

Paula Moreira Magalhães

Análise de falha de parafuso de fixação de costado de
tanque de armazenamento de água ($V = 25.000 \text{ m}^3$)

São Paulo
2021

Paula Moreira Magalhães

Análise de falha de parafuso de fixação de costado de
tanque de armazenamento de água ($V = 25.000 \text{ m}^3$)

Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dr. André Paulo
Tschiptschin

São Paulo
2021

Resumo

Foi realizada a análise de falha de um parafuso do costado de um tanque de armazenamento de água localizado no Sistema Produtor São Lourenço de adução de água bruta, próximo à cidade de São Paulo. Através da análise de micrografias e fractografias e pela análise semiquantitativa por dispersão de energia (EDS) pode-se descobrir que a trinca se iniciou após um pite (causado pela corrosão por pites) ter alcançado um tamanho crítico para nuclear e propagar a trinca. Não se pode definir ao certo qual foi o mecanismo que atuou no parafuso para ter ocorrido tal propagação, ou até se foi uma ação individual ou conjunta, mas pode-se levantar hipóteses sobre a existência ou não dos mecanismos de Corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio e fadiga-corrosão. Considerando a oxidação como o principal fator na fratura analisada, recomenda-se por fim que seja feito um processo de galvanização à fogo ao invés de galvanização mecânica e a troca do material do parafuso para um aço inoxidável duplex.

Abstract

It was performed a failure analysis on a screw from the side of a water storage tank located on the Sistema Produtor São Lourenço of gross water adduction, near São Paulo city. Through the analysis of the micrography and fractography and the analysis of the Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), it was found that the crack started after a pit (caused by pit corrosion) reached a critical size to nucleate and propagate the crack. It can't be defined for sure what was the mechanism acting on the screw that caused such a propagation, or even if it was a individual or combined action, but is possible to create hypothesis on the existance (or not) of the mechanisms of Stress Corrosion Cracking, Hydrogen Embrittlement and Corrosion Fatigue. Considering the oxidation as the main factor acting on the studied fracture, it is recommended to perform a hot dip galvanization instead of a mechanical galvanization and also the change of the screw material to a duplex stainless steel.

Agradecimentos

A Universidade de São Paulo. A minha família, em especial aos meus pais que me proporcionaram a educação que me trouxe até aqui. A minha companheira de jornada e melhor amiga, Camila Renda. As minhas segundas mães que o PMT me proporcionou, Regina e Joana. A meu professor orientador André Paulo Tschiptchin pela extensa bibliografia cedida. Ao técnico Rafael Maia pela ajuda imprescindível na preparação de amostras. Ao doutorando Henrique Boschetti pela ajuda e orientação.

Lista de figuras

Figura 1 - Tanques de armazenamento de água V=25000 m ³	9
Figura 2 - Tanque de armazenamento de água V=25000 m ³	10
Figura 3 - Detalhe da instalação dos parafusos de fixação das chapas do costado	10
Figura 4 - Parafuso quebrado no costado do tanque.....	11
Figura 5 - Dois parafusos quebrados em serviço	11
Figura 6 - Aspecto de três parafusos inteiros, respectivamente, sem uso e retirados dos tanques 2 e 3.....	11
Figura 7 - Diagrama esquemático dos fatores envolvidos na corrosão sob tensão	13
Figura 8 - foto do parafuso fraturado [1].....	13
Figura 9 – Superfície de fratura do parafuso [1]	14
Figura 10-MEV mostrando fratura por clivagem [1].....	13
Figura 11 – MEV mostrando uma fratura intergranular [1]	14
Figura 12 - MEV mostrando uma fratura por dimple [1]	15
Figura 13 – Resultado da análise pelo programa mostrando o local da tensão residual máxima [1]	15
Figura 14 - Diagrama esquemático dos fatores envolvendo SCC no caso do parafuso de fixação do motor de helicóptero [1].....	16
Figura 15 - Superfície de fratura do parafuso mostrando duas regiões distintas: (A) região brillante, (B) região escura [3]	18
Figura 16 - Interface entre as duas regiões [3]	18
Figura 17 - superfície de fratura mostrando abertura explosiva [3]	19
Figura 18 - Fractografias por MEV: (a) e (b) regiões escuras, (c) região clara [3].....	19
Figura 19 - Fractografia no MEV da região de interface [3]	20
Figura 20 - Geometria do corpo de prova onde a é o tamanho da trinca, B a espessura, W o comprimento e H a altura [4]	22
Figura 21 - Crescimento de trinca por fadiga-corrosão em circuito aberto [4]	23
Figura 22 - Crescimento de trinca por fadiga-corrosão sob potencial catódico [4]	24
Figura 23 - Crescimento de trinca por fadiga-corrosão sob potencial anódico [4]	25
Figura 24 - Micrografia óptica da superfície do parafuso (a) antes do tratamento térmico, (b) depois de 15 minutos de tratamento térmico e (c) depois de 30 minutos de tratamento térmico [5]	28
Figura 25 - Distribuição dos elementos na superfície do parafuso depois do tratamento térmico por (a) 15 minutos e (b) 30 minutos [5].....	29
Figura 26 - Micrografia por MEV da camada intermetálica depois de tratamento térmico por (a) 15 minutos e (b) 30 minutos [5]	30
Figura 27 - curvas de polarização de aço sem revestimento, zinco de referência, aço galvanizado sem tratamento térmico e aço galvanizado com tratamento térmico em solução de NaCl 5%wt [5]	

.....	30
Figura 28 - Resultado do EDS do parafuso novo	33
Figura 29 - MEV da superfície de um parafuso novo.....	33
Figura 30 - Exame visual em lupa estereoscópica da superfície de fratura	34
Figura 31 - MEV da área selecionada para realização do EDS	35
Figura 32 - Resultado do EDS do parafuso fraturado	35
Figura 33 - Superfície de fratura vista no MEV com aumento de (a) 80x e (b) 2800x	36
Figura 34 - Micrografia em microscópio óptico (aumento de 500x).....	36
Figura 35 - Micrografia em MEV.....	37
Figura 36 - desenho esquemático da corrosão por pites [7]	39
Figura 37 - desenho esquemático do parafuso, chapas e suas tensões.....	41
Figura 38 - Representação esquemática da evolução da trinca no parafuso.....	42

Sumário

1	Introdução	9
2	Revisão Bibliográfica	12
2.1	Mecanismos de fragilização.....	12
2.1.1	Corrosão sob tensão.....	12
2.1.2	Fragilização por hidrogênio	16
2.1.3	Fadiga – corrosão.....	21
2.2	Klc e KIscc	26
2.3	Processos de revestimento.....	27
2.3.1	Galvanização mecânica	27
2.3.2	Galvanização a fogo	31
2.3.3	Decapagem ácida	31
3	Materiais e Métodos	31
4	Resultados	32
4.1	Parafuso novo	32
4.2	Parafuso fraturado	33
5	Discussão.....	37
6	Sugestão de melhoria.....	42
7	Conclusão	44
8	Referências.....	46

1 Introdução

Próximo à cidade de São Paulo, encontra-se um dos maiores reservatórios de água da América Latina. O reservatório consiste em três grandes tanques de capacidade de 25.000 m³ Figura 1) que acumulam água captada de uma barragem. A água da barragem captada é tratada com sulfato de cobre, adicionado para fins algicidas. Os tanques operam em ciclos de enchimento e esvaziamento total uma vez ao dia e a água acumulada segue para uma estação de adição de cloro para desinfecção, situada a ~100 m do tanque.



Figura 1 - Tanques de armazenamento de água V=25000 m³ [acervo pessoal do professor André Paulo Tschiptschin]

Cada tanque foi construído juntando chapas calandradas de aço ASTM 656 HSLA (High Strength Low Alloy). A união das chapas foi feita usando parafusos de meia polegada SAE J429 Grau 8, de cabeça abaulada com cravos de fixação nas chapas, galvanizados mecanicamente. A Figura 2 mostra mais de perto o aspecto de um dos tanques e a Figura 3 mostra um esquema da instalação do parafuso de fixação das chapas.

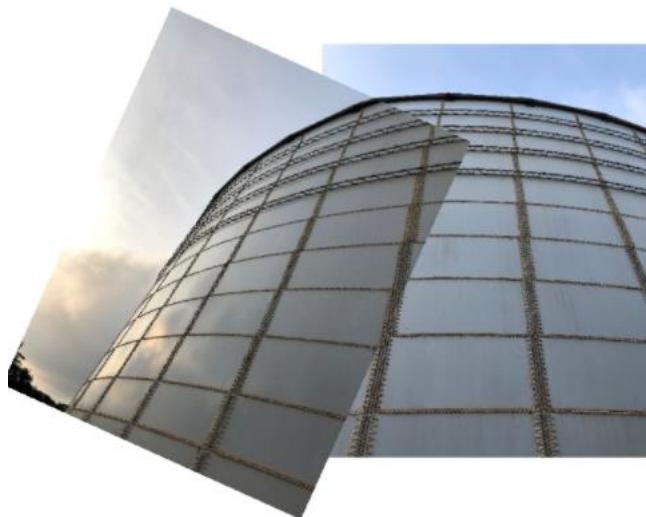


Figura 2 - Tanque de armazenamento de água V=25000 m³ [acervo pessoal do professor André Paulo Tschiptschin]

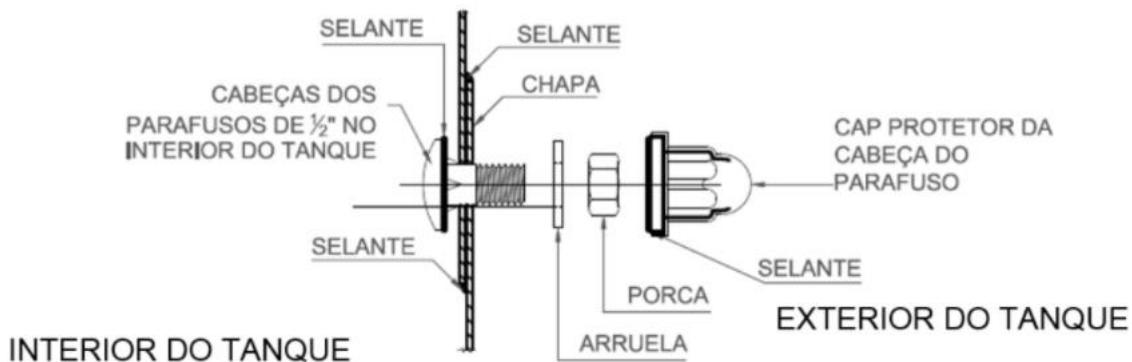


Figura 3 - Detalhe da instalação dos parafusos de fixação das chapas do costado [acervo pessoal do professor André Paulo Tschiptschin]

Foi usado um selante elástico universal (SIKAFLEX) com o objetivo de evitar vazamento de água pelos furos por onde passam os parafusos de união das chapas e também para evitar contato da água com o parafuso e subsequente corrosão. O selante é um monocomponente à base de Polímero Terminado em Silano (STP), que cura ao entrar em contato com a umidade da atmosfera, formando um elastômero durável.

Os tanques entraram em operação no segundo semestre de 2018 e no final do mês de julho foram constatados vazamentos pelas juntas de chapas do costado. À primeira vista acreditou-se que o problema seria a falta de aperto dos parafusos e recomendou-se ajuste do torque, contudo, os vazamentos continuaram acontecendo e durante inspeção foram encontrados parafusos rompidos, sendo determinado como a

verdadeira causa do vazamento. As Figuras 4, 5 e 6 mostram respectivamente o local onde foram encontrados os parafusos fraturados, a foto de dois parafusos fraturados e o aspecto de três parafusos inteiros, um sem uso e os outros dois retirados dos tanques.



Figura 4 - Parafuso quebrado no costado do tanque [acervo pessoal do professor André Paulo Tschiptschin]



Figura 5 - Dois parafusos quebrados em serviço [acervo pessoal do professor André Paulo Tschiptschin]



Figura 6 - Aspecto de três parafusos inteiros, respectivamente, sem uso e retirados dos tanques 2 e 3 [acervo pessoal do professor André Paulo Tschiptschin]

O objetivo do trabalho é determinar as causas da fratura dos parafusos para poder ser tomada uma decisão referente à troca parcial ou total dos parafusos dos tanques. É importante ressaltar que todos os

parafusos quebraram depois de um tempo, caracterizando o que se chama de fratura retardada (delayed fracture). Portanto, a revisão bibliográfica feita a seguir irá focar em possíveis causas de fragilização, além de discutir métodos de galvanização visto que os parafusos do tanque passaram por esse processo de revestimento.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Mecanismos de fragilização

Os mecanismos de fragilização apresentados nessa revisão foram escolhidos por apresentarem uma maior relação com o caso de análise de falhas estudado e são eles: corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio e fadiga-corrosão

2.1.1 Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão (em inglês stress corrosion cracking e por isso conhecido como SCC) é uma falha em serviço que ocorre em ligas suscetíveis e é causada pela ação conjunta de tensões de tração com um meio corrosivo [10]. A Figura 7 é um diagrama esquemático dos fatores necessários para ocorrência de corrosão sob tensão. É difícil detectar uma trinca de corrosão sob tensão antes que ela alcance seu comprimento crítico de fratura [1].

A corrosão sob tensão ocorre somente se as três condições especificadas na Figura 7 ocorrerem simultaneamente. Em relação ao material, o aço é mais suscetível quando possui uma dureza maior que 39 HRC, já se tratando da tensão residual a tensão aplicada deve ser maior que a tenacidade à fratura do material dividida pela raíz quadrada de π vezes o comprimento da trinca, e por último o meio deve conter elemento fragilizante ou capaz de fornecimento de hidrogênio.

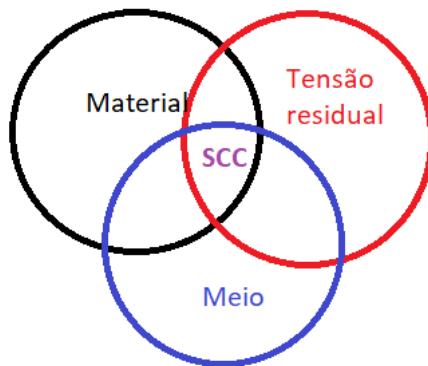


Figura 7 - Diagrama esquemático dos fatores envolvidos na corrosão sob tensão

A seguir será feita uma revisão bibliográfica que discute os fatores inerentes no processo de fragilização (material, meio e tensão residual). A revisão é de um caso de análise de falhas por SCC de um parafuso de fixação do motor de um helicóptero [1]. Primeiro será dado um panorama geral do caso, seguido das diversas evidências de que a fratura ocorreu de fato por corrosão sob tensão e por último uma análise da atuação de cada um dos fatores mostrados no digrama.

O parafuso que falhou conecta os dutos e válvulas que transferem o ar comprimido da unidade de força auxiliar para o motor de ignição no motor de um helicóptero. As condições em que o parafuso se encontrava eram as mesmas à qual se encontrava o ar comprimido, ou seja, pressão entre 0,27 MPa e 0,34 MPa e temperatura de 149 a 249 °C, além de ter sido apertado com um torque de 4 a 5 Nm. Foi feita uma análise da composição química para descobrir o material do parafuso e concluiu-se que se tratava de um aço inoxidável 431, que é um aço inoxidável martensítico que adquire muitas de suas propriedades mecânicas durante o tratamento térmico quando a martensita é formada, e por isso é comumente usado em aplicações que requerem alta resistência mecânica. A tabela 1 apresenta os resultados da análise da composição química já comparando-na à composição química de um aço inox 431.

Tabela 1 - análise química do parafuso de fixação fraturado [1]

	Composição %									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe
Aço Inox 431	Máx 0,2	Máx 1,0	Máx 1,0	Máx 0,04	Máx 0,03	1,25 - 2,5	15,0 - 17,0			Restante
Parafuso de fixação	0,17	0,59	0,73	0,02	0,001	1,48	15,65	0,02	0,17	Restante

As análises visuais macrográficas (Figuras 8 e 9) evidenciam claramente

que ocorreu uma fratura frágil sem nenhuma deformação plástica. O círculo na Figura 9 mostra produto de corrosão na superfície de fratura, cobrindo cerca de 70% da superfície. Além disso, a espectrometria de raio-X por energia dispersiva foi feita nas áreas em que se observou a corrosão macroscópica tendo sido detectados material corrosivo contendo cloro ou enxofre.



Figura 8 - foto do parafuso fraturado [1]

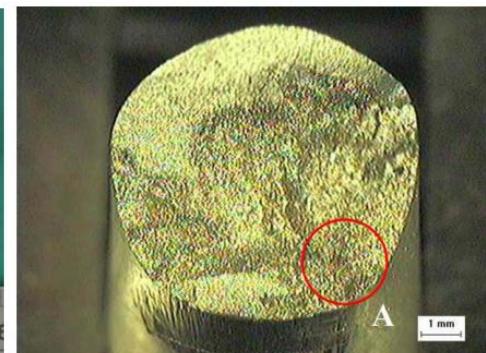


Figura 9 – Superfície de fratura do parafuso [1]

A fratura se iniciou na área de dobra e fresagem, desenvolvida para permitir que o parafuso encaixasse mais facilmente, mas que se torna uma área de concentração de tensões residuais.

A superfície de fratura foi observada no MEV e o resultado indicou diferentes modos de fratura conforme a trinca se propagava da origem até a região final. A Figura 10 é a micrografia da região de início da trinca, onde é possível observar uma fratura por clivagem ou quase clivagem. A Figura 11 é a micrografia da área de transição que mostra uma fratura intergranular. Por último a figura 12, micrografia da área final de fratura, apresenta uma fratura por dimples.

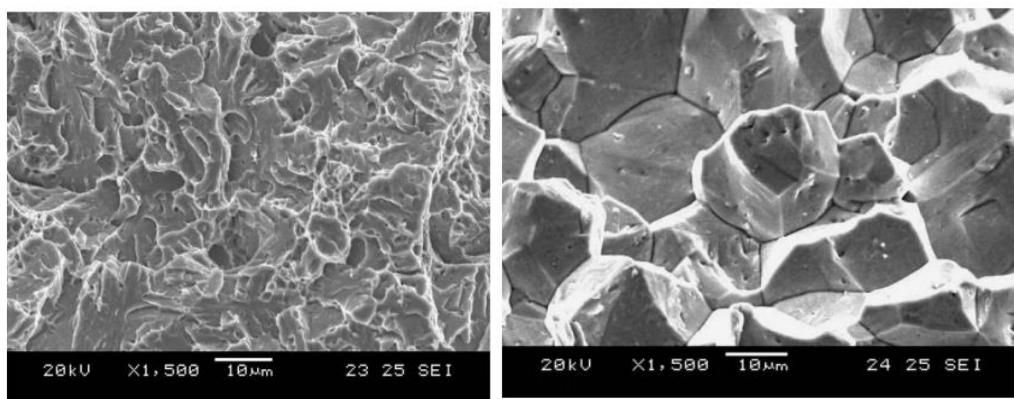


Figura 10-MEV mostrando fratura por clivagem [1]

Figura 11 – MEV mostrando uma fratura intergranular [1]

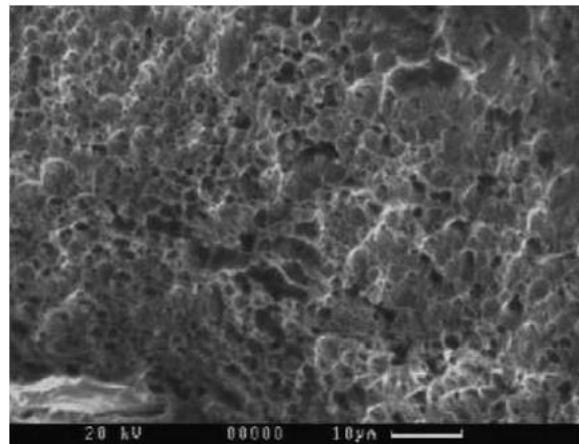


Figura 12 - MEV mostrando uma fratura por dimple [1]

Todos estes resultados apresentados confirmam que o parafuso falhou depois que uma fratura intergranular assistida por corrosão se propagou para uma fratura de tamanho crítico. Para total entendimento da atuação dos fatores envolvidos na fratura mostrados na Figura 7, será feita uma análise deles a seguir, separando a análise da tensão residual por ser uma análise mais extensa.

A tensão residual no parafuso foi estimada usando um programa de análise de elementos finitos, CATIA V5. As condições de contorno inseridas no programa são uma carga uniaxial de 123 N (força máxima induzida por um torque de 4 a 5 Nm) na área de aperto da porca e o lado oposto a esse fixo na direção axial e livre na direção de rolagem. A Figura 13, gerada pelo programa, mostra uma tensão máxima estimada de 51 MPa exatamente na mesma posição onde ocorreu a fratura.

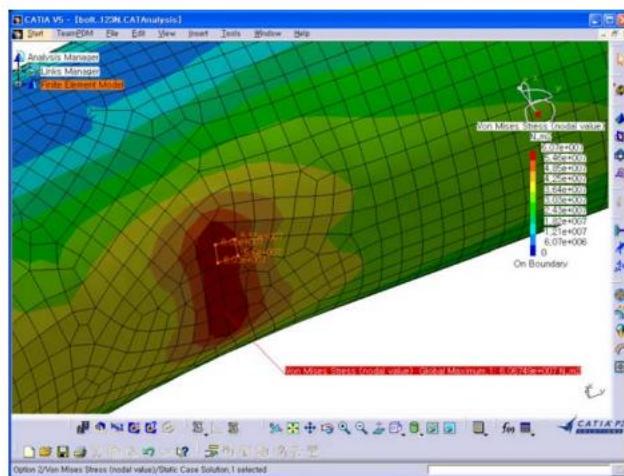


Figura 13 – Resultado da análise pelo programa mostrando o local da tensão residual máxima [1]

Já se tratando do material e condições do meio, sabe-se que o aço

inoxidável 431 possui uma resistência à corrosão considerável na atmosfera, contudo, quando é exposto a altas temperaturas, como as da válvula de ar (149 – 249 °C), elementos como cloro e enxofre podem facilmente penetrar no aço. O aço inoxidável 431 pode chegar a valores de dureza de 44 HRC, valor acima do apontado previamente como o valor que torna o aço mais suscetível a fragilização (39 HRC). Além disso, tem sido reportado que altas temperaturas impedem a ação de inibidores de corrosão e aumentam visivelmente a taxa de corrosão.

A partir de todas essas informações pode-se incrementar o diagrama da Figura 7 com as informações da análise de falha do parafuso de fixação do motor de helicóptero, gerando o diagrama mostrado na Figura 14. Esse diagrama exemplifica bem os fatores envolvendo fratura por corrosão sob tensão em um caso real de falha de um parafuso.

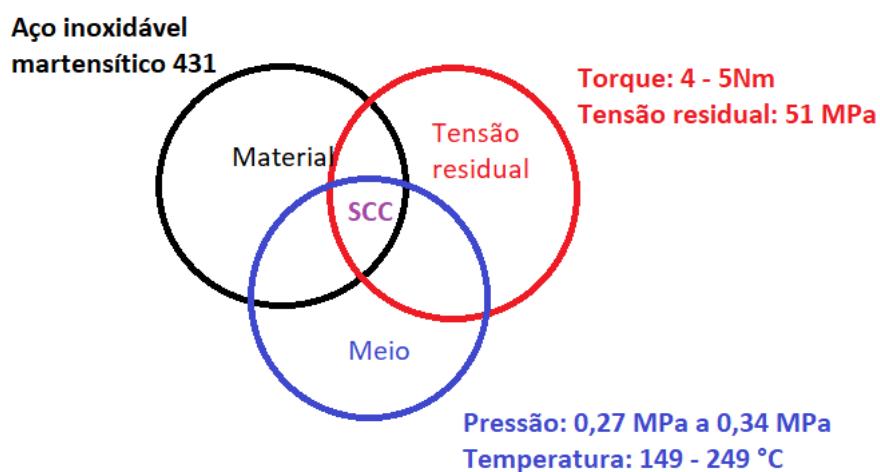


Figura 14 - Diagrama esquemático dos fatores envolvendo SCC no caso do parafuso de fixação do motor de helicóptero [1]

2.1.2 Fragilização por hidrogênio

A fragilização por hidrogênio acontece quando os átomos de hidrogênio se difundem para dentro de uma peça de aço, o hidrogênio pode ficar dissolvido no reticulado cristalino ou pode acumular em espaços vazios, defeitos e outras descontinuidades metalúrgicas. O hidrogênio mono atômico (menor átomo intersticial) difunde muito rápido mesmo em temperatura ambiente, podendo se difundir mais rápido ainda em temperaturas acima da temperatura ambiente [3].

O hidrogênio pode afetar negativamente as propriedades mecânicas de um metal, causando queda de ductilidade, fragilização, formação de trincas intergranulares, podendo levar à fraturas [11]. Os efeitos do hidrogênio nas propriedades mecânicas de um aço dependem de diversos parâmetros: composição química, microestrutura (fases, constituintes, precipitados e inclusões), macroestrutura (dobras e segregações), condições de carregamento do hidrogênio (fonte de hidrogênio, temperatura, condições de superfície e condições de tensão durante o carregamento) e condições da carga (gradiente de tensões). [2]

O fluxo de hidrogênio dentro do material é influenciado pela presença de armadilhas que podem ser classificadas de acordo com o tipo de interação e energia de ativação. Distingui-se então dois tipos de armadilhas, que dependem da temperatura e tempo necessário para liberar o hidrogênio do aço: armadilhas reversíveis e armadilhas irreversíveis [2].

As armadilhas reversíveis são vazios, contornos de grão e discordâncias, que requerem baixa energia de ativação para que o hidrogênio saia delas. O hidrogênio nessas armadilhas pode ser considerado como hidrogênio difusível e é o mais perigoso, já que consegue se mover para dentro da rede cristalina em direção à regiões sob alta tensão, como entalhes e pontas de trinca, levando então à fragilização. Já as armadilhas irreversíveis são carbetas de cromo, vanádio e molibdênio, MnS e Fe₃C, que requerem alta energia de ativação para que o hidrogênio saia delas. O hidrogênio nessas armadilhas é considerado não difusível e, portanto, um aumento nesse número de armadilhas pode reduzir a difusividade do hidrogênio e a vulnerabilidade à fragilização [2].

Como feito no item anterior, será analisada aqui uma fratura por fragilização por hidrogênio [3], com o intuito de melhor exemplificar esse mecanismo de fragilização e suas consequências.

Um parafuso de aço 35NCD16 fraturou na rosca ao ser aplicado um torque específico, durante operação de montagem, o que indica que o parafuso nem chegou a trabalhar. O processo de fabricação do parafuso envolveu um tratamento térmico de esferoidização antes de fazer a estampagem a frio do aço, que foi seguida por rolamento da rosca. Por último os parafusos passaram por têmpera e revenimento e depois revestidos com um revestimento de cádmio como proteção contra corrosão e também como lubrificante.

A superfície de fratura (Figura 15) consiste de duas regiões, uma no meio brilhante e outra em volta escura e que se espalha para a periferia da superfície. As regiões eram muito distintas, havendo uma clara demarcação de uma interface quase circular das duas regiões, como mostrado na Figura 16. O diâmetro da parte brilhante era de aproximadamente 6mm, o que indica que a trinca alcaçou uma profundidade de aproximadamente 4 mm do parafuso de 10 mm de diâmetro antes de ocorrer a fratura catastrófica. Além disso foram observadas bolhas de hidrogênio (blisters) na superfície de fratura (Figura 17).

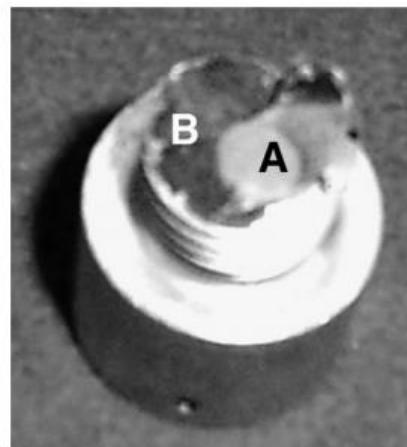


Figura 15 - Superfície de fratura do parafuso mostrando duas regiões distintas: (A) região brilhante, (B) região escura [3]

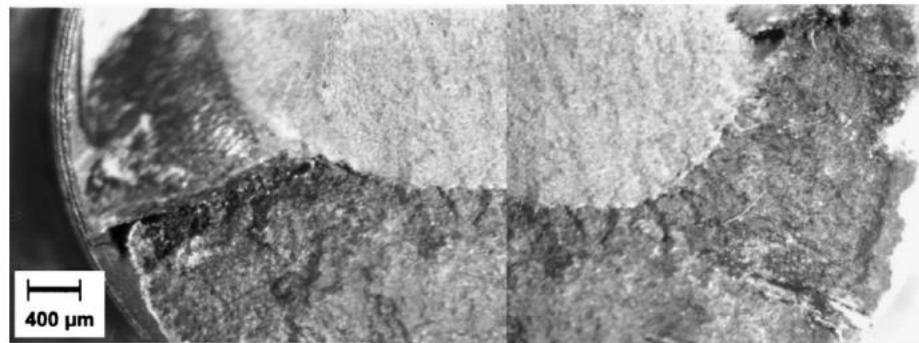


Figura 16 - Interface entre as duas regiões [3]

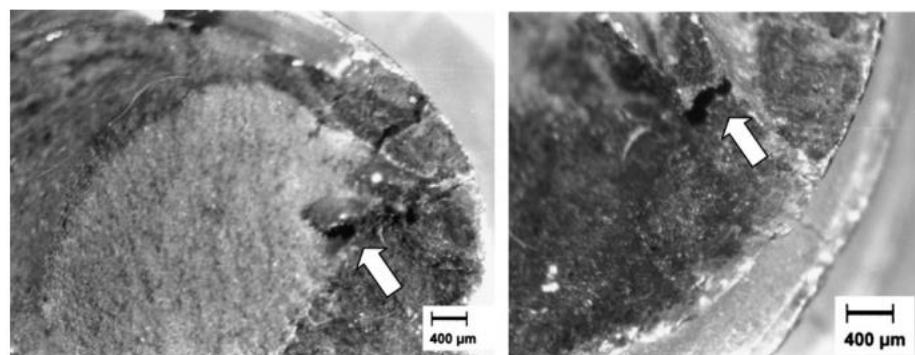


Figura 17 - superfície de fratura mostrando abertura explosiva [3]

Foram preparadas amostras da superfície de fratura para análise fractográfica. Primeiro foram analisadas 3 amostras da superfície de fratura no MEV, sendo duas amostras da região escura, a e b na Figura 18, e uma amostra da região clara, c na Figura 18. É possível observar nessas imagens que ocorreu uma fratura intergranular na região escura e uma fratura por dimple na região clara. Além disso, uma análise no MEV de uma amostra da interface entre as duas regiões distintas confirmou a transição de fratura frágil intergranular para a fratura dítil por dimples (Figura 19).

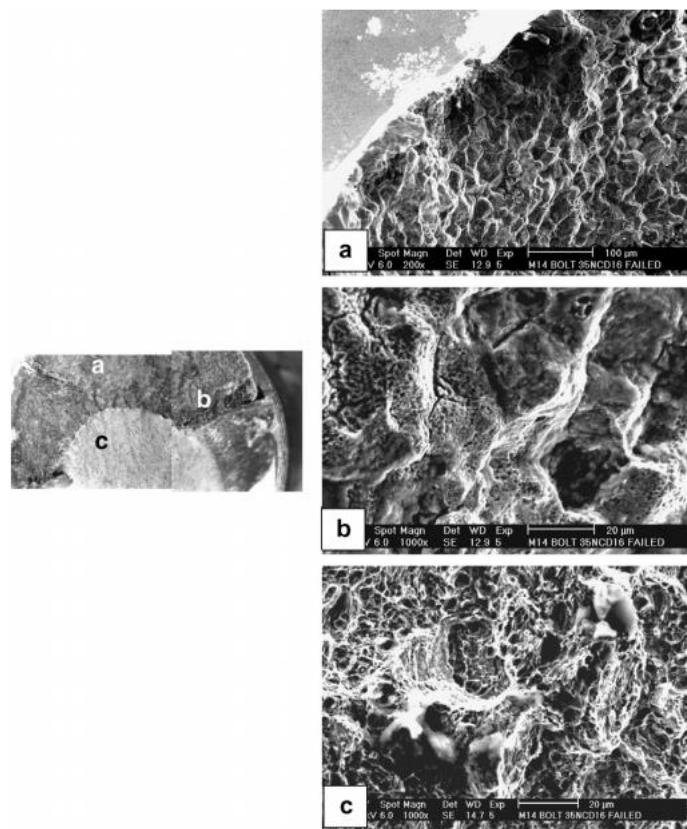


Figura 18 - Fractografias por MEV: (a) e (b) regiões escuras, (c) região clara [3]

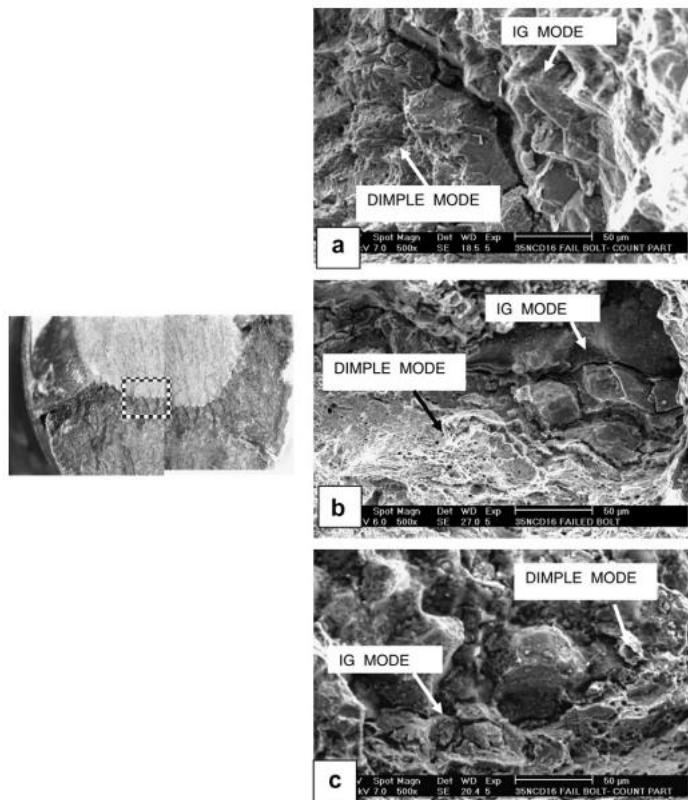


Figura 19 - Fractografia no MEV da região de interface [3]

A presença das duas regiões, cada uma com seu modo de fratura específico, indicou que as trincas se propagaram a partir da superfície em direção ao centro por uma certa distância por micromecanismos frágeis, enquanto o material no centro foi submetido à sobrecarga, devido à concentração de tensões na ponta da trinca frágil associada ao esforço torcional durante a aplicação do torque, e por isso a fratura por dimples. Foi observada fratura típica intergranular por fragilização por hidrogênio e embora alguma plasticidade na ponta da trinca pudesse ser observada, concluiu-se que a fratura ocorreu por fragilização por hidrogênio, o que explica todas as evidências encontradas, que serão citadas a seguir junto com sua explicação.

As características intergranulares podem ser explicadas pelo fato de que concentrações de hidrogênio altas o suficiente, à frente da ponta da trinca, reduzem as forças de coesão da ligação metálica nos contornos de grão, de modo que a tensão residual local, perpendicular ao plano de fratura, se torna maior que a força coesiva entre os grãos. Isso resulta no avanço da trinca ao longo das descontinuidades metalúrgicas, preferencialmente contornos de grão, e por isso formando facetas intergranulares.

As bolhas de hidrogênio, também conhecidas como blisters, ocorrem

porque o aumento da concentração de hidrogênio em algumas descontinuidades cria uma pressão interna que aumenta o crescimento do vazio e resulta em combinação de dois átomos de hidrogênio formando uma molécula com forte expansão volumétrica ou aumento de pressão, levando a formação de bolhas (blisters)

As causas prováveis para a retenção do hidrogênio são o tratamento térmico (esferoidização) em um forno com ambiente não controlado e recozimento inadequado do parafuso após revestimento de cádmio, já que a norma indica que o material deve ser aquecido a 200 °C (tratamento de desidrogenação) para possibilitar a difusão do hidrogênio para fora do material e recuperação da plasticidade. A difusão do hidrogênio ocorreu sob influência da tensão residual, introduzida no material durante a têmpora, alcançando uma certa distância para dentro do parafuso e deixando no caminho blisters. Assim, restaram apenas 6 mm do material para suportar a carga, de modo que durante a aplicação do torque, a carga aplicada superou o limite de escoamento, levando a um modo de fratura dútil no restante do material.

2.1.3 Fadiga – corrosão

O mecanismo de fadiga-corrosão é um mecanismo de fragilização que ocorre sob a ação conjunta de corrosão e carga ciclífica. O componente de fadiga (carga-cíclica) já foi muito estudado e no geral é causado pelo mecanismo de deformação plástica na ponta da trinca [4].

O crescimento da trinca em fadiga-corrosão pode ser determinado pela expressão $\frac{da}{dN} = D(t)\Delta\varphi$, onde a é o comprimento da trinca, N é o número de ciclos, $D(t)$ é uma função dependente do tempo ou frequência e $\Delta\varphi$ é a variação da taxa de liberação de energia aplicada. [4]

Para entender a taxa de liberação de energia é necessário entender o conceito de energia de superfície. Esse conceito se baseia na premissa de que na ponta da trinca as ligações entre os átomos são muito vulneráveis à ataques do meio, de modo que uma reação química contribui para a redução da energia de superfície e, logo, para a redução da tensão total necessária para a propagação da trinca.

Em materiais frágeis, a taxa de liberação de energia φ é igual a energia de superfície real necessária para gerar duas novas superfícies, já em materiais onde ocorre deformação plástica na ponta da trinca antes da fratura, φ é a somatória das energias de superfície reais e a energia referente à deformação plástica usada na formação de novas superfícies. Portanto, o efeito do meio na redução da energia necessária para gerar as novas superfícies por reação química pode ser aplicado aos materiais frágeis, mas não pode ser aplicado para materiais onde ocorre deformação plástica já que o termo de trabalho plástico é muito maior que o termo de energia de superfície [4].

Barson [4] realizou um experimento para estudar os mecanismos de crescimento da ponta da trinca em fadiga-corrosão em termos de

- 1 – efeito de potencial aplicado na taxa macroscópica de crescimento de trinca
- 2 – natureza do pH (se ácido ou básico) na ponta da trinca
- 3 – as características dos modos de fratura microscópica

Os corpos de prova usados para o teste experimental são de aço 12Ni-5Cr-3Mo e tem a geometria mostrada na Figura 20, em que a espessura é de 50,8 mm. O corpo de prova é preso nas garras da máquina de ensaio pelos dois furos e é submetido à esforços cíclicos até gerar uma trinca de fadiga com raio de curvatura da ponta micrométrico.

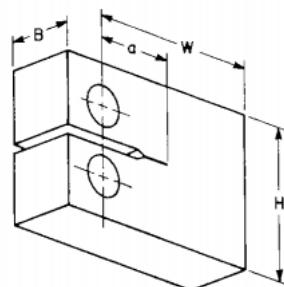


Figura 20 - Geometria do corpo de prova onde a é o tamanho da trinca, B a espessura, W o comprimento e H a altura [4]

Teste foi feito em temperatura ambiente em uma solução aquosa 3% de cloreto de sódio com freqüência de 600 e de 6 cpm (ciclo por minuto). Os corpos de prova foram submetidos à carga no meio e a fratura por fadiga foi iniciada e

propagada sob tensão cíclica tensão/tensão com uma carga máxima de 5,4 toneladas e uma carga mínima constante de 1,4 toneladas, ambas controladas com mais ou menos 1%. Todos os testes foram conduzidos a um pH de $7 \pm 0,5$ e temperatura de $23,9 \pm 1,1$ °C.

Antes de iniciarem os ensaios potenciosstáticos foi medida a taxa de crescimento da trinca em função do fator de intensidade de tensão (K_{Ic}), gerando a curva apresentada na Figura 21. Os ensaios potenciosstáticos foram então conduzidos para medir o efeito da polarização anódica e catódica nas trincas. A corrente anódica produz uma descarga de íons de hidrogênio e a corrente catódica produz uma corrente de dissolução anódica na ponta da trinca. Dessa forma, se a aplicação de uma corrente catódica diminuir o tempo para a falha e a corrente anódica aumentar o tempo para falha, o mecanismo de fragilização ocorrendo na ponta da trinca por fadiga-corrosão seria de fragilização por hidrogênio e se ocorresse o contrário o mecanismo seria de caminho ativo.

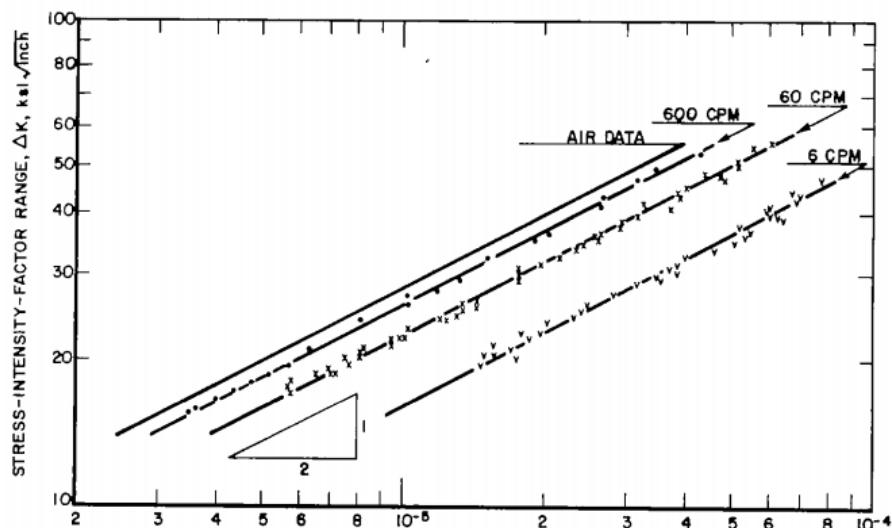


Figura 21 - Crescimento de trinca por fadiga-corrosão em circuito aberto [4]

O teste feito aplicando potencial catódico, iniciado a uma frequênciade 600 cpm e depois alterada para 6 cpm, resultou na curva apresentada na Figura 22. Primeiro nota-se que um estado estável na taxa de crescimento foi alcançado quando se diminuiu a frequênciade e que após aplicação de um potencial de -800 mV a taxa de crescimento da trinca aumentou, o que mostra que o potencial tem sim influênciade na taxa de propagação da trinca. Por último pode-se notar que ao aplicar um potencial de -1200 mV houve um aumento muito maior na taxa de crescimento da trinca, o que é esperado devido à reações de dissociação com

liberação de H₂, que leva a fragilização por hidrogênio.

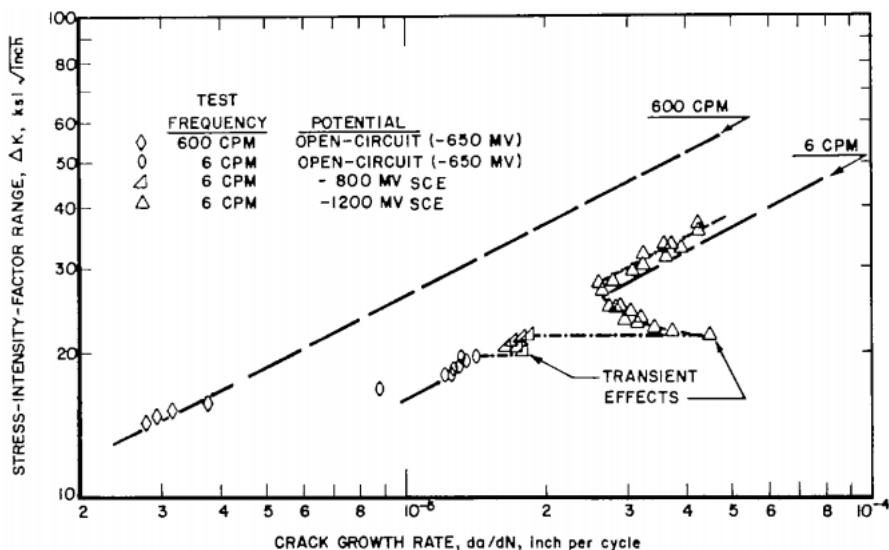


Figura 22 - Crescimento de trinca por fadiga-corrosão sob potencial catódico [4]

À primeira vista, aparenta que conforme o potencial de -1200 continua a ser aplicado, o efeito da fragilização por hidrogênio diminui, contudo, esse resultado resulta de um efeito geométrico do uso de um corpo de prova relativamente grande: quando é aplicado o potencial catódico o hidrogênio se forma na superfície e depois se difunde para o meio. O efeito do potencial catódico nessas taxas de crescimento depende então da taxa de difusão do hidrogênio externo. Consequentemente em um corpo de prova de 50,8mm a seção mediana da frente da trinca não seria inicialmente afetada e resulta na frente da trinca se tornando convexa. Quando a frente da trinca se estabiliza, volta a aumentar a taxa de crescimento.

Pode-se concluir desses resultados que o efeito do potencial, como acontece com proteções catódicas, vai geralmente depender da geometria do objeto. Assim, os efeitos de proteção catódica como inibidora do crescimento de trinca de fadiga por corrosão iria diminuir conforme a frente da trinca se move para longe da superfície.

O teste feito aplicando potencial anódico, iniciado a uma frequência de 600 cpm e depois alterada para 6 cpm, resultou na curva apresentada na Figura 23. Já nesse teste o comportamento do crescimento da trinca indicou que o mecanismo que ocorre na ponta da trinca seria de corrosão por caminho ativo.

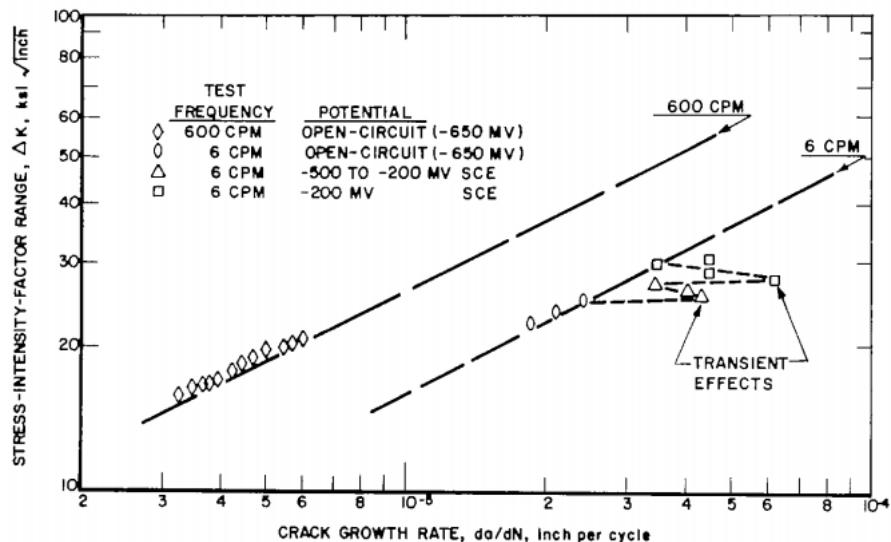


Figura 23 - Crescimento de trinca por fadiga-corrosão sob potencial anódico [4]

Assim, os resultados de ambos os testes sugerem que a fragilização do aço por fadiga-corrosão pode estar ocorrendo tanto por um mecanismos de fragilização de hidrogênio na ponta da trinca, quanto por um mecanismo de caminho ativo na ponta da trinca.

Em relação ao pH na ponta da trinca, esse se manteve sempre ácido, variando entre 3 e 7. Contudo, nos corpos de prova submetidos a potencial anódico o pH da solução nas trincas variava de 3 a 7 em distâncias muito menores que nos corpos de prova submetidos a potencial catódico.

Além disso, foram observadas perto da porção central da trinca, pequenas regiões de soluções básicas e ácidas vizinhas, o que sugere quem em corpos de prova espessos o processo eletroquímico de fadiga-corrosão pode gerar circuitos fechados dentre as regiões localizadas. Essas regiões vizinhas podem ser auto suficientes para levar adiante o processo de corrosão sob tensão e, logo, não são afetadas pelas condições externas.

Também foi feito um estudo sobre a natureza do filme óxido para se obter mais informações sobre o mecanismo de fadiga-corrosão. Foi gerada uma curva que relaciona a espessura do filme óxido formado em função da distância do centro da ponta da trinca (Figura 23). Uma extrapolação dos dados para uma espessura zero exclui a possibilidade de formação de filme óxido na ponta da trinca.

A fractografia feita em MEV do aço é mostrada na Figura 24, em que é possível ver estrias de fadiga. Fractografias da superfície de fratura na região da

ponta da trinca mostraram mecanismo de fragilização por hidrogênio em todos os corpos de prova testados tanto sob potencial anódico quanto catódico. Essa observação é consistente com o que já foi apresentado visto que o pH na ponta da trinca era de 3. O mecanismo de fragilização por hidrogênio na ponta da trinca pode levar a uma fratura por fadiga-corrosão que exibe áreas retas aparentemente intergranulares ou zonas de fratura por quase-clivagem, ou até uma combinação de tudo isso.

Voltando à equação apresentada para a taxa de crescimento da trinca $\frac{da}{dN} = D(t)\Delta\varphi$, pode-se transformá-la em $\frac{da}{dN} = D(t)[\Delta(\delta\sigma_y)]$, onde δ é deslocamento da abertura da trinca e σ_y é o limite de escoamento, de modo que $\delta\sigma_y$ é a energia dissipada por deformação plástica antes da ocorrência de fratura. No caso desse aço maraging, φ é a somatória da energia de superfície real e a energia plástica usada na formação das novas superfícies. Se essa soma é considerada como uma energia de superfície efetiva, o efeito do hidrogênio na propagação da trinca pode ser considerado como causando uma redução nessa energia de superfície efetiva.

Essa segunda equação permite o estudo do efeito do hidrogênio em termos de limite de escoamento ou ductilidade. Hidrogênio em quantidades de 1,27 a 5,08 cm³/100g Fe é suficiente para reduzir a ductilidade em 15 a 30% do valor no aço sem hidrogênio. Assim, no aço usado nesse teste, o hidrogênio gerado na região ponta da trinca causa fragilidade ao se difundir para dentro do aço, afetando a ductilidade e, portanto, causando um aumento na taxa de crescimento da trinca em fadiga-corrosão em todos os níveis de intensidade de tensão.

2.2 Klc e KIscc

Para entender a fratura analisada nesse estudo, é necessária entender o fator de intensificação de tensões KI , que quando atinge o valor crítico Klc é a tenacidade à fratura em modo de carregamento I. Tanto a tensão crítica quanto o tamanho crítico de trinca para ocorrer uma fratura catastrófica se relacionam com Klc de acordo com a equação $Klc < \sigma\sqrt{\pi a}$, onde σ é a tensão aplicada e a o tamanho da trinca, o que significa que quando há um valor de tensão e/ou um

valor de tamanho de trinca que façam essa equação ser verdadeira ocorre a fratura.

Quando se tem um ambiente que favorece a corrosão sob tensão, o valor de K_{Ic} é fortemente reduzido e passa a ser chamado de K_{Iscc} .

2.3 Processos de revestimento

Diversos processos de revestimento são aplicados em metais buscando melhorar a resistência à corrosão dos mesmos. O parafuso fraturado que será estudado nesse trabalho foi galvanizado mecanicamente e portanto será feita uma revisão bibliográfica sobre galvanização mecânica. Além disso, também será feita uma breve explicação sobre galvanização a fogo. Por último será apresentado o possível efeito deletério da decapagem ácida que normalmente é realizada antes do processo de revestimento.

2.3.1 Galvanização mecânica

A galvanização mecânica é um processo que usa energia cinética para depositar revestimentos metálicos. As partes a serem revestidas são colocadas dentro de um tambor rotativo junto com o pó metálico, esferas de vidro, água e promotores químicos. A rotação do tambor faz com que os pós metálicos soldem a frio na superfície das partes, produzindo uma camada de revestimento.

A resistência à corrosão de metais galvanizados mecanicamente é dependente da espessura do revestimento e pode ser melhorada com a adição de outras ligas, como estanho e alumínio. Também pode ser melhorada com o uso de pó em flocos, que leva a uma morfologia mais densa e camadas empilhadas que impedem pite e corrosão. [5]

Normalmente não é necessário tratamento térmico após galvanização mecânica, porém um estudo recente mostrou que um tratamento térmico em aços galvanizados mecanicamente melhora significativamente a resistência à corrosão devido à formação de uma camada intermetálica de ferro e zinco [5].

O estudo foi feito com parafusos de aço grau 1022, comumente usados em construções. O processo de galvanização se iniciou com a limpeza dos parafusos com ácido sulfúrico 15 mL por 15 minutos e depois enxaguados com

água. Os parafusos foram então adicionados ao tambor rotativo juntamente com esferas de vidro e água. Pó de cobre e sal de estanho foram adicionados para a aplicação do revestimento de base, seguidos da adição de pó de zinco no tambor rotativo, que foi realizada 6 vezes em um intervalo de 3 minutos. Depois da adição final, o tambor foi rotacionado por 15 minutos para permitir revestimento completo. Por último foi feito um tratamento térmico a 340 ± 10 °C por 15 e 30 minutos, usando um forno com ar atmosférico, e depois resfriados naturalmente até temperatura ambiente.

Obervando a microestrutura da superfície dos parafusos (Figura 24) foi possível observar a formação de uma camada intermediária entre o substrato de aço e o revestimento externo de zinco. A Figura 24a mostra a superfície antes do tratamento térmico, onde é possível notar uma interface nítida entre o revestimento e o substrato. A Figura 24b, micrografia óptica da superfície galvanizada após tratamento térmico por 15 minutos, é possível observar a camada intermediária formada apontada pela seta amarela, com espessura de $3,0 \pm 0,5$ µm, já após 30 minutos essa camada passa a ter uma espessura de $5,5 \pm 0,6$ µm, como mostrado na Figura 24c.

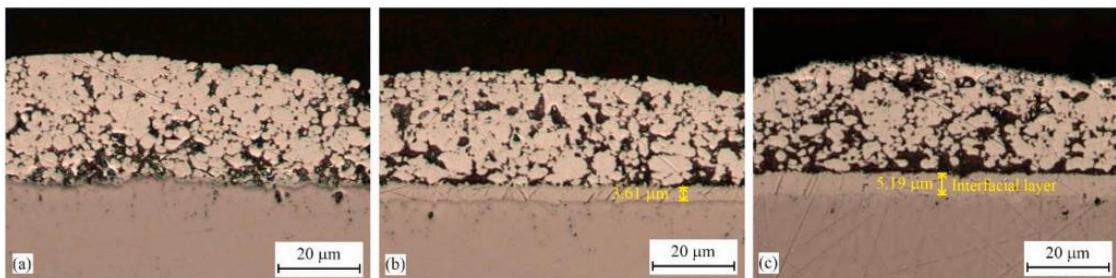


Figura 24 - Micrografia óptica da superfície do parafuso (a) antes do tratamento térmico, (b) depois de 15 minutos de tratamento térmico e (c) depois de 30 minutos de tratamento térmico [5]

Foi feito também um perfil de elementos na superfície após tratamento térmico e tal perfil pode ser visto na Figura 25. As linhas mostram que a camada interfacial é rica em Fe-Zn, com zinco sendo o maior constituinte (90 – 92%p). O teor de ferro cai drasticamente de 100%p no substrato para 8% na camada interfacial e segue decaindo até 0%p no revestimento externo. Estanho foi detectado na interface entre a camada intermediária e o revestimento externo em teores de 16%p (15 minutos) e 25%p (30 minutos). Cobre também foi detectado ocasionalmente na camada intermediária em teores de aproximadamente 1%p. O estanho e o cobre vieram do revestimento de base

aplicado antes da adição de zinco em pó no processo de galvanização mecânica.

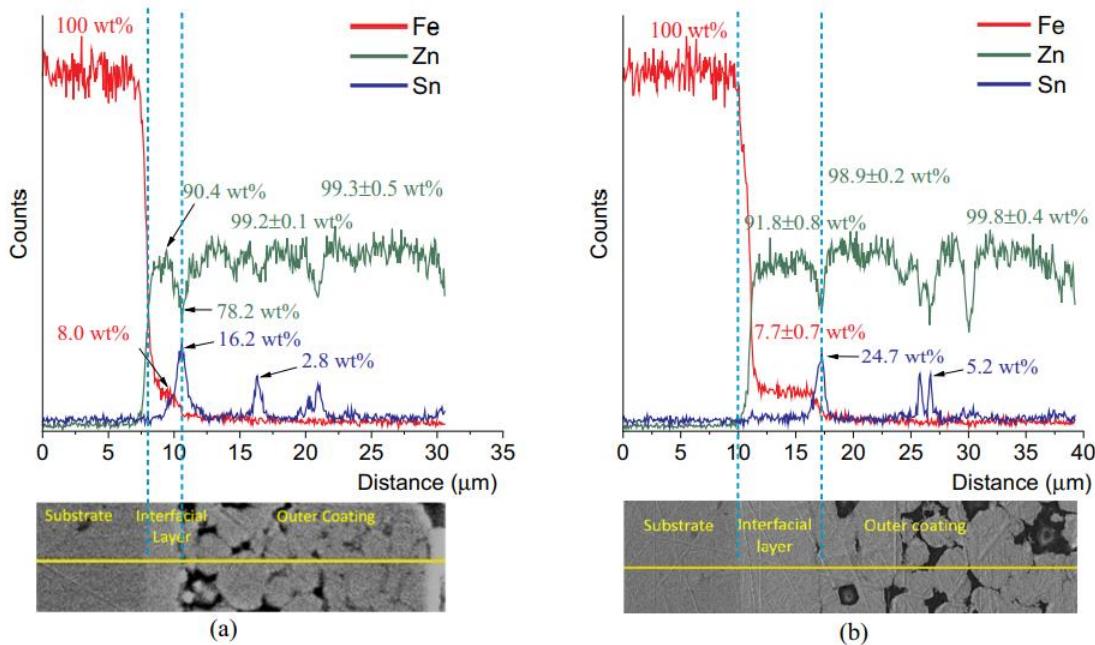


Figura 25 - Distribuição dos elementos na superfície do parafuso depois do tratamento térmico por (a) 15 minutos e (b) 30 minutos [5]

O revestimento externo consistia principalmente de zinco (99 – 100%), enquanto algumas quedas súbitas de zinco foram observadas entre as partículas de zinco, regiões que exibiam a presença de estanho em teores de 3-5%p.

Foi feita uma micrografia em MEV da camada intermediária e seu resultado é apresentado na Figura 26. Observa-se que grãos finos colunares aparecem na micrografia após 30 minutos, mas não aparecem após 15 minutos. Além disso, observam-se regiões brancas em volta das partículas de zinco, o que confirma a presença de estanho no revestimento. O Sn^{2+} da solução de sulfato é desoxidado e forma uma estrutura parecida com uma antena que fratura quando cresce acima de um certo tamanho. Essas estruturas quebradas então se juntam em flocos e preenchem os vazios entre as partículas de zinco, eventualmente conectando as partículas de zinco adjacentes formando o revestimento [5].

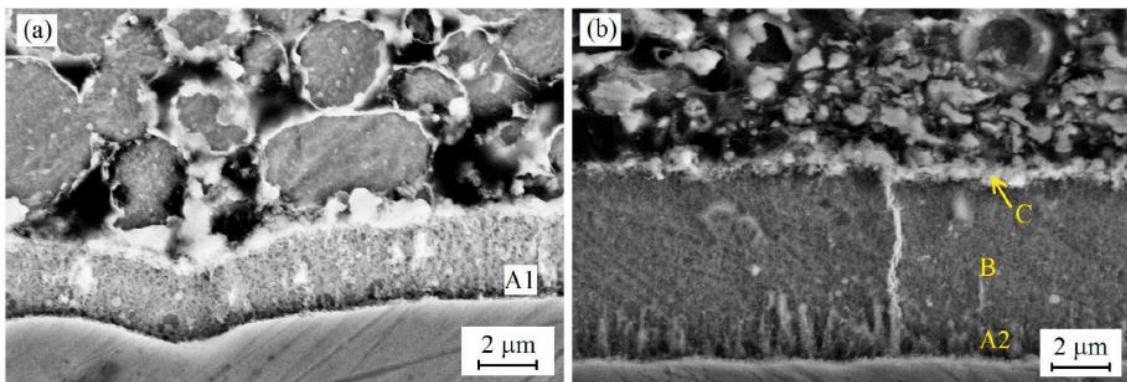


Figura 26 - Micrografia por MEV da camada intermetálica depois de tratamento térmico por (a) 15 minutos e (b) 30 minutos [5]

Foi também realizado um teste de polarização potenciodinâmica em 4 corpos de prova: um aço sem revestimento, um zinco de referência, um aço galvanizado sem tratamento térmico e um aço galvanizado com tratamento térmico de 30 minutos. O resultado desse teste é mostrado na Figura 27.

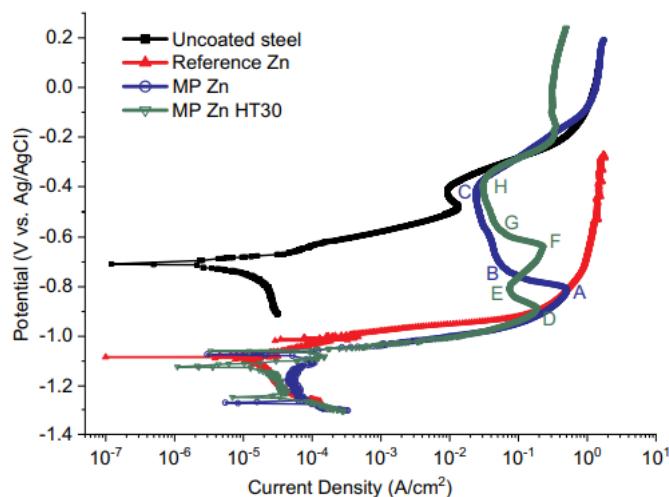


Figura 27 - curvas de polarização de aço sem revestimento, zinco de referência, aço galvanizado sem tratamento térmico e aço galvanizado com tratamento térmico em solução de NaCl 5%wt [5]

Pode-se concluir dos resultados que o aço galvanizado sem tratamento térmico exibiu uma resistência à corrosão maior que o zinco de referência, já que o comportamento de corrosão do aço galvanizado apresentou características de passivação, enquanto o zinco de referência continuou se dissolvendo durante o processo de corrosão. O aço galvanizado com tratamento térmico exibiu a melhor resistência à corrosão dentre todos os corpos de prova, o que foi evidenciado pelo menor valor da densidade da corrente anódica crítica durante a dissolução da camada externa de zinco.

Para começar a passivação, a densidade de corrente precisa superar a

densidade de corrente crítica. Assim, o aço galvanizado com tratamento térmico, que possua uma menor densidade de corrente crítica ($0,186 \text{ A/cm}^2$) que o aço galvanizado sem tratamento térmico ($0,5 \text{ A/cm}^2$), o que significa que o primeiro possui uma maior tendência a formar uma camada passiva. Embora a primeira camada passiva tenha sido quebrada dentro de um pequena variação de potencial, a camada intemetalica se dissolveu entre -0,8 V e -0,65 V e forneceu uma barreira adicional à corrosão para o substrato de aço.

2.3.2 Galvanização a fogo

Galvanização a fogo é um processo de galvanização em que o metal é imerso em um banho de zinco derretido em uma temperatura aproximadamente de 450°C . Pela definição do processo, a galvanização a fogo garante um revestimento que é uma mistura de ferro e zinco, normalmente uniforme em todas as superfícies e que fornece excelente proteção nos cantos e extremidades. [6]

A galvanização a fogo cria uma reação metalúrgica entre o zinco e o aço, resultando em uma série de camadas de ligas Zn-Fe. A camada de zinco pura e as camadas de ligas de Zn-Fe são anódicas ao aço, fornecendo uma proteção sacrificial no evento de ocorrer um risco ou um dano à superfície. Essa proteção catódica mais o revestimento de zinco fornecem uma dupla proteção em um sistema de prevenção contra corrosão.

2.3.3 Decapagem ácida

A decapagem ácida é um processo que busca remover produtos de corrosão sobre um substrato metálico, como óxidos, a partir de um banho com solução ácida. É um processo comumente realizado antes de processos de revestimento. Contudo, a decapagem ácida gera hidrogênio na superfície do aço e como já discutido nos itens 2.1.2 e 2.1.3 esse hidrogênio pode se difundir para dentro do material e levar a uma fragilização por hidrogênio.

3 Materiais e Métodos

Para a análise de falhas realizada nesse trabalho foram utilizados 4 parafusos fraturados SAE J429 [12], de cabeça abaulada galvanizados mecanicamente de Grau 8 de meia polegada. A composição do parafuso é apresentada na tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Composição química do parafuso fraturado

	Composição %					
	C	Mn	Si	Cr	P	S
Parafuso fraturado	0,37	0,8	0,13	0,97	0,02	0,009

Para se obter essa composição química foi utilizado o método de combustão para os elementos carbono e enxofre e o método de espectometria de fluorescência de raio x para os outros elementos.

Foram realizadas diversas análises tanto nos parafusos fraturados como em um parafuso novo. O parafuso novo foi observado em um microscópio eletrônico de varredura com elétrons secundários (MEV) na região do dente, além de ser feita uma análise semiquantitativa por dispersão de energia (EDS) de sua superfície.

Já nos parafusos fraturados foram realizados exame visual e exame visual em lupa estereoscópica. Um dos parafusos foi levado ao MEV para análise da superfície de fratura e para que fosse feito o EDS das regiões oxidadas.

Para as análises metalográficas, um dos parafusos fraturados foi cortado rente à porca e depois cortado ao meio novamente para poder ser embutido. O corte foi feito com um disco de diamante. Após cortadas as amostras foram embutidas e depois lixadas com lixas de granulometria de #100, #180, #220, #320, #420 e #600, nessa ordem. Por último as amostras foram polidas usando pasta de diamante de 6 µm, 3 µm e 1 µm e atacadas com uma solução de Nital 2% por 30 segundos.

Essa mesma amostra também foi levada ao MEV para análise de sua microestrutura. A amostra foi então polida novamente e utilizada para medir a microdureza Vickers: foram feitas 5 medidas com um pulsante com carga de 0,3 kgf durante 15 segundos.

4 Resultados

4.1 Parafuso novo

O EDS realizado no parafuso novo indicou a presença de cloro, oxigênio e zinco na superfície, como é possível observar na Figura 28 a seguir.

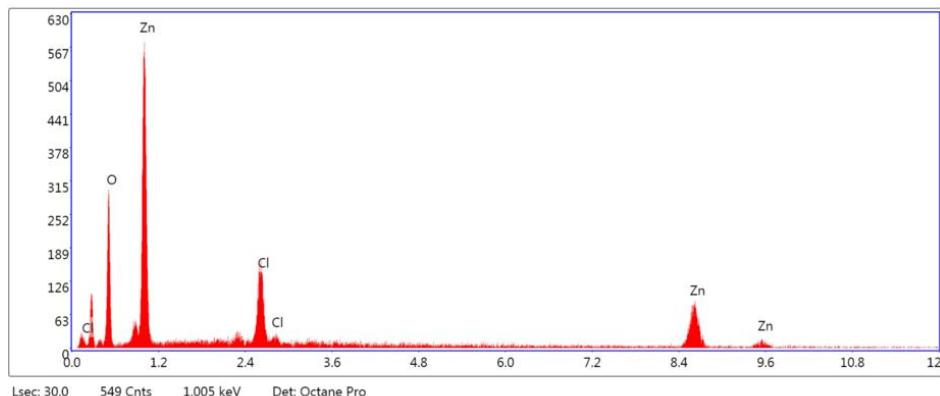


Figura 28 - Resultado do EDS do parafuso novo

A segunda análise realizada no parafuso foi uma análise microfractográfica utilizando MEV com elétrons secundários de sua superfície que gerou a Figura 29. Nela é possível observar micro cavidades, indicadas pelas setas amarelas na imagem. A camada branca mostrada na imagem é constituída por estanho resultante da aplicação de uma pré camada como explicado no item 2.3.1. A camada não está contínua e a seta vermelha indica um dos pontos de descontinuidade. O restante da Figura, circulado em azul, é a camada de zinco, que como é possível observar, apresenta um aspecto globular, o que gera porosidade e acaba expondo o aço, de modo que a galvanização perde sua eficácia.

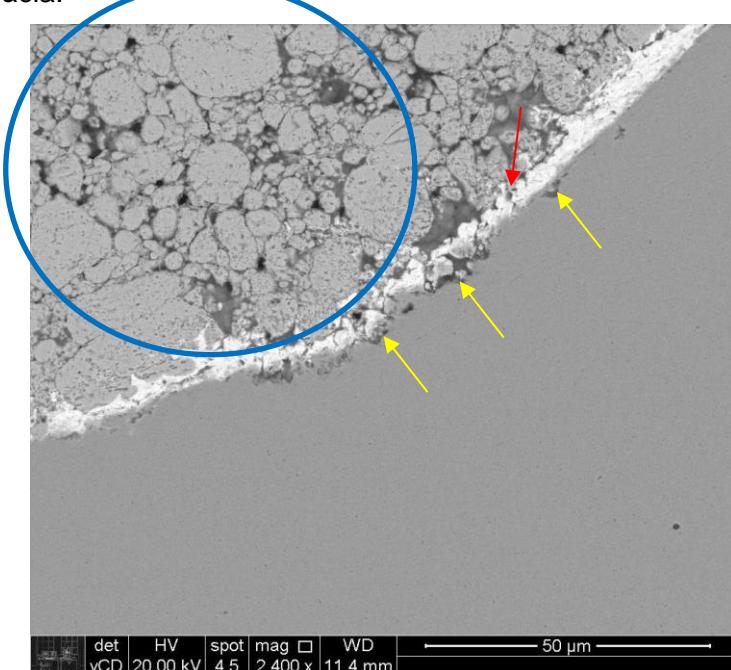


Figura 29 - MEV da superfície de um parafuso novo

4.2 Parafuso fraturado

O exame visual em lupa estereoscópica indicou áreas de oxidação na superfície de fratura, como é possível observar na Figura 30 a seguir. É possível observar que a parte de baixo (seta vermelha) e o lado esquerdo (seta azul) possuem uma maior área de oxidação que a parte de cima e o lado direito, o que sugere que a trinca se propagou de baixo para cima e da esquerda para direita (seta amarela indica a direção de propagação da trinca). Além disso, há também áreas de diferentes texturas: áreas mais lisas, áreas mais foscas e uma área mais esbranquiçada. Esses aspectos visuais do parafuso sugerem que houve diferentes mecanismos de propagação de trinca na fratura deste parafuso.

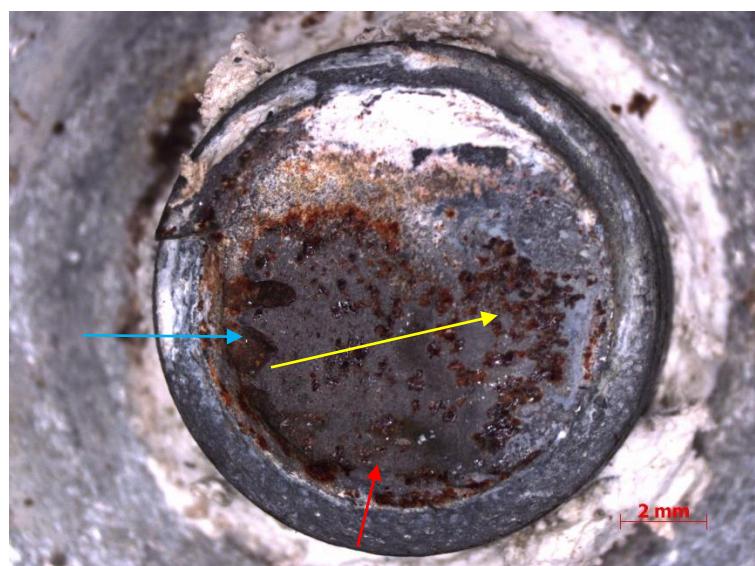


Figura 30 - Exame visual em lupa estereoscópica da superfície de fratura

Para entender a composição da região oxidada foi realizado um EDS na área selecionada mostrada na Figura 31 a seguir.

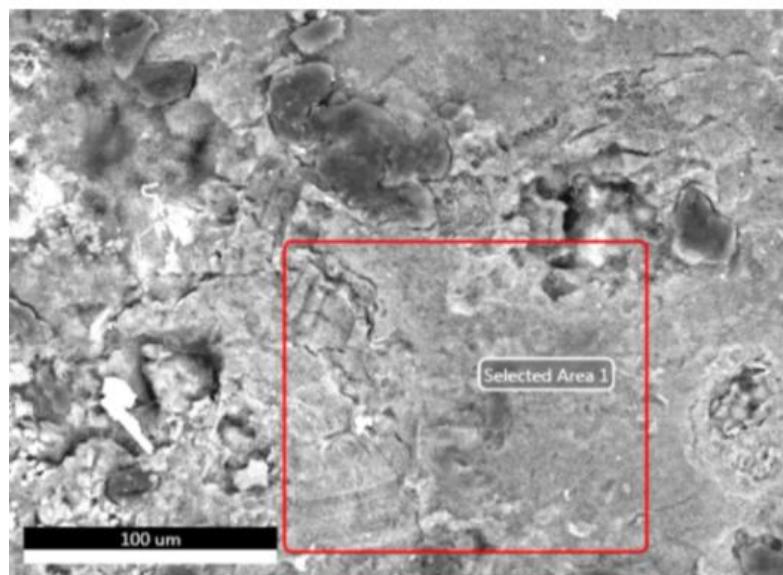


Figura 31 - MEV da área selecionada para realização do EDS

O resultado do EDS é mostrado na Figura 32 e aponta, além da presença de ferro, carbono e oxigênio, a presença de cloro, silício, estanho e zinco na região.

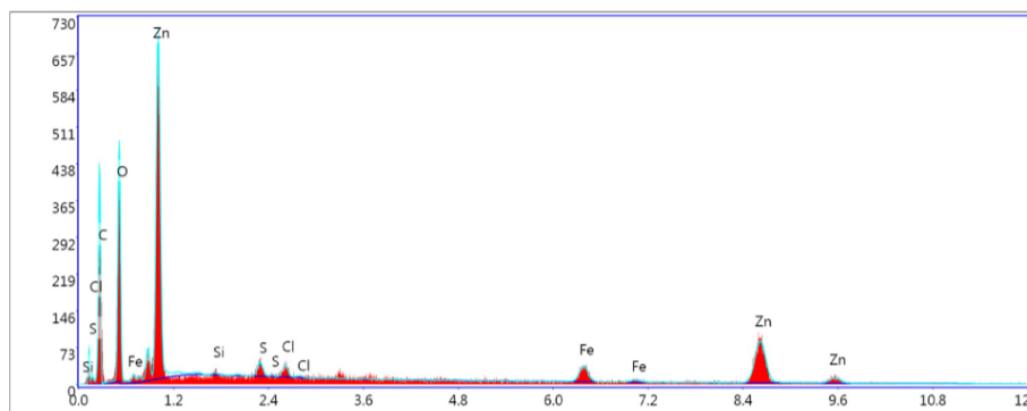


Figura 32 - Resultado do EDS do parafuso fraturado

As imagens da superfície de fratura geradas pelo MEV estão apresentadas na Figura 33. Na Figura 33-a é possível observar linhas perpendiculares à frente de propagação na superfície de fratura (algumas linhas perpendiculares estão indicadas pelas setas vermelhas para exemplificação e a frente de propagação está esquematizada pela seta amarela), que podem indicar uma propagação estável direcional. Já a Figura 33-b possibilita concluir que a início da trinca foi intergranular, visto que a superfície segue o formato dos grãos e observam-se trincas secundárias que se propagam pelos contornos de grão.

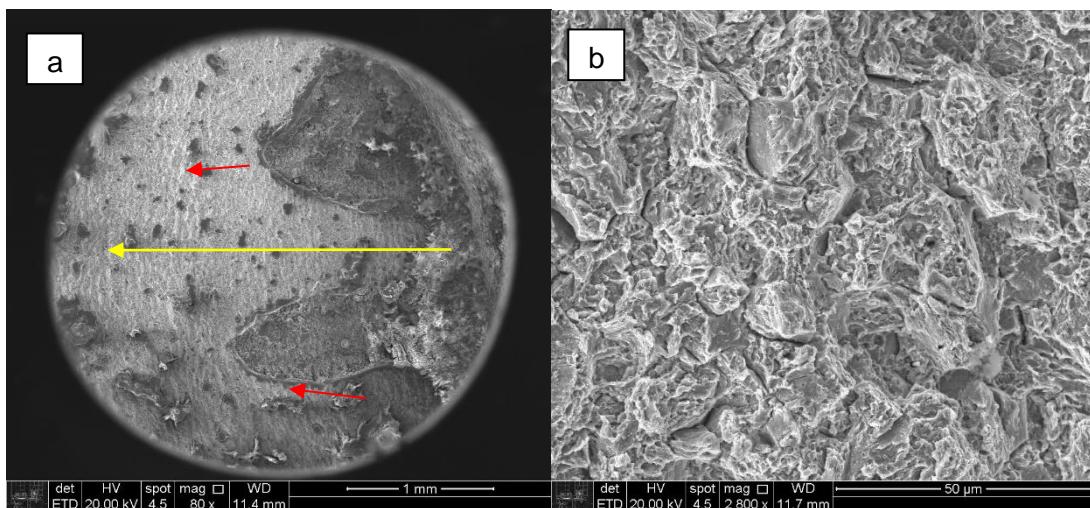


Figura 33 - Superfície de fratura vista no MEV com aumento de (a) 80x e (b) 2800x

A análise metalográfica em microscópio óptico é mostrada na Figura 34, onde é possível observar uma microestrutura martensítica. Já a análise metalográfica em MEV (Figura 35) permite observar carbonetos, indicados pelas setas vermelhas na imagem, o que permite concluir que a microestrutura do parafuso fraturado é de martensita revenida.



Figura 34 - Micrografia em microscópio óptico (aumento de 500x)

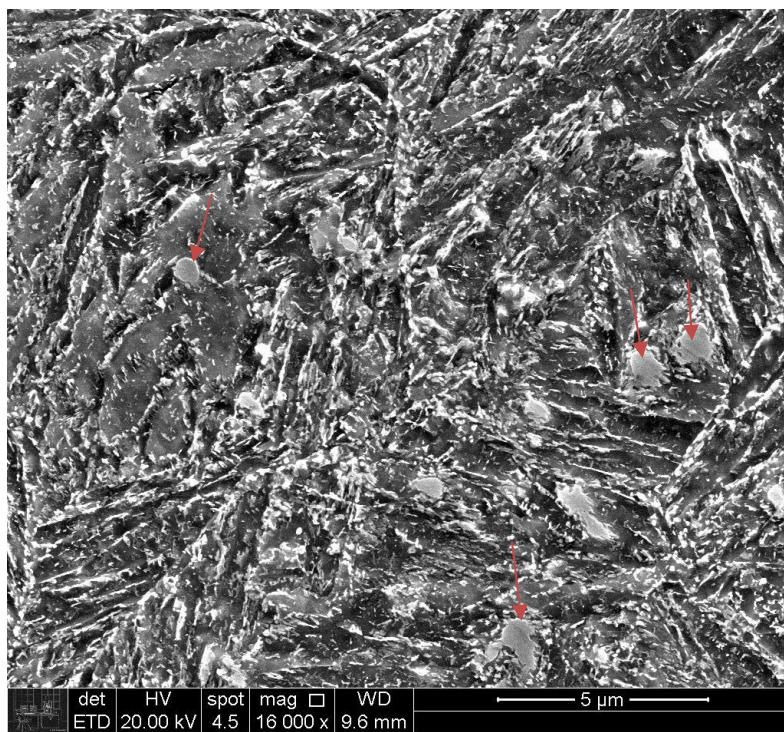


Figura 35 - Micrografia em MEV

Por último, os resultados do teste de dureza estão indicados na tabela 4, onde aparecem os 5 resultados, uma média e o valor dessa média em Rockwell C (HRC).

Tabela 3 - Valores de dureza

1 ª medida (HV)	348
2 ª medida (HV)	348
3 ª medida (HV)	345
4 ª medida (HV)	350
5 ª medida (HV)	344
Média	347
Valor médio em HRC	35

5 Discussão

O resultado do EDS realizado no parafuso novo (Figura 28) aponta a presença de cloro no parafuso antes mesmo dele ser utilizado. Não se pode afirmar a origem desse cloro, mas pode-se levantar algumas hipóteses: uma hipótese é de que o parafuso foi fabricado na China e trazido para o Brasil de navio, de modo que o cloro poderia ser oriundo da água do mar. Outra hipótese é do parafuso ter entrado em contato com o cloro já na sua fabricação. Uma

última hipótese é de que esse cloro tenha aparecido durante a decapagem ácida feita antes da galvanização ou até durante a galvanização.

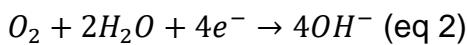
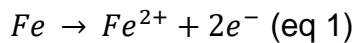
Existe uma quarta hipótese muito provável que é a contaminação por cloro oriundo da estação de tratamento de água situada a ~100 metros dos tanques.

A existência de micro trincas no parafuso novo é um aspecto importante no que se trata de agravar as condições para ocorrência da fratura e será discutida mais a frente.

A galvanização mecânica foi utilizada nesse parafuso com o objetivo de proteger o parafuso contra corrosão de uma forma mais barata quando comparada com a galvanização à fogo. Contudo, a galvanização mecânica consiste de partículas esféricas de zinco fracamente ligadas umas às outras [6]. A ligação entre o zinco e o aço e zinco com zinco é consideravelmente mais fraca que a ligação metalúrgica encontrada na galvanização à fogo, o que afeta a proteção contra corrosão garantida por esse processo [6]. É possível observar essa falha na proteção na Figura 29, onde a galvanização mecânica acabou gerando uma camada de zinco com certa permeabilidade (devido a sua alta porosidade), assim, expondo o aço ao contato com um eletrólito potencialmente corrosível (umidade e cloro).

O exame visual mostra uma grande área de corrosão na superfície de fratura do parafuso. Em aços como o do parafuso analisado, forma-se filmes passivos (finas camadas óxido adsorvido) de forma natural que diminuem drasticamente a taxa de corrosão. Contudo, esses filmes estão suscetíveis a serem quebrados de forma localizada, ocorrendo a chamada corrosão por pites, sendo que os pites aparecem como as micro cavidades observadas no MEV do parafuso novo (figura 29). A corrosão por pites só ocorre na presença de espécies iônicas agressivas, principalmente o cloreto, que, como visto no EDS do parafuso novo (Figura 28) e no EDS do parafuso fraturado (Figura 32), está presente no parafuso analisado. [7]

Além de cloro, a corrosão por pites necessita de água, ou umidade, e oxigênio para ocorrer. As equações envolvidas nesse processo são:



A corrosão por pites é considerada autocatalítica: quando um pite começa a crescer, as condições locais são alteradas de modo que o crescimento do pite é promovido. O local do pite fica com uma alta concentração do reagente catódico, o oxigênio, o que faz com que a reação catódica (eq 1) ocorra majoritariamente na superfície exposta do aço do lado de fora do pite e, logo, as reações dadas nas equações 2 e 3 ocorram dentro do pite, processo ilustrado na Figura 36. Assim, o interior do pite se torna rico em cátion de ferro, Cl^- e se torna acidificado (excesso de H^+), meio que é agressivo aos metais e promove contínua propagação do pite. Esse processo se repete, aumentando cada vez mais o tamanho do pite, e gerando uma solução de H^+ dentro do pite [7].

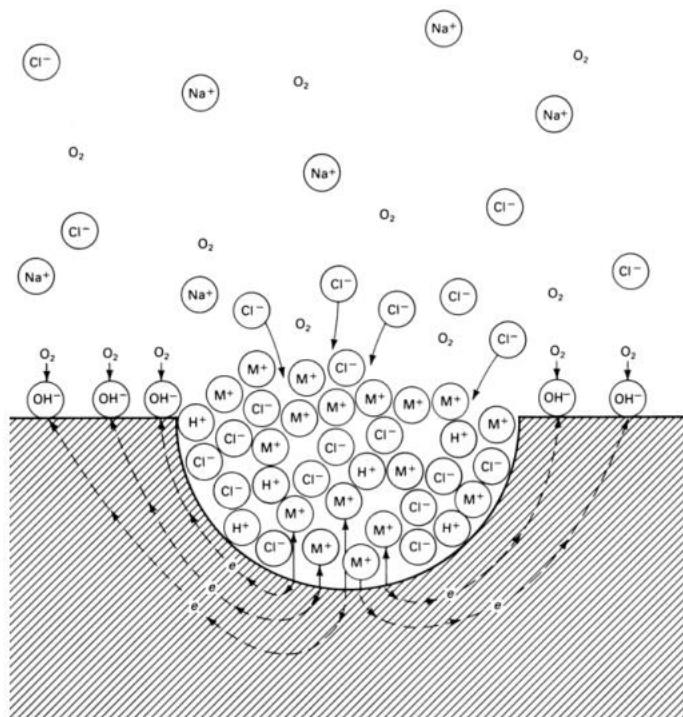


Figura 36 - desenho esquemático da corrosão por pites [7]

É importante também trazer à tona a discussão da necessidade de água para a corrosão ocorrer. Aparentemente não há contato entre o parafuso e a água devido à utilização do SIKAFLEX®, porém é visível que a corrosão ocorreu (Figura 30), logo, com certeza havia presença de água. Assim como o cloro, não se pode afirmar nada sobre a origem dessa água, mas levantar algumas hipóteses, a principal sendo a ineficiência do SIKAFLEX® em evitar o contato do parafuso com a água armazenada no tanque.

O MEV da superfície de fratura mostra que a trinca se iniciou com uma

fratura intergranular. Uma fratura intergranular pode ser causada por dois diferentes motivos: trinca induzida pelo meio ambiente ou precipitação em contorno de grão (sensitização). A sensitização só ocorre em aços inoxidáveis, o que não é o caso, o que permite concluir que a trinca foi induzida pelo meio ambiente.

Como já discutido, uma corrosão por pites ocorreu na superfície de fratura. Essa corrosão foi promovida pela presença de cloro de origem desconhecida. Sabe-se também que este parafuso está sob tensão hidrostática, logo, existe um fator de intensificação de tensões K_I . É possível entender então como ocorreu a fratura: primeiro foram formados pites devido à corrosão por pites; esses pites continuaram aumentando de tamanho até atingir um valor crítico (como apresentado no item 2.2, o valor crítico a da trinca é o que torna a equação $KI_{sc} < \sigma\sqrt{\pi a}$ verdadeira, onde σ é a tensão aplicada) e ocorrer a nucleação e propagação da trinca. Se já há uma micro trinca no material, elas evoluem para locais preferenciais de pite que evoluem para nucleação de trincas, de modo que as micro trincas observadas na Figura 29 acabam agravando as condições para ocorrer uma fratura.

Apesar de saber o que ocorreu, não é possível definir ao certo qual foi o mecanismo de fragilização atuando no parafuso. Os 3 mecanismos de fragilização apresentados na revisão bibliográfica (SCC, fadiga-corrosão e fragilização por hidrogênio) podem ter atuado individualmente ou em conjunto na falha desse parafuso. Cada um será discutido individualmente a seguir.

Ao se discutir o fenômeno de SCC é necessário discutir as três condições que trabalham sinergicamente na fragilização do material. As três condições foram apresentadas no item 2.1.1. e são elas material, meio e tensão. O meio corrosivo à qual o parafuso estava submetido já foi discutido anteriormente nessa seção então aqui o foco será na tensão e no material.

A Figura 37 apresentada a seguir é um desenho esquemático do parafuso e das chapas e as tensões a quais estão submetidos. A Figura 37-a está esquematizado a situação a qual se encontra o parafuso: em preto estão as chapas, em cinza o parafuso e em vermelho a porca. Quando o sistema é submetido à uma tensão hidrostática surgem duas diferentes tensões de tração, uma nas chapas e uma no parafuso, como esquematizado na Figura 37-b. Essas duas tensões trabalhando ao mesmo tempo acabam gerando uma

tensão resultante como a mostrada na Figura 37-c, o que condiz com o fato de que os parafusos quebraram no primeiro filete da rosca (dentro das placas).

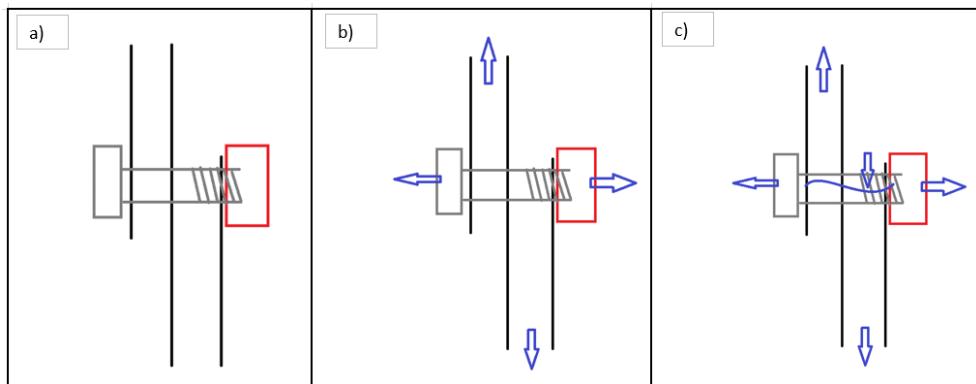


Figura 37 - desenho esquemático do parafuso, chapas e suas tensões

Ao se tratar do material, sabe-se que ele possui uma dureza de 35 HRC e sua microestrutura é de martensita revenida. A martensita revenida é obtida a partir da austenita rapidamente resfriada em têmpera, processo que busca melhorar as propriedades mecânicas do aço (redução da dureza e aumento da tenacidade). Apesar de possuir uma microestrutura de martensita revenida e uma dureza menor que 39 HRC, valor apresentado na seção 2.1.1 como o valor que apresenta maior susceptibilidade para ocorrer SCC, isso não descarta a possibilidade do mecanismo estar atuando, mas sim é mais uma evidência de que o material apresentou um aspecto intergranular por uma ação conjunta dos mecanismos apresentados e não uma ação individual.

Assim, as 3 condições que atuam sinergicamente no SCC estão presentes no parafuso. Contudo, existe uma discussão na área da metalurgia sobre o que define um mecanismo como SCC e como fadiga-corrosão, visto que o limite entre um e outro é vago [10]. No geral, considera-se fadiga-corrosão quando a tensão é cíclica, que é o caso do parafuso analisado neste trabalho já que o tanque de armazenamento é esvaziado e enchido uma vez por dia.

Essa tensão cíclica que define a fadiga-corrosão poderia eventualmente explicar as marcas observadas no MEV da superfície de fratura (Figura 33) e gera a hipótese de uma possível ação do mecanismo de fadiga-corrosão. Contudo, deve-se considerar a hipótese de que não houve atuação desse mecanismo e sim de que foi uma trinca que propagou com o tempo quando o tanque estava cheio e quando o tanque estava vazio parava de propagar e depois retornava. Um SCC em etapas, definido nessa segunda hipótese, poderia

também explicar as marcas vistas.

Por último é necessário discutir a possibilidade de fragilização por hidrogênio. Como explicado, a corrosão por pites leva a um acúmulo de hidrogênio em solução aquosa dentro do pite. Esse hidrogênio poderia acabar penetrando o aço e fragilizando-o como explicado na seção 2.1.2.

Não é possível afirmar qual entre os três foi o mecanismo de fragilização atuando, se foi uma atuação individual ou em conjunto, mas se for considerada a possibilidade de uma ação conjunta entre os três, o processo pelo qual a trinca surgiu e cresceu pode ser esquematizado. Esse esquema é mostrado na figura 38. A Figura 38-a mostra a condição inicial do parafuso com as setas indicando a tensão de tração ao qual ele está submetido. Na figura 38-b é esquematizado a formação de um pite causado pela presença de Cl^- , onde há acúmulo de H^+ na região do pite. O pite segue aumentando de tamanho por causa de seu efeito autocatalítico como mostrado na Figura 38-c. Na Figura 38-d é esquematizado a possibilidade de o hidrogênio penetrar o aço, além de mostrar o pite alcançado um tamanho crítico a_1 que torna a equação $KI_{SCC} < \sigma\sqrt{\pi a}$ verdadeira (já que aqui está sendo considerado a atuação do mecanismo de SCC e, logo, a existência do concentrador de tensões KI_{SCC} como explicado no item 2.2 deste trabalho). Ao alcançar o valor crítico a_1 , a trinca intergranular ocorre e cresce até atingir o tamanho crítico a_2 referente ao K_{lc} , que é quando a trinca leva a uma fratura “catastrófica”, processo esquematizado na Figura 38-e.

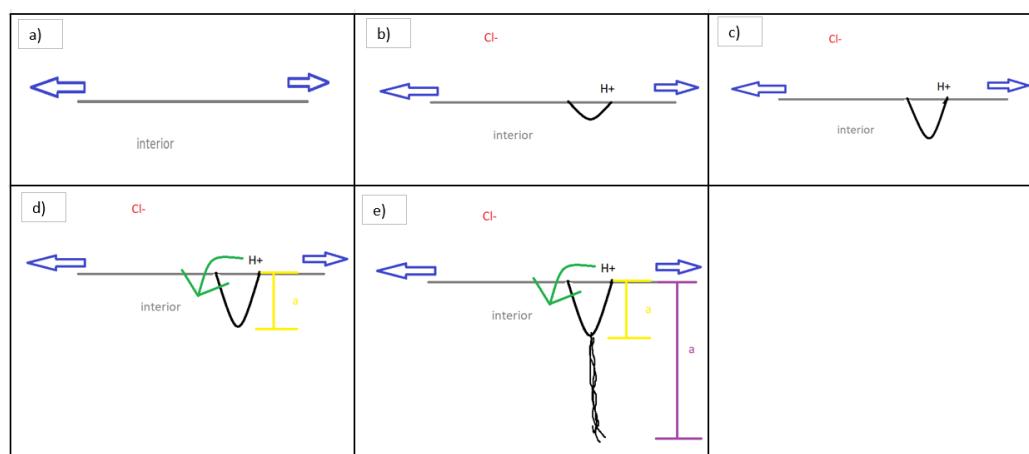


Figura 38 - Representação esquemática da evolução da trinca no parafuso

6 Sugestão de melhoria

As duas principais sugestões de melhoria são outro método de galvanização e o uso de um material diferente. A galvanização a fogo é melhor recomendada para uso em parafusos que necessitem de uma proteção à corrosão a longo termo, já que a camada de zinco no aço é completamente homogênea [6]. Trocar o material também é recomendado, buscando sempre um material menos duro que o utilizado atualmente.

Para encontrar o melhor material foi utilizada a plataforma do EduPack de seleção de materiais. Primeiro, limitou-se os materiais a metais ferrosos, já que metais não ferrosos tem um custo muito elevado para essa aplicação. Foi também limitado o valor máximo para a dureza como 39 HV, valor em que a susceptibilidade para fragilização do metal se torna maior.

Buscou-se um material com valores altos de limite de escoamento, alongamento e tenacidade à fratura. Para tanto foram feitos dois gráficos: o primeiro de alongamento por limite de escoamento (gráfico 1) e o segundo de tenacidade à fratura por limite de escoamento (gráfico 2). Nos dois gráficos, procurou-se por materiais no canto direito superior, onde o valor das duas propriedades é maior. Nessa região há um alto número de aços martensíticos, que como visto neste trabalho, não são ideiais para a aplicação, e logo foram descartados. Assim, dois diferentes tipos de aço com valores aproximados de limite de escoamento foram selecionados, um com maior alongamento e outro com maior tenacidade à fratura, sendo eles o aço TWIP e o aço inoxidável duplex, respectivamente.

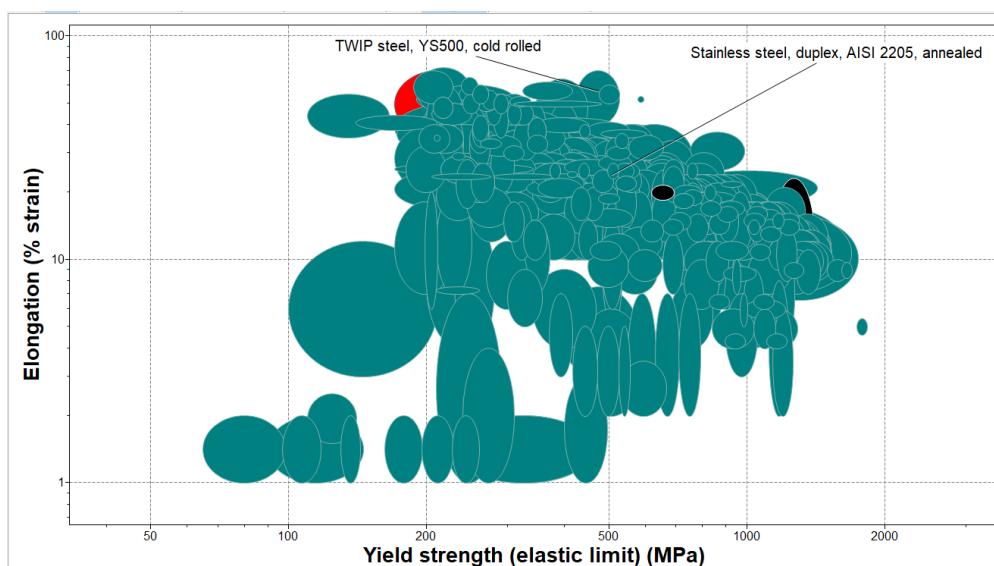


Gráfico 1 - Alongamento por limite de escoamento

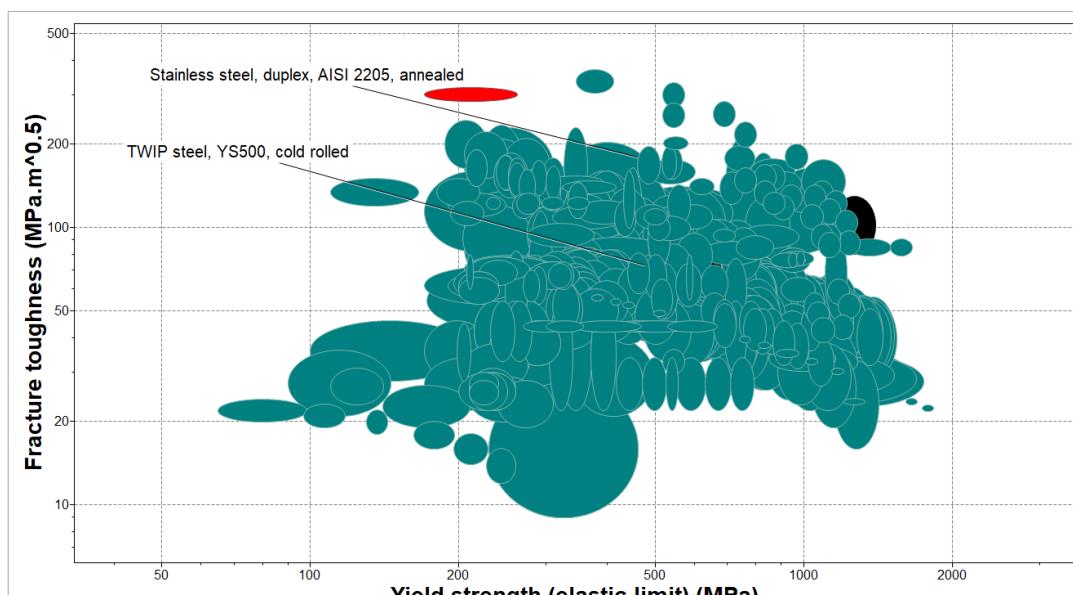


gráfico 2 - Tenacidade à fratura por limite de escoamento

O aço TWIP é um aço austenítico [8] com uma alta resistência à CST [9] e, logo, um excelente candidato para aplicação no tanque de armazenamento. Contudo, este aço é um aço de segunda geração e portanto possui uma menor viabilidade devido ao custo elevado e poucos produtores. Em contraponto o aço inoxidável duplex, além de possuir uma excelente resistência à corrosão por pites e à CST [9], é produzido no Brasil pela Villares Metals e pela Aperam de Timóteo, o que o torna muito mais viável para aplicação no tanque de armazenamento, tornando-o, assim, o material mais recomendado.

Sugestões de melhorias secundárias são outros tipos de proteção, como pintura e proteção anódica. Além disso substituir o SIKAFLEX por outro polímero mais eficiente em evitar o contato do parafuso com a água.

7 Conclusão

O parafuso fraturado estudado neste trabalho foi submetido à diversas análises para determinação da causa da fratura. Além disso, um parafuso novo também foi submetido à análise como complemento para entender melhor o mecanismo de fratura.

Tanto o parafuso novo como o fraturado apresentaram cloro em sua superfície, elemento que favorece a corrosão localizada por pites. O parafuso novo também possuía micro trincas, que facilita e promove a formação e expansão dos pites. Além disso, o parafuso teve contato com água, elemento final necessário para ocorrer a oxidação. Todos esses fatores levaram a uma

corrosão por pites na superfície do parafuso. Os pites aumentaram de tamanho até alcançarem tamanho crítico para a ocorrência de uma trinca intergranular e depois uma fratura catástrofica.

Não se pode afirmar qual foi o mecanismo fragilizador, mas há a possibilidade de ocorrência de SCC, visto que há o meio corrosivo, o material possui uma dureza relativamente alta e há uma tensão aplicada no primeiro filete da rosca. As marcas de fadiga observadas são consistentes com a tensão cíclica a qual o parafuso estava submetido e portanto o mecanismo de fadiga-corrosão também pode ter ocorrido, ainda mais que a distinção entre os dois mecanismos é vaga dentro da metalurgia. Por fim, a fragilização por hidrogênio também pode ter tipo parte na fragilização do aço já que o hidrogênio acumulado no pite poderia ter penetrado o aço e fragilizá-lo. Os três mecanismos podem ter ocorrido tanto individualmente quanto em conjunto, mas não se pode afirmar qual ou quais foram os mecanismos atuantes de fato.

As principais sugestões de melhoria são o uso de galvanização a fogo para proteção contra corrosão ou o uso do aço inoxidável duplex no lugar do SAE J429 usado atualmente.

8 Referências

1. LEE, Hong-Chul; CHOI, Jae-Man; LEE, Bokwon; KIM, Tae-Gu. Failure analysis of stress corrosion cracking in aircraft bolts. *Engineering failure analysis*, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 209–217, 2007.
2. ACRI, A.; BERETTA, S.; BOLZONI, F.; COLOMBO, C.; VERGANI, L. M. Influence of manufacturing process on fatigue resistance of high strength steel bolts for connecting rods. *Engineering failure analysis*, [S. l.], v. 109, p. 104330, 2020.
3. JHA, Abhay K.; NARAYANAN, P. Ramesh; SREEKUMAR, K.; MITTAL, M. C.; NINAN, K. N. Hydrogen embrittlement of 3.5Ni–1.5Cr–0.5Mo steel fastener. *Engineering failure analysis*, [S. l.], v. 15, n. 5, p. 431–439, 2008.
4. BARSOM, J. M. Mechanisms of Corrosion Fatigue below Kiscc. *Internatmナル Journal of Fracture Mechanics*, [S. l.], v. 7, n. 2, 1971.
5. CHUNG, P. P.; ESFAHANI, M.; WANG, J.; COOK, P.; DURANDET, Y. Effects of heat treatment on microstructure evolution and corrosion performance of mechanically plated zinc coatings. *Surface and Coatings Technology*, [S. l.], v. 377, p. 124916, 2019.
6. AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION. *Mechanical Plating vs. Hot-Dip Galvanizing*. 2000. Disponível em: <https://galvanizeit.org/knowledgebase/article/mechanical-plating-vs-hot-dip-galvanizing>. Acesso em: 11 jul. 2021.
7. FRANKEL, G. (2003). *Pitting Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A. Em G. Frankel, *ASM Handbook* (pp. 590-605). ASM International.

8. ZHI, H., ZHANG, C., GUO, Z., ANTONOV, S., & SU, Y. (2020). Outstanding Tensile Properties and Their Origins in Twinning-Induced Plasticity (TWIP) Steels with Gradient Substructures.
9. CES Edupack 2018. Version 18.1.1 Granta Design Limited, 2018.
Acesso em: 18 nov, 2021
10. JONES, R. (2003). Stress-Corrosion Cracking . Em Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM (pp. 879-937). ASM International.
11. BECKER, W. T.; SHIPLEY, R. J. (2002). Hydrogen Damage and Embrittlement . Em ASM Handbook, Failure Analysis and Prevention . vol 11 (pp. 1709-1738). ASM International .
12. American Society for Testing and Materials. ASTM B695: Standard Specification for Coatings of Zinc Mechanically Deposited on Iron and Steel.
ASTM, 2009
13. Society of Automotive Engineers. SAE J429: Mechanical and material requirements for externally threaded fasteners. SAE, 1999
14. LAMPMAN, S. (2002). Intergranular fracture . Em ASM Handbook, Failure Analysis and Prevention . vol 11 (pp. 1349-1367). ASM International .