LIP (Laboratório de Instrumentação e Partículas, que funciona no Departamento de Física), tendo sido

7.2 Preparação das Amostras, Equipamentos e Condições Experimentais

retirada uma espessura máxima de cerca de 1 mm de material, de modo a obter-se uma superfície plana. Em todas as peças foi registado o local do topo dos cordões de soldadura, para referência futura, já que após a fresagem os cordões não são visíveis à superfície. Esta informação será útil na determinação das tensões residuais, por DRX e TFI. Posteriormente, foi aplicado às amostras, um polimento abrasivo, com lixa de água, de granulometria crescente: P80, P180, P280 e P320. Dado o estado superficial obtido com a lixa P320, e na impossibilidade de efectuar o polimento electrolítico, optou-se por estender o polimento às lixas P400, P600 e P800. A superfície de uma das amostras, após a fresagem, é apresentada na figura 7.3. As restantes amostras apresentam superfícies idênticas.

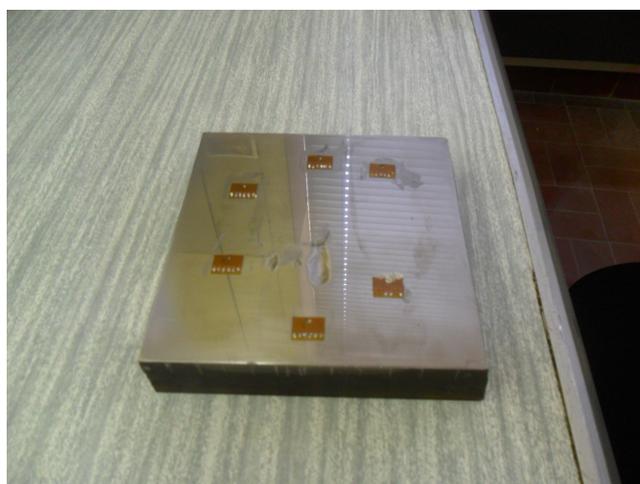


Figura 7.3: Estado da superfície da amostra TT620, após a fresagem. Os extensómetros revelam que, ensaios do método do furo já foram realizados.

Após este tratamento, procederam-se aos seguintes ensaios:

- **Difracção de Raios-X:** Um perfil de tensões residuais em profundidade para a amostra STT. Para além do perfil, pontos onde se meçam as tensões residuais pela técnica do furo incremental (TFI), são antes medidos por difracção de raios-X (DRX), para posterior comparação.
- **Técnica do Furo Incremental:** Quatro perfis de tensões residuais em profundidade por peça.
- **Ensaio de Corrosão:** Cinco eléctrodos de trabalho para cada peça.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

7.2.1 Dosagem de Fases por Difracção de Raios-X

Com a dosagem de fases pretende-se determinar a percentagem da fase austenítica, Fe- γ , e da fase Fe- α em função da profundidade, relativamente à superfície soldada. Naturalmente serão de esperar diferentes quantidades de cada fase consoante a camada de soldadura em que estejamos situados. Contudo é difícil relacionar a profundidade com as camadas, uma vez que estas exibem uma forma ondulada (devido ao processo de deposição), ou seja, não são regulares, possibilitando que se encontrem camadas de soldadura diferentes, a uma mesma profundidade, como se pode observar na figura 7.2.

Para a dosagem de fases foi usado o método da comparação directa. Este método compara as intensidades integradas dos picos de difracção da fase que queremos analisar, com as intensidades dos picos de difracção da outra fase presente no material. Neste método, é necessário o conhecimento das intensidades teóricas dos picos de difracção considerados na dosagem. Na figura B.1, do anexo B, apresentam-se esses valores para a radiação de cobre. A determinação de cada fase é feita com base na equação B.12. Neste anexo, é apresentada uma descrição mais detalhada do método da dosagem de fases por difracção de raios-X utilizado.

A dosagem de fases foi, portanto, efectuada por difracção de raios-X. O equipamento utilizado foi um difractómetro *Seifert PTS 3000*, com um goniómetro de quatro círculos, apresentado na figura 7.4(a). As condições experimentais são apresentadas nas tabelas 7.4 e 7.5

Tabela 7.4: Parâmetros experimentais usados no difractómetro, *Seifert*.

Montagem	Radiação	Comprimento de onda, λ	Alimentação do gerador	Diâmetro do colimador	Largura da fenda
Omega, Ω	Cu - $K\alpha$	1.5418	40 kV; 30 mA	2 mm	2 mm

Tabela 7.5: Parâmetros de aquisição para a dosagem de fases, por DRX.

Tempo por passo	Passo em 2θ	2θ	χ
4 s	0.05 °	40 a 150 °	-30°; -22.5°; -15° -7.5°; 0°; 7.5° 15°; 22.5°; 30°

O *software Seifert Rayflex 2.300* foi utilizado para controlar o goniómetro, definir os parâmetros de aquisição e para o tratamento dos dados.

7.2 Preparação das Amostras, Equipamentos e Condições Experimentais

A dosagem de fases foi apenas efectuada na secção transversal da amostra TT540 (figura 7.4(b)), a diferentes profundidades. Para minimizar as contribuições de outros pontos da amostra, no resultado, criou-se uma máscara com fita isoladora e pouco difractante, com 1 mm de largura, para limitar a zona irradiada.

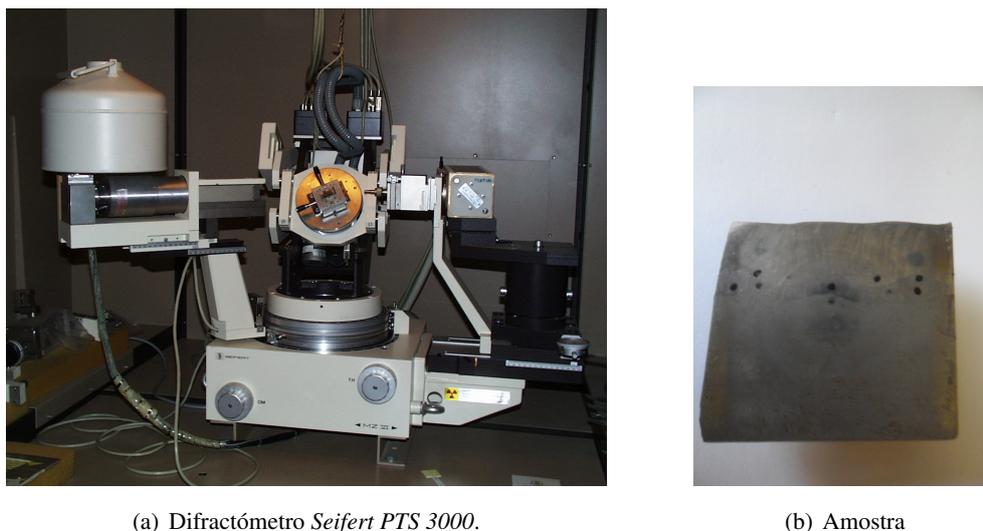


Figura 7.4: Equipamento e amostra utilizado na dosagem de fases por DRX.

Optou-se por usar os picos de difracção no domínio angular em 2θ compreendido entre 40° e 150° , que foram adquiridos para diferentes orientações da amostra (ângulos χ da tabela 7.5), de modo a minimizar a influência da forte textura cristalográfica⁴ no resultado da dosagem. Os principais picos utilizados foram:

- $Fe - \alpha$: 44.60° ; 65.00° ; 82.20° ; 98.90° ; 116.60°
- $Fe - \gamma$: 43.60° ; 50.80° ; 74.60° ; 90.60° ; 96.00° ; 117.90°

Para ângulos, 2θ , superiores a 120° os picos de difracção de ambas as fases ocorrem em ângulos 2θ muito próximos (ver tabela B.1). Como a amostra em estudo não está isenta de tensões residuais, ocorrem deslocamentos da posição dos picos de difracção e estes encontram-se sobrepostos. Por este motivo, picos superiores a 120° em 2θ não foram considerados. O significado de cada ângulo encontra-se descrito na secção 4.2.

⁴Os grãos cristalinos não se encontram orientados aleatoriamente, mas dispõem-se segundo orientações preferenciais.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

7.2.2 Determinação de Tensões Residuais por Difracção de Raios-X

A determinação de tensões residuais por difracção de raios-X foi realizada recorrendo ao difractómetro *Set-X*, apresentado na figura 7.5.

Nas tabelas 7.6 a 7.8 são apresentadas as condições de difracção utilizadas para a determinação de tensões residuais e as características do material em estudo, relevantes para a aplicação desta técnica.

Tabela 7.6: Parâmetros experimentais de difracção do *Set-X*, para a determinação de tensões residuais na fase austenítica.

Montagem	Radiação	Comprimento de onda, λ	Filtro	Plano de difracção ($h k l$)	Ângulo de difracção, $2\theta_0$ (°)
Psi, ψ	Mn-K α	2.1031	Ni	3 1 1	152.26

Tabela 7.7: Propriedades do material, relevantes para a difracção de raios-X.

Material	Sistema Cristalino	$S_{1\{311\}}$ (MPa) $^{-1}$	$\frac{1}{2}S_{2\{311\}}$ (MPa) $^{-1}$	Factor de Anisotropia
Aço Austenítico Inoxidável (316L)	CFC	-1.597	7.036	1.7900

Tabela 7.8: Parâmetros de aquisição para a DRX.

1° Ângulo 2θ (°)	Passo de 2θ (°)	Tempo de Aquisição	N° de Ângulos ϕ	N° de Ângulos ψ	Oscilação ψ
140.493	0.0417	60.0 ⁵ (s) ≈ 30 min ⁶	2 (0° e 90°)	23 (-38.16° a 39.23°)	$\pm 2.5^\circ$

O procedimento experimental típico utilizado para a realização de medidas de tensões residuais, no difractómetro *Set-X*, é o seguinte:

- Regulação em energia do detector, efectuada sobre o material a estudar.

⁵Tempo de aquisição por pico.

⁶Tempo de aquisição por ponto, ou seja, tempo de aquisição de 23 picos de difracção mais o tempo de movimento do goniómetro.

7.2 Preparação das Amostras, Equipamentos e Condições Experimentais

- Verificação e eventual regulação da centragem do feixe de raios X (posição do colimador) e da centragem das amostras (zero da ponteira de posicionamento das amostras), em relação ao goniómetro.
- Calibração angular do detector linear, efectuada sobre um pico fino e intenso de posição conhecida;
- Aquisição de vários picos de difracção sobre um pó recozido (pó de cobre para a radiação $Mn-K_{\alpha}$), portanto, sem tensões residuais, de modo a cobrir todo o domínio em ψ utilizado. Em função da evolução da posição dos picos adquiridos pode ser necessário proceder novamente à centragem do goniómetro ou mesmo à calibração do detector. Este procedimento é repetido até se obterem variações da posição dos picos de difracção inferiores a 0.02° em 2θ ;
- Escolha dos parâmetros experimentais para as medidas de tensões residuais, apresentados nas tabelas 7.6, 7.7 e 7.8.

Após aquisição, os picos de difracção de raios-X, têm que ser tratados. Para isso faz-se uma correcção do ruído de fundo e LPA (*Lorentz Polarization Absorption*). A largura e posição dos picos de difracção foi determinada pelo método do meio da corda, com um nível de corda a 40%. Para este fim, foi utilizado o *software Stress AT*. Uma vez conhecida esta posição, as tensões residuais podem ser determinadas pelos métodos apresentados no capítulo 4.

No presente trabalho, as tensões residuais foram determinadas segundo as direcções, longitudinal e transversal ao cordão de soldadura ($\phi = 0^{\circ}$ e $\phi = 90^{\circ}$, respectivamente). Estas direcções correspondem, respectivamente, aos eixos dos yy e xx , da figura 7.6. Nas amostras não fresadas, a cur-

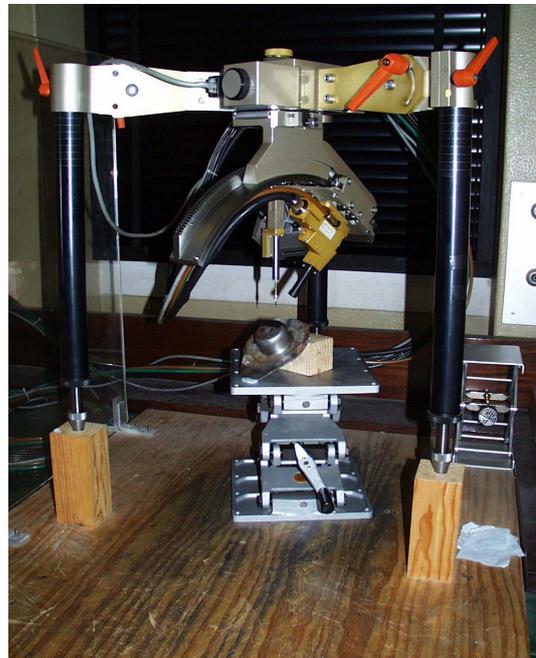


Figura 7.5: Difractómetro portátil *Set-X*.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

vatura dos cordões de soldadura pode conduzir a erros na determinação de tensões residuais, devido ao descentramento da superfície irradiada. Contudo, estes não serão considerados.

Na avaliação das tensões residuais, por difracção de raios-X na superfície das amostras, foram escolhidos nove pontos à superfície, em cada uma das peças, para posterior medida. A nomenclatura adoptada para estes pontos de medida é X_{ij} , sendo que X pode ser escrito pelas letras A , B e C , representando as peças em estudo, TT620, STT e TT540 respectivamente; $i = 1 \dots 9$ corresponde à localização dos pontos nas peças e $j = 1, 2$ representa a direcção da medida, em que 1 corresponde à direcção longitudinal e 2 à direcção transversal da peça. Na figura 7.6 encontram-se representados, num esquema, os pontos de medida. As linhas a tracejado em 7.6 representam os vales dos cordões de soldadura, sendo que todos os pontos de medida se localizam no topo dos cordões.

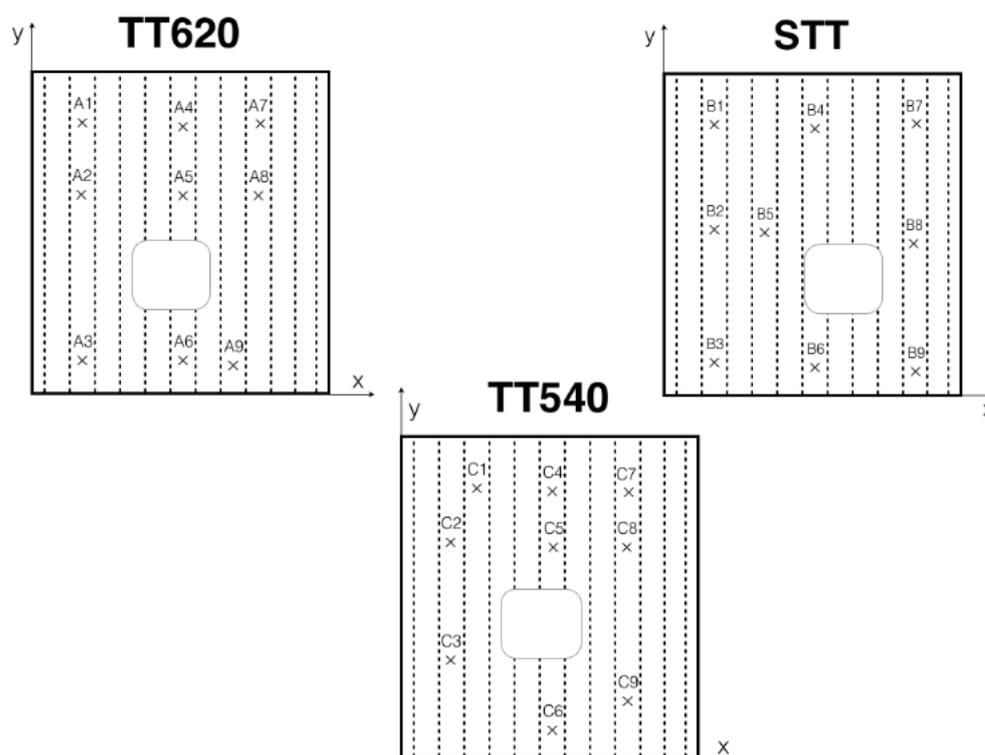


Figura 7.6: Esquema representativo dos pontos de medida de tensões residuais na superfície das três amostras, por difracção raios-X. As linhas a tracejado indicam os vales dos cordões de soldadura.

Na análise de tensões residuais em profundidade procedeu-se à remoção de camadas su-

7.2 Preparação das Amostras, Equipamentos e Condições Experimentais

cessivas por polimento electrolítico. A espessura das camadas removidas é controlada com o auxílio de um comparador.

7.2.3 Técnica do Furo Incremental

Recorrendo à técnica do furo incremental realizaram-se cinco furos, em cada peça (STT, TT540 e TT620), de modo a serem determinadas as tensões residuais em profundidade. Um dos furos foi realizado em cada uma das peças antes da fresagem da superfície e os outros quatro foram posteriores a esse tratamento mecânico. Antes da aplicação da técnica do furo incremental procedeu-se à determinação do estado superficial de tensões residuais, por difracção de raios-X, no mesmo ponto ou na sua vizinhança. A localização dos pontos escolhidos coincide com os da figura 7.6.

A tabela 7.9 apresenta os locais onde as tensões residuais foram medidas pela TFI.

Tabela 7.9: Condições e localização dos pontos de medida nas amostras, de tensões residuais pela TFI. A posição destes pontos é apresentada na figura 7.6.

Pontos	Fresagem	Posição relativa ao cordão
A2, B2, C2 (P2)	Sim	Vale
A3, B3, C3 (P3)	Sim	Vale
A5, B5, C5 (P5)	Não	Topo
A7, B7, C7 (P7)	Sim	Topo
A9, B9, C9 (P9)	Sim	Topo

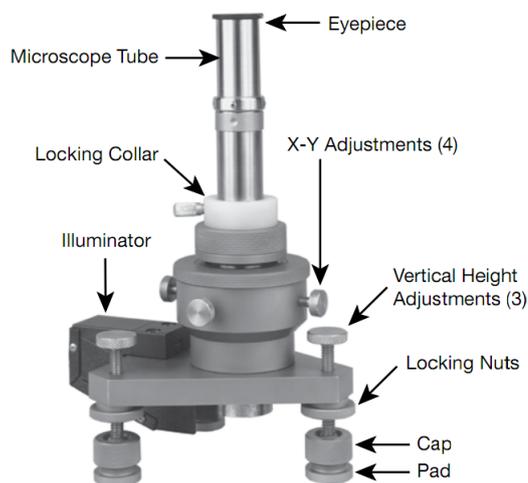
Na determinação de tensões residuais pela técnica do furo incremental, com extensometria eléctrica, foram utilizadas as seguintes rosetas:

- **EA-06-031RE-120:** Amostras não fresadas.
- **CEA-06-062UM-120:** Amostras fresadas.

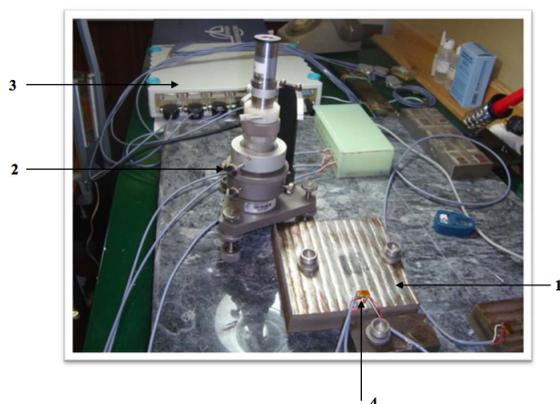
Para a análise da superfície de soldadura não fresada, foram usadas as rosetas EA-06-031RE-120. Neste caso, o furo foi efectuado com fresas de 0.8 mm de diâmetro, de modo a evitar os problemas causados pela ondulação da superfície. Como a fresagem, seguida de polimento, permitiu obter uma superfície plana, as restrições da realização do furo são reduzidas, possibilitando a utilização de rosetas de maiores dimensões, nomeadamente, as CEA-

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

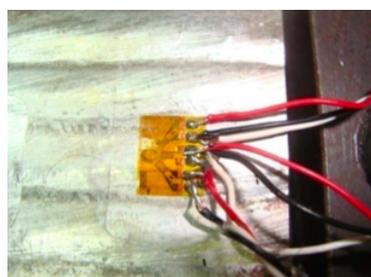
-06-062UM-120 e conseqüentemente um furo também de maior dimensão, com 1.6 mm de diâmetro.



(a) Sistema portátil RS-200



(b) 1- Amostra; 2- Sistema RS-200; 3- Ponte *Spider-8*; 4- Extensômetro CEA-06-062UM-120



(c) Extensômetro CEA-06-062UM-120, em pormenor, com as respectivas ligações aos terminais.

Figura 7.7: Equipamento usado para a determinação de tensões residuais pela TFI.

Estas rosetas correspondem, respectivamente, às do tipo A e B da norma ASTM E-837-99 (ver figura 5.1). O centro das rosetas deve assim coincidir com o local da peça no qual se pretendem medir as tensões. Neste trabalho, as rosetas *CEA – 06 – 062UM – 120* foram coladas, de modo a que o extensômetro 2 esteja alinhado com a direcção longitudinal do cordão de soldadura. Aos terminais das rosetas, soldam-se os fios eléctricos que serão ligados à ponte de

7.2 Preparação das Amostras, Equipamentos e Condições Experimentais

Wheatstone, ficando assim o circuito completo. Esta ponte serve para adquirir o sinal dos extensómetros. Com as referidas rosetas, as medições são feitas em quarto-de-ponte. A aquisição dos dados foi efectuada com uma ponte *Spider-8 (600Hz)*, da *Hottinger Baldwin Messtechnik*.

O processo de furação utilizado foi a fresagem ultra-rápida, com ajuda de uma turbina impulsionada a ar comprimido, através do sistema portátil RS-200 da *Vishay, Measurement Group, Inc.*. As fresas possuem uma forma em cone invertido e são revestidas a nitreto de titânio. A velocidade de rotação, das mesmas, é de cerca de 210000 rpm. Este sistema portátil RS-200 possui também uma lupa monocular, com escala integrada, que nos permite fazer a centragem do furo e no final do ensaio medir o diâmetro do mesmo. Na figura 7.7 vemos os referidos equipamentos.

O *software CATMAN Express 4.0* foi utilizado para registar as deformações medidas pelas rosetas, sendo, posteriormente, o tratamento de dados e a determinação de tensões residuais efectuada com o *software GTR*, desenvolvido pelo GTR-CEMDRX. Na determinação das tensões residuais, foi o escolhido o método integral, descrito na secção 5.3.2.

Tabela 7.10: Número de incrementos e respectiva profundidade para os ensaios do método do furo incremental (MFI).

Nº de incrementos	Profundidade final do incremento (mm)
Superfície inicial (não fresada)	
8	0.025
8	0.050
4	0.100
Profundidade do furo	1 mm
Superfície fresada	
8	0.025
4	0.050
7	0.100
Profundidade do furo	1.1 mm

Seguindo as orientações da norma ASTM E-837, os furos foram realizados de forma incremental, de tal modo que durante os primeiros 60% da profundidade total os incrementos não excedam 10% da profundidade total e durante os restantes 40% os incrementos não excedam 20% da profundidade total. A tabela 7.10 apresenta os incrementos utilizados. Da tabela 7.10

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

podemos verificar que a profundidade total é superior, em ambos os casos, a metade do diâmetro do furo (valor a partir do qual o método do furo começa a perder sensibilidade). Contudo, para as profundidades superiores à limite, os pontos foram eliminados durante a análise dos resultados. Como foi usado o método integral, onde o erro de medida é proporcional ao número de incrementos, foram eliminados alguns dos pontos medidos para o cálculo das tensões residuais.

7.2.4 Ensaios de Corrosão

Para os ensaios de corrosão foram usadas três peças fresadas e independentes às utilizadas para a medição de tensões residuais, cada uma delas representativa dos três tratamentos térmicos, ou seja, uma peça STT, uma TT540 e uma TT620. Os ensaios de corrosão dividem-se em:

- Medição do potencial em circuito aberto;
- Polarização potenciodinâmica;
- Espectroscopia de impedância electroquímica;

Para estes ensaios, as amostras foram cortadas, por electroerosão, tal como esquematizado na figura 7.8, por forma a obter vários eléctrodos de trabalho, provenientes das três peças em estudo (STT, TT540 e TT620).

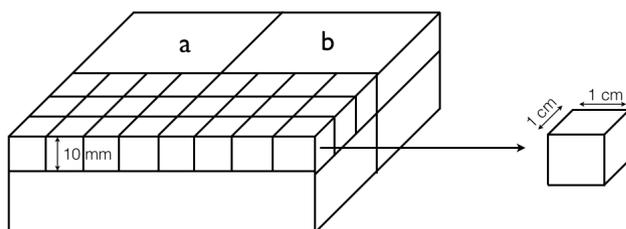


Figura 7.8: Representação esquemática do corte das amostras, para os ensaios de corrosão.

Nesta figura, observa-se que cada peça é cortada em duas partes iguais. Uma das metades é dividida, também por electroerosão, em vários cubos, com aproximadamente 1 cm^3 de volume. Cada um destes cubos será assim um eléctrodo de trabalho, com 1 cm^2 de área exposta ao

7.2 Preparação das Amostras, Equipamentos e Condições Experimentais

electrólito. A outra metade da peça, é novamente cortada em duas metades iguais, partes *a* e *b* da figura 7.8, correspondendo cada uma delas, sensivelmente a um quarto da peça original. Os provetes *a* e *b* servirão para futuros ensaios de corrosão acelerada, em câmaras de nevoeiro salino.



(a) Eléctrodo de trabalho, contra-eléctrodo e eléctrodo de referência (da esq. para a dir.)



(b) Célula electroquímica de 3 eléctrodos, utilizada nos ensaios de corrosão.

Figura 7.9: Material e montagem utilizada nos ensaios de corrosão.

Para os ensaios de corrosão, referidos no início desta secção, é necessária a montagem de uma célula electroquímica de três eléctrodos. Um eléctrodo de trabalho, que corresponde ao material em estudo e onde se dá a reacção de interesse, um eléctrodo de referência e um contra-eléctrodo (também designado por eléctrodo auxiliar). Os eléctrodos de referência necessitam de ser estáveis com o tempo e a temperatura, não devendo ser influenciados por pequenas perturbações do sistema, já que estes estabelecem o potencial eléctrico relativo ao qual, os outros potenciais são medidos. O contra-eléctrodo permite a passagem de corrente de reacção. Para os ensaios de medição de circuito aberto, não há necessidade do contra-eléctrodo, uma vez que a intensidade de corrente é nula e assim o contra-eléctrodo torna-se obsoleto. Para o eléctrodo de referência foi usado um eléctrodo dos calomelanos⁷ saturado⁸ ($Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-$). Estes eléctrodos apresentam um potencial muito estável, devido ao baixo produto de solubilidade do sal,

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

sendo por isso uma boa escolha para eléctrodo de referência. Como contra-eléctrodo foi usado um fio de platina, já que é um metal inerte, de elevada condutividade, minimizando-se assim as correntes de fundo. Na figura 7.9 é apresentado o aspecto dos eléctrodos utilizados, e a montagem da respectiva célula.

Após o corte, as amostras correspondentes aos eléctrodos de trabalho sofreram o seguinte tratamento:

- Polimento da face exposta com lixa de água, com várias granulometrias (100, 180, 240, 400, 600, 800 e 1200);
- Criação de contacto eléctrico no eléctrodo de trabalho. Isto faz-se colando um fio eléctrico flexível na face oposta do eléctrodo de trabalho à face exposta à corrosão, com uma suspensão de prata/tolueno. Posteriormente, aplica-se uma resina epóxi na mesma face, de modo a melhorar a fixação do fio;
- Isolamento das restantes faces com um verniz metálico, garantido que apenas a face exposta está em contacto com a solução;

Findo este procedimento as amostras exibem uma área exposta de, aproximadamente, 1 cm².

Como electrólito de suporte foi utilizada uma solução de NaCl 0.6 M. O potencial em circuito aberto foi registado durante quatro a cinco horas e os ensaios de polarização potenciodinâmica foram sempre realizados após este tempo. Foi aplicado um potencial de ± 500 mV em torno do valor do potencial em circuito aberto (E_{OCP}) com um varrimento de 1 mV s⁻¹. Estes ensaios foram registados através de um potenciostato/galvanostato *Autolab* e os resultados foram tratados no *software GPES*.

Para a espectroscopia de impedância electroquímica (EIE) foram utilizados os equipamentos *Solartron 1250 Frequency Response Analyser* e *Solartron 1286 Electrochemical Interface*. O *software ZPLOT* foi utilizado no registo dos espectros e o *ZVIEW* no ajuste dos mesmos. O sinal aplicado tinha uma amplitude de 10 mV e a gama de frequências medidas era entre os 0.1 a 65000 Hz.

Os ensaios de EIE foram sempre realizados nas mesmas condições que os de polarização potenciodinâmica, ou seja, as amostras foram imersas na mesma solução durante o intervalo de tempo correspondente à duração dos ensaios de potencial em circuito aberto.

⁷Eléctrodo metálico em contacto com uma solução contendo aniões que formam um sal moderadamente solúvel com os iões metálicos.

⁸SCE: *Saturated Calomel Electrode*

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

7.3.1 Dosagem de Fases por Difracção de Raios-X

Na figura 7.10 podemos observar um dos difractogramas recolhidos durante a determinação da dosagem de fases, na amostra TT540. Este difractograma corresponde a um ponto localizado a 9 mm de profundidade, com uma orientação de $\phi = 0^\circ$ (direcção longitudinal) e $\chi = -7.5^\circ$. Sobre os picos de difracção, estão identificados os planos cristalográficos de cada fase. Para a dosagem de fases aplica-se o método descrito no anexo B (referido, de forma breve, em 7.2.1) aos difractogramas obtidos no mesmo ponto de medida, para as diferentes orientações da amostra, que corresponde a diferentes ângulos χ . No caso apresentado, na figura 7.10, a percentagem de austenite é de 20%, a que corresponderá uma percentagem de $Fe - \alpha$ de 80%, dado que apenas estas duas fases estão presentes, em quantidade significativa.

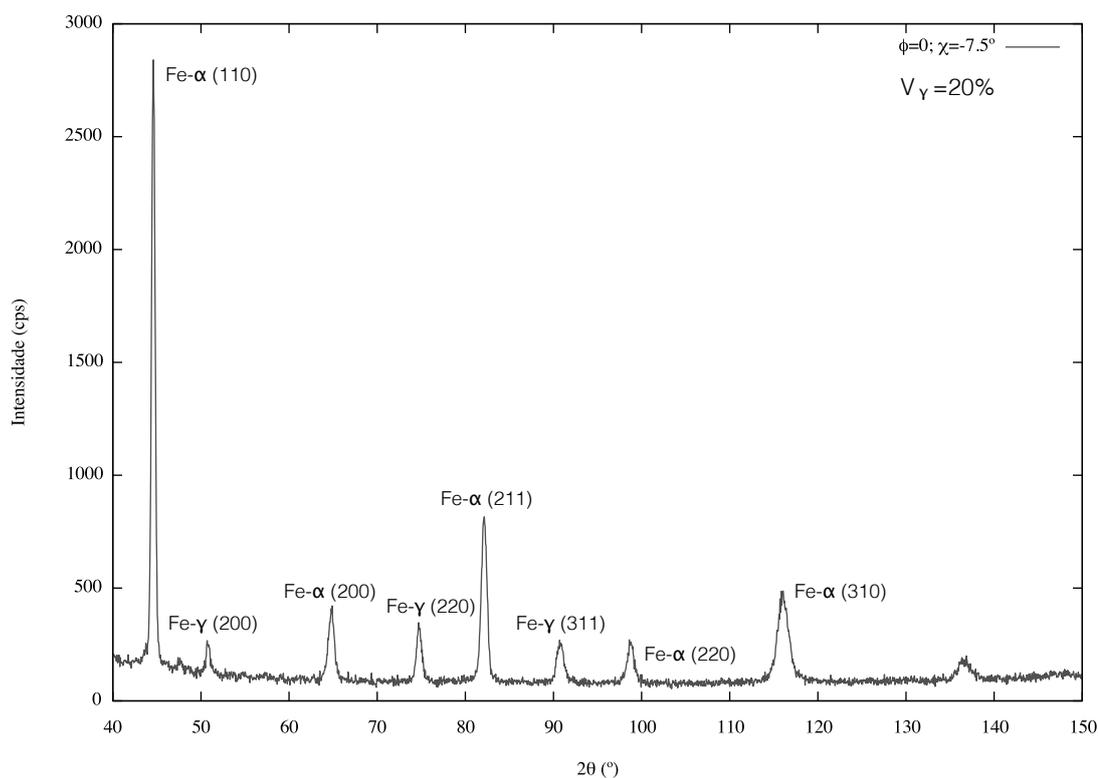


Figura 7.10: Difractograma recolhido para um ponto localizado na 1ª camada, a 9 mm de profundidade, na secção transversal da amostra TT540.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

Nos difractogramas obtidos, verificou-se que a intensidade dos picos de difracção é função da orientação da amostra, evidenciando a presença de uma textura cristalográfica importante. Para melhor ilustrar os efeitos da textura presente no material, observe-se a figura 7.11. Note-se que, para além das grandes variações obtidas na intensidade de picos da mesma família de planos com orientações diferentes, em certos casos, alguns deles nem sequer difractam, como é o caso do pico de 50.80° em 2θ . Conclui-se assim, que num mesmo ponto de medida o teor em austenite, fase γ , pode variar significativamente, se não forem usadas orientações da amostra suficientes. Assim sendo, o resultado da fracção volúmica de cada fase foi calculado pela média dos valores obtidos para diferentes orientações da amostra. Percebe-se agora a razão pela qual se optou por este procedimento.

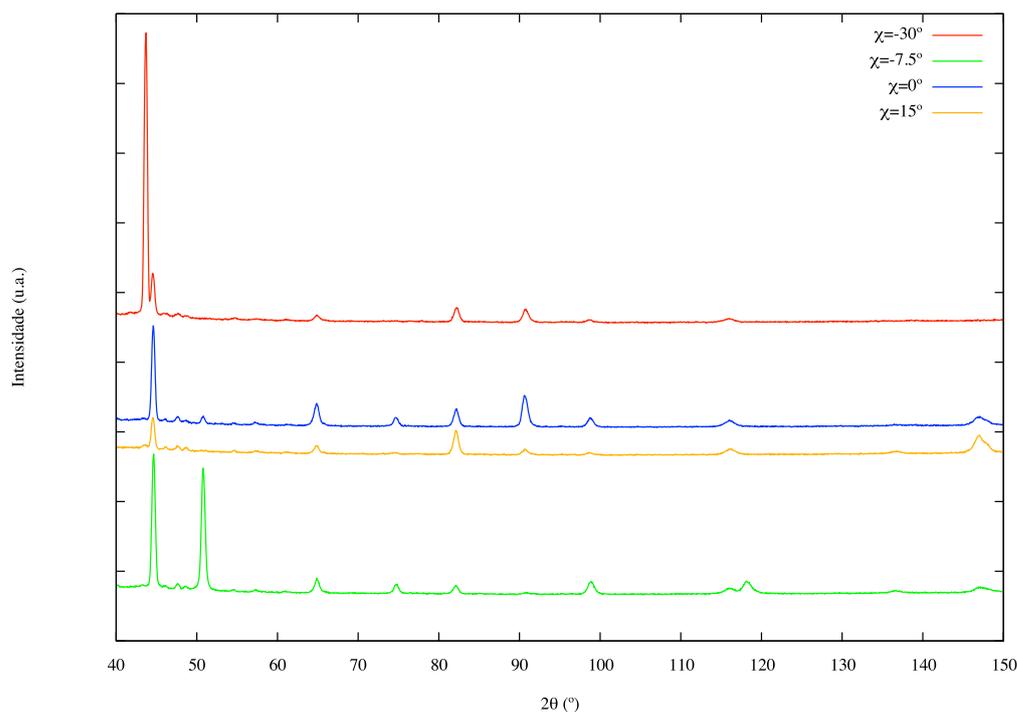


Figura 7.11: Difractogramas recolhidos num ponto da secção transversal da amostra TT540, localizado a 7 mm da superfície.

Os resultados obtidos da dosagem de fases encontram-se na tabela 7.11. Como é natural verifica-se que a fracção volúmica da austenite diminui à medida que a profundidade aumenta e nos aproximamos da interface com o material de base. A espessura total do revestimento, antes

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

da operação de fresagem, é de 10mm. Esta é a profundidade a partir da qual nos encontramos no material de base e portanto temos $V_{\alpha} = 100\%$.

Tabela 7.11: Resultados da dosagem de fases, por DRX, na superfície transversal da amostra TT540.

Profundidade (mm)	Taxa de Fe- γ		
	3ª camada		100%
	1ª camada	2ª camada	Valor Médio
7	52%	80%	66%
8	30 %	-	-
8.5	47%	71%	59%
9	41 % e 34%	-	38%

Uma das conclusões que pode ser retirada, é que, de facto, o processo de revestimento por soldadura de arco submerso, apresenta um elevado poder de diluição (tal como já tinha sido afirmado na secção 2.2.1), pois a 1 mm do material de base, ou seja, a 9 mm de profundidade relativamente à superfície soldada, que já corresponde essencialmente à 1ª camada de revestimento (devido à ondulação das camadas, não é garantida a contribuição exclusiva desta), apenas temos uma percentagem de 38% de austenite. Verifica-se ainda que, sensivelmente à mesma profundidade, podemos ter quantidades da fase austenítica bastante diferentes, como se constatou para um profundidade de 8.5 mm, diferenças estas devidas, em parte à textura, cujo efeito é atenuado pelo procedimento experimental adoptado (descrito em 7.2.1), mas essencialmente à ondulação das camadas.

Devido à forte textura do material e à dispersão dos resultados obtidos, deverá, no futuro, ser aplicado um outro método para a dosagem de fases. Este método encontra-se explicado no anexo B, mas consiste, de forma sucinta, na selecção de apenas um ou dois picos de difracção para cada fase, e aumentar de forma significativa o número de orientações da amostra, fazendo variar o ângulo ϕ (que no método usado foi mantido constante) e aumentar o número de ângulos χ . O procedimento é assim bastante semelhante, ao utilizado neste trabalho, mas com um número de orientações da amostra significativamente mais elevado.

7.3.2 Análise de Tensões Residuais por Difracção de Raios-X

Procedeu-se à análise de tensões residuais por difracção de raios-X nas três peças, antes e após a rectificação do material. Os resultados foram obtidos recorrendo à lei dos $\sin^2 \psi$

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

(descrita na secção 4.3.2), usando as condições experimentais referidas em 7.2.2. Devido à extensão dos dados experimentais obtidos, optou-se por apresentar apenas alguns dos resultados. Nas figuras, 7.12, 7.13 e 7.14, apresentam-se então alguns dos resultados, obtidos para a peça STT, TT540 e TT620, respectivamente. Numa breve análise aos resultados apresentados nas referidas figuras, observa-se que em praticamente todos os casos, os pontos experimentais não seguem a lei dos $\sin^2 \psi$. O valor das tensões normais, σ , e das tensões de corte, τ são directamente apresentados nos gráficos, juntamente com o erro estatístico (primeiro erro) e o erro obtido a partir dos desvios da lei dos $\sin^2 \psi$ aos pontos experimentais (segundo erro). Os pontos (+) dos gráficos correspondem a ângulos ψ positivos e os (x) a ângulos ψ negativos. No eixo dos y encontra-se representado a posição 2θ dos picos de difracção, que se pode relacionar com a deformação radiocristalográfica, $\epsilon_{\phi, \psi}$, através da equação 4.4.

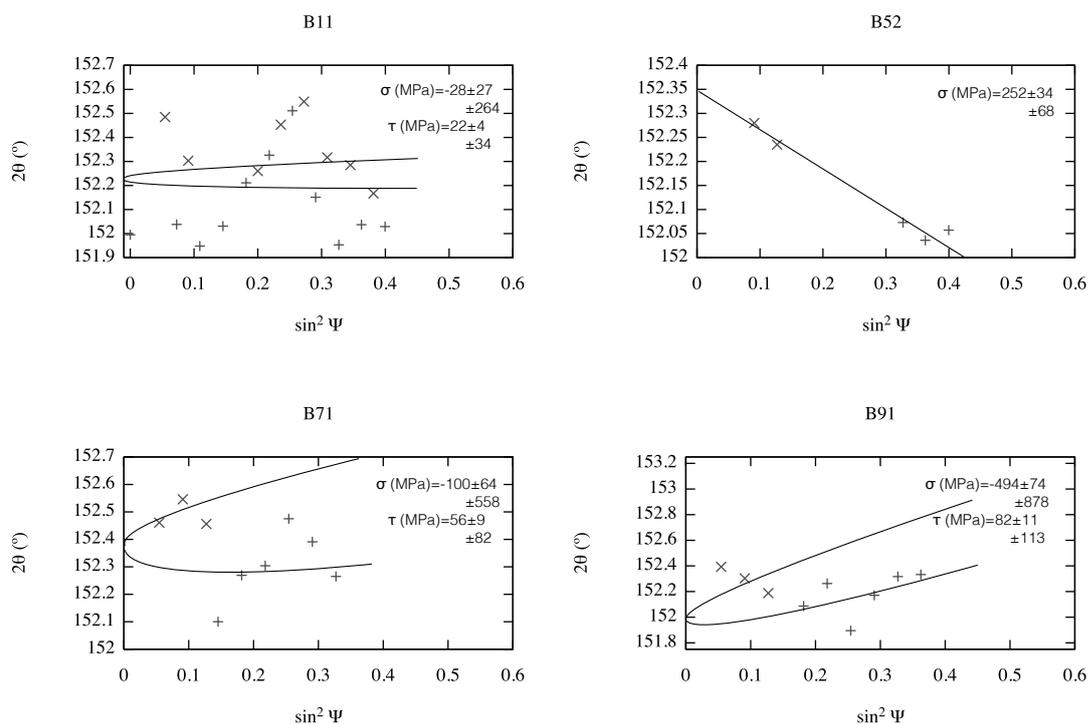


Figura 7.12: Curvas 2θ vs $\sin^2 \psi$, em pontos da peça STT.

Na figura 7.12 são apresentados os resultados obtidos nos pontos B11, B52, B71 e B91, da peça STT. A partir desta, observa-se um comportamento que não obedece à lei dos \sin^2

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

ψ . Para o ponto B11 existe uma grande dispersão em 2θ sendo que os elevados erros obtidos se compreendem, observando a referida figura. O ajuste para B52 é razoável. Contudo, aqui é notório que obtivemos poucos ângulos ψ em condições de difractar. Uma vez que apenas temos 5 ângulos ψ o ajuste aplicado foi linear. Observando a figura 7.12, verificamos que os resultados, para os pontos B71 e B91, não apresentam uma forma de elipse, sendo natural o elevado erro que estes exibem. O facto do 2º erro ser demasiado elevado e o erro estatístico baixo, sugere que o modelo usado, a lei dos $\sin^2 \psi$, não é apropriado para o material.

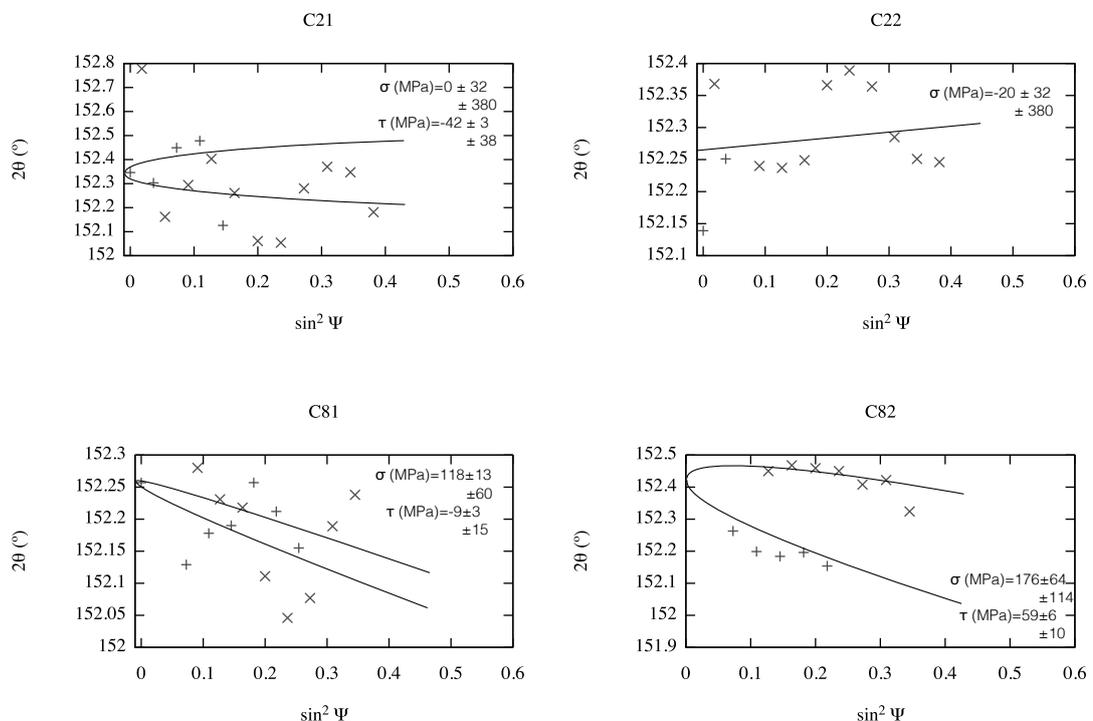


Figura 7.13: Curvas 2θ vs $\sin^2 \psi$, em pontos da peça TT540.

Na figura 7.13 encontram-se representados alguns dos resultados obtidos para a peça TT540, nomeadamente, para os pontos, C21, C22, C81 e C82. Novamente verificam-se grandes desvios à lei dos $\sin^2 \psi$. Quer para C21 como para C81 obtemos resultados semelhantes, na medida em que ambos os ângulos ψ positivos e negativos não descrevem de todo uma forma elíptica. Note-se que existe uma tendência de curva serpente. Para C22, os resultados provenientes dos ângulos ψ negativos exibem o mesmo tipo de curva. Neste ponto os ângulos ψ positivos,

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

por não terem intensidade suficiente, não foram considerados. Por fim, o gráfico da figura 7.13, mostra que para o ponto de medida C82, a posição em 2θ dos picos de difracção é tal, que a forma obtida da curva dos $\sin^2 \psi$ é a mais semelhante a uma elipse. Ainda assim, neste ponto, obtivemos um erro estatístico associado à medida elevado. Para que este resultado fosse mais preciso, seria conveniente ter ângulos ψ em condições de difractar, que correspondessem ao intervalo de 0 a 0.1 em $\sin^2 \psi$, como são os caso dos ângulos ψ , $10,99^\circ$, $0,00^\circ$, $-7,75^\circ$, $-13,51^\circ$. Contudo, tal não é possível devido à textura cristalográfica.

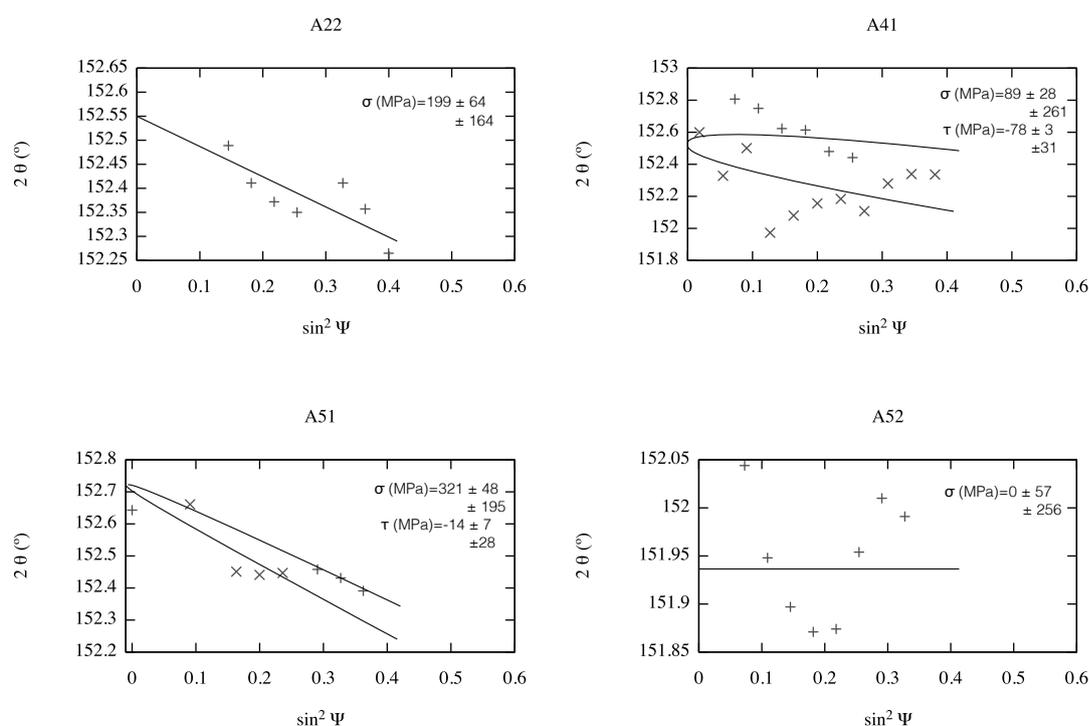


Figura 7.14: Curvas 2θ vs $\sin^2 \psi$, em pontos da peça TT620.

Por fim, na figura 7.14 encontram-se os resultados obtidos nos pontos A22, A41, A51 e A52 da mostra TT620. Para o ponto A22 foram eliminados todos os ângulos ψ negativos, e uma vez que apenas dispomos de sete ângulos ψ , o ajuste aplicado foi linear, uma vez que o modelo aplicado tenta ajustar um dos ramos da elipse aos ângulos ψ positivos e o outro ramo aos ângulos ψ negativos. O mesmo sucedeu para o ponto A52. Em ambos, observamos uma curva serpente, sendo esta mais pronunciada para o ponto A52. Também nos pontos A41 e

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

A51 os ajustes obtidos não são razoáveis. No primeiro caso a dispersão é elevada, enquanto no segundo, temos poucos ângulos ψ em condições de difractar.

Ao longo da determinação de tensões residuais por difracção de raios-X observou-se que existia uma grande heterogeneidade, a nível da forma e intensidade dos picos de difracção para diferentes ângulos ψ . A observação dos picos de difracção, permitiu agrupar os mesmos em quatro classes distintas e independentes do tipo de peça, uma vez que esta heterogeneidade dos picos de difracção é comum às três amostras em estudo. A forma e a intensidade do pico são, portanto, os principais factores considerados nesta avaliação. A figura 7.15 resume esta informação.

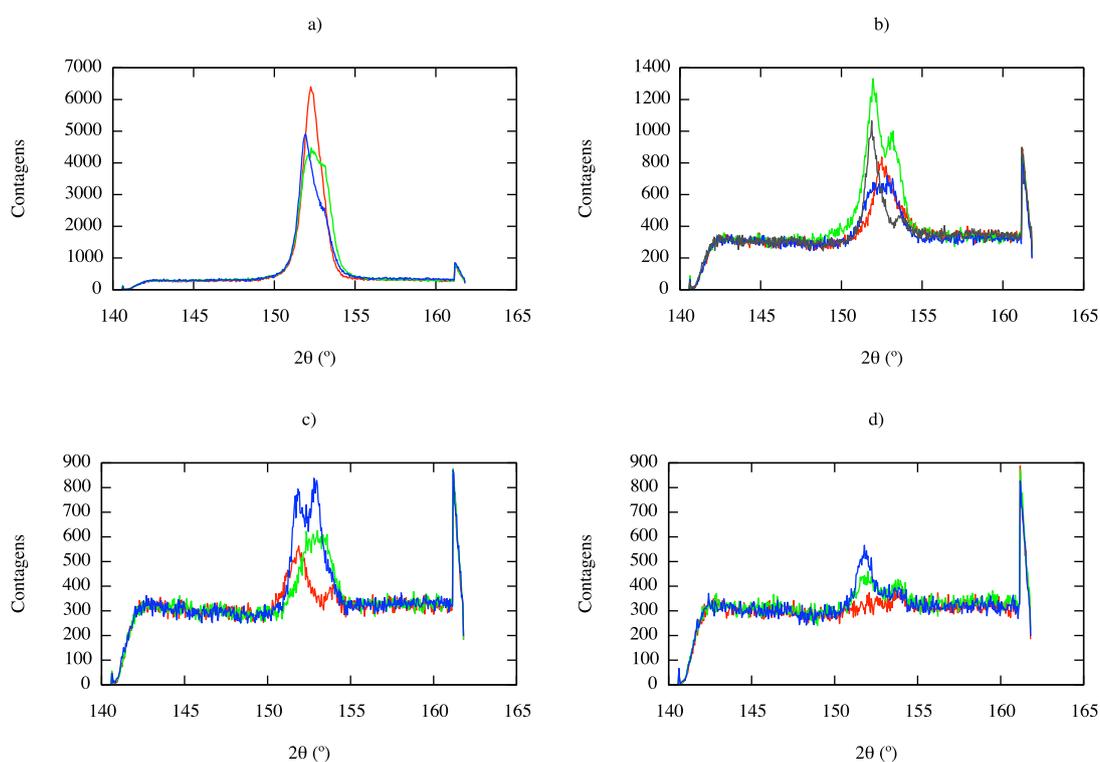


Figura 7.15: Forma dos picos de difracção de raios-X, para o material em estudo.

Na figura 7.15 a) temos os picos de difracção "desejados", com bastante intensidade, bem definidos e com uma largura média, de pico, reduzida. A figura a vermelho apresenta o pico melhor definido, sendo que a verde observamos já um pico com alguma largura no topo e a azul temos um pico ligeiramente truncado, na parte superior.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

Na figura 7.15 b) temos os picos de difracção que são ainda, normalmente, aceites. Estes apresentam já larguras mais elevadas e intensidade e resolução mais baixa. Observamos picos com 2 ramos, como é o caso da figura a verde e picos com intensidade já pouco mais que as 500 contagens.

Os picos de difracção apresentados na figura 7.15 c) são rejeitados caso apresentem uma posição em 2θ que aumente significativamente o erro na determinação das tensões residuais, ou seja, caso estejam muito afastados relativamente à curva $\text{sen}^2\psi$. São picos mais largos que os anteriores e menos intensos.

Por último, os picos da figura 7.15 d) não são de todo aceites, já que apresentam uma intensidade muito baixa ou então não se observa sequer pico de difracção, como é o caso da figura a vermelho.

De notar, que para além da forma e intensidade do pico de difracção, a posição deste, em 2θ , deve ser tomada em conta, na avaliação deste tipo de materiais. Na análise dos resultados de tensões residuais, obtidos por difracção de raios-X, apenas picos como os da figura 7.15 d) foram de imediato excluídos. Todos os outros picos de difracção devem ter em conta o seu desvio à curva dos $\text{sen}^2\psi$. Como exemplo, picos de difracção do grupo a), poderão ser ignorados caso estejam demasiado afastados da curva $2\theta = f(\text{sen}^2\psi)$. Com esta análise pretendeu-se, apenas, demonstrar os problemas experimentais observados na aplicação desta técnica, a este tipo de materiais fortemente texturados.

Para evidenciar o efeito da textura do material, observe-se ainda a figura 7.16. Esta figura permite observar o seguinte:

- Num mesmo ponto de medida, para ângulos ψ diferentes podemos obter picos de difracção totalmente diferentes;
- Para um mesmo ângulo ψ , quer para pontos equivalentes em peças diferentes, quer para pontos diferentes da mesma peça, os picos de difracção podem assumir formas e intensidades muito diferentes;
- Existe uma grande heterogeneidade da forma e intensidade dos picos de difracção para os pontos medidos, qualquer que seja o ângulo ψ .

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

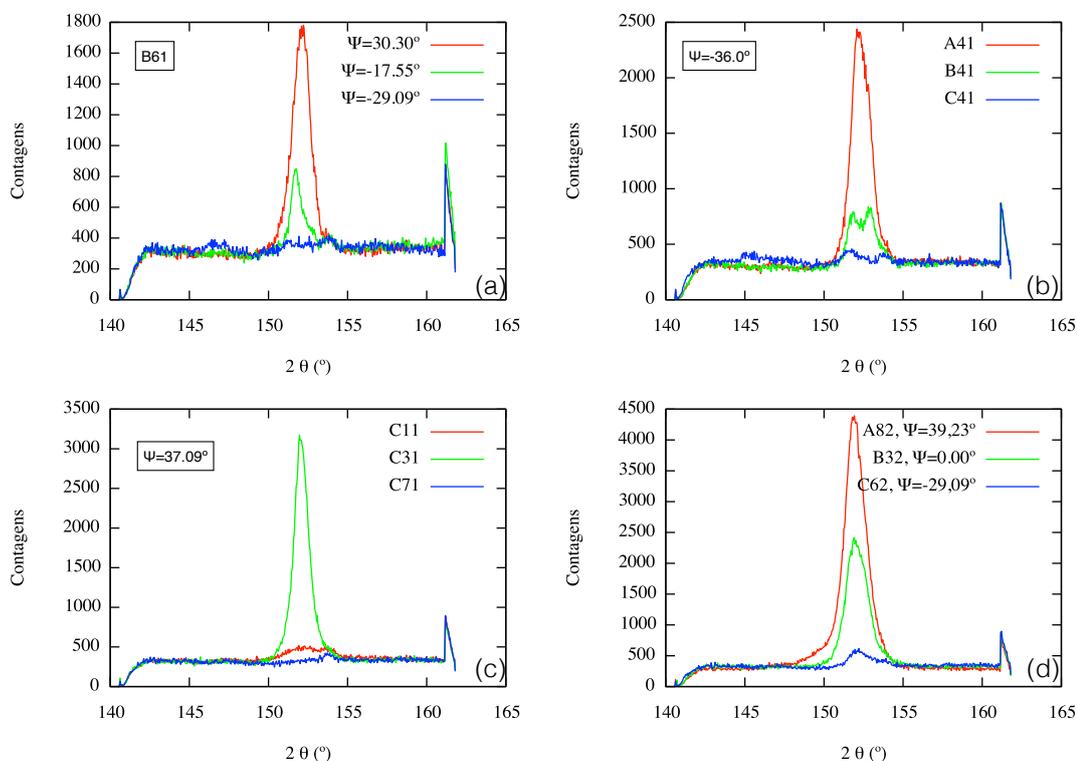


Figura 7.16: Picos de difracção para: (a) ângulos ψ num mesmo ponto da mesma peça; (b) um ângulo ψ num mesmo ponto de diferentes peças; (c) um ângulo ψ para diferentes pontos da mesma peça; (d) ângulos ψ diferentes em diferentes pontos de diferentes peças.

Após a análise das figuras 7.12 a 7.16 conclui-se que de facto, para este material a determinação de tensões residuais, por difracção de raios-X, com recurso à lei dos $\text{sen}^2 \psi$ não é técnica mais adequada. Fica patente que os dados não obedecem à lei dos $\text{sen}^2 \psi$, pelo que este modelo não permite uma avaliação correcta das tensões residuais presentes, neste tipo de materiais, onde estão presentes fortes texturas cristalográficas. A textura cristalográfica já tinha sido apresentada como uma das limitações do método em causa, na secção 4.3.4. Na figura 4.7 (b) é possível observar as referidas curvas serpentes, que são características de materiais com forte textura cristalográfica. Como vimos na secção 7.3.1, também na dosagem de fases por difracção de raios-X, o problema da textura tinha sido observado, sendo que, neste caso existe uma solução fácil de implementar, tal como já foi referido, nessa mesma secção. Esta textura acarreta, assim, maiores problemas na determinação de tensões residuais, limitando seriamente

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

a utilização da lei dos $\text{sen}^2 \psi$. Os resultados conseguidos, e apresentados atrás, apresentam erros elevados, apesar de o erro estatístico, isto é, ligado apenas à estatística das contagens, ser baixo. Isto significa, que pouco mais pode ser feito, a nível experimental, para melhorar estes resultados, mantendo a utilização da lei dos $\text{sen}^2 \psi$ clássica. Efectivamente, foram realizadas aquisições com mais orientações, nomeadamente, com oscilações de 5° e/ou 10° em ϕ , mas que não permitiram obter uma melhoria significativa dos resultados.

Uma solução seria determinar a função de distribuição de orientações (FDO), ou seja, fazer um estudo de caracterização da textura cristalográfica. Contudo, este método é muito moroso, pelo que não foi considerado como opção. Assim, a técnica de difracção de raios-X não é a mais indicada para a avaliação de tensões residuais, na camada superficial, do material em estudo.

Após a operação de fresagem seguida de polimento mecânico, para obter um melhor acabamento superficial do revestimento por soldadura, procedeu-se à determinação de um perfil de tensões residuais em profundidade por DRX, recorrendo-se para isso à remoção sucessiva de camadas por polimento electrolítico. O ponto de medida escolhido para este perfil, foi o ponto B8 da peça STT, representado na figura 7.6. Na figura 7.17 apresentam-se algumas curvas $2\theta = f(\text{sen}^2 \psi)$, enquanto na tabela 7.12 apresentam-se os resultados das tensões residuais obtidas para este ponto.

Analisando a figura 7.17 observa-se uma grande alteração no comportamento dos valores obtidos da posição do pico de difracção em função de $\text{sen}^2 \psi$. As deformações introduzidas na camada superficial pela operação de fresagem, permitem agora a determinação do estado de tensões residuais, sem os problemas observados na superfície original. Nestas condições, a lei dos $\text{sen}^2 \psi$ é válida, podendo, portanto, ser aplicada. À medida que aumentamos a profundidade, são observados desvios cada vez maiores à curva $2\theta = f(\text{sen}^2 \psi)$. Estes resultados sugerem que para profundidades superiores a $100 \mu\text{m}$ voltam a surgir os problemas de orientação preferencial, que, como vimos, limitam seriamente a determinação de tensões por difracção de raios-X.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

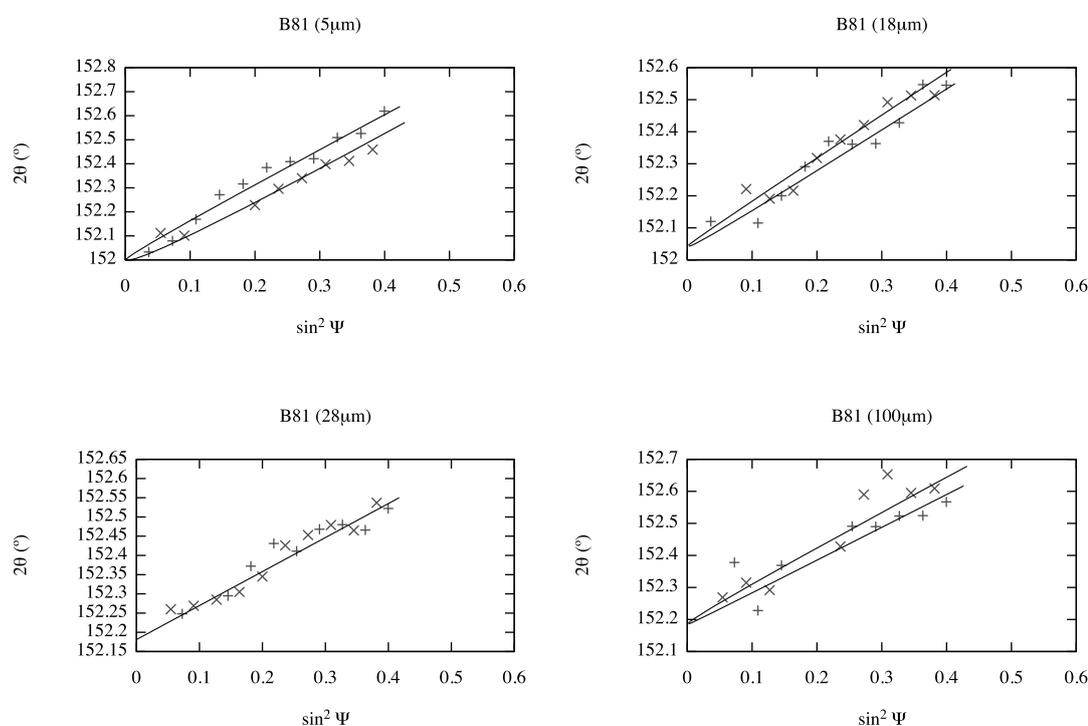


Figura 7.17: Curvas $2\theta = f(\sin^2 \psi)$; perfil de DRX em profundidade, para a direcção longitudinal (STT).

Observando a tabela 7.12 conclui-se que após o tratamento mecânico, as tensões à superfície são de compressão. Estas vão diminuindo de intensidade com a profundidade. Na direcção transversal, as tensões residuais, σ_T , são de compressão à superfície, mas são menos intensas que as tensões longitudinais, σ_L . Note-se ainda, que para a direcção transversal, o material passa à tracção a partir dos 50 μm .

A evolução da largura integral dos picos de difracção, na direcção longitudinal, LI_L , e transversal, LI_T , sugere ainda que o material encruou, na camada superficial afectada pela operação de fresagem seguida de polimento mecânico, já que à medida que aumentamos a profundidade, a largura integral diminui, de forma significativa. Nos 100 μm o valor da LI apresenta-se já próximo dos valores obtidos na superfície inicial (não fresado).

A tabela 7.13 apresenta valores das tensões residuais à superfície na condição pós-fresagem, das peças em estudo. Os pontos de medida escolhidos correspondem a pontos onde as tensões residuais foram posteriormente determinadas pela técnica do furo incremental (TFI). Verifica-

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

Tabela 7.12: Perfil de tensões residuais em profundidade no ponto B8, amostra STT, após fresagem e polimento mecânico.

Profundidade (μm)	σ_L (MPa)	LI_L ($^\circ$)	σ_T (MPa)	LI_T ($^\circ$)
0	-679 ± 40	2.85 ± 0.13	-536 ± 25	3.02 ± 0.74
5	-425 ± 42	2.59 ± 0.14	-169 ± 52	2.65 ± 0.19
18	-393 ± 59	2.40 ± 0.16	-156 ± 59	2.40 ± 0.16
28	-267 ± 35	2.28 ± 0.14	-88 ± 49	2.31 ± 0.17
50	-	-	35 ± 92	1.90 ± 0.17
100	-319 ± 89	1.64 ± 0.07	139 ± 113	1.68 ± 0.17

se que em todas as peças as tensões presentes são de compressão, sendo que a peça TT540 é a que apresenta as tensões de menor intensidade e a peça STT as de intensidade mais elevadas. Deve-se ter em atenção que estes valores de tensões residuais são essencialmente função da operação de fresagem e posterior polimento mecânico, efectuados após a deposição por soldadura e após o tratamento térmico.

Tabela 7.13: Resultados obtidos por difracção de raios-X após a fresagem.

(a) Peça STT			(b) Peça TT540		
Ponto	σ_L (MPa)	σ_T (MPa)	Ponto	σ_L (MPa)	σ_T (MPa)
B2	-583 ± 328	-920 ± 54	C2	-506 ± 122	-441 ± 158
B3	-689 ± 64	-660 ± 31	C3	-411 ± 37	-405 ± 146
B7	-768 ± 39	-498 ± 73	C7	-217 ± 77	-340 ± 30
B8	-679 ± 40	-536 ± 25	C9	-72 ± 63	-372 ± 47
B9	-699 ± 74	-446 ± 94			

(c) Peça TT620		
Ponto	σ_L (MPa)	σ_T (MPa)
A2	-596 ± 138	-581 ± 93
A7	-440 ± 56	-459 ± 62
A9	-540 ± 66	-446 ± 80

Assim, para conhecermos a influência dos tratamentos térmicos no campo de tensões residuais das três peças tratadas mecanicamente, temos de recorrer ao método do furo incremental, já que a difracção de raios-X se revelou inadequada, na determinação do perfil das tensões re-

siduais em profundidade, devido à textura cristalográfica que as amostras exibem. Esta técnica permitiu-nos contudo, obter as tensões residuais na superfície fresada com boa precisão. Os valores obtidos poderão servir de comparação com os resultados obtidos pela TFI nos primeiros incrementos da medida, onde a incerteza, desta técnica, é mais elevada.

7.3.3 Análise de Tensões Residuais pela Técnica do Furo Incremental

Na secção 7.2.3 foram apresentadas as condições experimentais, para a determinação do campo de tensões residuais em profundidade recorrendo à técnica do furo incremental (TFI). Antes de serem apresentados e discutidos os resultados obtidos, devem ser tidas em conta algumas considerações.

Com a TFI podemos caracterizar de forma completa, estados planos de tensões. A partir das deformações medidas e recorrendo ao *software GTR* são calculadas as tensões principais máxima (σ_{max}) e mínima (σ_{min}), as tensões normais segundo o referencial dos extensómetros, as tensões de corte e o ângulo β (definido na secção 5.2). A avaliação da distribuição de tensões em profundidade, passará por um estudo comparativo entre os resultados obtidos para as diferentes amostras. Esta comparação assumirá assim, um carácter essencialmente qualitativo. Assim, vamos definir um critério que nos permita verificar as principais diferenças no campo das tensões residuais entre as amostras tratadas e não tratada termicamente, após o revestimento por soldadura. Os parâmetros escolhidos, foram as tensões normais segundo a direcção longitudinal (σ_L) e as tensões normais segundo a direcção transversal (σ_T), relativamente à direcção dos cordões de soldadura.

Devido à orientação dada às rosetas durante os ensaios, temos de determinar as tensões de acordo com o referencial da peça, ou seja, de acordo a direcção segundo a longitudinal do cordão de soldadura e segundo a transversal, já que as tensões normais dadas pelo *software* são relativas ao referencial das rosetas. Os eixos do referencial das rosetas encontram-se alinhados com as direcções dos extensómetros 1 e 3 (ver roseta do tipo B da figura 5.1). Aplicando a equação 7.1, obtemos as tensões normais segundo cada uma das direcções desejadas (longitudinal e transversal ao cordão).

$$\sigma_L = \sigma_{max} \cos^2 \phi_1 + \sigma_{min} \sin^2 \phi_1 \quad (7.1)$$

$$\sigma_T = \sigma_{max} \cos^2 \phi_2 + \sigma_{min} \sin^2 \phi_2$$

Aqui, ϕ_1 corresponde ao ângulo entre a direcção principal máxima e a direcção longitudinal do cordão, portanto $\phi_1 = \beta + 45^\circ$. Do mesmo modo, ϕ_2 corresponde ao ângulo entre a direcção

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

principal máxima e a direcção transversal do cordão, ou seja, $\phi_1 = \beta + 45^\circ + 90^\circ$. Deste modo obtemos as tensões σ_L e σ_T , que servirão de critério comparativo para a análise dos resultados da TFI.

Comecemos por apresentar os resultados obtidos nos ensaios realizados com os provetes não fresados. Estes resultados são apresentados na figura 7.18.

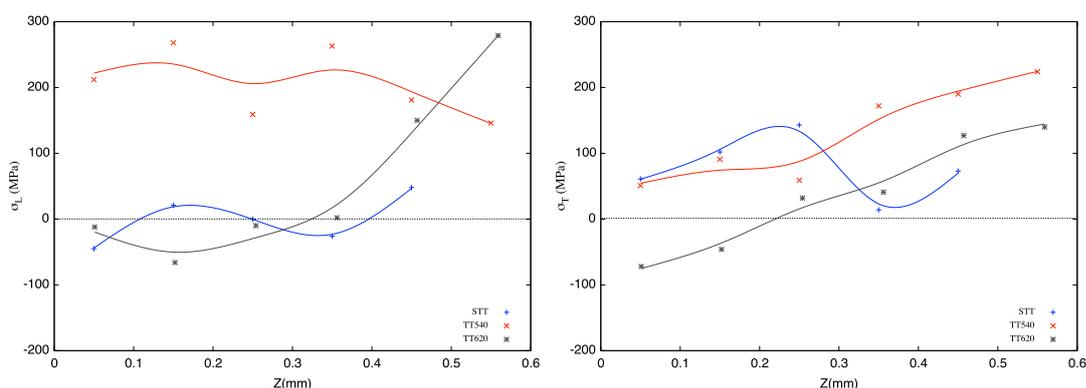


Figura 7.18: Avaliação das tensões residuais normais segundo as direcções longitudinal e transversal à direcção do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 5 da superfície inicial das amostras (não fresadas).

Da análise da figura 7.18, verifica-se que a peça TT540 apresenta um estado de tracção em toda a profundidade do furo, em ambas as direcções de interesse. Na direcção longitudinal segundo os cordões de soldadura as tensões residuais nesta peça oscilam, sensivelmente, entre os 150 e 250 MPa, notando-se uma aparente tendência para que a intensidade das mesmas com o aumento da profundidade diminua. Quanto à direcção transversal segundo os cordões de soldadura, a tendência da evolução das tensões com o aumento da profundidade é oposta, i.e., tendem a aumentar. Nos primeiros incrementos, a amostra TT620 apresenta um estado de compressão, acabando por passar à tracção com o aumento da profundidade. Isto verifica-se para ambas as direcções. Por fim, a amostra STT exhibe um comportamento irregular, no sentido em que, o aumento da profundidade tem como consequência a oscilação dos valores de tensões residuais, ora aumentando ora diminuindo em intensidade, tal como acontecia com TT540. Contudo, nesta amostra, enquanto na direcção transversal o estado de tensões também é sempre de tracção, na direcção longitudinal o estado de tensões oscila entre compressão e tracção, até sensivelmente aos 0.4mm.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

Após a análise aos resultados dos ensaios do método do furo incremental (MFI) para as superfícies originais (ou seja, não fresadas), apresentados na figura 7.18, observam-se algumas oscilações nos valores das tensões residuais ao longo dos vários incrementos de profundidade. De facto, a irregularidade da superfície em nada favorece a aplicação desta técnica, pois como veremos de seguida, para as superfícies após a fresagem, e portanto lisas, estas oscilações não se verificam.

Note-se, ainda, que as tendências da evolução das tensões, representadas pelas linhas a cores no gráficos, são apenas linhas de tendência, pelo que não devemos extrapolar os resultados para profundidades nas quais as tensões não foram determinadas. Estas linhas pretendem, assim, apenas auxiliar o leitor na leitura dos gráficos. O que aqui foi dito é válido para todos os resultados da presente secção.

Passemos agora à análise das tensões nas amostras, após o tratamento de fresagem, apresentando-se os resultados de quatro ensaios, em pontos diferentes, para cada amostra. Esses resultados são apresentados nas figuras 7.19 a 7.22.

Na figura 7.19 estão representados os resultados obtidos para o ponto 2, nas diferentes amostras, após fresagem. Verifica-se que em ambas as direcções, o comportamento é semelhante. A grande diferença entre elas reside na intensidade das tensões residuais, que são, tipicamente, superiores segundo a direcção longitudinal. Esta conclusão é válida para as três amostras. Observa-se assim que a amostra TT620 exhibe um estado de tensão de compressão, enquanto as outras duas tendem mais rapidamente (ou seja, a menores profundidades) a passar ao estado de tracção. A amostra STT apresenta os valores mais intensos de tensões de tracção, superiores aos valores de TT540.

Nas figuras 7.20, 7.21 e 7.22 são apresentados os resultados obtidos para os pontos 3, 7 e 9, respectivamente. Verifica-se que, nestes pontos de medida, o comportamento das três amostras, STT, TT540 e TT620 é semelhante. O comportamento das amostras relativamente à distribuição de tensões ao longo da profundidade, pode ser caracterizado da seguinte forma: no primeiro incremento de profundidade, que corresponde sensivelmente a uma profundidade de 50 μm , todas as amostras apresentam um estado de compressão, sendo apenas diferente a intensidade das respectivas tensões residuais, quer estas sejam normais segundo a direcção longitudinal ou a direcção transversal aos cordões de soldadura. Com o aumento da profundidade as tensões tendem a relaxar (em todas as amostras). Este relaxamento de tensões nas amostras faz-se sentir, de um modo geral, entre os 150 a 200 μm de profundidade. As amostras STT e TT540 atingem sempre o estado de tracção, para valores de profundidade numa gama de 0.4 a

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

0.6 mm. A partir dessa profundidade, as tensões de tracção tendem a aumentar em intensidade até sensivelmente aos 0.8 mm, profundidade a partir da qual, os valores das tensões parecem estabilizar (atingem um patamar). A amostra TT620 apresenta sempre um estado de compressão, nas profundidades medidas e a intensidade das tensões residuais aí presentes, diminuem de intensidade com o aumento da profundidade. Este comportamento é sensivelmente o mesmo que o observado para ponto 2.

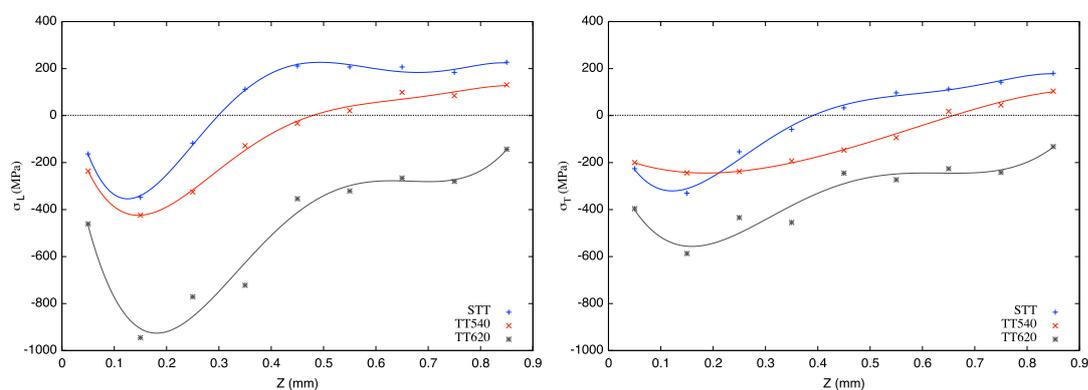


Figura 7.19: Avaliação das tensões residuais normais à longitudinal e transversal do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 2.

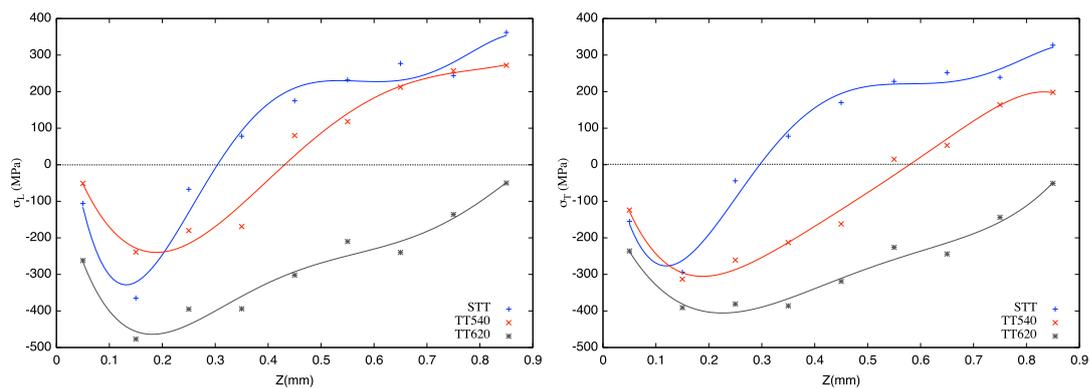


Figura 7.20: Avaliação das tensões residuais normais à longitudinal e transversal do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 3.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

Devido a um erro experimental, para o ponto 7, não são apresentados os resultados da amostra STT (figura 7.21). Note-se ainda, que neste ponto de medida, a amostra TT540 apresenta um estado de tracção nos primeiros incrementos de profundidade, segunda a direcção transversal aos cordões de soldadura. Este comportamento, sugerindo que não há manifestação da fresagem, é uma excepção, uma vez que em mais nenhum resultado se observa esta situação, podendo ser justificado por um erro experimental, não evidente durante a execução do ensaio.

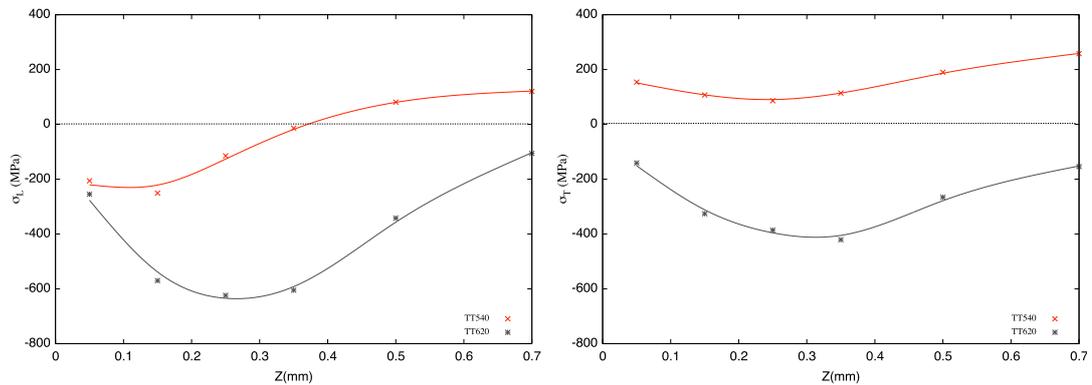


Figura 7.21: Avaliação das tensões residuais normais à longitudinal e transversal do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 7, para as peças tratadas.

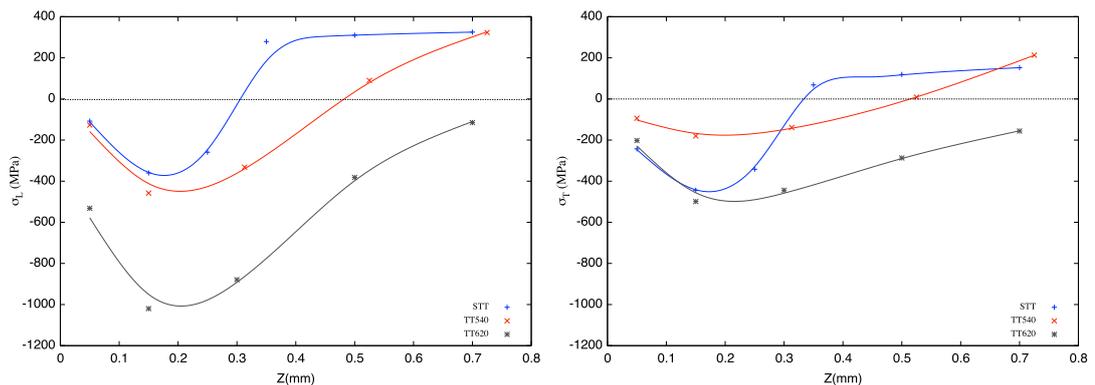


Figura 7.22: Avaliação das tensões residuais normais à longitudinal e transversal do cordão de soldadura, em profundidade, no ponto 9.

Após a análise de todos os resultados apresentados é bem evidente o efeito da operação

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

de fresagem a que foi sujeita a superfície inicial dos provetes. Já tinha sido verificado, por difracção de raios-X, que esta operação afecta uma espessura máxima de cerca de 100 μm do material (profundidade a partir da qual se começaram a observar os primeiros problemas de textura cristalográfica, não tendo sido realizados mais ensaios por DRX a partir dessa profundidade). O MFI vem comprovar que de facto, esse efeito se faz sentir sensivelmente até aos 100 ou 150 μm . Note-se que em todos os resultados, independentemente do tratamento térmico, à uma tendência que se manifesta pelo aumento, em módulo, do valor das tensões residuais de compressão, até às profundidades referidas. A partir dos 150 ou 200 μm , ou seja, para profundidades onde o efeito da fresagem já não se faz sentir, as tensões tendem a relaxar. As amostras STT e TT540 acabam por entrar em tracção, enquanto a amostra TT620, para as profundidades medidas, encontra-se em compressão. Os resultados do MFI estão, evidentemente, afectados pela fresagem. Esta operação introduz tensões de compressão significativas nas amostras, melhorando, portanto, o comportamento mecânico das mesmas. Lembremos que na indústria, estes provetes são sujeitos a um tratamento semelhante, sendo por isso de esperar que estes resultados sejam representativos.

Comparando os valores obtidos pelas duas técnicas de avaliação de tensões residuais a que se recorreu durante este trabalho, verificamos que os resultados parecem concordantes. As diferenças das intensidades de tensões podem ser explicadas pelo polimento abrasivo aplicado após a fresagem. Este polimento introduz tensões residuais numa camada superficial de pequena espessura, de tal modo que não é detectada pela TFI. Como a difracção de raios-X tem um baixo poder de penetração na superfície (de 5 a 10 μm), é natural que sejam observadas diferenças nos valores.

Relativamente às diferenças observadas entre as tensões normais segundo a direcção longitudinal e transversal aos cordões de soldadura, o MFI parece sugerir que o nível de tensões para a longitudinal é mais elevado, sendo a tendência para a tracção das amostras TT540 e STT observadas em ambas as direcções. Contudo, as tensões na transversal parecem ser mais uniformes e em alguns casos, o estado de tracção é atingido a profundidades superiores para a direcção transversal.

Na secção 7.2.3 vimos que foram realizados ensaios no topo (pontos 7 e 9) e no vale (pontos 2 e 3) dos cordões de soldadura. Comparando então as figuras 7.19 e 7.20 com as figuras 7.21 e 7.22 verificamos que não existem diferenças significativas entre as medidas, ou seja, para os resultados obtidos, não existe grande diferenciação da distribuição de tensões em função da profundidade, entre pontos no topo ou no vale dos cordões de soldadura.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

Da análise dos resultados obtidos pelo MFI, constatam-se valores de tensões residuais extremamente elevados. Temos situações que as tensões chegam a atingir os 1000 MPa (de compressão) e tensões, na tracção, da ordem da tensão de cedência do material (290 MPa). Apesar de a superfície, com vimos na secção 7.3.2, estar altamente encruada, é possível que tenham ocorrido efeitos de plastificação. Este efeito, é uma das limitações da TFI (como vimos no capítulo 5), tendo como consequência a sobrestimação de tensões. Ainda assim, mesmo com a presença deste efeito, o comportamento verificado nos resultados não é alterado, estando afectada apenas a intensidade das tensões residuais.

Desta análise, parece evidente que o tratamento térmico TT620 é o mais eficaz. Comparando a amostra TT620 com as amostras TT540 e STT, as diferenças são notórias. Para as profundidades registadas, a amostra TT620 apresenta sempre um estado de compressão e portanto, caso passe ao estado de tracção, isto acontecerá sempre a profundidades mais elevadas, quando comparadas com as profundidades a que este estado ocorre nas restantes amostras. Ainda de acordo com a técnica do furo, observamos que não existe grande diferença na distribuição de tensões entre as amostras STT e TT540. O comportamento entre as amostras é semelhante e a intensidade de tensões de tracção é ligeiramente inferior na amostra TT540. Efectivamente, como já vimos, esta amostra STT não sofreu qualquer tipo de tratamento de alívio de tensões, sendo que esperar que é a que apresente tensões de tracção mais intensas, tal como observado. Outra diferença entre a amostra TT540 e STT, é que na primeira, o estado de tracção ocorre a maiores profundidades.

Assim, o método do furo incremental, com recurso ao método integral, apresenta, para diferentes pontos de medida, resultados coerentes entre si (no sentido em que não se observam grandes variações do comportamento da distribuição de tensões ao longo da profundidade).

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

7.3.4 Resistência à Corrosão: Ensaio de Corrosão

Na presente secção são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios electroquímicos, com vista a estudar o comportamento das amostras em meios corrosivos. Para este efeito recorreu-se a ensaios do potencial em circuito aberto, curvas de polarização e espectroscopia de impedância electroquímica (EIE). Após estes ensaios, a superfície dos eléctrodos utilizados nos mesmos foram observadas ao microscópio óptico.

Medição do Potencial em Circuito Aberto

Os potenciais em circuito aberto foram determinados nas condições experimentais enunciadas na secção 7.2.4. A intenção foi medir os respectivos potenciais até estes atingirem um patamar do potencial em função tempo e avaliar a estabilidade desse potencial antes do início dos restantes ensaios electroquímicos.

Na figura 7.23 é apresentada a variação do potencial em circuito aberto em função do tempo, para quatro eléctrodos de trabalho da peça STT. Da análise desta figura observa-se que apenas os eléctrodos STT(3) e STT(4) apresentam um potencial semelhante, no fim do ensaio, registando uma diferença de potencial de apenas 2 mV. Enquanto o eléctrodo STT(3) apresenta potencial decrescente até estabilizar, o STT(4) exhibe um aumento de potencial nos primeiros instantes (até ≈ 1 ks), que se pode dever à formação de óxidos na interface. Já o eléctrodo STT(2) apresenta um valor de potencial muito mais negativo que os restantes, o que poderá indicar uma maior propensão à corrosão. Dada a tendência da curva de potencial ao longo do tempo, para o eléctrodo STT(1), conclui-se que este deveria ter sido deixado imerso na solução durante mais tempo. De qualquer modo, este apresenta o potencial em circuito aberto mais elevado, com $E_{OCP} = -0.203$ (V vs. SCE).

A figura 7.24 mostra a variação do potencial em circuito aberto com o tempo, para cinco eléctrodos de trabalho da amostra TT540. Novamente, observam-se variações dos potenciais entre os eléctrodos, ainda que de um modo menos acentuado. O eléctrodo TT540(3) é aquele que apresenta um valor de potencial mais negativo e mais afastado dos restantes ($E = -0.465$ V). Entre os restantes eléctrodos, regista-se uma diferença de potencial máxima de 0.064 V, que corresponde, à diferença de potencial entre os eléctrodos TT540(2) e TT540(4). Os eléctrodos TT540(1) e TT540(2) apresentam valores de potencial em circuito aberto semelhantes.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

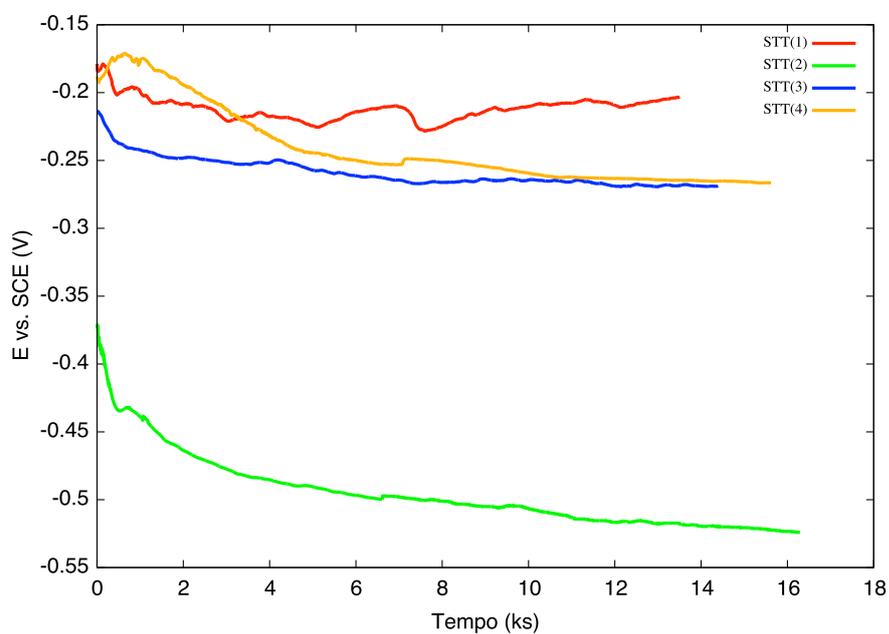


Figura 7.23: Potencial em circuito aberto para electrodos STT.

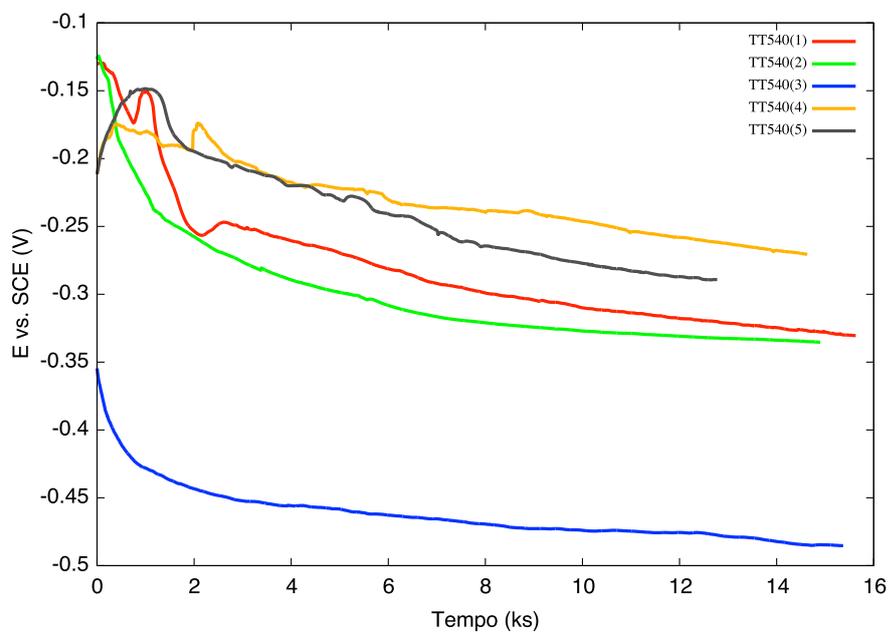


Figura 7.24: Potencial em circuito aberto para electrodos TT540.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

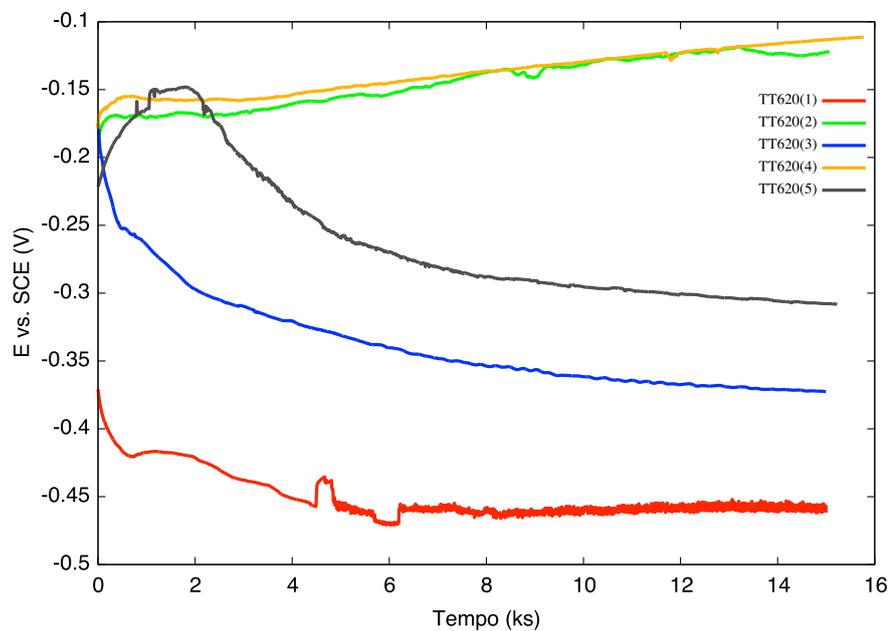


Figura 7.25: Potencial em circuito aberto para eléctrodos TT620.

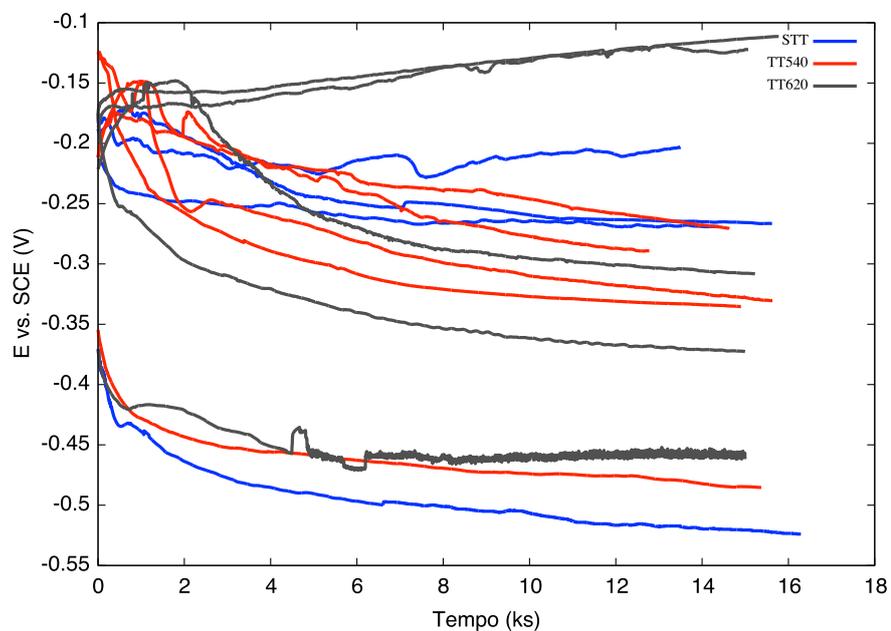


Figura 7.26: Comparação dos potenciais em circuito aberto entre eléctrodos de amostras diferentes.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

Analisando a curva do potencial em circuito aberto de TT540(5), em função do tempo, observa-se uma subida de potencial nos primeiros 1500 segundos, o que evidencia a formação de óxidos na superfície durante este período. Nos outros eléctrodos o potencial tende a descer e a atingir um patamar. É provável que também em TT540(1) e TT540(4) se tenham formado óxidos ao longo do tempo, já que se observam algumas variações de potencial acentuadas.

Por fim, a figura 7.25 apresenta os valores de potencial em circuito aberto para a amostra TT620. Conclui-se que os eléctrodos da peça TT620 são os mais diferentes entre eles, em termos de potencial em circuito aberto. Apenas os eléctrodos TT620(2) e TT620(4) apresentam um comportamento muito semelhante, observando-se, contudo, que a estes não foi dado tempo suficiente para estabilizarem. Visualizando a figura 7.25, no eléctrodo TT620(5) formou-se uma camada de óxidos nos primeiros instantes dos ensaios, tendo depois sido desfeita, já que o seu potencial diminui, sensivelmente aos 3 ks, atingindo um patamar posteriormente.

Na figura 7.26 são combinados num mesmo gráfico, os resultados do potencial em circuito aberto para todos os eléctrodos estudados. Desta figura podemos inferir que, de facto, os potenciais em circuito aberto dos eléctrodos da amostra TT540 são aqueles que possuem menos dispersão, ao contrário dos eléctrodos da amostra TT620, onde a dispersão de resultados é elevada. Contudo, os dois eléctrodos com potencial mais elevado são provenientes desta mesma amostra. Quanto à amostra STT, os potenciais diferem entre si de forma pouco significativa, exceptuando o eléctrodo STT(2), que, como se observa, é o eléctrodo com o potencial mais negativo de todos.

Ainda observando a figura 7.26, podemos agrupar os resultados em três grupos. Um primeiro grupo, dos eléctrodos com potencial mais elevado, e onde constam apenas dois eléctrodos de TT620 ($-0.122 < E_{OCP} < -0.111$). Um segundo grupo, dos potenciais intermédios, onde naturalmente, existem eléctrodos de todas as peças, maioritariamente da peça TT540. Por fim, o terceiro grupo será o dos potenciais mais baixos, ou seja, mais negativos, onde consta um eléctrodo de cada peça ($-0.524 < E_{OCP} < -0.462$).

Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Nas figuras 7.27, 7.28 e 7.29 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica, ou seja, os gráficos de *Tafel*. Nestes gráficos, toda a informação é extraída tal como explicado na secção 6.3.2. Dados os resultados das medidas de potencial em circuito aberto é de esperar algumas diferenças significativas nas curvas de *Tafel* entre eléctrodos da mesma peça, tal como sucedeu nos ensaios anteriores. De facto, isso é o que acontece. Na figura 7.27, referente

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

à peça STT, observamos que STT(2) apresenta a intensidade de corrente de corrosão mais elevada e o potencial de corrosão mais negativo, tal como era expectável, já que este mesmo eléctrodo apresentou o potencial em circuito aberto mais negativo. Os eléctrodos STT(3) e STT(4) apresentam de facto um potencial de corrosão, E_{corr} , semelhante tal como sucedeu nos ensaios anteriores. Note-se que efectivamente, STT(1) apresenta a corrente de corrosão mais baixa.

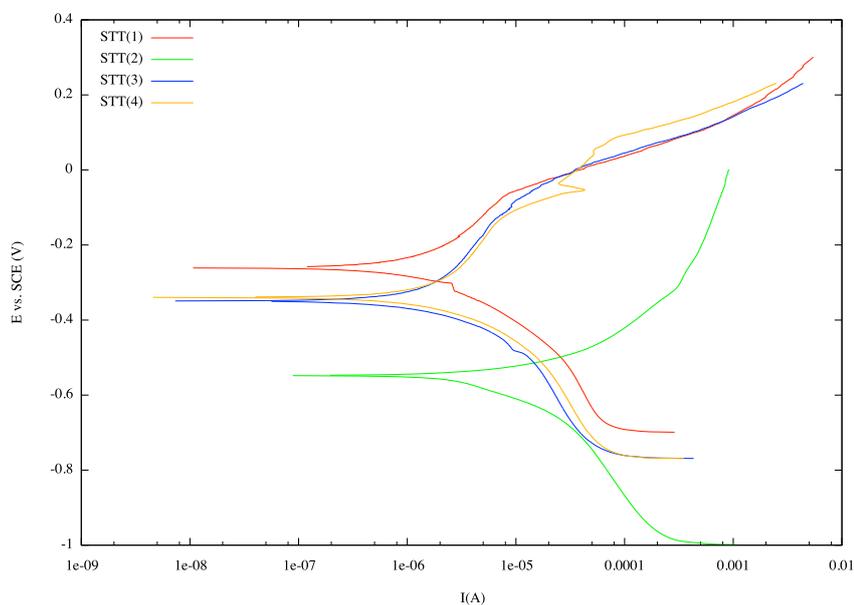


Figura 7.27: Curvas de polarização para as amostras STT.

Para os eléctrodos de TT540, cujas curvas de *Tafel* estão representadas na figura 7.28, verificamos novamente que estes apresentam um comportamento mais homogéneo, quando comparado com o comportamento dos eléctrodos das outras duas amostras, STT e TT620. Para os eléctrodos TT540, apenas o eléctrodo TT540(3) apresenta um curva de *Tafel* com um aspecto diferente, sendo aquele que apresenta uma corrente de corrosão mais elevada. Todos os outros eléctrodos apresentam valores de potencial e intensidade de corrente de corrosão relativamente próximos.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

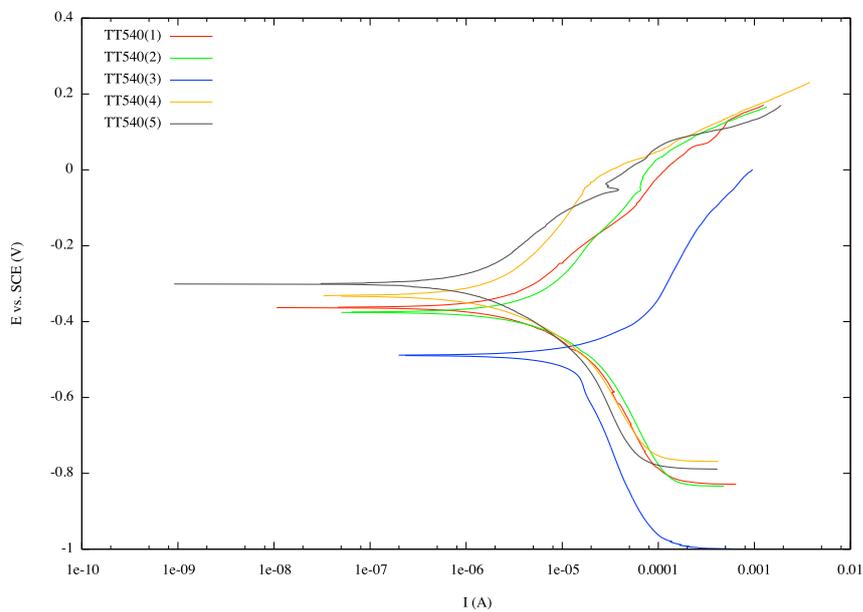


Figura 7.28: Curvas de polarização para as amostras TT540.

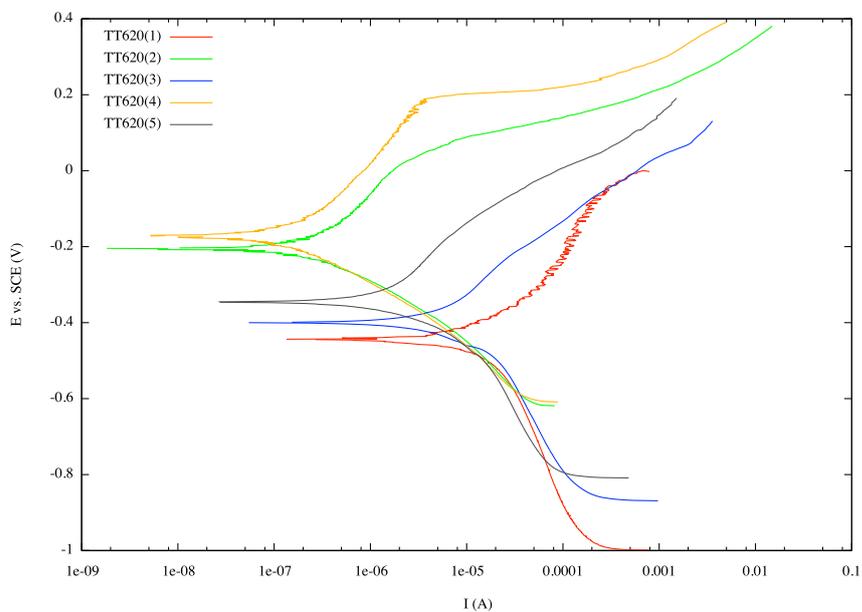


Figura 7.29: Curvas de polarização para as amostras TT620.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

Por fim, para a peça TT620, ao contrário do que acontecia nas outras duas, todas as curvas estão afastadas entre si de modo significativo, tal como estavam, as curvas de potencial em circuito aberto. O resultado de polarização potenciondinâmica é assim o esperado para a peça TT620, tendo em conta os resultados obtidos, para a mesma, nas medidas do potencial em circuito aberto. Os eléctrodos da amostra TT620 apresentam portanto, entre si, correntes de corrosão bastante diferentes.

Todos os parâmetros retirados das curvas de *Tafel*, juntamente com os valores de E_{OCP} , encontram-se apresentados na tabela 7.14. Concentrando a análise de resultados nos parâmetros, intensidade de corrente de corrosão, I_{corr} , e resistência à polarização, R_p , da tabela 7.14 verificamos que existem diferenças no comportamento à corrosão entre os vários eléctrodos das diferentes amostras, STT, TT540 e TT620. As medidas de potencial em circuito aberto e as curvas de polarização são técnicas muito sensíveis, pelo que é difícil, só com base nestas, afirmar com certeza qual a amostra que apresenta um melhor comportamento à corrosão, ou seja, uma maior resistência à corrosão. Ainda, assim, os resultados obtidos parecem sugerir que a amostra STT aparenta ser a que apresenta uma maior resistência à corrosão, seguida de TT540 e TT620. Esta ilação é retirada, considerando os resultados de todos os eléctrodos. Contudo, podemos observar da tabela 7.14 que o eléctrodo TT620(2) é aquele que apresenta uma maior resistência de polarização, comparativamente a todos os eléctrodos de todas as peças. Por outro lado, também TT620(5) e TT540(5) apresentam elevados valores da resistência à polarização e baixos valores da corrente à corrosão. Percebe-se assim, a dificuldade da interpretação dos resultados, que torna difícil retirar conclusões sobre a resistência à corrosão das amostras, a partir dos mesmos.

Para demonstrar a sensibilidade destas técnicas, observando a tabela 7.14, verifica-se que eléctrodos provenientes da mesma amostra com o mesmo tratamento térmico, apresentam valores tão diferentes que chegam a variar em duas ordens de grandeza. Este comportamento não era de todo esperado. Como exemplo, podemos verificar que o eléctrodo TT620(2) apresenta um valor de $R_p = 46240 \Omega \text{ cm}^2$ e $I_{corr} = 0.17 \mu\text{A cm}^{-2}$, enquanto o eléctrodo TT620(1) apresenta um valor de $R_p = 1560 \Omega \text{ cm}^2$ e $I_{corr} = 7.44 \mu\text{A cm}^{-2}$. Esta diferença sucede entre outros eléctrodo, como em STT(4) e STT(2), por exemplo, ou em TT540(5) e TT540(3). De notar, ainda, que a polarização aplicado aos eléctrodos influencia os processos que aí ocorrem, pois em quase todos eles existem diferenças significativas entre o potencial em circuito aberto, E_{OCP} e o potencial de corrosão, E_{corr} , evidenciando alterações da superfície destes eléctrodos, quando sujeitos a esta polarização.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

Tabela 7.14: Resultados dos testes potenciodinâmicos (*Tafel*) e potencioestáticos. Os valores marcados com repetição correspondem à repetição dos ensaios, nas mesmas condições, para o respectivo eléctrodo. O significado dos símbolos é explicado na secção 6.2.2.

Amostra Eléctrodo	E_{OCP} (V_{SCE})	E_{corr} (V_{SCE})	I_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	R_P ($\Omega\ cm^2$)	TC ⁹ ($\mu m/ano$)
STT							
STT(1)	-0.203	-0.263	0.37	0.049	0.070	4015	2.83
STT(2)	-0.524	-0.547	3.36	0.131	0.054	921	25.6
repetição	-0.521	-0.680	6.44	0.255	0.186	3209	49.0
STT(3)	-0.269	-0.350	1.03	0.218	0.112	10270	7.84
STT(4)	-0.267	-0.341	1.67	0.328	0.153	13040	12.7
TT540							
TT540(1)	-0.330	-0.363	1.52	0.131	0.104	3896	11.6
TT540(2)	-0.335	-0.381	2.52	0.109	0.171	3213	19.2
repetição	-0.317	-0.408	23.3	0.223	0.294	1227	177
TT540(3)	-0.465	-0.484	6.55	0.352	0.124	2886	49.9
TT540(4)	-0.271	-0.334	1.23	0.119	0.183	7737	9.34
TT540(5)	-0.289	-0.303	1.11	0.152	0.200	11900	8.44
TT620							
TT620(1)	-0.462	-0.444	7.44	0.152	0.176	1560	56.6
TT620(2)	-0.122	-0.204	0.17	0.160	0.115	46240	1.31
TT620(3)	-0.373	-0.400	4.47	0.219	0.159	3370	34.0
repetição	-0.449	-0.618	21.6	0.172	0.130	448	165
TT620(4)	-0.111	-	-	-	-	-	-
TT620(5)	-0.308	-0.346	1.19	0.227	0.114	9462	9.07

Ficou patente a relação entre os dois ensaios referidos até aqui. Eléctrodos com potenciais em circuito aberto mais negativos, tendem a ter uma intensidade de corrosão mais elevada e um potencial de corrosão mais negativo, quando comparado, com eléctrodos que tenham registado valores de potencial em circuito aberto menos negativos.

Concluindo, os resultados dos ensaios de potencial em circuito aberto e das curvas de polarização revelam heterogeneidade no comportamento à corrosão do material, quer entre

⁹Taxa de Corrosão

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

eléctrodos de diferentes peças, quer entre eléctrodos provenientes da mesma peça. Como se sabe, nas amostras em estudo, STT, TT540 e TT620, foram aplicadas diferentes condições do tratamento térmico. A resistência à corrosão destas amostras poderá, efectivamente, ser diferente. Já para para eléctrodos provenientes da mesma amostra, esta dispersão de resultados é mais anormal.

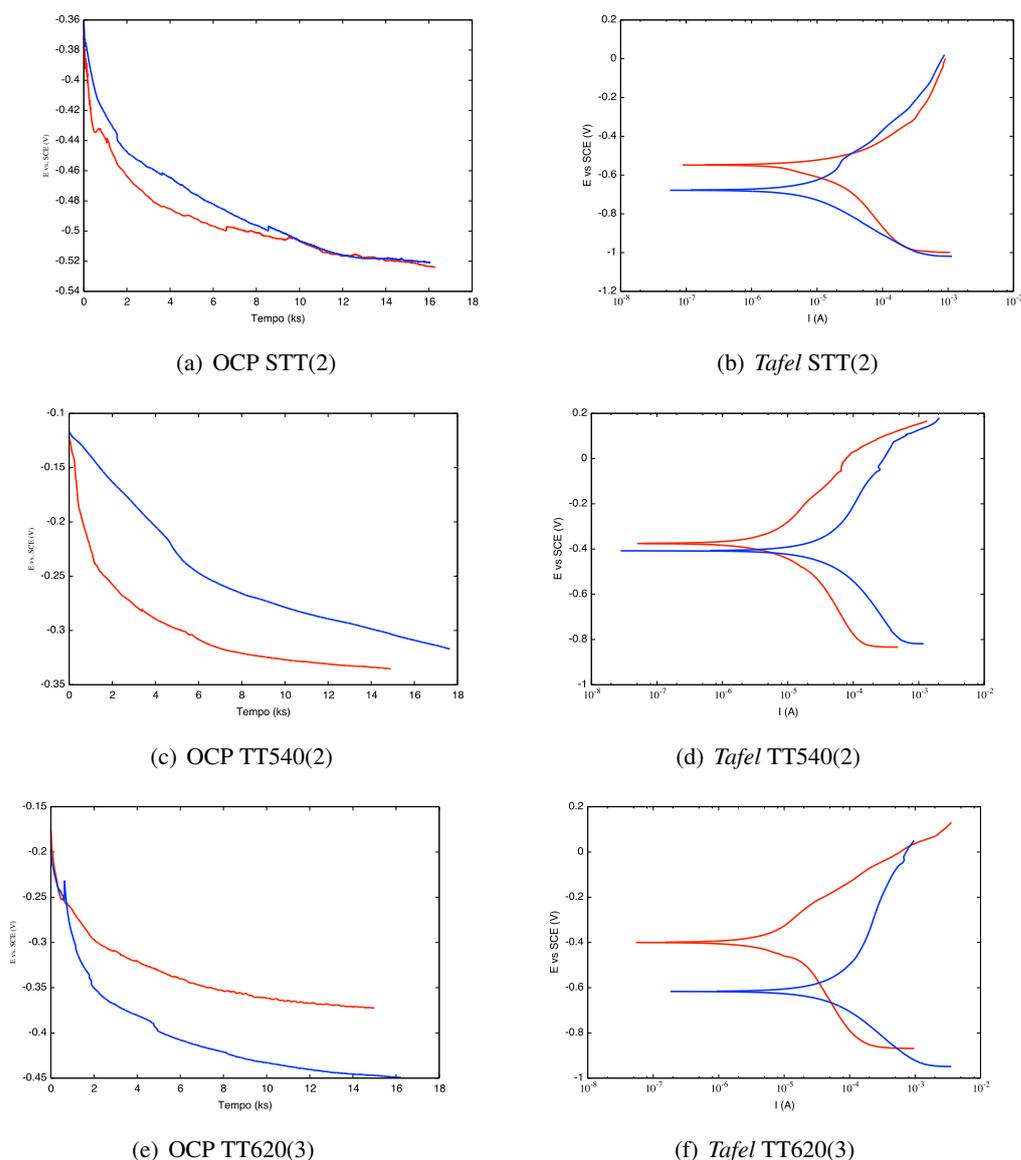


Figura 7.30: Repetição das medidas do potencial em circuito aberto e das curvas de *Tafel* para os mesmos eléctrodos, nomeadamente, STT(2), TT540(2) e TT620(3), respectivamente.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

Devido à dispersão de resultados que foi observada ao longo dos ensaios, escolheu-se um eléctrodo de trabalho por peça e nele, foram realizadas repetições das medidas de potencial em circuito aberto e das curvas de polarização. Para isso, voltaram-se a polir os eléctrodos STT(2), TT540(2) e TT620(3) e, nas mesmas condições experimentais, voltaram-se a realizar os ensaios. Os resultados da repetição destas medidas são apresentados na figura 7.30, onde a curva azul corresponde ao ensaio de repetição, enquanto a curva vermelha corresponde aos resultados obtidos anteriormente, para cada um dos respectivos eléctrodos.

A figura 7.30 permite observar dispersão nos resultados. Apenas o eléctrodo STT(2) apresenta um potencial em circuito aberto igual. Contudo, as curvas de *Tafel* do mesmo são diferentes e e conseqüentemente, parâmetros como a corrente de corrosão e a resistência à polarização variam para esse mesmo eléctrodo. Conclui-se que o comportamento do material à resistência à corrosão é de tal modo heterogéneo, que até para o mesmo eléctrodo, nas mesmas condições experimentais, os resultados obtidos, por estes ensaios, variam significativamente.

Espectroscopia de Impedância Electroquímica

Os ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica (EIE) foram realizados nas condições já mencionadas na secção 7.2.4. Optou-se por não se apresentar todos os espectros de impedância electroquímica, tendo-se seleccionado os espectros mais representativos de cada uma das amostras. Nas figuras 7.31 a 7.34 estão apresentados cinco espectros de impedância, obtidos dos eléctrodos provenientes das amostras STT, TT540 e TT620.

Comparando os diagramas de *Nyquist* e *Bode* obtidos, observamos que os eléctrodos das amostras TT540 e TT620 apresentam espectros com formas semelhantes, sugerindo um comportamento dos processos de corrosão também semelhantes para estes eléctrodos. Nos eléctrodos da amostra STT a interpretação dos resultados foi difícil, não se tendo conseguido, de forma simples, modelar os processos electroquímicos com um circuito eléctrico equivalente. Dois espectros de impedância de eléctrodos da peça STT são apresentados, nas figuras 7.31 e 7.32. Estes apresentam uma forma diferente dos espectros característicos das amostras TT540 e TT620, o que significa que o processo electroquímico nos eléctrodos STT poderá ser diferente. Por outro lado, os baixos valores de impedância, sugerem que estes são mais susceptíveis à corrosão. Ao contrário do que se observa nas restantes figuras relativas aos espectros de impedância, nestes não há nenhum ajuste às curvas de impedância, precisamente por não ter sido proposto nenhum circuito equivalente.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

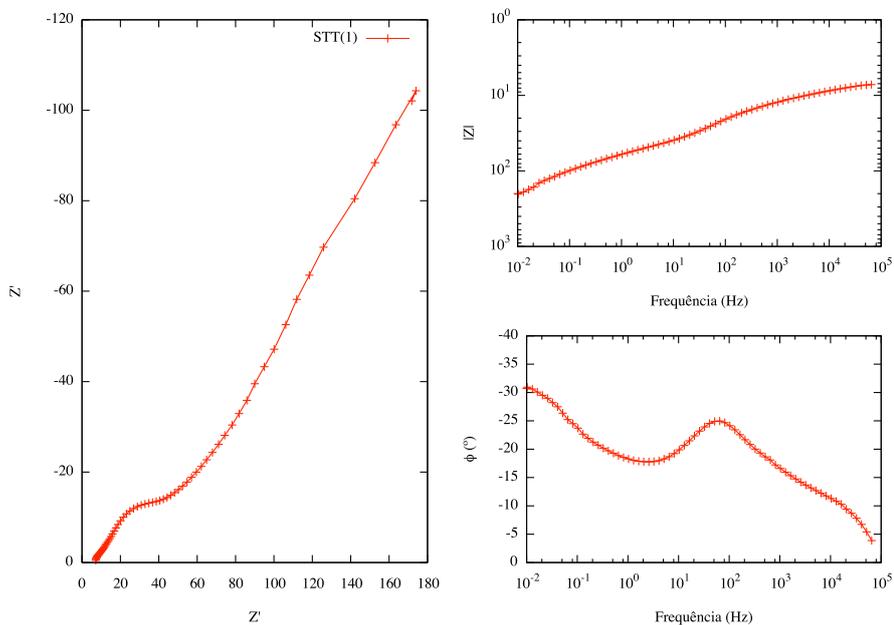


Figura 7.31: Espectro de impedância para o eléctrodo STT(1).

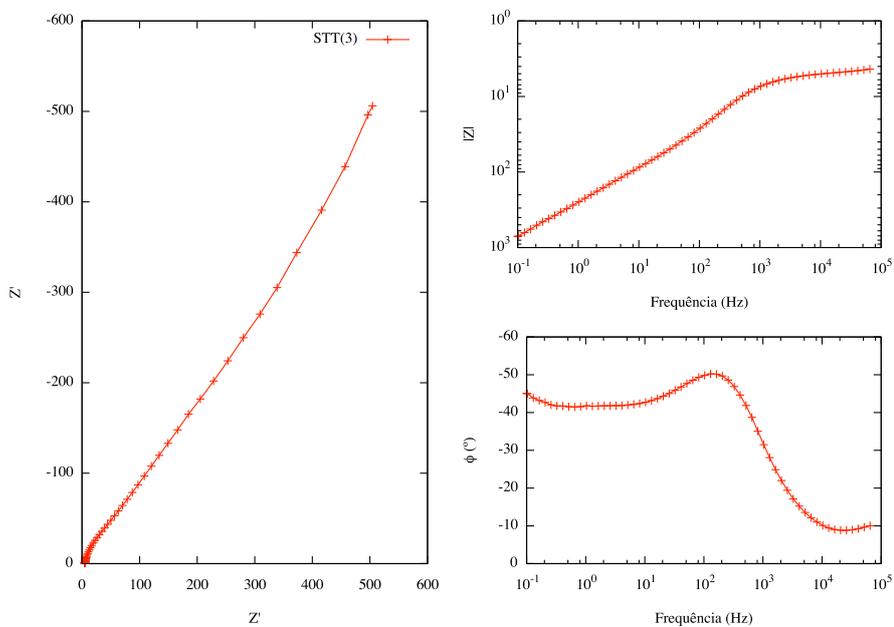


Figura 7.32: Espectro de impedância para o eléctrodo STT(3).

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

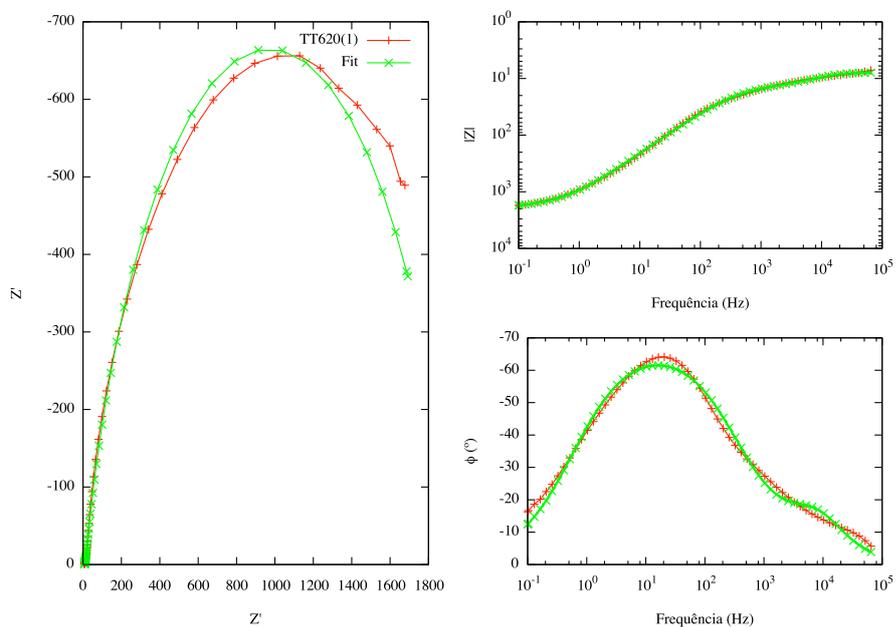


Figura 7.33: Espectro de impedância para o eléctrodo TT620(1).

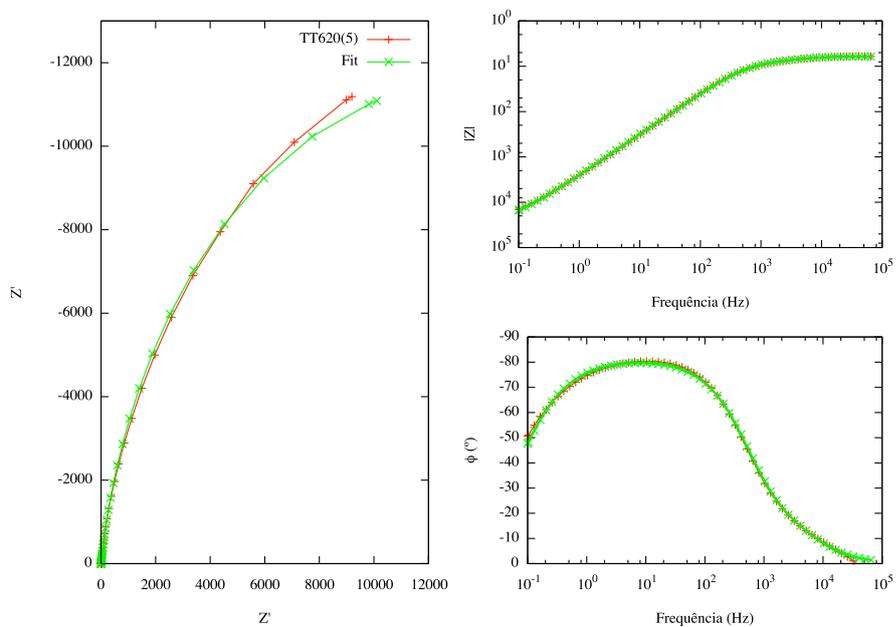


Figura 7.34: Espectro de impedância para o eléctrodo TT620(5).

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

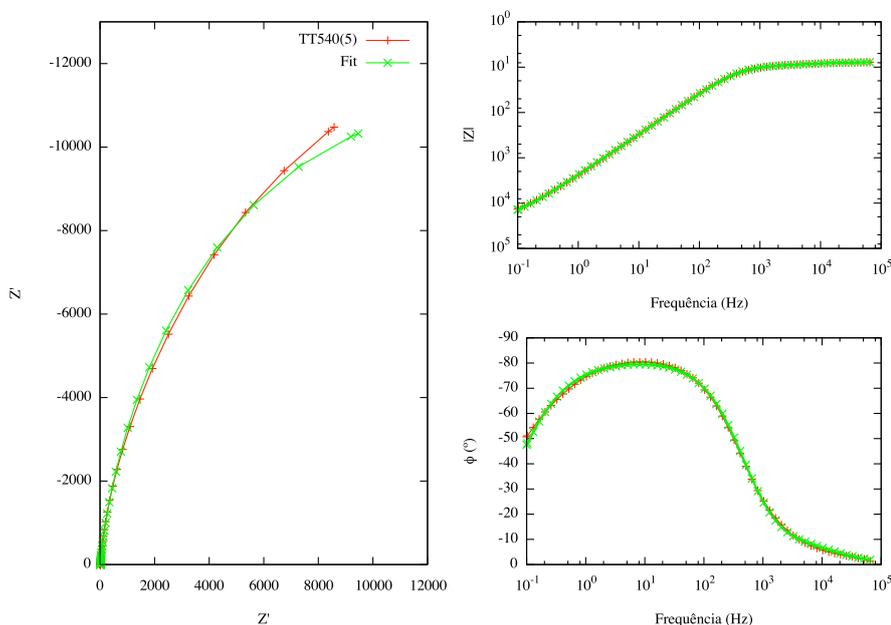


Figura 7.35: Espectro de impedância para o eléctrodo TT540(5).

Para os eléctrodos das peças TT540 e TT620 foi proposto um único circuito equivalente. A partir deste, é possível analisar os processos electroquímicos destes eléctrodos. O circuito equivalente foi determinado com base nos espectros de impedância e com a consulta a bibliografia da especialidade [66, 70, 71]. Na figura 7.36 é então apresentado o circuito que melhor consegue descrever os resultados experimentais. Lembrando o que foi dito na secção 6.3.3, pode-se observar que o circuito da figura 7.36 é semelhante ao circuito de *Randles* (figura 6.8), em que a impedância Z_f consiste numa resistência, R_2 , em série com um condensador, C_1 . A diferença entre o circuito aqui utilizado e o circuito de *Randles* é que o circuito da figura 7.36 apresenta mais um componente, nomeadamente, a resistência R_3 . Esta encontra-se em paralelo com o condensador, C_1 . Por outro lado, entre cada eléctrodo poderão haver pequenas variações nos componentes, nomeadamente o elemento de fase constante, CPE_1 , trocar com o C_1 , ou em vez de termos um CPE termos também um condensador e vice-versa. Normalmente a aplicação de elementos de fase constante é justificada pela porosidade e rugosidade da superfície do eléctrodo.

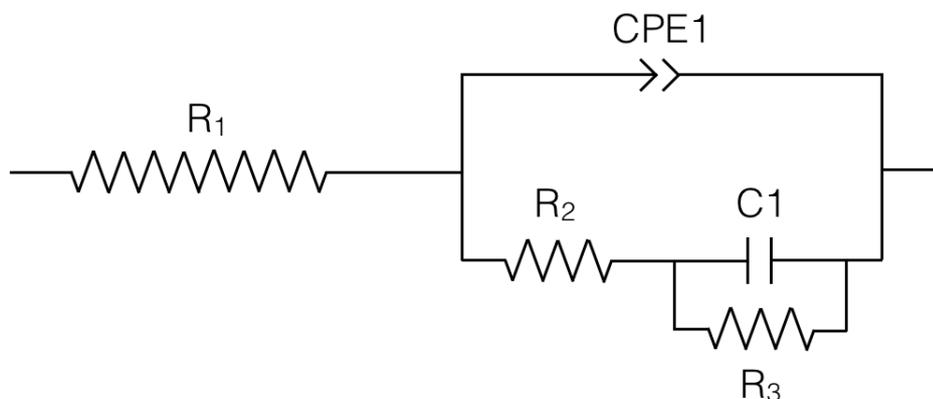


Figura 7.36: Circuito equivalente usado para ajustar os dados de EIE aos eléctrodos das amostras TT540 e TT620.

Os ensaios de EIE pressupõem o conhecimento mínimo dos possíveis processo de eléctrodo. De acordo com a bibliografia [53, 66, 71, 72], este é um circuito típico para descrever a resposta de materiais revestidos, por polímeros ou filmes finos. Este não é o caso do nosso material. Assim, os componentes do circuito 7.36 representam:

- R_1 : resistência não compensada, que é a resistência da solução entre os eléctrodos de trabalho e de referência.
- CPE_1 : é a capacidade da camada adsorvida.
- R_2 : será a resistência à transferência de carga através de poros, ou outros defeitos na superfície (interface material/solução)
- C_1 : será a capacidade da dupla camada (região interfacial na solução).
- R_3 : é a resistência de polarização, ou seja, a resistência associada à reacção de transferência de carga (corrosão).

Nas tabelas 7.15 e 7.16 são apresentados os valores das componentes do circuito equivalente, para cada eléctrodo em estudo.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

Tabela 7.15: Valores dos componentes do circuito equivalente, da figura 7.36, obtidos a partir da espectroscopia de impedância electroquímica, EIE, para a amostra TT540.

Eléctrodos	TT540(1)	TT540(2)	TT540(3)	TT540(4)	TT540(5)
R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	2.28	0.53	3.85	7.15	7.62
C_1 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	-	6.08	-	-	-
$CPE1$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$)	347	-	360	71.6	60.0
α	0.56	-	0.75	0.88	0.85
R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	56.7	6.72	438	13300	3.69
C_2 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	21.2	-	-	62.5	20.9
$CPE2$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$)	-	133	0.23	-	-
α	-	0.68	0.54	-	-
R_3 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	3.20	0.04	1.09	27.3	25.5

Tabela 7.16: Valores dos componentes do circuito equivalente, da figura 7.36, obtidos a partir da espectroscopia de impedância electroquímica, EIE, para a amostra para a amostra TT620.

Eléctrodos	TT620(1)	TT620(2)	TT620(3)	TT620(4)	TT620(5)
R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	7.81	3.00	4.02	5.15	6.22
C_1 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	4.53	-	-	-	16.3
$CPE1$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$)	-	278	488	132	-
α	-	0.80	0.56	0.82	-
R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	5.98	206	58.08	646	4.20
C_2 (μF)	-	-	20.7	-	-
$CPE2$ ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$)	188	516	-	270	59.4
α	0.76	0.75	-	0.70	0.87
R_3 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	1.92	1.87	1.27	2.23	27.07

Analisando as tabelas 7.15 e 7.16, verifica-se novamente a elevada dispersão dos valores das resistências de polarização, para eléctrodos de ambas as amostras, TT540 e TT620. As diferenças observadas entre os valores dos componentes capacitivos, sugerem alguma heterogeneidade quanto à capacidade da dupla camada e da camada adsorvida.

Vamos focar a análise de resultados no parâmetro da resistência de polarização, R_3 . Na amostra TT540, os eléctrodos TT540(4) e TT540(5) apresentam as resistências de transferência de carga mais elevadas. Estes valores são bastante diferentes dos registados para os restantes eléctrodos da amostra TT540. Estes resultados são coerentes com os obtidos pelas curvas

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

de polarização. Apesar, de os valores de resistência serem diferentes, também pela análise dos parâmetros retirados da curva de *Tafel* tínhamos concluído que os eléctrodos TT540(4) e TT540(5) são os mais resistivos à corrosão. Na amostra TT620, o eléctrodo TT620(5) apresenta uma resistência de polarização bastante elevada, semelhante à do eléctrodo TT540(4), mas bastante diferentes das resistências dos restantes eléctrodos de TT620. De facto, nesta amostra, os valores de R_3 são bastante semelhantes, precisamente à excepção da resistência do eléctrodo TT620(5). Nas curvas de polarização, tínhamos verificado que TT620(5) era um dos eléctrodos mais resistivo à corrosão. Contudo, também verificamos que o eléctrodo TT620(2) apresentava uma elevada resistência de polarização, o que não acontece na EIE.

Resumindo, com a *EIE* continua a ser observada alguma dispersão nos resultados (espectros de impedância e valores dos componentes do circuito equivalente). Embora, alguns dos resultados obtidos por EIE sejam concordantes com os resultados obtidos pelas curvas de polarização, isto nem sempre se verifica, o que revela a heterogeneidade do material e a sensibilidade de ambas as técnicas. Torna-se assim difícil de prever, com os resultados de EIE, qual é a amostra que mais resiste à corrosão. Efectivamente, a amostra TT540 apresenta dois eléctrodos com elevadas resistências de polarização, contudo devido à dispersão registada, não estamos ainda em condições de concluir se esta será efectivamente a mais resistente à corrosão. Fica assim patente a dificuldade de concluir qual a amostra que oferece maior resistência à corrosão, quer por EIE quer recorrendo aos gráficos de *Tafel*.

Uma das possíveis causas da heterogeneidade do material pode ser devida ao polimento realizado antes de cada ensaio de corrosão. As técnicas electroquímicas são técnicas bastante sensíveis, pelo que o estado da superfície pode influenciar significativamente os resultados da mesmas. De facto, os vários eléctrodos utilizados provêm de diferentes locais da peça. Deste modo, os resultados obtidos nas técnicas electroquímicas podem querer significar que pontos da peça com diferentes localizações podem exhibir diferentes comportamentos à corrosão. Durante o corte das amostras, mencionado na secção 7.2.4, perdeu-se a referência da localização de cada eléctrodo. Assim, eléctrodos provenientes do topo dos cordões de soldadura podem apresentar diferentes propriedades, como a composição química, e conseqüentemente um comportamento à corrosão diferente dos eléctrodos provenientes dos vales dos cordões, por exemplo. Outros factores, como a textura e o tamanho de grão, podem também influenciar as medidas dos parâmetros da resistência à corrosão.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

Microscopia Óptica

Nos resultados dos ensaios de corrosão foi observada uma elevada dispersão, indicando heterogeneidade entre eléctrodos provenientes da mesma peça, em termos da resistência à corrosão. Obtivemos, inclusivamente, nestes ensaios, valores diferentes de parâmetros que caracterizam o processo corrosivo, para o mesmo eléctrodo. Neste sentido, procurou-se perceber se as discrepâncias registadas nos ensaios de corrosão se reflectiam em diferentes estados da superfície, que se pudessem distinguir por microscopia óptica.

Nas figuras 7.37 a 7.41 são apresentadas algumas fotografias da superfície das amostras, vistas ao microscópio óptico, com ampliações diferentes.

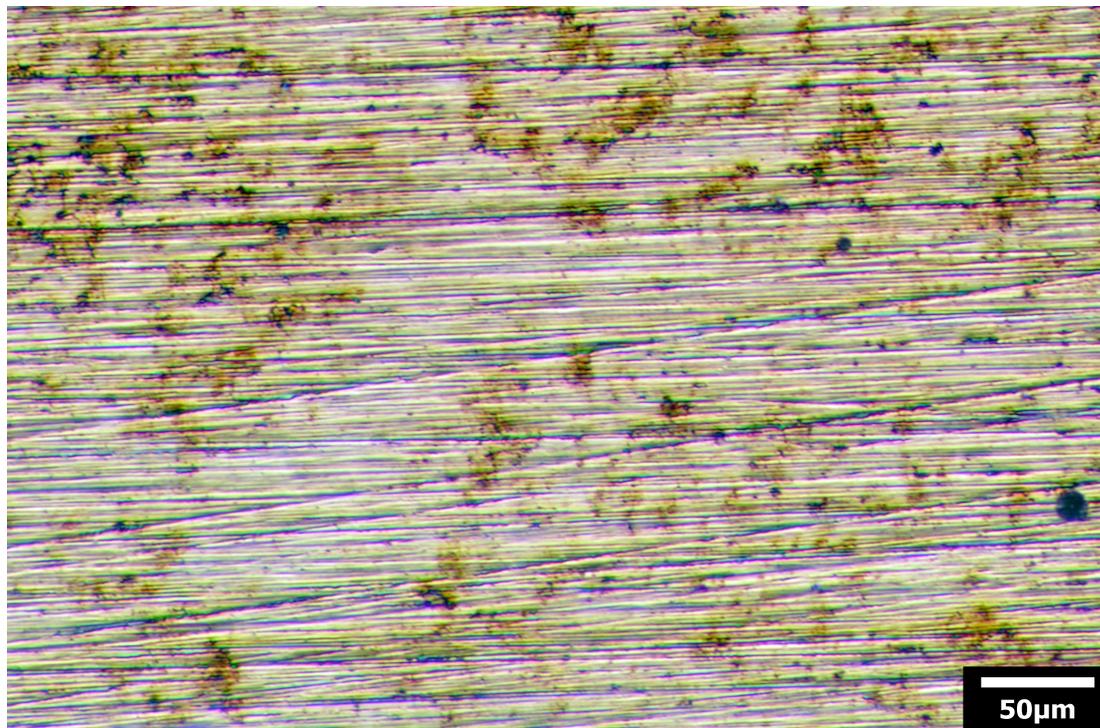


Figura 7.37: Zona central da superfície da amostra STT(4), observada por microscopia óptica.

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

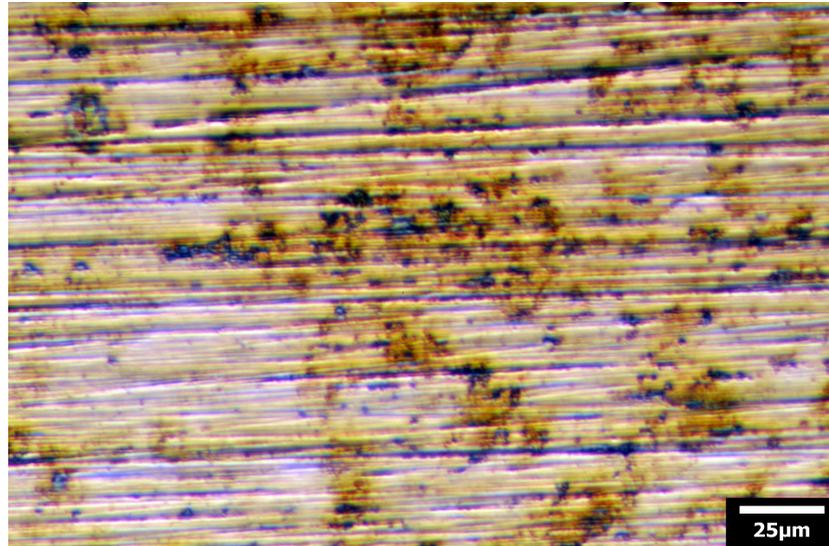


Figura 7.38: Zona central da superfície da amostra STT(4), observada por microscopia óptica.

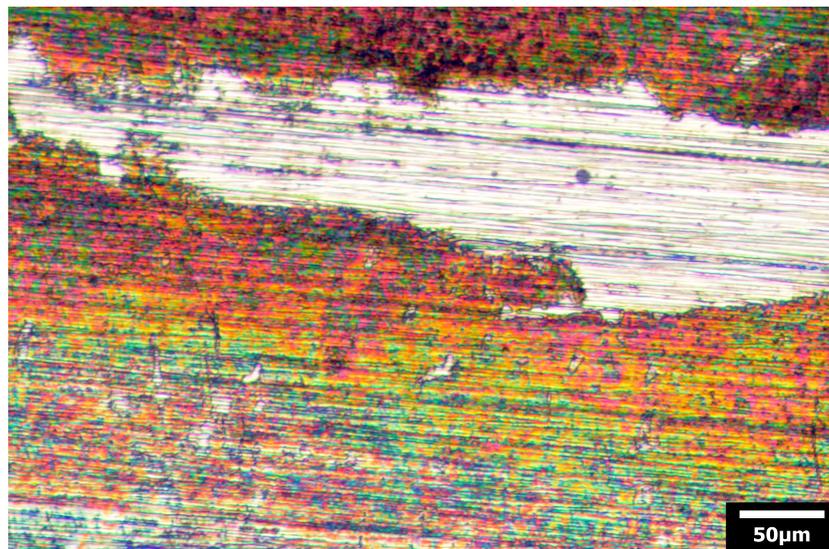


Figura 7.39: Zona do bordo, corroída, da superfície da amostra STT(4), observada por microscopia óptica.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL



Figura 7.40: Zona central da superfície da amostra TT540(2), observada por microscopia óptica.

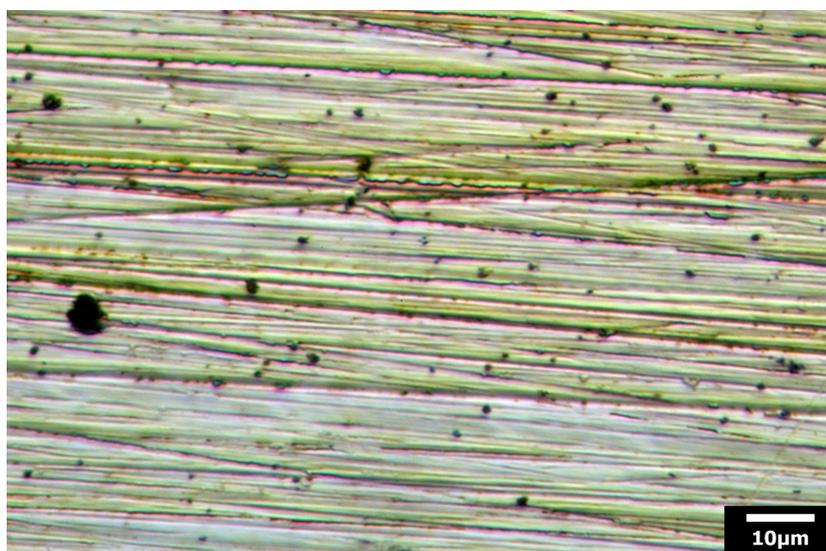


Figura 7.41: Zona central da superfície da amostra TT620(2), observada por microscopia óptica.

Nas figuras 7.37 e 7.38, correspondentes à amostra STT(4), é visível que na região central da amostra, houve um ataque evidente da superfície da mesma. Nesta região, a corrosão teve lugar em pequenas áreas, ou "ilhas", rodeadas por uma "rede de canais" onde a superfície não sofreu corrosão, como se pode observar na figura 7.37 e a uma escala diferente na região

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão

central da figura 7.42, onde a mesma amostra foi observada à lupa. A observação com maior ampliação de uma dessas "ilhas" de corrosão, na figura 7.38, parece sugerir que a corrosão se dá preferencialmente ao longo das juntas de grão (corrosão intergranular).

Na figura 7.39 observa-se uma região, da mesma amostra, onde a corrosão se fez sentir de um modo agressivo, bem visível a olho nu. Essa região, o bordo, apresenta-se mesmo "queimado". Curiosamente, durante os ensaios de corrosão, esta amostra apresentou valores indicativos de uma resistência à corrosão bastante razoável, comparativamente a alguns eléctrodos, que de acordo com os referidos ensaios, apresentavam uma resistência à corrosão, aparentemente, mais baixa. Este foi o eléctrodo, visivelmente, mais atacado pela corrosão.

Na superfície da amostra TT540(2), apresentada na figura 7.40, são visíveis pequenas picadas com uma forma aproximadamente esférica e de tom avermelhado. Pensa-se que estas, sejam picadas devidas à corrosão, já que estes defeitos não são observados em amostras que não sofreram corrosão. A grande irregularidade que se observa na figura 7.40 é um defeito e não será considerado como consequência da corrosão. Os ensaios de corrosão determinaram que, efectivamente, esta amostra apresentava uma das mais elevadas taxas de corrosão, relativamente aos restantes eléctrodos.

Finalmente, a superfície da amostra TT620(2), apresentada na figura 7.41 foi das menos atacadas, pelo menos, aparentemente. Esta conclusão está em concordância com os resultados dos ensaios de corrosão. As manchas pretas, de forma perfeitamente esférica e de dimensão superior às "bolas" em TT540(2) correspondem a inclusões, presentes em todas as amostras, sujeitas ou não ao meio corrosivo. Os pontos mais pequenos, esses sim, poderão ser picadas da corrosão. Contudo, facilmente se conclui que a densidade de pontos é inferior à observada para o eléctrodo TT540(2). De facto, esta amostra, de acordo com os gráficos de *Tafel*, apresenta o valor mais baixo de todos de taxa de corrosão.

Em todas elas são visíveis bastantes riscos, provenientes do polimento. Isto é indicativo, que o polimento poderá não ter sido o mais eficaz. Contudo, na indústria, os provetes são polidos por abrasivo, até uma lixa com granulometria de 320, pelo que poderemos considerar como uma boa aproximação, o estado das superfícies aqui apresentadas.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

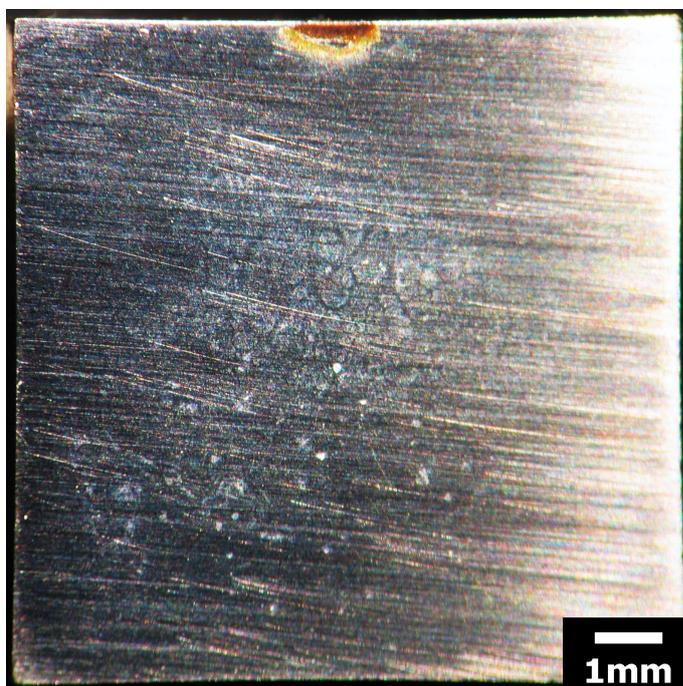


Figura 7.42: Superfície da amostra STT(4), vista à lupa.

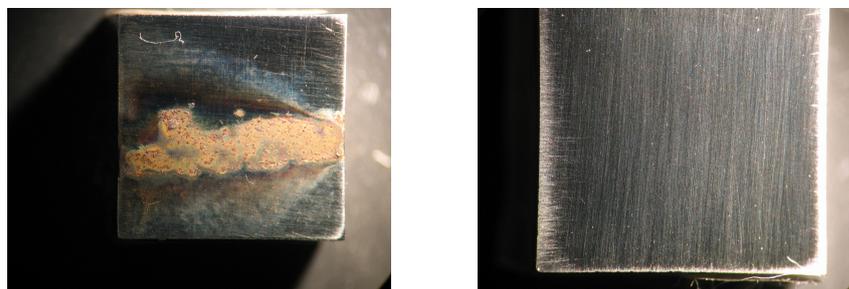
As amostras foram também observadas à lupa. Com esta observação pretendeu-se apenas observar o panorama geral do eléctrodo, ou seja, observar toda a superfície exposta ao ambiente corrosivo, durante os ensaios electroquímicos.

Com este equipamento não se observaram os efeitos da corrosão, devido à limitada ampliação do mesmo, à excepção da amostra STT(4), cuja imagem obtida é apresentada na figura 7.42. À lupa, a superfície da amostra STT(4) é a única visivelmente atacada. Tal como já foi referido, na imagem da figura 7.42 é visível o efeito do ataque corrosivo em torno dos grãos. Observando ainda, esta figura, percebe-se que de facto, a região corroída no bordo do eléctrodo, é perfeitamente visível a olho nú, evidenciando um ataque bastante agressivo naquela região.

Durante os ensaios electroquímicos, montou-se uma célula cujo eléctrodo de trabalho era uma amostra STT em que a superfície exposta, em vez de ser a camada do revestimento (aço austenítico inoxidável), foi o material de base (aço ferrítico). Neste material, a solução promoveu o processo de corrosão de forma bastante significativa, tal como era expectável. Na figura 7.43(a) é apresentada a superfície do material de base após o ataque corrosivo.

Verifica-se que de facto o ataque foi bastante agressivo, tendo apanhado uma região extensa da peça e criado uma fissura. Na figura 7.43(b) encontra-se uma fotografia, tirada com a lupa,

7.3 Resultados Experimentais: Apresentação e Discussão



(a) Material base após ataque corrosivo.

(b) Material do revestimento após ataque corrosivo.

Figura 7.43: Comparação entre o estado da superfície exposta de um eléctrodo com aço base e de um eléctrodo com revestimento, sujeitos às mesmas condições de corrosão.

à amostra STT(1) para comparação. Nesta apenas se visualizam os riscos do polimento, não se detectando, quaisquer efeitos do ataque.

7.3.5 Microdureza *Vickers*

O teste de microdureza *Vickers* é um dos vários métodos de determinação da dureza de um material. Este consiste em penetrar a superfície do metal com um indentador de diamante, em forma de pirâmide quadrangular, com um ângulo de diedro de 136° , aplicando uma carga arbitrária F . O tempo de carga é tipicamente entre 10 a 45 segundos. Após a remoção da carga medem-se as dimensões das diagonais da impressão, usando um microscópio com escala, e sua média é calculada. A partir daqui a área da impressão residual, A , pode ser determinada. A dureza *Vickers*, HV , é então dada pelo quociente entre a carga aplicada e a área de indentação residual:

$$HV = \frac{F}{A} = 1854.4 \frac{F}{d^2} (\text{kgf}/\text{mm}^2)$$

onde

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

em que d é o valor médio das duas diagonais da impressão residual, expressa em micrometros.

Na figura 7.44 é apresentado o perfil de microdureza das amostras, STT, TT540 e TT620, obtido com uma carga de 200 gramas e um tempo de 15 segundos.

7. TRABALHO EXPERIMENTAL

Verifica-se que os perfis são bastantes semelhantes para todas as amostras. A principal diferença reside na primeira camada de revestimento onde é exibido um maior valor de dureza, principalmente para a amostra STT. Constata-se assim, que os tratamentos térmicos, aparentemente, fazem diminuir a dureza desta zona.

Dos resultados da dosagem de fases, verificamos que a 7 mm de profundidade, medida a partir da superfície soldada, a fase $Fe - \alpha$ corresponde sensivelmente a 30% do material. Na figura 7.44 observa-se que, a partir desta profundidade dá-se um aumento significativo da dureza, até à profundidade de 10 mm, onde se atinge o material de base. Estes resultados sugerem que na primeira camada poderemos ter presente martensite, que é uma fase metaestável, de elevada dureza, produto de uma transformação sem difusão da austenite. Para profundidades superiores a 10mm, ou seja, à medida que entramos no material de base, a dureza decresce significativamente, acabando por atingir um patamar, que corresponde à presença exclusiva de ferrite. Verifica-se ainda que, como era de esperar, o material de base apresenta uma menor dureza que a camada superficial da amostra, onde apenas se encontra a fase austenítica.

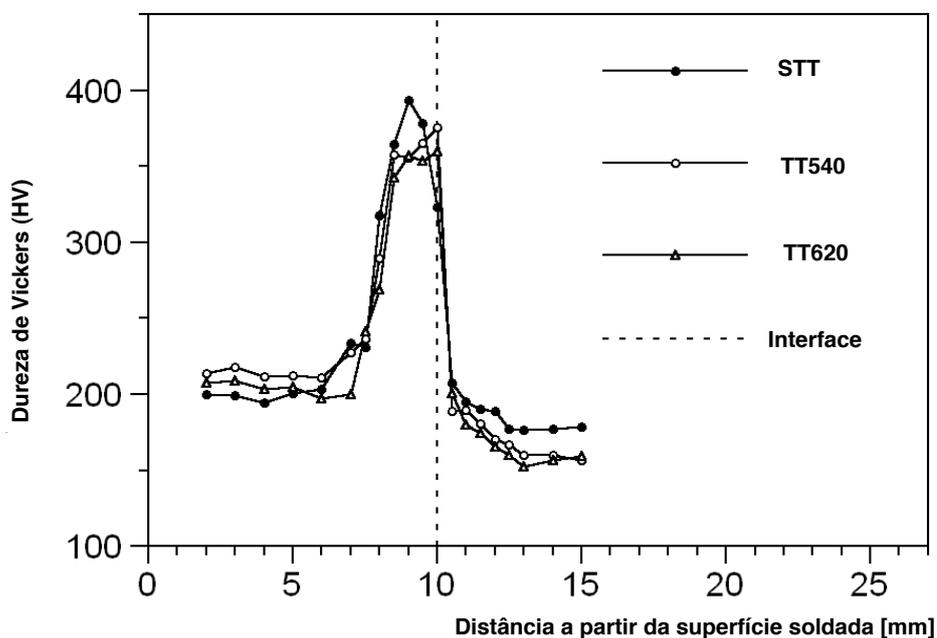


Figura 7.44: Perfil de microdureza *Vickers* em profundidade das amostras STT, TT540 e TT620.

8

Conclusões e Perspectivas Futuras

O presente trabalho teve como principal objectivo a caracterização de revestimentos de aços inoxidáveis austeníticos. Estes revestimentos foram aplicados num aço-carbono ferrítico, sendo os mesmos elaborados por soldadura de arco submerso. Este processo é amplamente aplicado nas paredes internas de equipamentos de processo, de modo a conferirem protecção à corrosão. Os principais problemas associados à deposição por soldadura estão ligados à iniciação de fissuras na interface do revestimento com o material de base e a consequente fragilização do mesmo. Para minimizar este problema são, realizados tratamento térmicos de alívio de tensões após o processo de soldadura propriamente dito.

O presente estudo pretendeu avaliar a influência dos tratamentos térmicos, após o revestimento por soldadura das amostras, sobre o campo de tensões residuais e a resistência à corrosão. O trabalho desenvolvido para esta dissertação está integrado num projecto mais abrangente, denominado *STRESSCLAD*. No âmbito deste projecto foi realizado algum trabalho experimental, numa fase anterior a esta dissertação: caracterização metalográfica por microscopia óptica, microscopia electrónica de varrimento e microsonda electrónica, e análise de tensões residuais por difracção de neutrões. A metodologia adoptada para a presente dissertação, passou por complementar o estudo das amostras com outras técnicas, para que sejam, posteriormente, correlacionados todos os resultados obtidos.

Os resultados de microdureza obtidos na secção transversal das amostras com diferentes tratamentos térmicos, permitem concluir o seguinte:

- O aumento de dureza observado a partir dos 7 mm de profundidade, relativamente à superfície soldada, parece indicar a formação de martensite, na primeira e segunda camada de soldadura.

8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

- Os tratamentos térmicos diminuem ligeiramente a dureza da primeira camada de revestimento.

Para avaliar os efeitos da diluição, nas camadas do revestimento por soldadura, procedeu-se a uma dosagem de fases por difracção de raios-X. Os resultados obtidos permitem concluir o seguinte:

- O revestimento por soldadura exhibe uma forte textura cristalográfica. Esta deriva do próprio processo de deposição das camadas de soldadura, já que após a fusão do material este solidifica, com os grãos a apresentarem um crescimento segundo direcções preferenciais.
- A deposição de camadas de soldadura, recorrendo à técnica de soldadura por arco submerso, leva a uma elevada diluição entre camadas. Verifica-se que a primeira camada do revestimento é maioritariamente constituída por $Fe - \alpha$, apesar do eléctrodo usado ser constituído por um aço austenítico AISI 309. Por outro lado, a uma profundidade de 7 mm, relativamente à superfície soldada, região onde podem coexistir a primeira e segunda camadas de revestimento, cerca de um terço do material é constituído por $Fe - \alpha$.

A análise da distribuição de tensões residuais foi efectuada por duas técnicas complementares, nomeadamente, por DRX e pela técnica do furo incremental. Procedeu-se à caracterização da superfície inicial, obtida após soldadura, e da superfície obtida após fresagem seguida de polimento mecânico da superfície inicial. Os resultados obtidos por DRX permitiram concluir o seguinte:

- A orientação preferencial dos grãos (textura cristalográfica) deu origem a problemas na determinação das tensões por DRX, que não puderam ser ultrapassados de forma simples. Enquanto na dosagem de fases os problemas de textura cristalográfica são mais facilmente contornados, o mesmo não sucede na determinação de tensões residuais, onde é necessário o recurso a outros modelos, mais morosos e complexos, como é o caso de modelos envolvendo a função de distribuição de orientações (FDO). A técnica de determinação de tensões por difracção de raios-X, com recurso à lei clássica dos $\sin^2 \psi$, não é a técnica mais indicada para a determinação de tensões residuais nas amostras em estudo.

-
- A fresagem deformou plasticamente uma camada superficial com cerca de 100 μm , eliminando os anteriores problemas criados pela textura cristalográfica, e possibilitando a determinação de tensões residuais por difracção de raios-X nesta camada superficial.
 - Este tratamento mecânico introduziu, em todas as amostras, tensões residuais de compressão elevadas, contribuindo assim, para uma melhoria de desempenho da camada superficial do material. Verificamos que as tensões residuais tendem a diminuir de intensidade com o aumento da profundidade. Observa-se ainda que as tensões residuais longitudinais, segundo a direcção dos cordões de soldadura, são mais intensas que as tensões residuais transversais.

De modo a ultrapassar as limitações impostas pela textura cristalográfica à determinação de tensões residuais por difracção de raios-X nas camadas não afectadas pela fresagem, recorreu-se à técnica do furo incremental. Assim, de um modo geral, a difracção de raios-X permitiu caracterizar a camada superficial afectada pela operação de fresagem, enquanto que o método do furo incremental foi usado para caracterizar as camadas mais interiores, até cerca de 1 mm de profundidade. Os resultados obtidos pelo método do furo incremental permitiram concluir o seguinte:

- Recorrendo ao método de cálculo integral, verificou-se que a amostra TT620 é efectivamente aquela que apresenta o comportamento mais desejado, já que apresenta tensões de compressão elevadas. Por outro lado, para as profundidades analisadas não é atingido o estado de tracção nesta amostra.
- A amostra STT é a que apresenta tensões de tracção de maior intensidade. Na amostra TT540 o estado de tracção ocorre a maiores profundidades, sendo esta a principal diferença comparativamente à amostra STT.
- Em todas as amostras, as tensões longitudinais são mais intensas em compressão do que as tensões transversais.
- Para as amostras STT e TT540, o gradiente em profundidade das tensões residuais transversais é inferior ao das tensões longitudinais. Para além disso, as tensões transversais passam em tracção a maior profundidade que as tensões longitudinais.
- As diferenças entre os valores de tensões residuais obtidos no topo dos cordões de soldadura e no vale do mesmos, não são significativas, em qualquer uma das amostras.

8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

- A intensidade das tensões residuais obtidas pelo método do furo incremental parece sugerir que o efeito de plastificação possa ter ocorrido.

É de enorme interesse para o presente trabalho avaliar a resistência à corrosão das amostras em estudo. Para avaliar o comportamento das amostras em estudo quando expostas a ambientes corrosivos, recorreu-se a diversas técnicas electroquímicas. A partir dos resultados dos ensaios electroquímicos conclui-se que:

- O material em estudo apresenta um comportamento heterogéneo à corrosão. As medidas do potencial em circuito aberto exibem uma elevada dispersão, quer entre eléctrodos da mesma peça, quer entre peças diferentes. Esta heterogeneidade foi também observada nas restantes técnicas.
- A dispersão dos resultados da resistência de polarização e da corrente de corrosão, obtidas a partir das curvas de polarização, dificultam a interpretação dos resultados. De um modo global, considerando todos os resultados obtidos, a amostra STT aparenta ser a mais resistente à corrosão, seguida da amostra TT540 e da amostra TT620. Contudo, alguns eléctrodos das amostras TT540 e TT620 apresentam valores de resistência de polarização mais elevados do que aqueles apresentados em qualquer eléctrodo de STT.
- Na espectroscopia de impedância electroquímica observou-se que os processos de eléctrodo são semelhantes entre as amostras TT620 e TT540, mas diferentes para a amostra STT. Esta última aparenta ter uma menor resistência à corrosão, devido aos baixos valores de impedância electroquímica.
- A dispersão dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas pode ser devida a duas causas distintas. Por um lado pode ter origem em diferenças no polimento dos eléctrodos, antes dos ensaios de corrosão. Por outro, ao desconhecimento do ponto da amostra de onde provém cada um dos eléctrodos, uma vez que nem todos os pontos da superfície da amostra são equivalentes, tendo em conta a sua posição relativamente aos cordões de soldadura.

A superfície das amostras foi observada por microscopia óptica após os ensaios de corrosão. Pretendeu-se, deste modo, verificar se eram observáveis diferenças no estado superficial das amostras sujeitas à corrosão que justificassem os resultados obtidos pela técnicas electroquímicas. Os resultados da observação dos eléctrodos por microscopia óptica permitem concluir o seguinte:

-
- Não foram observadas grandes diferenças no estado de superfície entre os diferentes eléctrodos, mesmo entre eléctrodos que exibiram diferenças significativas de correntes de corrosão e/ou resistência de polarização. Apenas um dos eléctrodos da amostra STT foi visivelmente atacado.
 - Suspeita-se que tenha ocorrido corrosão por picadas em vários eléctrodos das amostras STT, TT540 e TT620. Nos eléctrodos da amostra TT620 a densidade de picadas parece ser inferior à dos eléctrodos da amostra TT540, sugerindo uma maior resistência à corrosão da amostra TT620.

O trabalho desenvolvido para esta dissertação incidiu essencialmente sobre a caracterização das camadas mais superficiais das amostras. Apesar de os fenómenos de fissuração ocorrerem essencialmente na interface, efectivamente, os fenómenos corrosivos têm lugar na superfície das amostras.

Os revestimentos em estudo revelaram-se bastante heterogéneos, originando diversos problemas e dificultando a aplicação de algumas técnicas experimentais. Trata-se portanto de um material de difícil análise, nomeadamente no que diz respeito à aplicação das técnicas de difracção para a determinação do estado de tensões residuais. Revela-se assim, necessário retirar a maior informação possível sobre o mesmo, quer a nível mecânico e metalúrgico, quer a nível do comportamento à corrosão, para que se perceba qual é a influência efectiva dos tratamentos térmicos e qual o mais eficaz, para ser aplicado em ambiente industrial.

Após a apreciação de todo o trabalho desenvolvido e do conjunto de resultados obtidos, as perspectivas de desenvolvimento futuro passam pela realização de ensaios complementares, de forma a esclarecer os resultados inconclusivos encontrados durante o presente trabalho:

- Seria importante conhecer o ponto de proveniência de cada eléctrodo relativamente aos cordões de soldadura, o que poderá justificar a elevada dispersão dos resultados de corrosão, para diferentes pontos de uma amostra. Uma possibilidade será efectuar um polimento das faces laterais de cada eléctrodo usado nos ensaios de corrosão, de modo a obter a sua localização na amostra a partir da observação dos limites das diferentes camadas.
- Outra possibilidade de desenvolvimento futuro passaria por usar a difracção de raios-X em montagem rasante, para identificar os óxidos eventualmente presentes nas superfícies corroídas.

8. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

- Será também importante realizar ensaios de corrosão em câmara de nevoeiro salino. Este tipo de ensaios, por serem menos sensíveis que as técnicas electroquímicas já usadas, poderá eliminar alguma da dispersão dos resultados, já que se trata de um ensaio mais duradouro, aplicado a uma superfície de amostra significativamente superior, não sendo, portanto, de esperar uma influência tão grande da heterogeneidade do material nos resultados.
- O recurso ao microscópio electrónico de varrimento será também importante para esclarecer as discrepâncias observadas entre os resultados obtidos pelas técnicas electroquímicas e o estado das superfícies observadas por microscopia óptica.
- Poderá ser útil realizar ensaios de microdureza na camada superficial afectada pela fregagem, por forma a estimar as consequências dos efeitos de plastificação. Assim, poder-se-á testar a fiabilidade dos resultados obtidos através do método do furo incremental.
- Sugere-se que a dosagem de fases seja efectuada por difracção de raios-X usando, por um lado, um maior número de orientações, para reduzir a influência da textura cristalográfica. Por outro lado, sugere-se também que seja efectuada não na secção transversal, mas sim partindo da superfície da amostra e fazendo sucessivos polimentos, os quais permitirão analisar camadas sucessivamente mais profundas, até à interface. Desta forma, é garantido que a dosagem é realizada a uma profundidade bem conhecida, o que não aconteceu no método usado no presente trabalho.
- Por último, seria importante conjugar a análise do estado de tensões residuais efectuada por difracção de raios-X e pelo método do furo incremental, nas camadas mais próximas da superfície, com os resultados obtidos anteriormente por difracção de neutrões nas camadas mais internas do revestimento por soldadura e do material de base. Um conhecimento mais rigoroso da dosagem de fases em função da profundidade será essencial para combinar as tensões, pelas técnicas de difracção, em cada um das fases, de modo a obter o estado global de tensões do material.

Bibliografia

- [1] Composites USA. Fiberglass tanks and process vessels
http://www.compositesusa.com/tank/process_tanks_.htm, consultado em 3 de julho de 2011. 5
- [2] Arsopi - Indústrias Metalúrgicas Arlindo S. Pinho, S.A.
<http://www.arsopi.pt/pt/>, consultado em 3 de julho de 2011. 5, 7
- [3] Materias para equipamentos de processo
<http://xa.yimg.com/kq/groups/21784460/290488452>, consultado em 3 de julho de 2011. 5, 6, 7
- [4] The Engineering Handbook, Pressure Vessels
http://faculty.washington.edu/vkumar/me356/pv_rules.pdf, consultado em 3 de julho de 2011. 6
- [5] J.R. Kornmeier, M. Hofmann, J. P. Nobre, A. Loureiro, M.J. Marques, A.C. Batista. Residual Stress Fields After Heat Treatment in Cladded Steel of Process Vessels. *Materials Science Forum*, 681:364–369, 2011. 7
- [6] M.F. Gittos, R. Paschold, L. Karlsson. Disbonding of Austenitic Weld Overlays in Hydroprocessing Applications. *Svetsaren*, 62(1), 2007. 7, 8, 9
- [7] D. Siegele, J. Hohe, M.Brand. Investigation on Residual Stress and Fracture Behavior of Cladded Plates with Defects. *Safety and Reliability of Welded Components in Energy and Processing Industry*, 2008. 7, 8, 9
- [8] R. Helmholdt, S. Egerland. Overlaying (cladding) of High Temperature Affected Components by Using the Cold Metal Transfer Process. *Safety and Reliability of Welded Components in Energy and Processing Industry*. 7, 8, 9

BIBLIOGRAFIA

- [9] C.F. Tseng, I.K. Lee, I.C. Kuo, C.P. Chou. Submerged Arc Stainless Steel Strip Cladding – Effect of Post-Weld Heat Treatment on Thermal Fatigue Resistance. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 18(2):154–161, 2009. 7, 8, 9
- [10] M. Andresson, I. Sattari-Far. Cladding Effects on Structural Integrity of Nuclear Components (Ski Report 2006:23). Technical report, Inspecta Technology AB, 2006. 8, 9, 11, 12, 148
- [11] I. Sattari-Far. The Significance of Cladding Material on the Integrity of Nuclear Pressure Vessels with Cracks. Technical report, The Swedish Plant Inspectorate, 1989. 8, 148
- [12] H. Hoffmeister. State of the Art of Stress Corrosion Cracking of Welds in Nuclear Environments. *Safety and Reliability of Welded Components in Energy and Processing Industry*, pages 491–498. 8, 51
- [13] L. Quintino J.F. Oliveira Santos. *Processos de Soldadura*. Instituto de Soldadura e Qualidade, 1998. 10, 11
- [14] C. Fortes. *Arco Submerso*. ESAB, 2004. 10, 11
- [15] K. Gowthaman, S. Kumanan, J. Edwin Raja Dhas. Determination of Submerged Arc Welding Process Parameters Using Taguchi Method and Regression Analysis. *Indian Journal of Engineering Materials Sciences*, 14:177–183, 2007. 10
- [16] S. H. Avner. *Introducción a la Metalurgia Física*. Number ISBN 84-219-0026-9. Ediciones del Castillo, S.A., Madrid, 1966. 12, 13, 145
- [17] *Heat Treating*, volume 4 of *ASM Handbook*. 12, 14, 147
- [18] J. Lu. *Handbook of Measurement of Residual Stresses*. The Fairmont Press, Prentice Hall, 1996. 13, 14, 18, 23, 25, 27, 28, 31, 33, 34, 35, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 50
- [19] M.J. Marques. *Determinação de Tensões Residuais por Difracção de Raios X em Incidência Pseudo-Rasante*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2000. 13, 15, 16

- [20] A.C. Batista. *Deterioração por Fadiga de Contacto de Engrenagens Tratadas Superficialmente*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 1997. 13, 14, 15, 16, 17, 20, 24, 25, 26, 27, 31, 33, 34, 150, 153, 154
- [21] J.B. Cohen I.C. Noyan. *Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation*. Springer-Verlag, 1987. 13, 26
- [22] A. Loureiro. *Tratamentos de Relaxação de Tensões Residuais*. Technical report, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2004. 13
- [23] J. E. Ribeiro. *Caracterização Experimental e Numérica de Campos de Tensões Residuais Provocadas por Processos de Fabrico*. PhD thesis, Março 2006. 14, 42
- [24] H. H. Bhadeshia, P. J. Withers. Overview of Residual Stress, Part 1 – Measurement Techniques. *Material Science and Technology*, 17(4640A), 2001. 14, 18
- [25] G. Maeder. X-ray Diffraction and Stress Measurement. *Chemica Scripta*, (26A):23–31, 1986. 14, 17, 23, 24, 26
- [26] V. Hauk. *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*. Elsevier, 1997. 15, 18
- [27] V. Wolfstieg, E. Macherauch, H. Wohlfahrt. Zur Zweckäßigen Definition von Eigenspannungen. *Härtereitechnische Mitteilungen*, 28:201–211, 1973. 15
- [28] Chapter 3 - residual stress
<http://mercury.kau.ac.kr/welding/Welding%20Technology%20II%20-%20Welding%20Metallurgy/Chapter%203%20-%20Residual%20Stresses.pdf>,
consultado em 2 de julho de 2011. 15, 16
- [29] P. Holdway, F.A. Kandil, J. Shackleton, L.Suominen M.E., Fitzpatrick, A.T. Fry. Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction - issue 2. In *A National Measurement Good Practice Guide*, volume 52, Teddington, Middlesex, United Kingdom, TW11 0LW, Setembro 2005. National Physical Laboratory. 19, 21, 22, 34
- [30] M. Ali Omar. *Elementary Solid State Physics*. 19

BIBLIOGRAFIA

- [31] G. Maeder, J.M. Sprauel, L. Castex, J.L. Lebrun. Détermination des Contraintes Résiduelles par Diffraction des Rayons X. *Publications Scientifiques et Techniques*, 22, 1981. 20, 31
- [32] Lamda Technologies. *Problems With Non-destructive Surface X-ray Diffraction Residual Stress Measurement*, 1991. 23, 24
- [33] O. Anderoglu. Residual Stress Measurement Using X-ray Diffraction. Master's thesis, Texas A&M University, 2004. 24
- [34] J.M. Sprauel, G. Maeder, J.L. Lebrun. Détermination par Diffraction des Rayons X des Contraintes Internes. Aspects Macro et Microscopiques. *Physique et mécanique de la mise en forme des métaux, école d'été d'Oléron*, pages 135–155, 1990. 25
- [35] J.M. Sprauel, L. Castex. Evolution Récente de l'Analyse des Contraintes Résiduelles par Diffractométrie X. *Revue Française Mécanique*, 2:103–110, 1987. 31
- [36] J.P. Nobre. Determinação de Tensões Residuais pela Técnica do Furo Incremental: Princípios e Métodos de Cálculo. Technical report, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2010. 37, 38, 39, 46, 48, 50
- [37] P.S. Whitehead, P.V. Grant, J.D. Lord. The Measurement of Residual Stresses by the Incremental Hole Drilling Technique. In *Measurement Good Practice Guide*, number 53. National Physical Laboratory, 2002. 37, 38, 39
- [38] P. Piloto, J. Monteiro, J. Ribeiro, M. Vaz. Técnicas de Medição de Tensões Residuais http://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/4052/1/2005_ref_56.pdf, consultado em 3 de julho de 2011. 37
- [39] J.F. Barros. A Técnica do Furo Incremental para Medição de Tensões Residuais: Métodos de Cálculo, Desenvolvimento e Aplicação. Technical report, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2003. 38, 40
- [40] Annual Book of ASTM Standards 1999. *ASTM-E-837-99, Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole Drilling Strain-Gage Method*, 1999. 38, 42, 43, 44

- [41] J.P. Nobre. *Sobre o Comportamento Mecânico de Camadas Superficiais dos Materiais*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2000. 38
- [42] A.C. Batista, A.M. Dias, J.P. Nobre, A. Loureiro. Evaluation of Welding Residual Stresses Using the Incremental Hole-Drilling Technique. *Materials Science Forum*, pages 768–773, 2006. 39
- [43] Kirsch. Die Theorie der Elastizität und die Bedürfnisse der Festigkeitslehre. *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure*, 42(29):797–807, 1898. 39
- [44] M. Bijak-Zochowski. A Semi-Destructive Method of Measuring Residual Stresses. *VDI-Berichte*, 313:469–476, 1978. 48
- [45] B.H. Manning, M.T. Flaman. Determination of Residual Stress Variation with Depth by the Hole-Drilling Method. *Experimental Mechanics*, 25(9):205–207, 1985. 48
- [46] J.F. Flavenot, A. Niku-Lari, J. Lu. Measurement of Residual Stress Distribution by the Incremental Hole-Drilling Method. *Journal of Mechanical Working Technology*, 11:165–188, 1985. 48
- [47] G.S. Schajer. Measurement of Non-Uniform Residual Stress Using the Hole-Drilling Method part ii - Practical Application of the Integral Method. *Journal of Eng. Mat. and Tech. (ASME)*, 110:344.349, 1988. 48, 50
- [48] Annual Book of ASTM Standards, editor. *ASTM-E837-94a, Standard Test Method for Determining Residual Stresses by The Hole-Drilling Strain-Gage Method*, 1994. 50
- [49] C. Breet, A.M. Brett. *Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações*. Almedina, 1999. 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 68, 69, 72
- [50] A. Velindro. *Estudo do Incremento da Produtividade na Soldadura TIG de Aços Inoxidáveis Austeníticos*. PhD thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Junho 2005. 51, 52, 53, 62, 63
- [51] J. Zabrzewski, K. Nitsch, P. Gluszek, J. Masalski, J. Gluszek. Improvement in Corrosion Resistance of the 316L Stainless Steel by Means of Al_2O_3 Coating Deposited by the Sol-Gel Method. *Thin Solid Films*, 349:186–190, 1999. 51

BIBLIOGRAFIA

- [52] Y. Lixia, Du Cuiwei, C. Xnequn, Li Xiaogang. Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel in Acetic Acid by EIS and Mott-Schottky. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 2008. 51
- [53] J.G. Kim, S.M. Cho, Y.K. Son, D.P. Le, Y.H. Yoo. Corrosion Characteristics of Polyaniline-Coated 316L Stainless Steel in Sulphuric Acid Containing Fluoride. *Corrosion Science*, 51:330–338, 2009. 51, 121
- [54] Dc corrosion techniques - application notes
http://www.gamry.com/App_Notes/DC_Corrosion/GettingStartedWithEchemCorrMeasurements.htm#CalculationofCorrosionRatefromCorrosionCurrent, consultado em 10 de julho de 2011. 53, 67, 69
- [55] P.N. Casimiro. Materiais de Contacto com Água para Consumo Humano, Mecanismos de Degradação e Contaminação. Master's thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2010. 53, 55, 56, 61, 62
- [56] The Potentiodynamic Polarization Scan
<http://www.korozja.pl/html/eis/technote33.pdf>, consultado em 10 de julho de 2011. 55, 64, 66, 67
- [57] S. Kadry. Corrosion Analysis of Stainless Steel. *European Journal of Scientific Research*, 22(4):508–516, 2008. 61, 62, 63
- [58] E. Gadivora. Comparasion of Corrosion Resistance Between 316 and Different Duplex Stainless Steel Grades. Master's thesis, University of Stavanger - Faculty of Science and Technology, 2011. 61, 62, 63
- [59] J. Kruger. Electrochemistry Encyclopedia - Electrochesmetry of Corrosion
<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c02-corrosion.htm>, consultado em 13 de julho de 2011. 62
- [60] Application note - Sensitisation of Austenitic Stainless Steel
<http://www.australwright.com.au/datasheets/advice/Stainless%20Steels/Sensitisation%20of%20SS.pdf>, consultado em 11 de julho de 2011. 62

- [61] A. Cavaleiro, C. Brett, V. A. Alves, A. C. Paquim. The Nanostructure and Microstructure of Steels: Electrochemical Tafel Behaviour and Atomic Force Microscopy. *Corrosion Science*, 47:2871–2882, 2005. 63, 65
- [62] B. H. Zebardast, P.M. Samim, A. Fattah-Alhosseini, S.T. Shoja. An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Passive State on AISI 304 Stainless Steel. *International Journal of Electrochemistry*, 2011. 68, 71
- [63] A. Lasia. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications. Technical report, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke. 68
- [64] T. El-Bitar, A. S. Hamdy, E. El-Shenawy. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Corrosion Behavior of some Niobium Bearing Stainless Steels in 3.5% NaCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 1, 2006. 68
- [65] Gamry Instruments. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Application Note. 70, 71
- [66] D. S. Stone, D. R. Rammer, S. L. Zelinka, L. Ortiz-Candelaria. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Measuring Corrosion of Polymer-Coated Fasteners Used in Treated Wood. *Forest Products Journal*, 59(12), 2009. 71, 120, 121
- [67] Y.H. Yoo, D.P. Le. Corrosion Characteristics of Polyaniline-Coated 316L Stainless Steel in Sulphuric Acid Containing Fluoride. *Corrosion Science*, 51:330–338, 2009. 71
- [68] D. B. Silva. Desenvolvimento de Estruturas do Tipo Bi-Camada Baseadas em Camadas Auto-Organizadas e Polianilina para a Proteção Contra a Corrosão de Ligas de Alumínio. Master's thesis, Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos, 2010. 72
- [69] <http://www.consultrsr.com/resources/eis/diffusion.htm>, consultado em 11 de julho de 2011. 72
- [70] E. Ariza, M. E. Souza. Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Galvanized Steel and Electroplated ZnFe Steel. *Materials Research*, 9(1), 2006. 120

BIBLIOGRAFIA

- [71] M. Slemnik. Modelling and Parameter Comparison of Equivalent Circuits on the Basis of Impedance Measurements of Stainless Steels. *Materials and Corrossion*, 57(4):323–329, 2006. 120, 121
- [72] L.C. Avaca, P. Lima-Neto. Electrochemical Studies of the Corrosion of 316L Stainless Steel Coated with Sol-Gel ZrO_2 films. *Sociedade Brasileira de Química*, 6(1), 1995. 121
- [73] P. Bourges, C. Chauvy, L. Coudreuse. Consequences of PWHT Requirements on Service Properties for Petrochemical Grades. *Safety and Reliability of Welded Components in Energy and Processing Industry*, 2008. 145, 146
- [74] Fundamentals of Welding. In *Welding Handbook*, volume 1. American Welding Society, 1976. 146
- [75] Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special Purpose Metals. In *Metals Handbook*, volume 3, pages 47–48. American Society for Metals, 9th edition, 1980. 147
- [76] C.G. Saunders. Thermal Stress Relief and Associated Metallurgical Phenomena. *Weld. Inst. Res. Bull.*, 9(7), 1968. 147
- [77] C. Jaczak, J. A. Larsson, Steve W. Shin. *Retained Austenite and Its Measurements by X-Ray Diffraction*. Society of Automotive Engineers, Inc., 1980. 150, 153, 155, 156

Apêndice A

Tensões Residuais nos Equipamentos de Processo

A.1 Tensões Residuais - Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos introduzem tensões residuais no componente. Esta introdução deve-se essencialmente ao gradiente de temperatura e/ou à transformação de fase, ou a uma combinação de ambos [16].

O caso de interesse deste trabalho é o tratamento térmico pós-soldadura, que não é mais que um tratamento térmico de relaxação de tensões (já descrito na secção 2.2.2). Para este, existe um número de factores que influenciam a relaxação de tensões residuais, nomeadamente o nível de tensões, o tempo da relaxação, a temperatura e a estabilidade metalúrgica. Para além destes factores, é difícil comparar os efeitos dos diversos tratamentos térmicos, realizados com temperaturas e durações diferentes e é ainda impossível determinar o efeito cumulativo de dois ou mais tratamentos térmicos a diferentes temperaturas [73].

Para que este problema seja ultrapassado utiliza-se um parâmetro de equivalência, que envolve quer o tempo quer a temperatura e que nos permite então perceber a relaxação das tensões residuais. Esse parâmetro é designado por Parâmetro de Larson-Miller (LMP) e a respectiva equação, para um único tratamento térmico, é:

$$LMP = T(\log t + 20)10^{-3} \quad (A.1)$$

onde T é a temperatura e t o tempo em horas. Pela figura A.1 é visível que é possível obter relaxações semelhantes mantendo um componente num intervalo de tempo mais longo a uma

A. TENSÕES RESIDUAIS NOS EQUIPAMENTOS DE PROCESSO

temperatura mais baixa.

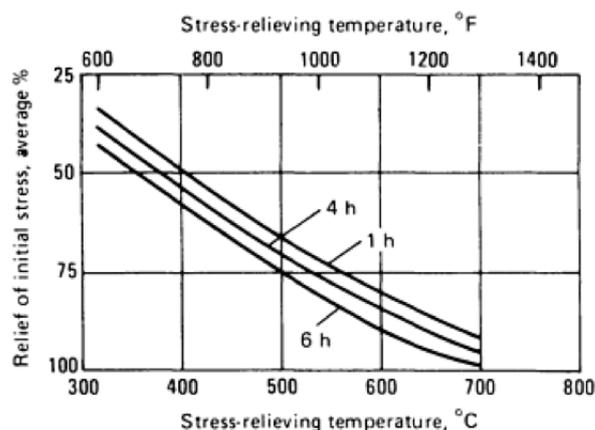


Figura A.1: Relação entre o tempo e a temperatura na relaxação de tensões num aço [74].

Também é possível estender a equação A.2 a tratamentos múltiplos. Neste caso, escolhe-se uma temperatura T , tipicamente a usada no primeiro tratamento térmico, e calcula-se para cada tratamento uma duração equivalente, t_{eq} à temperatura T , normalizando o LMP entre o conjunto de condições (T, t_{eq}) e (T_i, t_i) [73].

$$t_{eq} = 10^{\left(\frac{20(\theta_i - \theta)}{\theta} + \frac{\theta_i}{\theta \cdot \log(t_i)}\right)} \quad (\text{A.2})$$

Assim, o LMP equivalente é dado por:

$$LMP_{eq} = T \left[20 + \log \left(\sum_{i=1}^n t_{eq} \right) \right] \quad (\text{A.3})$$

Definido este parâmetro, é possível estudar os efeitos cumulativos dos tratamentos térmicos e a relaxação das tensões.

Na temperatura de relaxação de tensões o material experimenta uma fluência a nível microscópico, por vezes até macroscópico. Consoante a capacidade dos materiais resistirem a esta fluência é definida a temperatura que mais se adequa para a relaxação. Em aços de alta liga, como é o caso dos aços austeníticos inoxidáveis, a relaxação é realizada por vezes a temperaturas próximas dos 400°C. Contudo, a estas temperaturas, apenas uma pequena redução das tensões é conseguida. Já para temperaturas entre 480 e 925°C, nos tratamentos de relaxação de tensões, será possível uma relaxação de tensões residuais significativa. Temperaturas

ainda mais elevadas que as anteriores, podem significar uma redução até 85% das tensões residuais. Contudo, um tratamento a estas temperaturas poderá resultar numa contribuição para a corrosão sob tensão. [75].

Os tratamentos térmicos de relaxação de tensões tendem a ser mais favoráveis que os tratamentos mecânicos, já que são mais facilmente controlados, menos dispendiosos e fornecem um grau de estabilidade dimensional [17].

A partir do conhecimento da influência da temperatura na tensão de cedência do material podemos estimar a resistência do mesmo à relaxação das tensões residuais por tratamento térmico. Na figura A.2 é apresentado um resumo da relação temperatura-tensão de cedência para três categorias genéricas de aços. A relaxação de tensões exige que o componente seja aquecido a uma temperatura que permita que o limite elástico se aproxime de um valor que corresponda a um nível de tensões residuais aceitáveis. Mantendo essa temperatura é possível a relaxação a partir da diminuição de deformações devido à fluência. O arrefecimento uniforme é essencial para que se mantenham os níveis de tensões residuais [17].

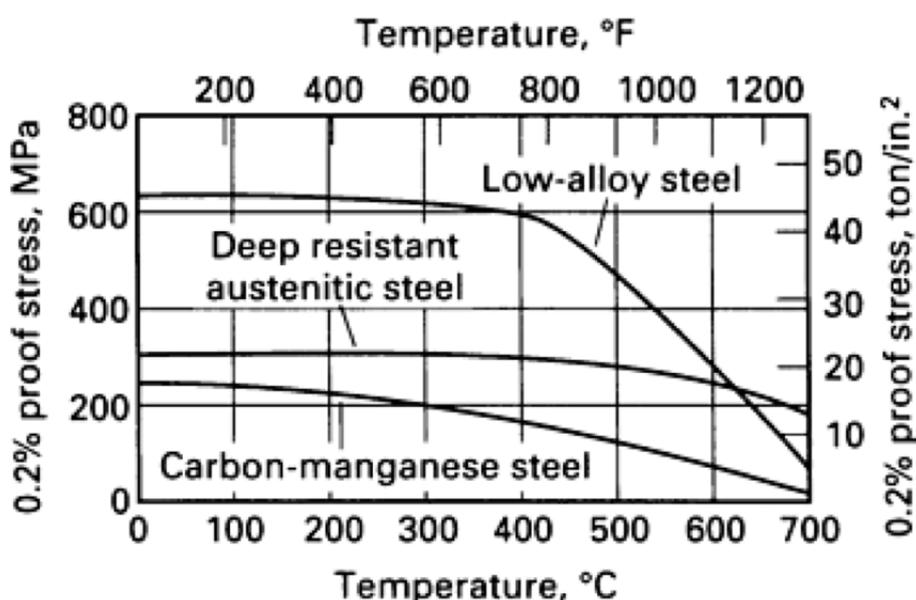


Figura A.2: Variação da tensão de cedência com a temperatura para três classes genéricas de aços [76].

A.2 Tensões Residuais em Revestimentos por Soldadura

Visto que o processo de revestimento nos aços dos equipamentos de processo é realizado por soldadura, é natural que estejam presentes tensões residuais no componente. Num processo destes existem vários ciclos de aquecimento/arrefecimento, já que o material do revestimento é depositado "às tiras", ou seja, são feitos vários cordões de soldadura. A diferença significativa do coeficiente de expansão térmica entre os materiais do revestimento e os metais base é a principal fonte de introdução de tensões residuais quer na região do revestimento quer na interface aço base/revestimento. Mesmo após a relaxação de tensões e arrefecimento até à temperatura ambiente, ou seja, posteriormente ao tratamento térmico pós soldadura, podem ainda estar presentes tensões de intensidade comparáveis aos módulo de elasticidade no revestimento e na zona afectada termicamente (ZAT). A intensidade e distribuição das tensões residuais deste processo dependem dos seguintes parâmetros: [10]

- Historial de temperaturas durante o processo de revestimento;
- Geometria do componente revestido e espessura do revestimento;
- Propriedades quer do metal base quer dos metais de revestimento;
- Tratamentos térmicos antes e após o processo de revestimento.

São estas tensões residuais que influenciam de forma significativa os pequenos defeitos próximos da superfície interior dos equipamentos de processo. Estas tensões podem levar à iniciação de fissuras, que se manifestam essencialmente na região da interface revestimento/material de base. Caso estas fissuras já existam, tensões residuais de tracção têm um efeito prejudicial, pois levam a que as mesmas se propaguem ao longo da própria interface (ou a outras regiões), o que leva a partir de um certo ponto, a que esta fissura possua uma geometria tal que pode causar uma condição severa para o material e começar a crescer em profundidade [11]. As tensões residuais contribuem assim para que as fissuras se propaguem a uma maior velocidade. Muitos estudos têm sido desenvolvidos para se compreenderem este tipos de falhas e uma das conclusões é que é praticamente impossível a relaxação deste tipo de tensões. Mesmo após um longo tratamento térmico após soldadura, tensões biaxiais da ordem do limite elástico são esperadas no revestimento e na ZAT, à temperatura ambiente. De notar que estas tensões residuais são extremamente complexas de prever, pelo que tipicamente são avaliadas por métodos experimentais combinados com modelação computacional [10].

Apêndice B

Dosagem de Fases por Difracção de Raios X

O revestimento do material em estudo é realizado por deposição de três camadas de um aço austenítico inoxidável sobre o aço base, ferrítico, através de um processo de soldadura. Assim, é de esperar que na interface entre o material base e o revestimento ocorra uma mistura de fases. Revela-se, portanto, importante identificar e quantificar as fases presentes nas diversas camadas. Para isso procede-se a uma dosagem de fases. São várias as técnicas experimentais que permitem esta determinação, de entre as quais se destacam:

- A difracção de raios X, que permite obter as fracções volúmicas das várias fases presentes no material analisado.
- A microscopia quantitativa, onde após um ataque químico capaz de diferenciar a austenite de todas as outras fases presentes, se mede a fracção superficial por ela ocupada.
- A medida da permeabilidade magnética, que se baseia no facto de as fases ferríticas e martensíticas serem magnéticas e a austenite não.
- A dilatométrica diferencial, baseada no facto de a austenite ter um coeficiente de dilatação térmica diferente da martensite e da ferrite.

A grande desvantagem das três últimas técnicas enunciadas é a necessidade de preparação de provetes, não podendo ser directamente aplicadas a componentes mecânicos em geral. Além disso não há possibilidade de separar as contribuições individuais de cada constituinte para a

B. DOSAGEM DE FASES POR DIFRACÇÃO DE RAIOS X

propriedade que se determina (área escurecida, permeabilidade magnética e dilatação, respectivamente), pelo que a presença de outros constituintes não será detectada, podendo induzir em erro o valor determinado.

A técnica considerada mais precisa actualmente é a difracção de raios X, que pode ser utilizada com precisão para determinar a fracção volúmica de cada fase até um valor mínimo de cerca de 2 a 3% em volume. Para além disto, ao contrário das outras técnicas, com a difracção de raios X não há a necessidade da preparação e tratamento da amostra. Ainda, a difracção de raios X é uma técnica não destrutiva, desde que apenas se pretenda efectuar dosagens superficiais e localizadas, e um processo automatizado e simples, permitindo a utilização de componentes mecânicos de forma geral.

Existem três métodos principais de dosagem de fases cristalinas por difracção de raios X, os quais se baseiam na comparação das intensidade integradas dos picos de difracção da fase em que estamos interessados, com uma intensidade de referência. A diferença entre os métodos reside precisamente na escolha da intensidade de referência: [20, 77]

- No método da comparação directa a intensidade de referência é a de um pico de difracção de uma outra fase presente no material. Trata-se de um método de dosagem absoluta, sendo necessário conhecer as intensidades teóricas dos picos de difracção considerados, que podem ser calculadas ou determinadas experimentalmente.
- No caso do método do padrão externo a intensidade de referência é a do mesmo pico de difracção, mas correspondendo a um padrão cuja dosagem é conhecida.
- O método do padrão interno é utilizado quando não se conhece a composição do material, composto por várias fases. Neste caso a intensidade de referência é a de um pico de difracção composto, que se junta em proporção conhecida à amostra a analisar.

Neste trabalho iremos recorrer ao método da comparação directa, apresentado nas secções seguintes.

B.1 Princípio do Método

Como já vimos, quando uma substância cristalina é irradiada por um feixe de raios-X, é produzido um padrão característico de cada estrutura cristalina. Por outro lado, a fase austenítica (γ) tem um arranjo cristalino diferente da fase ferrítica (α), ainda que as duas pertençam ao mesmo material e possam coexistir.

Conhecendo os picos de difracção característicos de cada uma destas fases, podemos identificá-las e até fazer uma análise quantitativa. Esta determinação quantitativa da fracção volúmica relativa de cada fase assenta no princípio que a intensidade difractada de raios-X por cada fase é proporcional à sua fracção volúmica no material. Mais ainda, se a fase tiver um arranjo cristalino completamente aleatório e uma espessura infinita, tal que os raios-X não atravessem a amostra, a intensidade difractada de cada plano $\{hkl\}$ naquela fase é também proporcional à fracção volúmica daquela fase.

No caso ideal, do arranjo completamente aleatórios dos domínios de difracção, a medida da intensidade integrada de apenas um pico de difracção característico da austenite e um da ferrite servirá com exactidão para conhecer o fracção volúmica de cada fase. Por outro lado e como veremos, no caso do presente estudo, se o material exhibir orientações preferenciais, ou seja, se for texturado, será necessária uma análise mais cuidadosa, sendo necessários analisar pelo menos quatro picos de difracção característicos de cada fase, para se chegar a um resultado com precisão aceitável.

A intensidade integrada de uma reflexão particular $\{hkl\}$ na fase α pode ser expresso por:

$$I_{\alpha}^{hkl} = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4}\right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32\pi r}\right) \frac{1}{v^2} \left[|FF| p L P e^{-2M} \right] A(\theta) (V_{\alpha}) \quad (\text{B.1})$$

em que I_{α}^{hkl} é a intensidade integrada do pico de difracção do plano $\{hkl\}$ da fase α , I_0 é a intensidade do feixe incidente, e, m a carga e massa do electrão, respectivamente, r o raio do difractómetro, c a velocidade da luz, λ o comprimento de onda da radiação incidente, A a área transversal do feixe incidente, v o volume da célula unitária, $|FF|$ o factor de estrutura multiplicado pelo seu complexo conjugado, p o factor de multiplicidade da reflexão (hkl), LP o factor de Lorentz-Polarização, e^{-2M} o factor de temperatura ou *Debye-Waller*, $A(\theta)$ o factor de absorção, θ o ângulo de difracção e V_{α} a fracção volúmica da fase α .

Esta equação pode ser simplificada, fazendo:

$$I_{\alpha}^{hkl} = \frac{K R_{\alpha}^{hkl} V_{\alpha}}{2\mu} \quad (\text{B.2})$$

onde

$$K = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4}\right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32\pi r}\right) \quad (\text{B.3})$$

B. DOSAGEM DE FASES POR DIFRACÇÃO DE RAIOS X

e

$$R_{\alpha}^{hkl} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|FF| pLP e^{-2M} \right] \quad (\text{B.4})$$

Note-se que K é agora uma constante que apenas depende da geometria instrumental e do tipo de radiação escolhida (leia-se comprimento de onda), mas completamente independente da natureza da amostra. Já R é um factor que depende dos planos hkl , θ e da estrutura cristalina e da composição da amostra ou fase a ser medida. Resumidamente, R^{hkl} é proporcional à intensidade integrada que deve ser difractada por uma reflexão específica $\{hkl\}$, quando 100% dessa fase existe e não estão presentes efeitos de textura (orientações preferenciais).

Dividindo as intensidades integradas de ambas as fases, obtemos a seguinte equação (já que K e μ_m são iguais em ambos os casos):

$$\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\gamma}^{hkl}} = \frac{R_{\alpha}^{hkl} V_{\alpha}}{R_{\gamma}^{hkl} V_{\gamma}} \quad (\text{B.5})$$

Por outro lado, se as fases ferríticas e austeníticas são as únicas presentes no aço, estas terão de fazer 100% de volume. Isto equivale a:

$$V_{\alpha} + V_{\gamma} = 100\% \quad (\text{B.6})$$

Nesta situação a fracção volúmica da fase, por exemplo, austenítica é (de acordo com as equações B.5 e B.6):

$$V_{\gamma} = \frac{1}{1 + \frac{I_{\alpha} R_{\gamma}}{I_{\gamma} R_{\alpha}}} = \frac{\frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}}}{\frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}} + \frac{I_{\alpha}}{R_{\alpha}}} \quad (\text{B.7})$$

No caso da existência de uma terceira fase com fracção volúmica V_C a generalização das equações anteriores é imediata, obtendo-se nas mesmas condições anteriormente consideradas:

$$V_A + V_M + V_C = 1 \quad (\text{B.8})$$

$$V_A = \frac{\frac{I_{Ai}}{R_{Ai}}}{\frac{I_{Ai}}{R_{Ai}} + \frac{I_{Mj}}{R_{Mj}} + \frac{I_{Ck}}{R_{Ck}}} \quad (\text{B.9})$$

Em resumo, na ausência de orientações preferenciais basta a utilização de apenas um único pico de difracção correspondente a cada fase presente no material, é suficiente para determinar

com precisão a quantidade da fracção volúmica de cada fase, embora o uso de um maior número de picos permita reduzir os erros associados à aquisição de dados [77].

B.1.1 Medição das Intensidades Difractadas

Na dosagem de fases por difracção de raios-X é essencial que sejam medidas as intensidades integradas dos picos de difracção, e não a intensidade máxima dos mesmos. De facto, a intensidade integrada é a que de realmente corresponde à energia total difractada pelo material. A intensidade máxima não é recomendável, uma vez que a existência de microdeformações na rede cristalina tem uma grande influência sobre a forma do pico de difracção, e consequentemente sobre a sua largura e intensidade máxima. Estas microdeformações e também o tamanho do grão que provocam a forma do pico não afectarão a intensidade integrada, mas podem tornar o valor da intensidade absoluta completamente obsoleto/sem significado, mesmo quando temos picos de difracção bem definidos.

As intensidades integradas são obtidas a partir do difractograma pela área do pico de difracção, depois de efectuadas as correcções necessárias. Sendo $I_M(2\theta)$ a intensidade do pico de difracção determinada experimentalmente e $I_b(2\theta)$ a intensidade correspondente ao *background*, a intensidade integrada corrigida do pico de difracção $I_C(2\theta)$ é dado por:

$$I_C(2\theta) = \frac{I_M(2\theta) - I_b(2\theta)}{LPA(2\theta)} \quad (\text{B.10})$$

O *background* é habitualmente aproximado por um polinómio de primeiro grau (recta), embora se possam considerar outras aproximações. A correcção LPA deve também ser efectuada, mas apenas uma vez, ou no cálculo dos factores de intensidade teórica ou na determinação experimental das intensidades integradas. Se o factor LPA não estiver incluído nos factores de intensidade teórica, os perfis dos picos de difracção deverão ser corrigidos pela equação anterior. Se pelo contrário, os factores de intensidade teórica já incluírem o factor LPA, esta correcção não deve ser efectuada, devendo, portanto, retirar-se o factor $LPA(2\theta)$ da equação anterior [20, 77].

B.1.2 Factores que Influenciam as Medidas de Intensidade

A precisão e exactidão das medidas de dosagem de fases, recorrendo à difracção de raios-X, são consideravelmente melhoradas se nos padrões de difracção resultantes se verificarem algumas das seguintes características: [20]

B. DOSAGEM DE FASES POR DIFRACÇÃO DE RAIOS X

- Elevadas intensidades difractadas para qualquer linha (hkl);
- Elevada razão altura do pico / ruído de fundo;
- Boa resolução de todos os picos (hkl) do padrão de difracção utilizado na dosagem;
- Mínima interferência e sobreposição de picos de outras fases;
- Elevada estatística (contagens);
- Fonte de raios-X completamente estável durante todo o processo de aquisição.

Estas características são influenciadas por certos factores, que podem ser divididos em três categorias: [20]

- **Factores Instrumentais:** Selecção da radiação, filtragem, alimentação do tubo de raios-X, sistema de detecção, electrónica de discriminação e sistema de colimação.
- **Material em Estudo:** Absorção, tamanho de grão, texturas cristalográficas, sobreposição de picos de outras fases, estado superficial da amostra.
- **Factores da Técnica de Dosagem de Fases:** Incertezas no valor dos factores de intensidade teórica, erros experimentais na determinação das intensidades integradas e incertezas devidas a variações na geometria e composição química das amostras.

B.2 Dosagem de Fases em Aços Texturados e de Grão Grosso

A existência de texturas cristalográficas no material pode alterar significativamente as intensidades dos picos de difracção, em função da orientação da amostra relativamente ao feixe de raios-X. Em casos extremos alguns picos podem efectivamente desaparecer totalmente, se nenhum cristalito estiver em condições de difractar para a orientação seleccionada. O uso de um único pico para cada fase e de uma única orientação pode introduzir um erro considerável no resultado da dosagem, dado que estaremos apenas a determinar os volumes cujos grãos apresentem as orientações seleccionadas durante a aquisição. As soluções geralmente adoptadas para corrigir o efeito das texturas são de dois tipos:

- Uma primeira solução consiste em efectuar a aquisição de cada um dos picos de difracção para várias orientações dos planos cristalinos correspondentes;

B.2 Dosagem de Fases em Aços Texturados e de Grão Grosso

- Um outro método consiste em utilizar vários picos de difracção para cada uma das fases, correspondentes a diferentes famílias de planos cristalinos, o que equivale a obter informações de planos cristalinos e logo de grãos com diferentes orientações.

No primeiro método, uma das hipóteses é animar a amostra de um movimento de rotação em torno de um eixo e de um movimento de oscilação em torno de outro eixo perpendicular ao primeiro, durante a aquisição de cada pico de difracção, usando a intensidade integrada do pico assim obtido nas fórmulas desenvolvidas na secção anterior. Outra hipótese é seleccionar várias orientações da amostra para cada um dos picos de difracção e determinar a correspondente intensidade integrada média, sendo esses os valores a utilizar nas equações da secção anterior. Com este método necessitamos apenas de um pico de difracção e cada fase, desde que o número de orientações seja bastante elevado. O processo pode no entanto tornar-se demasiado demorado, ou mesmo impossível caso não se possua o equipamento experimental adequado.

No segundo método, ao utilizar vários picos de difracção para cada uma das fases estamos de facto a seleccionar também diferentes orientações. No seu princípio, este método é equivalente ao primeiro, estando no entanto o número de orientações limitado pelo número de picos disponíveis para cada uma das fases. A fim de se obterem bons resultados é recomendado a utilização de pelo menos dois picos de difracção para cada uma das fases presentes no material, no caso de a orientação preferencial presente seja moderada. Já na presença de texturas mais severas, o número recomendado de picos de difracção de cada fase a utilizar na dosagem de fase é quatro.

A determinação da dosagem de fases é efectuado a partir das intensidades integradas dos vários picos adquiridos para cada fase, havendo dois processos de cálculo. No primeiro, comecemos por considerar todos os conjuntos possíveis com um único pico por fase. Para cada um desses conjuntos calcula-se o valor da fracção volúmica de uma das fases, como a austenítica, por exemplo, usando a equação B.7 ou B.9 consoante o número de fases presentes, sendo a fracção volúmica de austenite igual à média dos valores determinados para cada um dos conjuntos de picos, ou seja: [77]

$$V_A = \frac{1}{N_A \cdot N_M} \cdot \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_M} V_{Aij} \quad (\text{B.11})$$

onde N_A e N_M representam, respectivamente, o número de picos considerados para cada uma das fases, e V_{Aij} representa o valor da fracção volúmica de austenite calculada apenas com o pico i da austenite e com o pico j da ferrite. Uma outra hipótese é calcular a média das

B. DOSAGEM DE FASES POR DIFRACÇÃO DE RAIOS X

intensidades normalizadas para cada uma das fases, introduzindo os valores médios na equação B.7 ou B.9 consoante o número de fases presentes. Para um material com duas fases vem agora:

$$V_A = \frac{\frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{I_{Ai}}{R_{Ai}}}{\frac{1}{N_A} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{I_{Ai}}{R_{Ai}} + \frac{1}{N_M} \sum_{j=1}^{N_M} \frac{I_{Mj}}{R_{Mj}}} \quad (\text{B.12})$$

Cubic hkf	Tetragonal hkf	d	2θ	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	f	Fe	Δf	(f-Δf)	FF	P	LP	e	-2M	a ₀ 0.2 C	c ₀ 1.0 C	v ^c 0.2 C	v ^a 1.0 C	R 0.2 C	R 1.0 C	I R 1.0 C
110M		2.027	44.60	0.246	17.4	-1.5	15.9	1011	12	11.31	0.956	2.872				561		233.8		
	110M	2.018	44.91	0.248	17.3	-1.5	15.8	999	8	11.13	0.956			2.854		590			144.1	
	101M	2.062	43.90	0.242	17.5	-1.5	16.0	1024	4	11.72	0.957			2.983		590			77.9	222.0
200M		1.433	65.00	0.348	14.5	-1.5	13.0	676	6	4.84	0.913	2.872				561		31.9		
	200M	1.427	65.40	0.335	14.4	-1.5	12.9	666	4	4.77	0.913			2.854		590			19.7	
	002M	1.491	62.24	0.335	14.8	-1.5	13.3	708	2	5.32	0.920			2.983		590			11.7	31.4
211M		1.171	82.20	0.426	12.9	-1.5	11.4	520	24	3.13	0.875	2.872				561		60.9		
	211M	1.173	82.13	0.426	12.9	-1.5	11.4	520	16	3.13	0.874			2.854		590			38.6	
	112M	1.199	79.99	0.417	13.0	-1.5	11.5	529	8	3.25	0.879			2.983		590			20.5	59.1
220M		1.014	98.90	0.493	11.7	-1.5	10.2	416	12	2.73	0.850	2.872				561		20.6		
	220M	1.009	99.63	0.495	11.7	-1.5	10.2	416	8	2.73	0.834			2.854		590			12.8	
	202M	1.031	96.77	0.485	11.8	-1.5	10.3	412	4	2.73	0.840			2.983		590			6.4	19.2
310M		0.906	116.60	0.552	10.9	-1.5	9.4	353	12	3.16	0.803	2.872				561		19.2		
	310M	0.902	117.33	0.554	10.8	-1.5	9.3	346	4	3.19	0.797			2.854		590			6.0	
	103M	0.811	110.37	0.532	11.1	-1.5	9.6	369	4	2.91	0.811			2.983		590			5.9	
	301M	0.798	116.54	0.552	10.9	-1.5	9.4	353	4	3.15	0.798			2.854		590			6.0	17.9
222M		0.827	137.40	0.604	10.1	-1.5	8.6	296	8	4.89	0.780	2.872				561		16.1		
	222M	0.835	134.56	0.598	10.2	-1.5	8.7	303	8	4.54	0.767			2.896		590				14.3
111A		2.078	43.60	0.241	17.5	-1.5	16.0	4096	8	11.91	0.960	3.564	3.599	2049	2173	182.8	172.4			
200A		1.799	50.80	0.278	16.3	-1.5	14.8	3505	6	8.42	0.944	3.564	3.599	2049	2173	81.6	76.9			
220A		1.272	74.60	0.393	13.5	-1.5	12.0	2304	12	3.66	0.900	"	"	"	"	"	"	44.4	41.9	
311A		1.085	90.60	0.463	12.2	-1.5	10.7	1832	24	2.80	0.855	"	"	"	"	"	"	51.3	48.4	
222A		1.039	96.0	0.481	11.9	-1.5	10.4	1731	8	2.74	0.850	"	"	"	"	"	"	15.7	14.8	
400A		0.899	117.9	0.556	10.8	-1.5	9.3	1384	6	3.22	0.800	"	"	"	"	"	"	10.4	9.8	
331A		0.825	137.9	0.606	10.1	-1.5	8.6	1183	24	4.99	0.778	"	"	"	"	"	"	53.8	50.7	
420A		0.805	146.5	0.621	9.9	-1.5	8.4	1129	24	6.89	0.762	"	"	"	"	"	"	69.5	65.5	

Figura B.1: Cálculo das intensidades teóricas para o $Fe - \alpha$ e $Fe - \gamma$ em aços, usando radiação de cobre [77].

Na tabela apresentada na figura B.1 podem-se observar os parâmetros característicos de cada pico de difração de cada fase, $Fe - \alpha$ e $Fe - \gamma$, para a radiação de cobre. É a partir desta tabela que podemos identificar os picos obtidos nos difractogramas das dosagens de fase e determinar, a partir das intensidades teóricas (R) nela listadas, determinar a quantidade de cada fase presente no material.