

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JULIANA DE FIGUEIREDO LIMA

**ESTUDO DE CORROSÃO E DE PERMEAÇÃO POR HIDROGÊNIO
EM LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA CuAlNi**

CAMPINA GRANDE – PARAIBA

2018

JULIANA DE FIGUEIREDO LIMA

**ESTUDO DE CORROSÃO E DE PERMEAÇÃO POR HIDROGÊNIO
EM LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA CuAlNi**

Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

**Orientador: Prof. Dr. Eudésio
Oliveira Vilar**

CAMPINA GRANDE – PARAIBA

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DE TESE DA ALUNA
JULIANA DE FIGUEIREDO LIMA

TÍTULO: Estudo de Corrosão e de Permeação por Hidrogênio em Ligas com Memória de Forma a Base de CuAl.

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

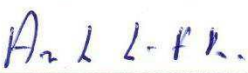
Prof. Eudésio Oliveira Vilar (Doutor)



(Orientador)

Aprovado

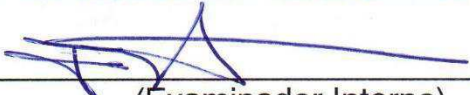
Prof. André Luiz Fiquene de Brito (Doutor)



(Examinador Interno)

Aprovada

Prof. José Jaílson Nicácio Alves (Doutor)



(Examinador Interno)

APROVADO

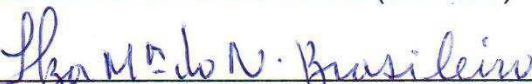
Prof. Fernando Ferreira Silva Dias (Doutor)



(Examinador Externo)

Aprovada

Prof^ª. Ilza Maria do N. Brasileiro (Doutora)



(Examinadora Externa)

Aprovada

Campina Grande, 02 de março de 2018

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação e companheirismo ao longo de todo o trabalho.

À Lita por estar ao meu lado desde o início de sua vida e me proporcionar momentos de alegria.

À minha amiga Shirley Lins por sempre estar ao meu lado em todos os momentos, bons ou ruins.

Ao Laboratório de Engenharia Eletroquímica LEEq/UFCG pela estrutura fornecida para a realização deste trabalho.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química PPGEq pela ajuda em solucionar todos os problemas, em especial ao Professor Dr. Heleno Bispo.

Ao Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas LAMMEA/UFCG em especial ao Professor Dr. Carlos José Araújo e ao aluno mestre na fase do trabalho, Dr. Jackson Simões pelo suporte na fabricação das amostras

À Universidade Federal de Campina Grande UFCG pelo suporte e pela minha vida acadêmica nesses mais de 10 anos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Diante de futuras perspectivas para utilização de ligas com memória de forma (LMF) a base de CuAlNi e devido ao seu baixo custo e relativa facilidade de fabricação, o estudo de corrosão e permeação por hidrogênio nessas ligas é de extrema importância para a comunidade científica e os diferentes setores da indústria. Este trabalho realizou um estudo de corrosão em ligas LMF do tipo CuAlNi e CuAlNi(MnTi) a diferentes temperaturas a partir do seu estado bruto de fusão e tratadas termicamente; foi também investigado a permeação por hidrogênio na LMF CuAlNi comercial e fabricada em laboratório. O estudo de corrosão foi realizado utilizando-se técnicas eletroquímicas de polarização linear para determinação da resistência à polarização (RP), taxa de corrosão (CR) e corrosimetria em diferentes temperaturas e os resultados obtidos foram comparados para as duas ligas utilizadas. Já o estudo de permeação por hidrogênio, foi realizado pelo método galvanostático-potenciostático e a análise dos parâmetros difusividade, solubilidade e fluxo de permeação do hidrogênio na liga CuAlNi, foi realizada em relação as ligas API 5L X60, 80 e ECT P110. A verificação do efeito memória de forma por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi igualmente realizada, bem como os produtos formados pela corrosão na superfície das amostras e composição química utilizando a Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), respectivamente. Os resultados mostraram que a taxa de corrosão aumentou com a temperatura para a liga bruta de fusão e tratada termicamente. As ligas tratadas termicamente apresentaram um crescimento contínuo de CR desde o início do ensaio devido ao fato de que o resfriamento rápido a partir de altas temperaturas cria um excesso de vacâncias e tensões na microestrutura que acelera os processos corrosivos. As análises de DSC comprovaram que as amostras apresentaram propriedades de memória de forma. Foi possível comprovar a partir das análises MEV e EDS, os pontos de corrosão e sua composição química respectivamente. Finalmente os resultados de permeação por hidrogênio comprovaram uma maior absorção ou solubilidade nestas ligas quando comparadas com alguns aços da classe API. Indicando à princípio, que estes materiais não são indicados para serem utilizados em ambientes ricos em H₂.

Palavras-chave: LMF; CuAlNi; Corrosão; Permeação por Hidrogênio.

ABSTRACT

In view of the future prospects for the use of CuAl Alloys with shape memory (SMA), and due to its low cost and relative ease of manufacture, the study of corrosion and hydrogen permeation in these alloys is extremely important for the scientific community and the different sectors of the industry. In the first case, its chemical stability is evaluated against corrosive environments, and in the second the susceptibility of damage by the absorbed hydrogen. In this way some limits or expansion of application of these alloys may be known.

This work aims to perform a corrosion study on SMA alloys of the CuAlNi and CuAlNi (MnTi) type at different temperatures from their melt state and thermally treated; was also investigated the hydrogen permeation in the CuAlNi LMF. The corrosion study was carried out using linear polarization electrochemical techniques to determine polarization resistance (RP), corrosion rate (CR) and corrosion current density at different temperatures. On the other hand, the hydrogen permeation study by the galvanostatic-potentiostatic method and analysis of the parameters diffusivity, solubility and hydrogen permeation flux in the CuAlNi alloy, was evaluated in relation to API alloys 5L X60, 80 and ECT P110. The SMA properties was evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) as well as the verification of the products formed by corrosion was performed using Scanning Electron Microscopy (SEM). The verification of the chemical composition of the alloys was carried out using Dispersive Energy Spectroscopy (DES). The results showed that the corrosion rate increased with the temperature for the raw alloy and heat treated. However it has been found that thermally treated alloys have shown a continuous growth of CR since the start of the test due to the fact that rapid cooling from high temperatures creates an excess of vacancies in the microstructure which accelerates the corrosive processes. The DSC analyzes showed that the samples presented shape memory properties. In addition, it was possible to verify the corrosion points and their chemical composition from the SEM and EDS analyzes. Finally the hydrogen permeation tests were carried out with commercial CuAlNi alloy and prepared in the laboratory. The results showed a higher absorption or solubility of the Hydrogen in these alloys when compared with some API grade steels. This indicates at the outset that these materials are not suitable for use in hydrogen-rich atmospheres.

Key-words: SMA; CuAlNi; Corrosion; Hydrogen permeation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Eixos cristalinos e comprimento das arestas da célula unitária. a, b, c: comprimento das arestas. α , β , γ : ângulos entre as arestas.	18
Figura 2 - Sistemas cristalinos	18
Figura 3 - Células unitárias CCC, CFC e HC representadas nas formas de esferas atômicas tangentes, esferas atômicas separadas.....	20
Figura 4 - Ilustração esquemática da deformação e recuperação de forma de uma LMF	23
Figura 5 - Energia livre de gibbs para a formação das fases austenita e martensita	24
Figura 6 - Temperaturas de início e termino das transformações austeníticas e martensíticas da liga.	26
Figura 7 - Diagrama de fases para a liga Cu-Al-x.	27
Figura 8 - Curvas de DSC obtidas sob taxa de $10(\pm 0,1)^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para LMF Cu-XAl-4Ni contendo diferentes teores de Al.	28
Figura 9 - Representação da sobretensão anódica e catódica	38
Figura 10 - Energia livre de Gibbs para a reação catódica e anódica.	39
Figura 11 - Representação gráfica da polarização.....	41
Figura 12 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal, 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula gasosa na superfície do metal, 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal.....	46
Figura 13 - Princípio da reação metal-hidrogênio, onde as etapas são divididas como: I) Adsorção física, II) Adsorção química dissociativa, III) Penetração através da superfície, IV) Difusão no metal.	47
Figura 14 - Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador.	48
Figura 15 - Transporte de hidrogênio através de discordâncias.	50
Figura 16 - Representação típica da taxa instantânea de permeação	57
Figura 17 - Condições de contorno para resolução da segunda Lei de Fick.....	59
Figura 18 - Identificação dos tempos característicos em um transiente de permeação de hidrogênio	60
Figura 19 - Curva típica de um ensaio de permeação eletroquímica por hidrogênio.	61
Figura 20 - Fusão e sequência de moldagem por injeção do processo PSPP: (a) matérias-primas, (b) tocha de plasma rotativa, (c) botão da liga, (d) camada da liga no cadinho após a injeção do molde, (e) molde metálico, e (f) lingote da liga com EMF produzido.	67
Figura 21 - Molde para injeção dos botões das ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi).....	67
Figura 22 - Termograma de DSC de uma liga de NiTi apresentando as Temperaturas de transformações martensíticas.	68
Figura 23 - Sistema experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos de corrosão. (1) Potenciostato marca BioLogic modelo SP – 150; (2) célula eletroquímica à três eletrodos; (3) agitador magnético marca Cole Parmer; (4) banho termostático da marca Thermo Haake.	70
Figura 24 - Esquema de uma célula à três eletrodos termostatizada utilizada nos ensaios de corrosão a diferentes temperaturas.	70
Figura 25 - Apresentação de uma célula à três eletrodos termostatizada utilizada nos ensaios de corrosão a diferentes temperaturas.....	71
Figura 26 - Gráfico de $I \times E$, para a determinação de R_p	71
Figura 27 - Curva de Tafel para obtenção dos parâmetros b_a e b_c	72
Figura 28 - Curvas do teste de corrosimetria 20 ciclos em H_2SO_4 1N e 30°C	72
Figura 29 - Esquema experimental para os ensaios de permeação eletroquímica.	74
Figura 30 - Célula de permeação conectada ao Potenciostato multicanal da BioLogic modelo VMP3.	74
Figura 31 - Esquema experimental da célula utilizada par os ensaios de polarização potenciodinâmica.	75
Figura 32 - A figura ilustra a escolha da densidade de corrente necessária para produzir hidrogênio na semi-celula de carga.	76
Figura 33 - curva típica do fluxo de hidrogênio permeado, indicando os principais parâmetros, i_o , t_L e t_b , utilizados para o cálculo da difusividade.	77
Figura 34 - DSC da liga CuAlNi bruta de fusão.....	79

Figura 35 - DSC da liga CuAlNi tratada termicamente.....	80
Figura 36 - DSC da liga CuAlNi(MnTi) bruta de fusão.....	80
Figura 37 - DSC da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente.....	81
Figura 38 - PL da liga CuAlNi bruta de fusão à 05°C.....	82
Figura 39 - Tafel da liga CuAlNi bruta de fusão à 05°C.....	82
Figura 40 - Corrosimetria da liga CuAlNi bruta de fusão à 05°C.....	82
Figura 41 - Rpxt da liga CuAlNi bruta de fusão nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60°C.....	83
Figura 42 - Rpxt da liga CuAlNi tratada termicamente nas temperaturas de 05, 25, 45 e 60°C.....	84
Figura 43 Rpxt da liga CuAlNi(MnTi) bruta de fusão nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60°C.....	85
Figura 44 Rpxt da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60°C.....	85
Figura 45 Rpxt para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão (BF) e tratadas termicamente (TT) na temperatura de 05°C.....	86
Figura 46 - Rpxt para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão (BF) e tratadas termicamente (TT) na temperatura de 25°C.....	87
Figura 47 - Rpxt para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão (BF) e tratadas termicamente (TT) na temperatura de 45°C.....	87
Figura 48 - CRxT para a liga CuAlNi bruta de fusão.....	89
Figura 49 - CRxT para a liga CuAlNi Tratada Termicamente.....	89
Figura 50 - CRxT para a liga CuAlNi(MnTi) Bruta de Fusão.....	90
Figura 51 - CRxT para a liga CuAlNi(MnTi) Tratada Termicamente.....	90
Figura 52 - Microestruturas das amostras no estado betatizado.....	91
Figura 53 - MEV da liga CuAlNi bruta de fusão à 05°C, aumento de 2, 5 e 10kx.....	93
Figura 54 - MEV da liga CuAlNi tratada termicamente à 05°C, aumento de 2, 5 e 10kx.....	93
Figura 55 - Curva potenciodinâmica para determinação da corrente para produzir hidrogênio na célula de carga. Área da amostra = 3,14cm ² . Liga CuAlNi Comercial.....	94
Figura 56 - Curva de permeação indicando os parâmetros time-lag, t_L , e máxima densidade de corrente de permeação do hidrogênio alcançada j_s . Liga CuAlNi Comercial.....	95
Figura 57 - Polarização potenciodinâmica – Intensidade de corrente a ser utilizada para produção do hidrogênio. Área da amostra = 1,13cm ² . Liga fabricada.....	95
Figura 58 - Curva de permeação indicando os parâmetros time-lag, t_L , e máxima densidade de corrente de permeação do hidrogênio alcançada j_s . Liga fabricada.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRACO	-	Associação Brasileira de Corrosão
CCC	-	Cúbico de Corpo Centrado
CFC	-	Cúbico de Face Centrada
CR	-	Corrosion Rate (Taxa de Corrosão)
DSC	-	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria Diferencial por Varredura)
EDS	-	Espectroscopia de Energia Dispersiva
HC	-	Hexagonal Compacto
LMF	-	Ligas com Memória de Forma
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
NOL	-	Naval Ordnance Laboratory
PIB	-	Produto Interno Bruto
PL	-	Polarização Linear
RP	-	Resistência à Polarização
SE	-	Super Elasticidade

LISTA DE SÍMBOLOS

A	-	Área
A_f	-	Austenita final (final)
A_s	-	Austenita start (inicial)
a	-	Peso atômico do metal
a_{oxi}	-	Atividade das espécies oxidadas
a_{red}	-	Atividade das espécies reduzidas
Al	-	Alumínio
B	-	Constante de Boltzmann
B	-	Fase CCC
b_a	-	Declive de Tafel anódico
b_c	-	Declive de Tafel catódico
Cl	-	Cloro
Cl_2	-	Gás cloro
Cu	-	Cobre
ρ	-	Densidade
DO_3	-	Estrutura cristalina ortorrômbica
E_{corr}	-	Potencial de corrosão
E^o	-	Potencial de equilíbrio padrão
E_e	-	Potencial da reação de meia célula
e	-	Elétron
e_a	-	Potencial de meia célula para uma reação anódica
e_c	-	Potencial de meia célula para uma reação catódica
F	-	Constante de Faraday
Fe	-	Ferro
F_i	-	Fração de cada elemento na liga
G^A	-	Energia livre de Gibbs para a fase austenita
G^M	-	Energia livre de Gibbs para a fase martensita
H	-	Hidrogênio
H^+	-	Íon hidrogênio
H_2	-	Gás hidrogênio
I	-	Fluxo de elétrons
i	-	Densidade de corrente
i_{corr}	-	Densidade de corrente de corrosão
k	-	Constante da taxa de penetração de corrosão
M	-	Massa
M_f	-	Martensita final (final)
M_s	-	Martensita start (inicial)
Mn	-	Manganês
N	-	Número de elétrons
N_{EQ}	-	Número e equivalentes
Ni	-	Níquel
η	-	Sobrepotencial
η_a	-	Polarização anódica
η_c	-	Polarização catódica
n_i	-	Quantidade de elétrons para cada elemento de liga
ΔG	-	Variação de energia livre de Gibbs
ΔG^o	-	Variação de energia livre de Gibbs no estado padrão

R	-	Constante universal dos gases
R_p	-	Resistência à polarização
Σ	-	Somatório
T	-	Temperatura
T	-	Tempo
Ti	-	Titânio
v	-	Velocidade de reação
Zn	-	Zinco
Zn^{2+}	-	Íon zinco
W	-	Peso

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO.....	16
2.1	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	Estrutura Cristalina	17
3.1.1	Estrutura dos sólidos Cristalinos.....	17
3.1.2	Estrutura cristalina dos metais.....	19
3.2	Ligas com Memória de Forma (LMF)	21
3.2.1	Transformação Martensítica	23
3.2.2	Ligas com memória de forma à base de cobre.....	26
3.2.3	Aplicações das ligas com memória de forma	28
3.3	Corrosão.....	29
3.3.1	Meios de Corrosão	30
3.3.2	Energia livre de Gibbs	31
3.3.3	Corrosão Eletroquímica	32
3.3.4	Corrosão em Ligas de Cobre.....	42
3.4	Permeação por Hidrogênio.....	43
3.4.1	Interação entre hidrogênio e metal	44
3.4.2	Mecanismo interno de difusão do hidrogênio	48
3.4.3	Tipos de danos causados pelo hidrogênio	50
3.4.4	Teorias da fragilização por hidrogênio.....	52
3.4.5	A técnica eletroquímica de permeação.....	56
3.4.6	Fatores que influenciam na permeação por hidrogênio.....	62
4	METODOLOGIA.....	65
4.1	Preparação das Amostras	66
4.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	68
4.3	Resistência a Polarização (Rp), Taxa de Corrosão (CR) e Corrosimetria.....	69
4.4	Influência da Temperatura sobre a Taxa de Corrosão	73
4.5	Permeação eletroquímica de Hidrogênio	73
4.6	Caracterização Morfológica.....	77
4.7	Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	78
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
5.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	79
5.2	Resistência a Polarização (Rp), Taxa de Corrosão (CR) e Corrosimetria.....	81
5.2.1	Resistência à Polarização (Rp) com o Tempo.....	83
5.3	Influência da temperatura sobre a taxa de corrosão	88
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	

5.5	Permeação por Hidrogênio.....	94
6	CONCLUSÃO.....	98
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
	REFERÊNCIAS.....	100
	APÊNDICE.....	106

1 INTRODUÇÃO

As Ligas de Memória de Forma (LMF) representam uma classe de material único, exibindo peculiar propriedades como o efeito da memória da forma, a superelasticidade associada à capacidade de amortecimento, alta resistência à corrosão e extraordinária resistência à fadiga. Devido ao seu potencial uso em uma variedade crescente de aplicações tecnológicas, um crescente interesse no estudo de LMF tem sido realizado pela comunidade de pesquisa durante as décadas passadas (CISMASIU, 2010).

O efeito memória de forma poderia ser definido como a capacidade de certos materiais após memorizados na sua forma austenítica, resfriados em temperatura abaixo do final da transformação martensítica, deformados, voltarem ao estado original em sua forma e austenitizados, através de aquecimento.

Superelasticidade (também chamada pseudo-elasticidade) é a capacidade de uma liga sofrer grandes deformações sem sair do regime elástico encontrado acima da temperatura final de transformação austenítica (PEREZ-SAEZ et al., 2000, apud VILARINO et al, 2010).

As principais ligas com memória de forma utilizadas comercialmente são compostas por NiTi, entre as principais aplicações do destas ligas estão a área dos biomateriais, devido à combinação de boas propriedades mecânicas e também a biocompatibilidade entre o material e os tecidos do nosso organismo (QUEIROGA, 2006).

O cobre e suas ligas são o terceiro metal mais utilizado no mundo, perdendo apenas para os aços e para o alumínio e suas ligas. Suas principais características são as elevadas condutividades elétrica e térmica, boa resistência à corrosão e facilidade de fabricação, aliadas a elevadas resistências mecânica e à fadiga. Sua densidade é de 8,94 g/cm³, um pouco acima da do aço, e sua temperatura de fusão é de 1083 °C (INFOMET, 2017).

Diante de perspectivas futuras de elevada utilização de ligas com memória de forma (LMF), a LMF à base de CuAl, devido ao seu baixo custo e relativa facilidade de fabricação, pode ter bastante relevância de utilização na indústria em comparação com a LMF já largamente utilizada NiTi.

As LMF's podem ser utilizadas com vantagens em dispositivos e acessórios mecânicos que podem estar por sua vez submetidos a diversas temperaturas. Por

outro lado, se estas ligas estão submetidas à proteção catódica ou sofrem algum processo de corrosão, em ambos os casos, a geração de hidrogênio é inevitável, trazendo problemas à sua integridade estrutural pela fragilização assistida pelo hidrogênio, que podem ocorrer sob diversos mecanismos. O estudo de corrosão e permeação por hidrogênio nas ligas CuAlNi é de extrema importância para a comunidade científica e os diferentes setores da indústria, uma vez que serão conhecidos alguns limites ou abrangência de aplicação dessas ligas. Além disso, até o momento, não existe na literatura, trabalhos de pesquisas voltados para permeação por hidrogênio nessa liga.

2 OBJETIVO

Realizar um estudo de corrosão em diferentes temperaturas nas ligas com memória de forma (LMF) CuAlNi e CuAlNiMnTi e permeação por hidrogênio na LMF CuAlNi comercial e fabricada em laboratório.

2.1 Objetivos específicos

- Realizar o estudo de corrosão em diferentes temperaturas nas LMF's CuAlNi e CuAlNiMnTi através das técnicas eletroquímicas de polarização linear e corrosimetria;
- Realizar um estudo de permeação por hidrogênio pelo método galvanostático-potenciostático e análise dos parâmetros difusividade, solubilidade e fluxo de permeação do hidrogênio na liga CuAlNi comercial e fabricada; além de comparar com aços da série API;
- Verificar o efeito memória de forma pela calorimetria diferencial por varredura (DSC);
- Analisar os produtos formados pela corrosão na superfície das amostras e comparação para as diferentes composições químicas das LMF's CuAlNi e CuAlNiMnTi por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV);
- Analisar a composição química das ligas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Estrutura Cristalina

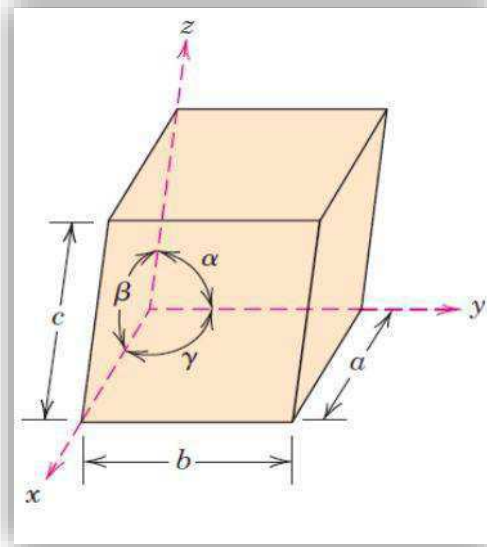
Os sólidos formados pelo agrupamento de átomos, segundo determinada ordem, que se repete nas três dimensões, são denominados cristais. Essa estrutura, de natureza periódica, forma uma rede de pontos no espaço denominada reticulado cristalino, onde cada ponto e sua vizinhança são idênticos aos demais. Os pontos do reticulado cristalino localizam as posições dos átomos; e a forma geométrica dessa disposição define a estrutura cristalina; a estrutura cristalina se apresenta com determinadas simetrias, caracterizando formas de corpos sólidos, tais como a cúbica ou a prismática de base hexagonal (FILHO et al., 2014).

3.1.1 Estrutura dos sólidos Cristalinos

Se por um lado pode-se imaginar um grande número de tipos de estruturas cristalinas, segundo as diversas formas de sólidos geométricos, por outro, são concebidos apenas catorze tipos de reticulados cristalinos, considerando as igualdades e desigualdades dos comprimentos dos eixos de união dos pontos do reticulado e dos ângulos formados por esses eixos.

A célula unitária de uma estrutura cristalina é o menor agrupamento de átomos que mantém a forma geométrica do cristal e a repetição dessa célula, nas três dimensões, constitui o reticulado cristalino. Pode-se ainda conceituar a célula unitária como o menor paralelepípedo formado com os eixos do cristal. As células de um cristal são, portanto, idênticas entre si na forma, tamanho e orientação (FILHO et al, 2011; CALLISTER, 2008). A célula unitária pode ter pontos do reticulado não somente em seus vértices, mas também no centro das suas faces ou do seu corpo. A célula unitária é a unidade padrão de arranjo atômico. Um cristal consiste em células unitárias montadas estritamente juntas, todas idênticas em tamanho, formato e orientação entre si (WEAVER & STEVENSON, 2006, apud Souza, 2007). A célula unitária pode ser representada pela Figura 1, onde verifica-se os eixos x, y e z , o comprimento das arestas a, b e c e os ângulos α, β, γ ; e a representação dos 14 tipos de sistemas e reticulados cristalino está apresentada na Figura 2.

Figura 1 - Eixos cristalinos e comprimento das arestas da célula unitária. a , b , c : comprimento das arestas. α , β , γ : ângulos entre as arestas.



FONTE: Callister, 2008.

Figura 2 - Sistemas cristalinos

Sistema	Reticulado	Comprimento de arestas	Ângulos entre eixos
Cúbico	Simples	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Corpo Centrado		
	Face Centrada		
Tetragonal	Simples	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Corpo Centrado		
Romboédrico	Simples	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	Simples	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Ortorrômbico	Simples	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
	Base Centrada		
	Corpo Centrado		
	Face Centrada		
Monoclínico	Simples	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
	Base Centrada		
Triclínico	Simples	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

FONTE: Montaño & Ortiz, 2015.

3.1.2 Estrutura cristalina dos metais

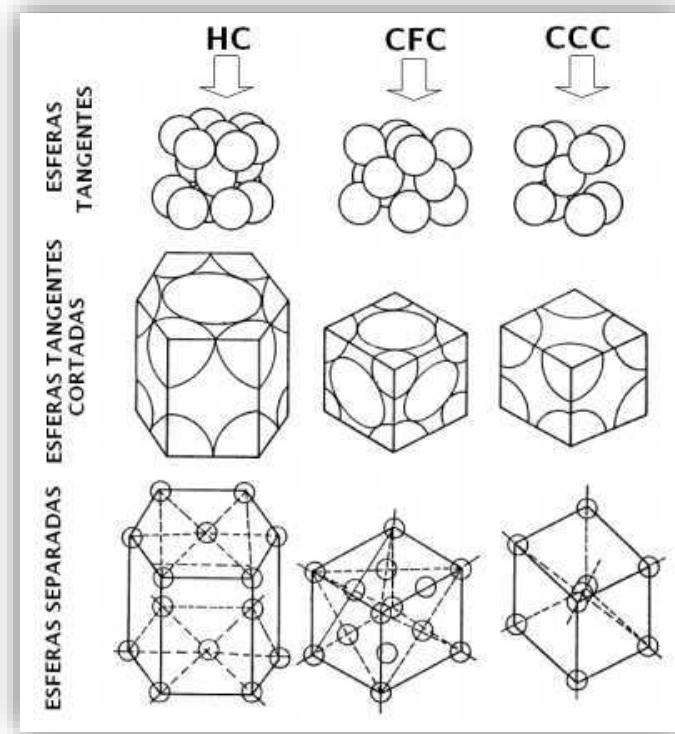
Os cristais metálicos são constituídos de íons positivos envolvidos por uma atmosfera de elétrons negativos. A estrutura cristalina é mantida pelo equilíbrio das forças de atração entre os íons positivos e os elétrons negativos, e das forças de repulsão dos íons positivos entre si e dos elétrons negativos entre si. A grande mobilidade da atmosfera de elétrons através do reticulado cristalino confere aos metais elevada condutibilidade elétrica e térmica.

A maioria dos cristais metálicos se cristaliza nos sistemas denominados cúbico de faces centradas (CFC), cúbico de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacto (HC); essas formas se caracterizam por apresentar planos de átomos empilhados segundo uma sequência de natureza simples.

A célula unitária da estrutura hexagonal compacta é constituída de um prisma hexagonal com o centro e os vértices das bases preenchidos com átomos, e com três átomos justapostos e apoiados simetricamente entre a base inferior e superior do prisma. A célula cúbica de faces centradas é constituída de um cubo com vértice e os centros das faces ocupadas por átomos justapostos. Na estrutura cúbica de faces centradas, cada átomo possui doze vizinhos tangentes, como no caso da estrutura hexagonal compacta. Entretanto, a CCC não é compacta e sua célula unitária se caracteriza por apresentar um átomo em cada vértice de um cubo e um átomo no centro desse cubo (FILHO et al., 2014).

As células unitárias podem ser representadas nas formas de esferas atômicas tangentes, esferas atômicas tangentes cortadas e esferas atômicas separadas

Figura 3 - Células unitárias CCC, CFC e HC representadas nas formas de esferas atômicas tangentes, esferas atômicas separadas.



FONTE: Filho, 2014.

A estrutura cristalina para alguns metais está descrita no quadro a seguir:

QUADRO 1 – Estrutura cristalina dos metais

Metal	Estrutura cristalina	Metal	Estrutura cristalina
Alumínio	CFC	Magnésio	HC
Berílio	HC	Molibdênio	CCC
Cádmio	HC	Manganês	CS
Cálcio	CFC	Níquel	CFC
Cromo	CCC	Nióbio	CCC
Cobalto	HC	Platina	CFC
Cobre	CFC	Prata	CFC
Estanho	tetragonal	Silício	Diamante
Ouro	CFC	Tântalo	CCC
Ferro (α)	CCC	Titânio (α)	HC
Chumbo	CFC	Tungstênio	CCC
Lítio	CCC	Zinco	HC

FONTE: Adaptado de Estrutura Cristalina dos Metais, 2012.

3.2 Ligas com Memória de Forma (LMF)

Consta da literatura que foi o pesquisador metalurgista William F. Buehler, no laboratório de artilharia naval da marinha americana (Naval Ordnance Laboratory) quem desenvolveu uma liga metálica com memória de forma de composição aproximadamente equiatômica de níquel e titânio em 1965, daí o acrônimo Nitinol (ANDREASEN E MORROW, 1978, apud VILARINO et al, 2010). Muitas destas ligas têm a notável propriedade de “lembrar” suas formas anteriores. Esta “inteligente” propriedade é o resultado de estas ligas promoverem mudança de fase em resposta a uma mudança de temperatura ou aplicação de tensão mecânica.

As primeiras ligas com memória de forma (LMF), materiais que apresentam a capacidade de recuperar sua forma original após sofrer uma deformação plástica, foram descobertas no ano de 1949 pelos cientistas Kurdjumov and Khandros, baseado em observação experimental das transformações martensítica termicamente reversíveis em ligas compostas por Cobre e Zinco (CuZn) e Cobre e Alumínio (CuAl), (LEGOUDAS, 2008). Com o passar dos anos foram descobertas outras ligas que apresentavam esta capacidade, no entanto, apenas na década de 1960 que os estudos sobre estes materiais ganharam grande importância científica com o desenvolvimento da liga NiTi, batizada posteriormente de “Nitinol” referência aos elementos Níquel e Titânio e também ao laboratório que desenvolveu este material o Naval Ordnance Laboratory (NOL), (QUEIROGA, 2006).

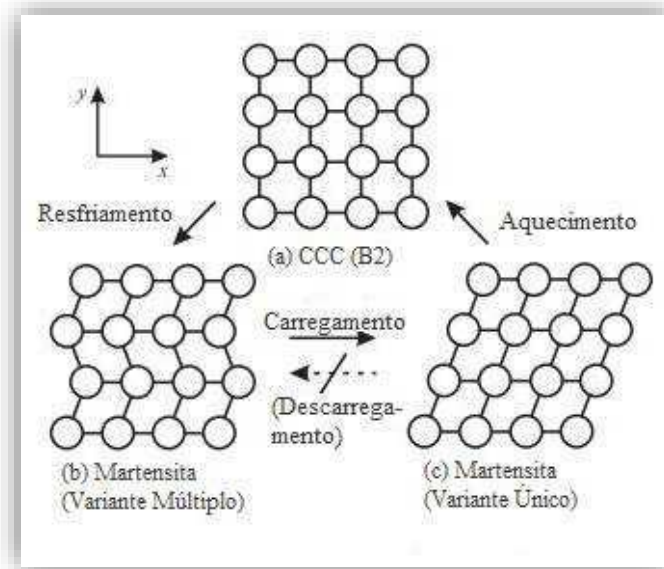
A superelasticidade (SE) é um caso particular do efeito memória de forma em que a temperatura final de transformação reversa é menor ou próxima da temperatura de deformação. Isto significa que a recuperação da forma se dá logo após a interrupção da deformação e retirada da carga, sem necessidade de aquecimento (OTSUKA & WAYMAN, 1998).

As propriedades mecânicas das ligas de memória de forma (LMF) são tipicamente representadas pela curva característica de tensão-deformação, que forma um ciclo de histerese na carga, descarga e no processo de recuperação de forma. Para representar o comportamento de deformação das LMF, várias equações constitutivas foram desenvolvidas e a previsão do comportamento macroscópico tem sido possível usando simulação de elementos finitos. O comportamento atômico que conduz à deformação e a recuperação da forma é explicada com base na

transformação de fase entre as fases austenita e martensitas e as características da estrutura cristalina.

Um mecanismo atomístico bem conhecido é ilustrado na Figura 4. A fase estável depende da temperatura e as fases de alta e de baixa temperatura são cúbicas de face centrada (CFC ou B2) e martensita, respectivamente. A fase martensita consiste em muitas variantes, e cada variante tem uma célula unitária direcional. Na Figura 4 (b), por exemplo, uma célula unitária da martensita é ilustrada como uma caixa inclinada na direção positiva ou negativa ao longo do eixo x. Células inclinadas para a mesma direção constituem uma camada e a direção da inclinação alterna entre as camadas. Neste papel, a camada é chamada de variante, embora uma variante realista seja definida como um domínio um pouco maior. A fase de martensita é gerada pelo resfriamento da estrutura B2 mostrada na Figura 4 (a). As variantes orientadas aleatoriamente são então geradas, como mostrado na Figura 4 (b). Quando uma carga de cisalhamento é imposta a este estado, algumas das camadas mudam sua orientação, como mostrado na Figura 4 (c). Esta mudança estrutural induz a uma deformação macroscópica. Quando a carga de cisalhamento externa é liberada, a tensão não retorna ao estado original, exceto para uma leve recuperação elástica. Quando o espécime é aquecido até a temperatura de transformação, a martensita se transforma na estrutura B2 e a martensita aparece novamente com o resfriamento da amostra. Como a estrutura B2 cúbica, a forma da célula unitária é independente da orientação das camadas de martensita. Portanto, a amostra recupera macroscopicamente sua forma original (UEHARA, 2010).

Figura 4 - Ilustração esquemática da deformação e recuperação de forma de uma LMF



FONTE: Adaptado de Uehara, 2010.

3.2.1 Transformação Martensítica

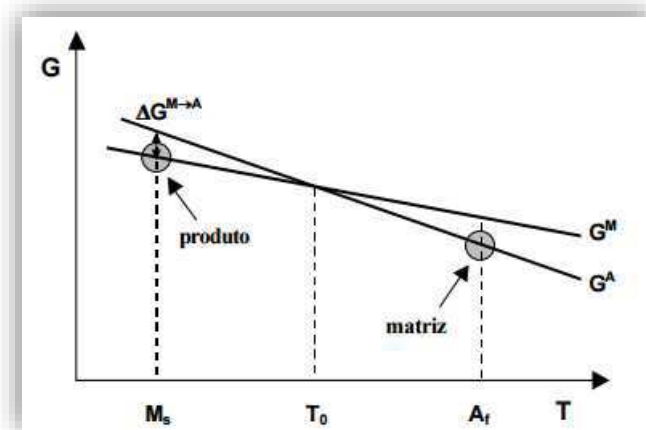
As transformações de fase no estado sólido podem ser de dois tipos: difusionais e por deslocamento ('displacive'). As transformações difusionais são aquelas em que uma nova fase é formada através do movimento aleatório dos átomos através de distâncias relativamente longas. Estas longas distâncias de difusão são necessárias porque a nova fase tem uma composição química diferente da matriz da qual ela é formada. Como ocorre redistribuição de soluto, estes tipos de transformação são dependentes tanto do tempo quanto da temperatura. Por outro lado, as transformações por deslocamento não requerem movimentos atômicos a longas distâncias, pois não há mudança de composição química da nova fase formada com relação a matriz. Como não há migração atômica, geralmente estas transformações são independentes do tempo. Elas são referidas como transformações atérmicas, visto que a quantidade da nova fase é usualmente dependente somente da temperatura, e não do tempo de permanência em uma determinada temperatura. As transformações martensíticas são exemplos de transformações por deslocamento (WAYMAN & DUERIG, 1990, apud DIAS, 2005). As transformações de fase por difusão acontecem devido a movimentação atômica dentro da estrutura do material, e depende diretamente de dois fatores; tempo e temperatura, ou seja, quanto maior o

tempo e maior for a temperatura do material no estado sólido maior será a distância que o átomo conseguira difundir-se na estrutura do material. (PORTER & EASTERLING, 2004). Já na transformação por deslocamento, não é necessário a difusão atômica. Neste caso os átomos são rearranjados em função de uma temperatura, porém, não depende do tempo.

Em geral as transformações martensítica geralmente ocorrem por deslocamento, ocorrendo quando um material é resfriado a partir de altas temperaturas. Os aços, são os principais exemplos da formação da fase martensita, onde sob altas temperaturas temos a fase austenita que apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC), que possui alta simetria, e dependendo da velocidade de resfriamento pode ocorrer a formação da fase martensita, que possui estrutura monoclinica, e apresenta menor simetria na sua célula unitária.

Na Figura 5 podemos observar a energia livre de Gibbs para a formação da fase austenita é menor em altas temperaturas, representado pela reta G^A , o quadro se inverte quando temos baixas temperaturas e a fase martensita apresenta uma menor energia livre, representado pela reta G^M . A energia livre está ligada a estabilidade da fase, ou seja, quanto menor a energia livre mais estável será a fase em determinada temperatura. (PORTER, & EASTERLING, 2004).

Figura 5 - Energia livre de gibbs para a formação das fases austenita e martensita



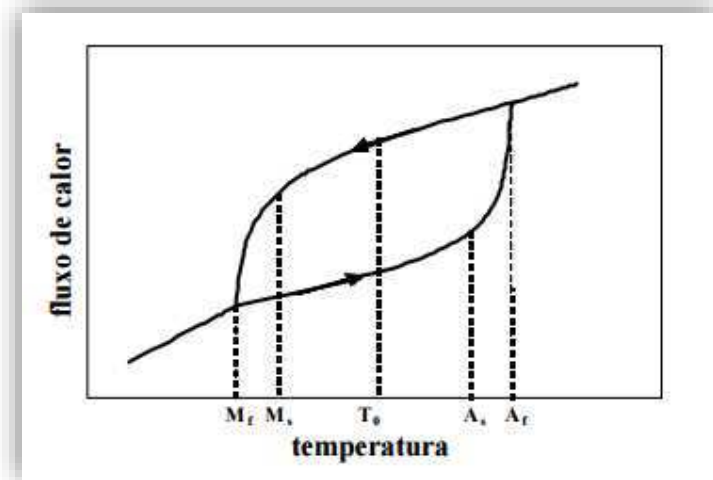
FONTE: Queiroga, 2006

A transformação martensítica não é uma transformação instantânea e ocorre em determinadas temperaturas como podemos notar no gráfico abaixo (Figura 6). As temperaturas A_s e A_f representam temperaturas de início de formação da austenita e

termino da formação da mesma fase, respectivamente. Da mesma forma, as temperaturas M_s e M_f também representam as temperaturas de início e termino da formação da martensita, enquanto T_0 representa a temperatura correspondente pela formação de 50% da fase martensita e 50% da fase Austenita. As temperaturas A_s , A_f , M_s e M_f , representam para as ligas com memória de forma caracterizam as chamadas temperaturas termoelásticas, sendo estes parâmetros que caracterizam o intervalo de atuação das propriedades funcionais deste tipo de ligas (QUEIROGA, 2006). É possível notar também que a curva confirma o gráfico que sugere a formação da estrutura martensítica em temperaturas mais baixas, ou seja, no resfriamento e que em temperaturas mais altas, ou no aquecimento, ocorre a formação da fase austenita. Como este tipo de transformação de fase não necessita a difusão atômica, a velocidade de transformação é muito elevada, e geralmente esse tipo de transformação é dita atérmica, ou seja, não necessita do auxílio da temperatura para ocorrer.

O efeito memória de forma é completamente dependente da formação da fase martensita nas ligas. Pois de acordo com Queiroga (2006), o efeito memória de forma que estes materiais apresentam está ligado a deformação da fase martensita. Nos aços a transformação martensítica é irreversível, no entanto, nas ligas com memória de forma como já foi mencionado é uma transformação reversível. Como a histerese abaixo nos mostra, quando ocorre o aquecimento da liga e atingimos determinada temperatura a fase austenita é formada, e no resfriamento a formação da fase martensita inicia-se. A temperatura T_0 é representado pelo equilíbrio entre as fases martensita e Austenita, sendo a temperatura maior que T_0 ocorrerá a formação da fase austenita e em contrapartida se a temperatura for menor que T_0 ocorrerá a formação da fase martensita.

Figura 6 - Temperaturas de início e término das transformações austeníticas e martensíticas da liga.



FONTE: Queiroga, 2006

3.2.2 Ligas com memória de forma à base de cobre

As ligas com memória de forma compostas por níquel e titânio são as principais ligas utilizadas comercialmente devido as suas excelentes propriedades, contudo, este tipo de material tem uma desvantagem devido ao alto custo para a sua produção (GAMA, 2003). Com isso, as ligas de cobre ganham destaque comercialmente por apresentarem menor custo, ponto crucial para as indústrias, e boas propriedades como resistência a corrosão, boa condutividade térmica e elétrica, além de também serem utilizadas nas indústrias nucleares (LEGOUDAS, 2008). As principais ligas de cobre com memória de forma utilizadas comercialmente são as ligas compostas por CuZnAl e CuAlNi, estes materiais podem ser processados de várias formas incluindo laminação a quente ou frio, extrusão ou fundição (QUEIROGA, 2006).

As ligas de cobre com memória de forma apresentam a fase β , como a fase mais estável da matriz, sendo esta fase com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado desordenada do tipo A2. De acordo com Duerig, et al, (1990), as ligas de cobre com a presença dos elementos alumínio e níquel, apresentam a estrutura cristalina do tipo DO₃, estrutura típica do Fe₃Al, que apresenta estrutura cristalina ortorrômbica. O teor dos elementos acima citados além de definir a estrutura cristalina do material, definem outro aspecto bastante importante para as ligas de CuAlNi, a

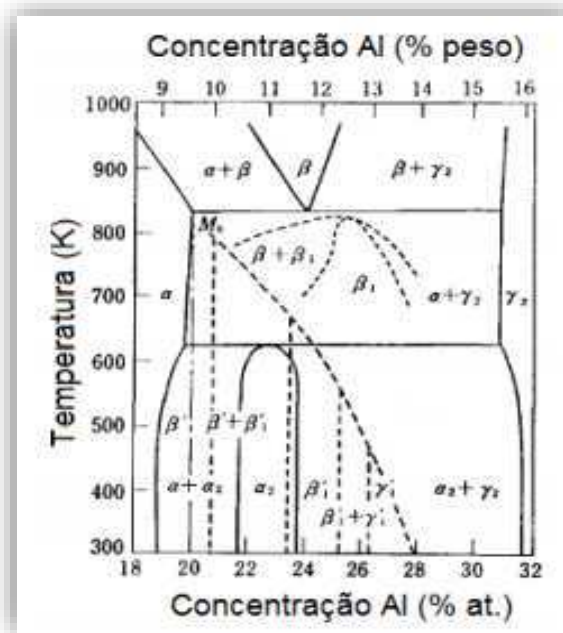
partir da composição é possível estimar a temperatura na qual irá iniciar a transformação martensítica (M_s) de acordo com a seguinte equação (Equação 1).

$$M_s = 2020 - 45 \times (\text{wt. \%Ni}) - 134 \times (\text{wt. \%Al}) \quad (1)$$

onde wt é a porcentagem em peso.

As ligas CuAl, em comum com as ligas CuZn, desenvolvem um campo de fase β (CCC), desordenado em alta temperatura e cuja solubilidade diminui com o decréscimo da temperatura. Em especial, na Figura 7, este campo de fase β termina em um ponto eutetóide com 11,8% de Al a 565°C, o que não ocorre nas ligas CuZn. Além disso, nas ligas CuAl, a quantidade de Al presente na faixa de composições do campo β é proporcionalmente inferior a quantidade de Zn presente na faixa de composições do campo β nas ligas CuZn (MOTA, 2002).

Figura 7 - Diagrama de fases para a liga Cu-Al-x.

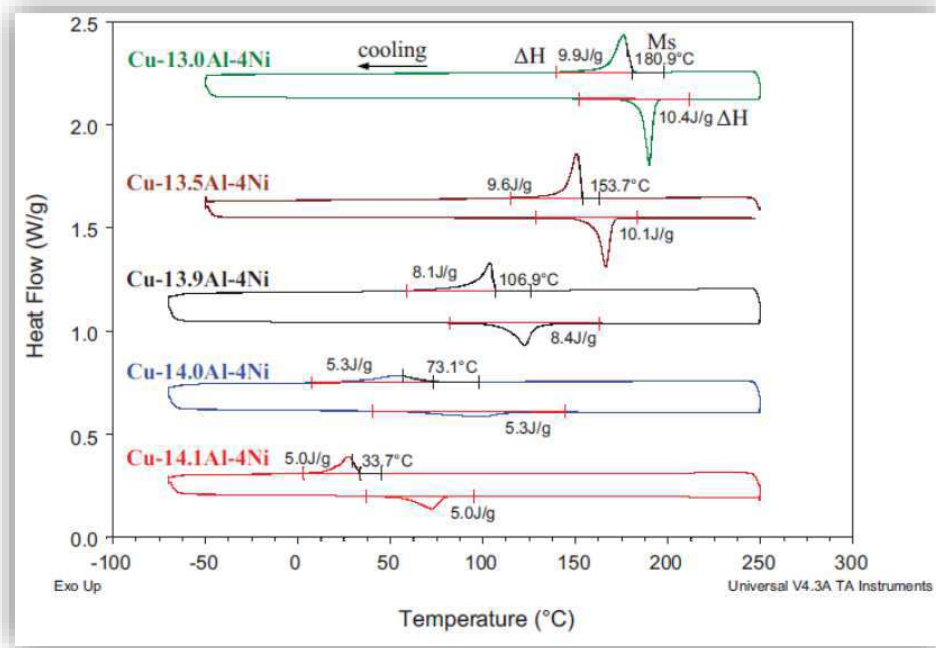


FONTE: Oliveira, 2009.

De acordo com Queiroga (2006), com o aumento do teor de alumínio é possível ainda reduzir a temperatura de transformação martensítica da liga. Por isso ao selecionar a composição ideal para a aplicação dessas ligas é importante avaliar a temperatura de transformação exigida para cada situação e aplicação. Chang, (2006)

conseguiu comprovar este fato fazendo uma análise da liga CuAl4Ni em diferentes composições de alumínio através da calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Figura 8 - Curvas de DSC obtidas sob taxa de $10(\pm 0,1)^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para LMF Cu-XAl-4Ni contendo diferentes teores de Al.



Fonte: Chang, 2011.

Em termos de aplicações as ligas NiTi, apresentam uma faixa que corresponde ao intervalo entre -200°C e 110°C já as ligas de cobre podem apresentar valores entre -180°C e 100°C , no caso da liga CuAlNi a temperatura máxima de uso pode alcançar até 200°C (GAMA, 2003). Caso a temperatura de uso ultrapasse os limites das ligas a sua capacidade de readquirir sua forma inicial é comprometida. As limitações das fases de cobre são a fragilidade em temperatura ambiente e variação da forma que pode ser por volta de 4%. (GAMA, 2003). A fragilidade em temperatura ambiente segundo este autor ocorre devido a formação de precipitados de NiAl que apresentam natureza frágil comprometendo as propriedades da liga e provocando mudanças na temperatura Ms e As, características que podem ser melhoras com a adição de diferentes elementos de liga.

3.2.3 Aplicações das ligas com memória de forma

As principais ligas com memória de forma utilizadas comercialmente são compostas por NiTi, entre as principais aplicações do destas ligas estão a área dos biomateriais, devido à combinação de boas propriedades mecânicas e também a biocompatibilidade entre o material e os tecidos do nosso organismo (QUEIROGA, 2006). As principais aplicações na medicina são na odontologia, com a produção de aparelhos ortodônticos, prótese de órgãos, na fabricação de stents, que são utilizados para manter os vasos sanguíneos abertos após a desobstrução dos mesmos (ANSELMO, 2014). No entanto, a variedade de aplicações dessas ligas tem aumentado consideravelmente ano após ano, e hoje podemos encontrar aplicações dessas ligas na indústria aeronáutica, indústria petrolífera, entre outras aplicações. As ligas compostas por CuAlZn, apresentam sua maior aplicação comercial no setor elétrico, devido a suas ótimas propriedades e a sua estabilidade térmica.

Estudos revelam que a liga CuAl é inadequada para a maioria das aplicações práticas do efeito memória de forma por causa das elevadas temperaturas de transformações martensíticas (entre 300 e 500 oC) e que estas temperaturas podem ser reduzidas para 180 oC através da adição de até 4% de níquel, em peso. Acima deste teor de níquel, a liga tende a perder tenacidade (PATOOR, et al., 2006; LARA-RODRIGUEZ, et al., 2006, apud SOUZA, 2007).

3.3 Corrosão

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Como consequência da interação entre o material e o meio originam-se alterações prejudiciais indesejáveis que tornam o material inadequado para o uso Gentil, (2003). De acordo com a ABRACO (Associação Brasileira de Corrosão), o custo da corrosão no Brasil é estimado em 3% do PIB (Produto Interno Bruto) que representa por volta de 15 bilhões de dólares (US\$15 Bilhões) anualmente (ABRACO). Nos Estados Unidos o valor é ainda superior por volta de 5% do PIB americano, que corresponde a 50 bilhões de dólares (US\$50 bilhões) anualmente.

Os gastos com corrosão ainda podem ser divididos em duas formas, perdas diretas e indiretas. As perdas diretas são os custos associados a substituição ou manutenção de peças e equipamentos que passaram por um processo de corrosão. As perdas indiretas, são mais difíceis de serem calculadas uma vez que existem

muitas formas que a corrosão pode nos afetar, como vazamentos em tubos ou contêineres metálicos, entre outros exemplos que podem ser mais onerosos que os custos diretos. Por esta razão, se faz necessário o entendimento dos processos que possibilitam a ocorrência da corrosão para que possamos evitar falhas nos materiais e desenvolvermos mecanismos de proteção para os materiais (JONES, 1993, apud HUANG et al., 2013).

3.3.1 Meios de Corrosão

De acordo com a ABRACO, a corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos como os aços e ligas de cobre, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto. No caso dos metais, dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão: Corrosão Eletroquímica e Corrosão Química.

Os processos de corrosão eletroquímica são os mais frequentes na natureza e se caracterizam basicamente por:

- Necessariamente na presença de água no estado líquido;
- Temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, sendo a grande maioria na temperatura ambiente;
- Formação de uma pilha ou célula de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica.

Em face da necessidade de o eletrólito conter água líquida, a corrosão eletroquímica é também denominada corrosão em meio aquoso.

De acordo com Capiotto, (2006), existe uma grande variedade de mecanismos para a corrosão que podem ser reunidos em quatro grandes grupos mostrados no quadro abaixo.

Quadro 2: Meios de ocorrência da corrosão

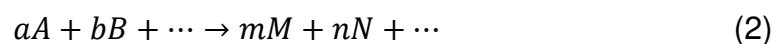
Tipo de Corrosão	Grau de Incidência
Em meio aquoso	90
Oxidação a quente	8
Em meios orgânicos	1,8
Por metais líquidos	0,2

FONTE: Adaptado de Capiotto, 2006.

Com base no Quadro 2, podemos observar que a corrosão mais comum ocorre em meio aquoso. Isso acontece devido a presença de água na atmosfera na forma de umidade que está presente em todos os lugares e inclusive nos desertos mais secos. Capiotto, (2006), diz ainda que a corrosão atmosférica ocorre através da presença de uma camada de água condensada ou adsorvida na superfície do metal, se tratando de uma corrosão essencialmente eletroquímica.

3.3.2 Energia livre de Gibbs

Termodinamicamente, a tendência para qualquer reação química aconteça, inclusive reações dos metais com o meio ambiente é medida através da variação na energia livre de Gibbs (ΔG). Quanto mais negativo o valor de ΔG , maior será a tendência para que a reação aconteça (REVIE, 2008). Para as reações do tipo:



Apresentam, variação de energia livre de Gibbs dada pela equação:

$$\Delta G = (mG_M + nG_N + \dots) - (aG_A + bG_B + \dots), \quad (3)$$

Onde, $G_A, G_B, \dots, G_M, G_N, \dots$ são as energias livres de Gibbs para os reagentes A, B e dos produtos M, N. Se $\Delta G=0$, a equação está em equilíbrio, se $\Delta G>0$ a reação ocorrerá no sentido inverso ao indicado na reação e como mencionado anteriormente se $\Delta G<0$, a reação será espontânea (WOLYNEC, 2003).

O fato da reação apresentar um valor para ΔG menor que zero não garante que a reação irá ocorrer de forma desejada, uma vez que pode haver reações

intermediárias e a presença de barreiras energéticas que controlam a velocidade da reação. A energia que as reações necessitam para que possam vencer estas barreiras é chamada de energia de ativação “ ΔG^* ”. E a velocidade é regida pela equação de Arrhenius (PORTER e EASTERLING, 1992), dada por:

$$v = B \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right); \quad (4)$$

Onde, B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, R é a constante universal dos gases.

3.3.3 Corrosão Eletroquímica

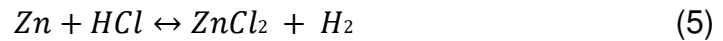
A ocorrência de uma reação eletroquímica está associada a passagem de uma corrente elétrica através de uma distância finita, que seja maior que a distância interatômica. Onde, a passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas como: íons, elétrons ou ambos (QUEIROZ, 2014). Para os materiais metálicos, a superfície metálica está sempre presente, então, sempre existe a passagem de corrente tornando a reação eletroquímica. Por outro lado, a neutralização de uma solução alcalina não representa uma reação eletroquímica, uma vez que não existe a passagem de corrente maior que a que ocorre entre as partículas de H^+ e OH^- (WOLYNEC, 2003).

Para que ocorra uma reação de corrosão eletroquímica, é necessário que tenhamos as regiões que cedam elétrons, região anódica, transferência dos elétrons da região anódica para as regiões catódica, que são as regiões onde ocorre a recepção dos elétrons por íons ou moléculas existentes na solução (QUEIROZ, 2014).

3.3.3.1 Potencial de Eletrodo

Como foi mencionado anteriormente, o meio líquido é o principal meio de ocorrência de corrosão. Neste meio de corrosão, foi observado a presença de transferência de cargas provenientes da superfície dos metais. Estas cargas distribuídas na superfície do metal, criam uma diferença de potencial entre o metal e o meio aquoso ou solução em contato com a superfície.

Uma variação de energia livre (ΔG) é sempre associada a qualquer reação química, quando o produto desta reação química apresenta um valor para energia livre menor que os reagentes, temos um ΔG negativo e então esta reação é dita espontânea. Voltando ao caso da reação entre o zinco e o ácido clorídrico, temos a seguinte reação química abaixo:



A reação acima pode ser reduzida para a seguinte reação iônica:



Que ainda pode ser reduzida para duas reações de meia célula, para o zinco:



E para o hidrogênio:



A energia livre das reações acima pode ser medida através da seguinte equação:

$$\Delta G = -nFE \quad (9)$$

Onde, “n” corresponde ao número de elétrons que participam da reação, “F” é a constante de Faraday que equivale a 96500 Coulombs e por fim “E” corresponde ao potencial da reação de meia célula. O sinal negativo é atribuído a equação acima para satisfazer a regra que um potencial positivo gera uma energia livre negativa. Cada reação de meia célula apresenta um potencial, e_a , para uma reação anódica e e_c , para uma reação catódica. E a soma desses potenciais de meia célula é igual ao potencial E, expressa na equação abaixo:

$$E = e_a + e_c \quad (10)$$

Para se medir o potencial de uma célula eletroquímica é necessário que se use de alguma forma de medida que irá servir de referência na obtenção dos resultados. Os principais eletrodos de referência disponíveis são os eletrodos; padrão de hidrogênio, de calomelano, de prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre. No entanto na pratica, o eletrodo de hidrogênio não é usado com frequência devido à complexidade de seu uso. Porém, serve como parâmetro para definir o potencial dos outros eletrodos de referência secundários.

3.3.3.2 Calculando o potencial de meia célula

De acordo com Revie e Uhlig, (2008), uma maneira de se obter os potenciais de meia célula de uma reação é a partir das concentrações dos reagentes e dos produtos de uma reação.

A ΔG de uma reação pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} \quad (11)$$

Onde, ΔG° representa a energia livre no estado padrão, R representa a constante dos gases (8,314J/mol.K), T a temperatura em Kelvin (25°C). Substituindo a Equação 9 (item 3.3.3.1) na equação 11, temos que:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} \quad (12)$$

Que ainda pode ser expressa da seguinte forma:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{oxi}} \quad (13)$$

Onde, E representa o potencial observado, E° é o potencial de equilíbrio padrão, a_{red} representa a atividade das espécies reduzidas e a_{oxi} representa a atividade das

espécies oxidadas. Substituindo os valores das constantes na Equação 13 chegamos a seguinte equação (Equação de Nernst):

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{red}}{a_{oxi}} \quad (14)$$

3.3.3.3 Taxa de Corrosão

Sabemos que os materiais são degradados a um ponto que pode acontecer uma falha catastrófica do material. Devido a estas falhas, se faz necessário predizer o quão rápido será ou está acontecendo a degradação do material. Existem várias formas para se medir a taxa de corrosão, uma das formas mais utilizada é chamada de *mils per year* (mpy) que é a massa perdida pela corrosão por ano onde é expressa pela seguinte equação:

$$mpy = \frac{540xW}{\rho x A x t} \quad (15)$$

Onde, W é a perda em massa (mg) da amostra durante o teste, “ ρ ” é a densidade da liga, “A” é a área do *espécimen* em polegadas e “t” é o tempo de exposição em horas (h). Outra forma de medir a corrosão, é em termo de milímetros por ano (mm/yr) que é expressa pela seguinte equação:

$$\frac{mm}{yr} = \frac{87,6W}{dat} \quad (16)$$

Onde os termos W, ρ , A e t, apresentam o mesmo significado da equação anterior. As duas equações ainda podem ser relacionadas da seguinte forma:

$$mpy = 0,0254 mm/yr \quad (17)$$

A tabela abaixo, apresenta valores comparativos de taxas de corrosão para os materiais.

Tabela 1: Comparação de valores de corrosão para as diferentes unidades

Resistência à corrosão relativa.	Mpy	mm/ano	µm/ano	nm/h	pm/h
Excepcional	<1	<0,02	<25	<2	<1
Excelente	1-5	0,002-0,1	25-100	2-10	1-5
Bom	5-20	0,1-0,5	100-500	10-50	5-20
Fraco	20-50	0,5-1	500-1000	50-150	20-50
Pobre	50-200	1-5	1000-5000	150-500	50-200
Inaceitável	>200	>5	>5000	>500	>200

FONTE: Jones, 1996.

Quando as taxas de corrosão forem mensuradas através de técnicas eletroquímicas como por exemplo polarização linear, os termos são expressos em densidade de corrente (i). Que é expressa de acordo com a seguinte equação:

$$\text{taxa de penetração de corrosão} = \frac{k \times a \times i}{n \times \rho} \quad (18)$$

Onde k é uma constante da taxa de penetração, que depende da unidade de corrosão utilizada, para mpy $k=0,129$ e $k= 0,00327$ para mm/yr; a é o peso atômico do metal; i é a densidade de corrente; “ n ” é o número de elétrons ou valência do elemento metálico e ρ representa a densidade do material, expresso em g.cm^{-3} .

As reações eletroquímicas são caracterizadas pela presença de um fluxo de elétrons, medido como corrente “ I ” em amperes (A), que são produzidos e/ou consumidos de uma interface. Com isso, a taxa com que os elétrons fluem de uma superfície em reação é a medida da taxa de reação. Para relacionarmos a quantidade de elétrons com a massa do material que reagiu, aplicamos a lei de Faraday (Equação 19):

$$m = \frac{Ita}{nF} \quad (19)$$

Onde, F é a constante de Faraday (96500 C/Equivalentes), “ n ” é o número de elétrons, “ a ” é o peso atômico do elemento, “ t ” é o tempo, “ I ” é o fluxo de elétrons em amperes (A) e “ m ” é a massa reagida. Para se obter a taxa de corrosão “ r ”, devemos

dividir a massa “m” pelo tempo “t” e pela área superficial “A” do material, então obtemos a seguinte equação:

$$r = \frac{m}{tA} \quad (20)$$

Por fim obtemos que:

$$r = \frac{ia}{nF} \quad (21)$$

Onde, “i” é a densidade de corrente. Para o caso de ligas, a taxa de corrosão deve ser medida de acordo com a fração de cada elemento na liga “ f_i ”; a quantidade de elétrons envolvidos na reação “ n_i ” para cada elemento de liga; e por fim o peso atômico dos elementos “a”. A equação para o número total de equivalentes “ N_{EQ} ” é expressa da seguinte forma:

$$N_{EQ} = \sum \frac{f_i n_i}{a_i} \quad (22)$$

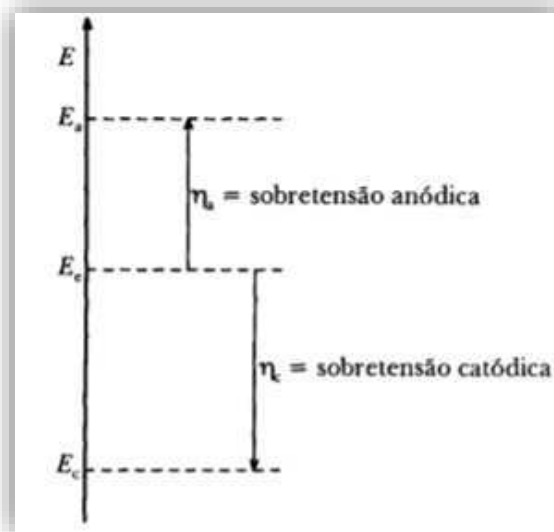
3.3.3.4 Polarização Eletroquímica

A partir do potencial padrão e da equação de Nernst (Eq. 14, item 4.2.2), podemos calcular o potencial em equilíbrio (E_e) de meia célula para uma reação catódica ou anódica e por fim obter o potencial da célula. No entanto, caso um potencial externo seja aplicado na célula, ocorre uma mudança no valor do potencial da célula. Quando este potencial é alterado é dito que o eletrodo sofreu polarização. A diferença entre o potencial da reação em equilíbrio e a polarização é chamado de sobretensão ou sobrepotencial, representada por “ η ” (WOLYNEC, 2003). Sendo, “E” o potencial resultante da polarização então temos que a sobre tensão pode ser expressa pela seguinte operação:

$$\eta = E - E_e \quad (23)$$

Podemos obter valores para o sobrepotencial positivos e negativos, em caso de valor positivo temos uma polarização anódica, representado por “ η_a ” e, se η for negativo temos uma polarização catódica “ η_c ” (JONES, 1993). Na figura abaixo, temos a representação para o potencial em equilíbrio e após sofrer polarização anódica e catódica. De acordo com a literatura, temos dois principais tipos de polarização que são, polarização por ativação e polarização por concentração, neste trabalho iremos descrever apenas à primeira.

Figura 9 - Representação da sobretensão anódica e catódica



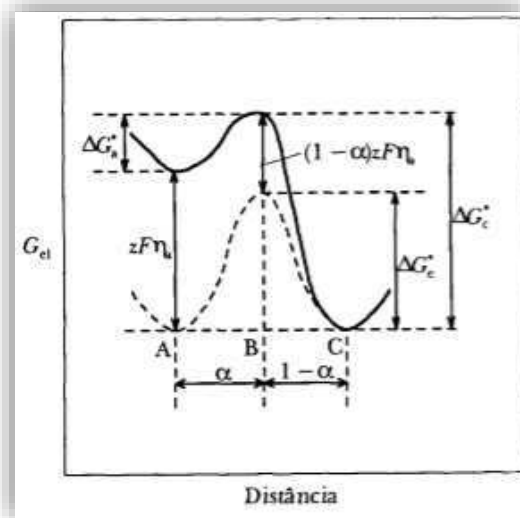
FONTE: Wolyneec, 2003

3.3.3.5 Polarização por Ativação

De acordo com Jones, 1996, polarização por ativação acontece quando qualquer etapa de uma reação de meia célula, pode controlar o fluxo de elétrons, ou seja, tem o controle da transferência de carga. Como foi mencionado anteriormente, quando o eletrodo está polarizado, as condições de equilíbrio não são mantidas durante a reação. Então, os efeitos causados na polarização por ativação é um aumento na energia livre (ΔG) para que ocorra a formação dos produtos, por exemplo, a energia para a ocorrência de uma reação para a dissolução de um metal e formação de um íon metálico mais a liberação de elétrons será dificultada (WOLYNEC, 2003).

Na Figura 10, temos o gráfico que ilustra o aumento da energia livre para, para uma reação eletroquímica. A linha tracejada representa a reação em condição de equilíbrio. Já a linha tracejada, apresenta uma condição de sobrepotencial para polarização anódica, neste caso a energia livre para a formação dos íons metálico é maior que a energia para a formação do metal. Na figura, “ α ” representa o coeficiente de transferência ou de simetria.

Figura 10 - Energia livre de Gibbs para a reação catódica e anódica.



FONTE: Woly nec, 2003.

Se a polarização for anódica, o potencial do metal será mais nobre, maior potencial, serão criadas condições para a remoção dos elétrons produzidos na reação e portanto, a reação acontecerá no sentido da dissolução anódica, com uma densidade de corrente (WOLYNEC, 2003):

$$i_a = i_{ox} - |i_{red}| > 0 \quad (24)$$

Caso tenhamos uma polarização catódica, isto é, o metal apresentar um potencial menor que o potencial em equilíbrio, temos um suprimento de elétrons e

assim, a reação acontecerá no sentido oposto a deposição catódica, com uma densidade de corrente descrita pela seguinte equação:

$$i_c = i_{ox} - |i_{red}| < 0 \quad (25)$$

Uma forma de relacionar a densidade de corrente e o sobrepotencial é através da equação de Butler-Volmer. Que é representada a seguir:

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (26)$$

Ainda podemos simplificar esta equação e chegar a uma equação que representa diretamente valores de sobrepotencial e densidade de corrente, conhecida com a equação de Tafel:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (27)$$

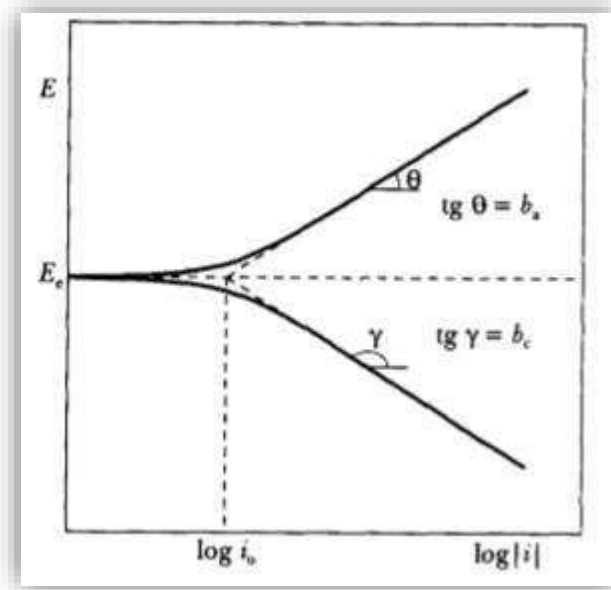
Para polarização anódica:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_c}{i_0} \quad (28)$$

Para polarização catódica, onde b_a e b_c são conhecidos como declives de Tafel anódico e catódico, respectivamente (WOLYNEC, 2003). A equação de Tafel sugere, que quando maior for a densidade de corrente i_0 , menor será o valor do sobrepotencial e quando maior for o valor da densidade de corrente anódica e catódica maior será o sobrepotencial para as respectivas polarizações (JONES, 1996).

A representação para a curva de polarização pelas equações de Tafel, são representadas pela Figura 11. Onde a parte superior representa polarização anódica e a parte inferior da curva representa polarização catódica.

Figura 11 - Representação gráfica da polarização.



FONTE: Wolyne, 2003.

3.3.3.6 Polarização Linear

Para se determinar a taxa de corrosão de um material experimentalmente, polarização do material é realizada através de uma fonte de corrente fornecida por um potenciostato. Dessa forma, a corrente é fornecida ao eletrodo de trabalho e o potencial entre este e um eletrodo de referência é monitorado ou fixado em valor constante. A polarização linear para a medida da taxa de corrosão é dada pela equação de Stern-Geary, que é expressa por;

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i_{corr} \left[\frac{2,303}{b_a} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_a}\right) - \frac{2,303}{b_c} \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (29)$$

No potencial de corrosão, E_{corr} , isto é, para $\Delta E = 0$, esta derivada assume o seguinte valor:

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E}\right)_{\Delta E=0} = 2,303 i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b_c|}\right) \quad (30)$$

De onde obtemos o valor para a densidade de corrente de corrosão, i_{corr} :

$$i_{corr} = \frac{b_a |b_c|}{2,303(b_a + |b_c|)} \frac{1}{R_p} \quad (31)$$

Onde, podemos obter uma equação para o resultado de R_p :

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (32)$$

A resistência a polarização, R_p , é o declive, no potencial de corrosão da tangente à curva experimental traçada no gráfico E versus Δi . Para tal, é necessário requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel, b_a e b_c . Considerando resultados experimentais prévios em que foi observada uma boa correlação empírica entre os valores de $\Delta E / \Delta i$, obtidos para pequenos valores de ΔE (menores que 10mV), e a velocidade de corrosão avaliada por perda de massa, Stern propôs que a determinação da resistência de polarização poderia ser feita com uma única medida de $(\Delta E, \Delta i)$, desde que ΔE fosse suficientemente pequeno, visto que próximo da origem à curva $\Delta E = f(\Delta i)$ à origem, isto é, seja feita a aproximação (WOLYNEC, 2003):

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (33)$$

3.3.4 Corrosão em Ligas de Cobre

O cobre comercialmente puro e as ligas de cobre são muito usados em diversos ambientes e aplicações por causa de sua excelente resistência à corrosão, combinada com outras propriedades desejáveis como alta condutividade térmica e elétrica, facilidade de fabricação por diferentes processos, uma grande amplitude de valores de propriedades mecânicas que podem ser obtidos e a resistência à degradação por agentes biológicos. O cobre sofre corrosão, porém em taxas muito reduzidas, no ar

não poluído, na água e na presença de ácidos não oxidantes em ambientes não areados. Artefatos de cobre enterrados por milênios apresentam-se em condições bem razoáveis como materiais pouco usados, e telhados de cobre em atmosfera rural sofreram corrosão em taxas inferiores a 0,4 mm em 200 anos. As ligas de cobre resistem a muitas soluções salinas, alcalinas e substâncias químicas orgânicas. Entretanto, o cobre é suscetível a um ataque muito mais rápido por ácidos oxidantes, sais oxidantes de metais pesados, enxofre, amônia (NH_3) e alguns compostos de enxofre e de amônia. A resistência a soluções ácidas depende principalmente do grau de severidade das condições oxidantes na solução. A relativa facilidade de reação do cobre com o enxofre e sulfetos para formar sulfetos de cobre (CuS e Cu_2S) impede a utilização do cobre e das ligas de cobre em ambientes contendo enxofre ou seus compostos (GENTIL, 2003).

Montesinos e Simisons (2013) estudaram a LMF CuAlBe em diferentes microestruturas em diferentes porcentagens de Be na formação de corrosão por pites e na capacidade de repassivação.

Souza, (2007) estudou a LMF CuAlNi quando exposta a fluidos produzidos em campo de produção terrestre de petróleo através do emprego de ensaios de corrosão de campo e em laboratório.

Gojic et al., (2011) estudaram o comportamento corrosivo da LMF CuAlNi em solução de NaCl 0,5 M desaerada a 20 ° C por técnicas eletroquímicas. Gojic et al., (2013) realizaram ainda uma análise microestrutural e de fases na LMF CuAlNi após fundição contínua.

VRSALOVIĆ et al., (2017) A influência de diferentes concentrações de íons de cloreto (0,1%, 0,5%, solução de NaCl a 0,9% e 1,5%) no comportamento eletroquímico da liga de CuAlNi fundida. O aumento do teor, leva ao aumento da densidade de corrente de corrosão e diminuição da polarização.

3.4 Permeação por Hidrogênio

Tem-se ampla utilização de hidrogênio na produção de amônia, álcool metílico, petróleo sintético e energia nuclear. Embora o hidrogênio tenha muitos usos comerciais, existem muitos problemas associados a ele. A corrosão por hidrogênio é o problema mais comum e custa à indústria cerca de dois bilhões de dólares anualmente (MORRIS, 1998).

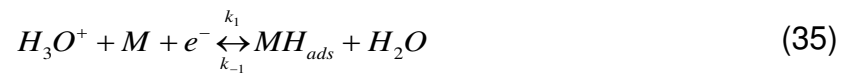
3.4.1 Interação entre hidrogênio e metal

Átomos de hidrogênio podem rapidamente entrar em sistemas metálicos, a partir de uma fase aquosa. Em soluções aquosas, a interface metal-líquido é carregada devido à dipolaridade das moléculas de água, e a interface carregada de duas fases forma uma dupla camada que essencialmente age como um capacitor (IYER e PICKERING, 1990).

A reação de interface, no caso de soluções eletrolíticas alcalinas, que contribui para a penetração do hidrogênio através de uma superfície metálica, é representada pela equação de Volmer. Esta etapa corresponde à formação do hidrogênio atômico que é adsorvido na superfície do metal (GABRIELLI et al, 2006):



Se o meio for ácido a reação de Volmer que contribuirá para a penetração do hidrogênio através de uma superfície metálica será:



Os átomos adsorvidos de hidrogênio podem formar hidrogênio gasoso por dois diferentes processos:

1) Dessorção eletroquímica (Reação de Heyrovsky):

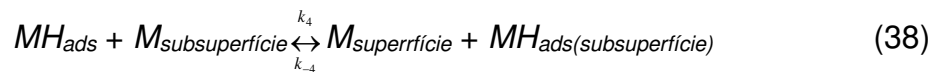


2) Recombinação química (Reação de Tafel):

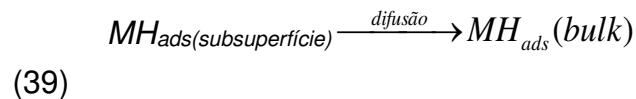


Nestas reações M é um sítio de adsorção sobre a superfície metálica e MH_{ads} o hidrogênio adsorvido sobre a superfície do eletrodo.

A reação de adsorção é seguida por uma absorção de uma parte de hidrogênio adsorvido. Isto representa a penetração de hidrogênio no material, em uma subcamada logo abaixo da superfície do eletrodo, descrita pela reação 5, a qual assume uma reação reversível entre os dois estados, H_{ads} e H_{abs} , de átomos de hidrogênio.



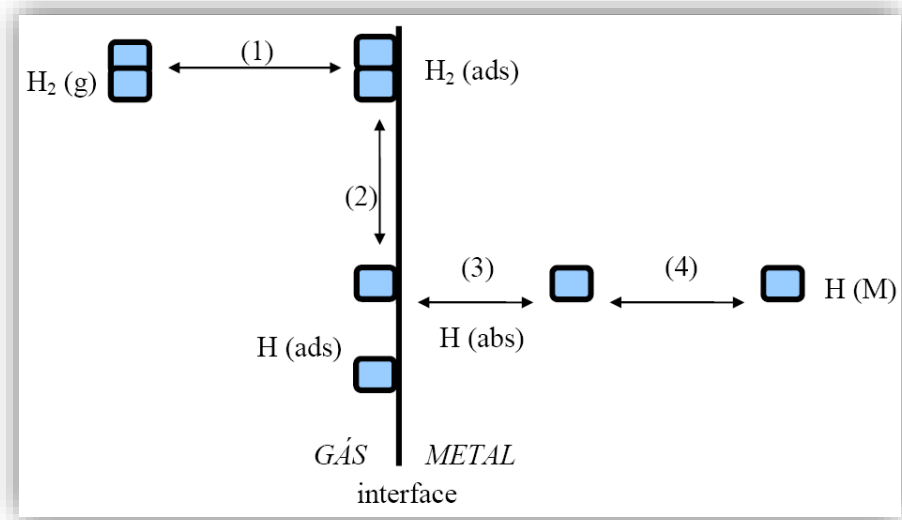
Então, os átomos de hidrogênio se difundem a partir da subcamada (subsuperfície) para o interior do metal.



Na adsorção física a molécula de gás, através de forças fracas de Van der Waals, tornam-se fracamente ligadas à superfície. As moléculas neste estado são móveis sobre a superfície e podem formar multicamadas. O calor envolvido neste tipo de adsorção atinge, no máximo, algumas kcal/mol. Na adsorção química ocorrem fortes interações entre as moléculas e os átomos da superfície sólida. Ocorre reação química entre os átomos da molécula fisicamente adsorvida e da superfície. Em geral, esta reação leva à dissociação ou à decomposição da molécula de gás, o que em geral eleva o calor de adsorção química para algumas centenas de kcal/mol. A reação de penetração ou absorção através de uma superfície envolve a passagem de um átomo de gás de um estado de quimissorção para o de solução intersticial, ou solução propriamente dita; para que isto aconteça é preciso que o átomo de hidrogênio supere uma barreira de potencial (MIRANDA e RODRIGUES, 1994 apud VIANNA, 2005, apud ARAÚJO, 2009).

Após a penetração, o hidrogênio dissolve-se no solvente através de difusão no estado sólido. A Figura 12 ilustra o processo.

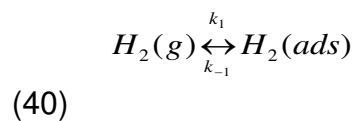
Figura 12 - Etapas da dissolução do hidrogênio nos metais: 1) Adsorção física da molécula na superfície do metal, 2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula gasosa na superfície do metal, 3) Absorção do átomo para a camada subsuperficial do metal.



FONTE: Oliveira, 2002, *apud* Vianna, 2005.

As reações que são mostradas na Figura 12 são as seguintes:

1) Adsorção física da molécula na superfície do metal:



2) Adsorção química com dissociação dos átomos da molécula de hidrogênio na superfície do metal:



3) Penetração dos átomos de hidrogênio através da superfície:



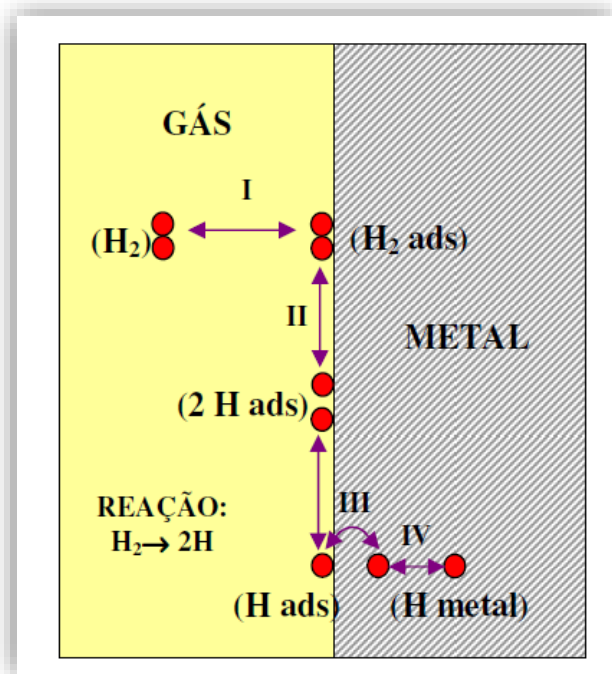
4) Difusão para o interior do metal:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla J \quad (43)$$

Onde J é o fluxo de hidrogênio e C é a concentração de hidrogênio.

Resumidamente, essas reações e esses fenômenos físico-químicos de interface metal-hidrogênio podem ser divididos em quatro etapas distintas e sucessivas: adsorção física ou fisissorção, adsorção química ou quimissorção, absorção para o interior do metal e difusão no metal, respectivamente. De forma esquemática, as reações podem ser representadas pela Figura 13.

Figura 13 - Princípio da reação metal-hidrogênio, onde as etapas são divididas como: I) Adsorção física, II) Adsorção química dissociativa, III) Penetração através da superfície, IV) Difusão no metal.



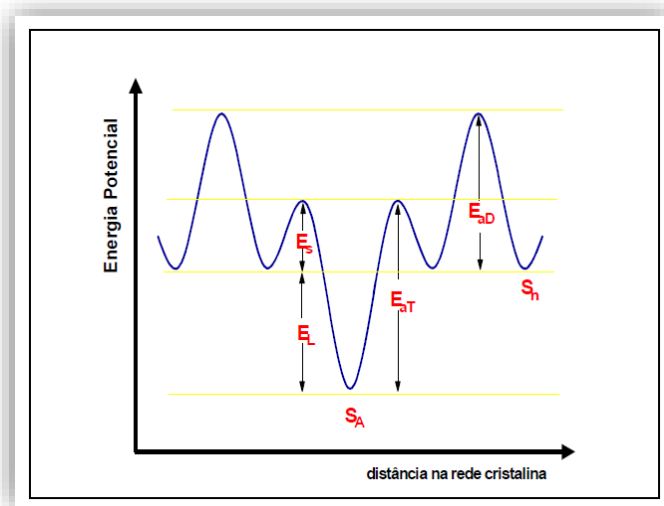
FONTE: Gonzalez, 2006.

3.4.2 Mecanismo interno de difusão do hidrogênio

Todos os materiais contêm defeitos na sua estrutura (vazios, contornos de grão e discordâncias, por exemplo) que podem servir como aprisionadores de hidrogênio, controlando o processo de difusão deste átomo na rede cristalina uma vez que esses locais específicos podem atuar como fonte ou sumidouro de hidrogênio.

A Figura 14 mostra os níveis de energia relativos a um sítio aprisionador. Ao se difundir na rede cristalina de um metal, o hidrogênio pode ocupar um sítio normal, S_n . Para continuar o processo de difusão, o átomo precisa vencer a barreira de energia potencial correspondente à energia de ativação para difusão na rede, E_{aD} . Os sítios aprisionadores, S_A , estão em um nível de energia potencial mais baixo e caso o átomo de hidrogênio venha a ocupar um sítio como este, só irá continuar o processo de difusão se possuir uma energia superior à energia de ativação do sítio, E_{aT} , que corresponde à soma da energia do ponto de sela (E_S) e da energia de ligação do átomo difusível como o sítio aprisionador (E_L). Por este motivo, os aprisionadores de hidrogênio podem ser classificados como reversíveis (fonte) ou irreversíveis (sumidouro).

Figura 14 - Diagrama esquemático representando os níveis de energia em torno de um sítio aprisionador.



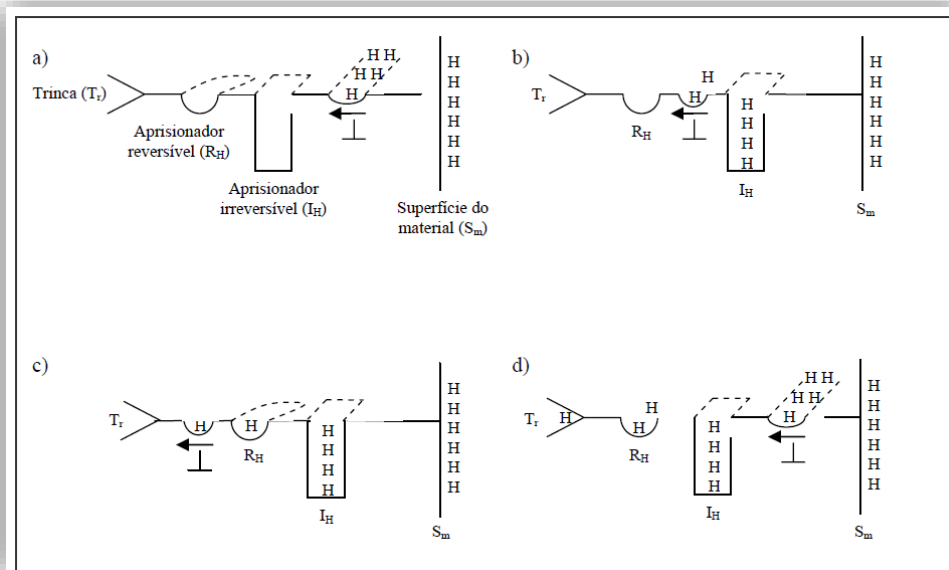
FONTE: Vianna, 2005.

A classificação está diretamente ligada em como as armadilhas se ligam ao hidrogênio. No estado estacionário, as armadilhas reversíveis apresentam concentração de hidrogênio em equilíbrio com o hidrogênio que está nas localidades circunvizinhas, ao passo que as armadilhas irreversíveis possuem concentração de hidrogênio independente da concentração difusível. Os aprisionadores também podem ser classificados quanto à sua energia de ligação com o hidrogênio E_L (VIANNA et al., 2000), como reversíveis $E_L < 60 \text{ KJ.mol}^{-1}$ e irreversíveis $E_L > 60 \text{ KJ.mol}^{-1}$. O aprisionamento dos átomos de hidrogênio nos sítios aprisionadores acarreta a redução do transporte de hidrogênio no material e o subsequente aumento do tempo no qual o hidrogênio passa a residir nestes sítios quando comparado aos sítios normais de difusão (GONZALEZ, 2006, apud ARAÚJO, 2009).

Há um valor crítico de acúmulo de hidrogênio aprisionado irreversivelmente necessário para a iniciação de uma microtrinca (PRONSATO et al., 2001; PRESSOUYRE, 1979). A nucleação de uma microtrinca depende da capacidade de acúmulo de hidrogênio em um aprisionador irreversível, da concentração crítica e da quantidade de hidrogênio aprisionado durante a exposição de um material a atmosferas ricas neste átomo. Se esta quantidade exceder a concentração crítica, então uma microtrinca será nucleada (PRESSOUYRE, 1979).

Encontra-se ilustrado na Figura 15 um exemplo de transporte de hidrogênio, através de discordâncias, no interior de um material com uma trinca pré-existente no seu volume (VIANNA, 2005).

Figura 15 - Transporte de hidrogênio através de discordâncias.



FONTE: Vianna, 2005.

De acordo com a Figura 15, as discordâncias nucleadas na superfície do material transportam átomos de hidrogênio em direção a uma falha (Figura 15.a). Ao passar por um aprisionador irreversível, I_H , uma parte dos átomos de hidrogênio fica retida (Figura 15.b). Uma outra parte dos átomos fica retida em um aprisionador de hidrogênio reversível, R_H (Figura 15.c). Os átomos de hidrogênio já estão distribuídos pelos aprisionadores e outro ciclo de transporte destes átomos pelas discordâncias é iniciado (Figura 15.d).

3.4.3 Tipos de danos causados pelo hidrogênio

Os tipos específicos de danos causados por hidrogênio, alguns dos quais ocorrem somente em ligas específicas sob condições específicas, são (KIM, 1986):

- Fragilização por hidrogênio;
- Empolamento por hidrogênio;
- Trincamento por precipitação de hidrogênio internamente;
- Ataque por hidrogênio;
- Trincamento pela formação de hidreto.

Os três primeiros tipos são usualmente observados à temperatura ambiente e estão intimamente ligados um ao outro.

O dano usualmente se manifesta como fragilização por hidrogênio em aços de alta resistência e como empolamento em aços de baixa resistência. A precipitação de hidrogênio no interior do metal se dá devido ao decréscimo acentuado da solubilidade e da difusividade do hidrogênio com a diminuição da temperatura.

Quando uma seção espessa de um aço contendo hidrogênio a elevada temperatura é rapidamente resfriada até a temperatura ambiente, o hidrogênio remanescente no aço combina-se para formar molécula de H_2 . A pressão do hidrogênio molecular é geralmente alta o bastante para produzir trincas internas.

O ataque por hidrogênio é um fenômeno que ocorre em temperaturas elevadas no qual o hidrogênio reage com o substrato metálico ou com os elementos da liga formando, por exemplo, o metano (CH_4). Um grande número de elementos de transição e terras raras forma hidretos e a formação de hidretos metálicos pode resultar em trincamento da matriz (MENEZES, 2006).

Com relação ao efeito da fragilização por hidrogênio sabe-se que os principais efeitos são um decréscimo na ductilidade e tensão de ruptura. De acordo com Tiwari et al. (2000), a fragilização por hidrogênio de aços pode ser classificada em três categorias principais:

- A fragilização dos metais e ligas assistida pelo hidrogênio são em geral provenientes do processo de corrosão ou proteção catódica. O átomo de hidrogênio absorvido pelo metal pode se recombinar para formar bolhas na sub-superfície ou nas microcavidades da matriz metálica provocando tensões e empolamento. Por outro lado, a reação do hidrogênio na forma de hidretos com elementos como zircônio e titânio é outro exemplo no qual a reação química favorece a fragilização da matriz induzida pela presença de hidrogênio.
- A fragilização também pode ocorrer em atmosferas ricas em hidrogênio através de sua adsorção superficial e posterior absorção, podendo provocar trincas e rachaduras.
- A fragilização interna por hidrogênio pode ocorrer na ausência de uma atmosfera hydrogenada provocada pelo processamento ou fabricação do aço. Tendo entrado na estrutura metálica, o hidrogênio fragiliza o aço ao longo de

um período de tempo que é uma função da concentração, temperatura e estado de tensão dentro da matriz.

3.4.4 Teorias da fragilização por hidrogênio

Para explicar a fragilização de materiais metálicos por hidrogênio, várias teorias foram propostas e podem, separadamente ou em conjunto, ajudar a compreender esse fenômeno. Abaixo, encontram-se teorias listadas por Vianna (2005), apud Segundo (2010):

Teoria da pressão

Zapffe e Sims, (1941), propuseram que a fragilização por hidrogênio ocorreria em função da pressão interna promovida pelo acúmulo de hidrogênio gasoso em uma cavidade pré-existente. Essa pressão interna facilitaria a iniciação e propagação de uma trinca.

Bastien e Azou, (1951), sugeriram que a fragilização assistida por hidrogênio seria resultado da segregação de átomos de hidrogênio formando atmosferas de Cottrell ao redor de discordâncias durante a deformação plástica. Assim, as discordâncias, durante o deslizamento plástico, seriam responsáveis pelo transporte de átomos de hidrogênio para cavidades, onde se teria a combinação de átomos de hidrogênio formando hidrogênio gasoso e criando tensões internas que facilitariam a criação de uma trinca.

A inexistência da fragilização por hidrogênio a baixas temperaturas e altas taxas de deformação pode ser explicada pela impossibilidade do transporte de átomos de hidrogênio por discordâncias, visto que este é um processo dependente da difusão.

Teoria da adsorção ou da energia superficial

Petch e Stables, (1952), propuseram que átomos de hidrogênio em solução sólida no material se difundiriam para a ponta de uma trinca, causando a diminuição da energia de superfície das faces desta trinca. Essa diminuição da energia de superfície seria responsável pela diminuição da resistência do material à clivagem ou à fratura intercrystalina. Isto explicaria o caráter retardado da fratura e o fato da trinca ter propagação intermitente.

Teoria da decoesão

A teoria desenvolvida por Troiano (1960) baseou-se em aspectos mais submicroscópicos da interação do hidrogênio com a rede cristalina, onde o ente fragilizante não seria mais o gás e sim o átomo de hidrogênio. Ele propôs que a camada 3d incompleta do ferro seria ocupada por elétrons cedidos pelos átomos de hidrogênio presentes no material.

O aumento da concentração eletrônica nestas bandas resultaria no aumento das forças de repulsão entre os átomos de ferro, e conseqüentemente, na diminuição das forças interatômicas de coesão. A resistência à fratura seria menor na ponta de uma trinca, sendo esta, um local preferencial para o acúmulo de hidrogênio. É de se esperar que o agrupamento de hidrogênio demande certo tempo, o que explica o caráter intermitente e retardado da fratura assistida por hidrogênio.

Oriani (1972) desenvolveu uma teoria da decoesão, similar à de Troiano (1960), porém considerou que a propagação da trinca induzida por hidrogênio seria um fenômeno intrinsecamente contínuo e que qualquer caráter descontínuo da trinca seria devido às descontinuidades pré-existentes no aço.

Teorias baseadas em interações hidrogênio-discordâncias

Segundo Kazinczy (1954), a fragilização assistida por hidrogênio seria causada pelo hidrogênio dissolvido na rede cristalina, que dificultaria o deslizamento plástico.

Louthan et al. (1972) sugeriram que o efeito fragilizante nas propriedades de tração seria resultado da associação e transporte de átomos de hidrogênio por discordâncias. Segundo eles, os processos de deformação plástica seriam alterados quando houvesse interações entre átomos de hidrogênio e discordâncias. Isto porque, estas interações, causariam alterações na taxa de encruamento, endurecimento por solução sólida e estabilização de micro-trincas.

Beachem (1972) discordou da teoria de fragilização por hidrogênio através do aprisionamento de discordâncias e sugeriu que o hidrogênio, simplesmente, facilita os processos normais de fratura com deformações macroscópicas menores do que as esperadas.

Fujita (1977) propôs que a fragilização por hidrogênio necessitaria da participação de discordâncias e que os átomos de hidrogênio seriam responsáveis pela iniciação de uma trinca. Segundo ele, os átomos de hidrogênio formariam um aglomerado em locais preferenciais, tais como, imperfeições da rede cristalina,

inclusões ou concentradores de tensão. Estes aglomerados causariam a expansão da rede cristalina, o que acarretaria a repulsão dos elétrons de condução dos átomos da rede para um local mais afastado dos aglomerados.

A repulsão dos elétrons causaria a diminuição da força de ligação entre os átomos de ferro mais próximos e, para a acomodação das tensões resultantes, dar-se-ia a iniciação de discordâncias e vazios. Os átomos de hidrogênio se combinariam nestes vazios, formando hidrogênio gasoso. A pressão exercida pelo hidrogênio gasoso acumulado em um vazio favoreceria o enfraquecimento das ligações atômicas dos átomos da rede, resultando na criação de uma micro-trinca. A propagação da trinca seria função direta da difusão de hidrogênio para a ponta da trinca.

Teorias considerando alterações nas ligações entre os átomos

No final dos anos setenta e início dos anos oitenta, surgiu uma teoria inovadora que considerou modelos de orbitais moleculares para interpretação da fragilização por hidrogênio. A partir desta abordagem, foram considerados os efeitos de elementos fragilizantes (o hidrogênio, por exemplo) em diversos metais.

Losch (1979) considerou que há transferência de carga do átomo do metal para o átomo da impureza, e como resultado, tem-se a ligação covalente entre metal-impureza (MI). Em função disso, considera-se que a força de ligação entre átomos vizinhos a esta ligação covalente é reduzida e que a fratura ocorre, preferencialmente, entre os átomos da rede próximos à impureza.

Para a fragilização de contornos de grão, considerou-se que a trajetória da fratura é paralela ao conjunto de moléculas MI ao longo do contorno, sendo que devido a irregularidades dos contornos de grão, a trajetória da fratura pode cruzar o conjunto de moléculas e continuar a trajetória paralela do outro lado. Em virtude de não terem sido consideradas as interações entre impureza-impureza, esta teoria tem aplicação restrita a intervalos de concentração nas quais o agente fragilizante não possa interagir, isto é, em concentrações diluídas. Este não seria o caso do átomo de hidrogênio, que tem a característica de agrupar-se em concentrações locais muito elevadas.

Interação do hidrogênio com as armadilhas

Esta teoria considera que a concentração local de hidrogênio aprisionado em armadilhas irreversíveis pode exceder um valor crítico suficiente para a nucleação de

uma trinca (PRONSATO et al., 2001; PRESSOUYRE, 1979). Segundo Lukito e Szklarska-Smialowska (1997), a concentração crítica é determinada pelo fluxo de entrada de hidrogênio e pela taxa de aprisionamento constante, que seria uma característica de cada aço e, por isso, não dependeria do potencial aplicado.

Fragilização pelo hidrogênio assistida por tensão-deformação

Toribio e Kharin (1997a, 1997c), a partir de resultados experimentais, revelaram que o campo de tensão-deformação elasto-plástico ao redor de uma trinca tem uma influência significativa no seu crescimento e na interação do hidrogênio difusível.

Também é ponderado que, na mecânica da fratura linear a solução elástica só vale quando toda a região inelástica (zona de processo da fratura mais região plástica) é muito pequena. Porém, a vizinhança de uma trinca tem a sua volta uma região plástica de determinado tamanho (Toribio e Kharin, 1997a).

Análises das etapas de transporte de hidrogênio para os sítios de fratura mostraram que a difusão assistida por tensão-deformação é o evento determinante da fragilização pelo hidrogênio, caso o ambiente da trinca forneça um nível suficiente de atividade nos sítios de entrada (Toribio e Kharin, 1997b).

Modelo de atração e repulsão dos átomos de hidrogênio na rede cristalina

Smirnov (1997), afirmou que a ação diferenciada do hidrogênio em metais, tais como o ferro e o paládio, é atribuída ao caráter da interação dos átomos de hidrogênio na rede cristalina. Isto porque nestes metais, as regiões ao redor dos átomos de hidrogênio ou seus agregados estarão sujeitos a deformações compressivas que contribuem para o fechamento de uma microtrinca. Ao acontecer isto, a tendência do material à fragilização é reduzida.

Para os casos em que a interação total dos átomos de hidrogênio dissolvidos na rede cristalina é repulsiva, eles viajarão pela rede até que estejam localizados em poços de potenciais profundos, em contornos de grão, regiões trativas em discordâncias, em microtrincas e na superfície de cavidades e, na forma de moléculas.

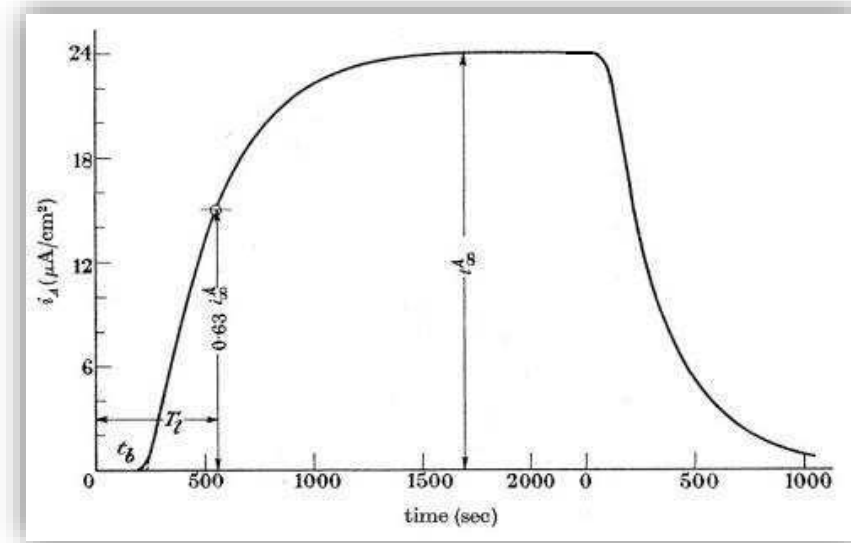
A captura dos átomos de hidrogênio carregados na superfície da trinca dá origem a forças repulsivas entre os lados opostos da trinca. Estas forças levam ao crescimento de micro-trincas e outros defeitos, ocasionando o decréscimo da resistência e da plasticidade.

3.4.5 A técnica eletroquímica de permeação

Para determinação dos principais parâmetros do mecanismo de permeação do hidrogênio como: solubilidade, coeficiente de difusão e permeabilidade, Devanathan e Stachurski (1962), desenvolveram um método bipotenciostático utilizando uma amostra de paládio, que passou a ser aplicado posteriormente por outros pesquisadores em diversos metais e ligas.

A teoria da difusão requer que a cobertura da membrana com hidrogênio atômico adsorvido seja mantida em certo nível constante de um lado, enquanto no lado oposto seja zero. Estas condições são facilmente satisfeitas por polarização catódica de um lado e polarização anódica do lado oposto, através de circuitos potenciostáticos. A simplicidade dessa técnica deve-se ao fato que a corrente no circuito potenciostático anódico que mantém em zero a cobertura sobre um dos lados da membrana é, pela lei de Faraday, uma medida direta da taxa instantânea da permeação de hidrogênio. Quando se mede a taxa instantânea de permeação em função do tempo (Figura 16), o coeficiente de difusão pode ser calculado por vários métodos (DEVANATHAN; STACHURSKI, 1962).

Figura 16 - Representação típica da taxa instantânea de permeação



FONTE: Devanathan e Starschuski, 1962

Basicamente, o método consiste em produzir o hidrogênio na célula de carga onde o átomo de hidrogênio adsorvido na superfície da amostra será absorvido para o interior do metal por diferença de concentração. Na célula de detecção é aplicado um potencial anódico de maneira a oxidar o hidrogênio difundido, segundo a Equação (44):



(44)

A medida desta intensidade de corrente permite determinar o fluxo de hidrogênio permeado.

Modelagem Matemática

Durante um experimento de permeação eletroquímica por hidrogênio, a variação da concentração desse elemento no metal irá depender tanto da posição como do tempo. Por este motivo, tal fenômeno é regido pela segunda Lei de Fick, que é mostrada pela Equação (45):

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (45)$$

Onde D_H corresponde ao coeficiente de difusão do hidrogênio no aço, c à concentração de hidrogênio e t o tempo.

Para que se possa avaliar eletroquimicamente os resultados obtidos, a Equação 45 deve ser resolvida satisfazendo as condições de contorno adequadas para o experimento. Ou seja, a solução da equação diferencial de segunda ordem depende do método a partir do qual esteja sendo realizado o experimento: galvanostático ou duplo-potenciostático. Em Boes e Züchner (1968) são apresentadas as soluções para diversos métodos.

Também se faz necessário conhecer a variação da corrente anódica, que é obtida da primeira Lei de Fick por diferenciação da concentração:

$$i(t)_{x=L} = -D_H AF \left[\left(\frac{\partial c(t)}{\partial x} \right) \right]$$

(46)

No método galvanostático, o fluxo de hidrogênio constante, em $x = 0$, é estabelecido no lado de entrada por uma corrente catódica, enquanto que no lado de saída, em $x = L$ e $t > 0$, a corrente anódica, necessária para manter $c = 0$ na superfície, é registrada.

Dessa forma, as condições de contorno podem ser expressas como se segue ou como mostradas na Figura 17:

$$t = 0 : c = 0, \forall x$$

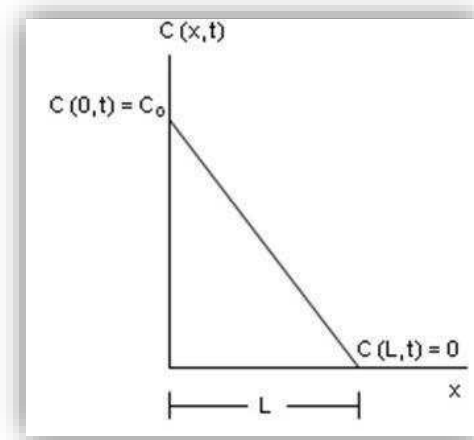
$$t > 0 : \begin{cases} j_0 = D_H \frac{c_\infty}{L} = \text{const.}, x = 0. \\ c_L = 0, x = L. \end{cases}$$

Onde j_0 corresponde ao fluxo de hidrogênio constante, c_∞ à concentração de hidrogênio na solução, L à espessura da amostra metálica e c_L à concentração de hidrogênio no lado de saída.

Com essas condições de contorno, a solução da segunda Lei de Fick é dada pela Equação (47) (BARRER, 1951):

$$c(x,t) = \frac{j_0(L-x)}{D_H} - \frac{8j_0L}{D_H\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^2} \sin \frac{2n+1}{2L} \pi(L-x) \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_H t}{4L^2} \right] \quad (47)$$

Figura 17 - Condições de contorno para resolução da segunda Lei de Fick.



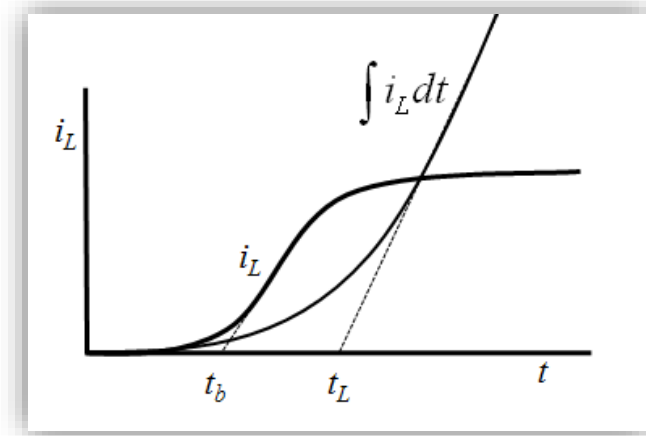
FONTE: ARAÚJO, 2009.

Ao se combinar as Equações (46) e (47), obtém-se:

$$i_L(t) = i_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_H t}{4L^2} \right) \right] \quad (48)$$

Esta equação corresponde à curva para i_L como indicado esquematicamente na Figura 18.

Figura 18 - Identificação dos tempos característicos em um transiente de permeação de hidrogênio



FONTE: ARAÚJO, 2009.

A interseção da tangente no ponto de inflexão com o eixo das abcissas, onde $i_L = 0$, fornece o tempo de *breakthrough*, t_b :

$$t_b = 0,76 \frac{L^2}{\pi^2 D_H} \quad (49)$$

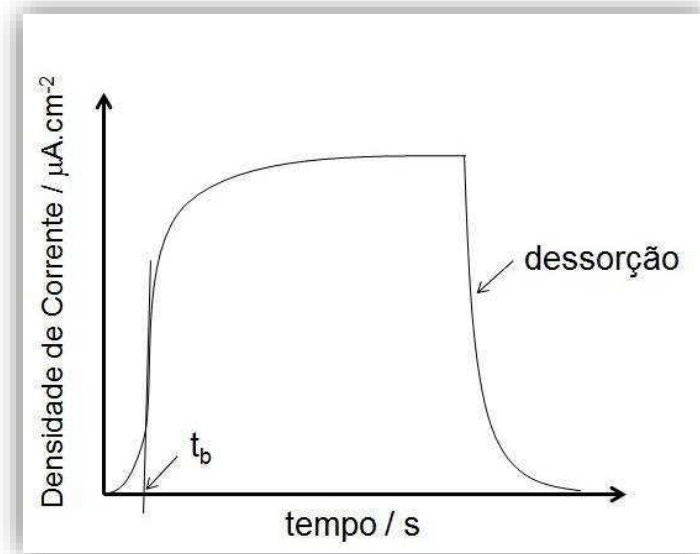
através do qual pode-se calcular o coeficiente de difusão.

De acordo com o tempo integral de corrente, ou seja, a quantidade total de hidrogênio que emerge do lado de detecção, o coeficiente angular da curva torna-se constante quando se estabelece um gradiente de concentração estacionário na membrana. A interseção no eixo- t da extrapolação da reta fornece o intervalo de tempo *time-lag*, t_L :

$$t_L = \frac{1}{2} \frac{L^2}{D_H} \quad (50)$$

a partir do qual o coeficiente de difusão pode ser obtido.

Figura 19 - Curva típica de um ensaio de permeação eletroquímica por hidrogênio.



De acordo com a Figura 19, o primeiro ponto de inflexão da curva está relacionado ao tempo t_b decorrido para que os primeiros átomos de hidrogênio percorram toda espessura L da amostra para serem oxidados.

Do início da curva até o segundo ponto de inflexão, o fluxo de hidrogênio é regido pela solução da segunda Lei de Fick, dada pela Equação (51) (BARRER, 1951):

$$j_H(t) = j_0 \left[1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n-1} \exp\left(-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_H t}{4L^2}\right) \right] \quad (51)$$

Na parte estacionária da curva, o fluxo de permeação passa a ser regido pela primeira Lei de Fick, dado por:

$$j_0 = \frac{i}{F} = D_H \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (52)$$

O decaimento do fluxo de permeação observado na Figura 19, corresponde à interrupção da carga de hidrogênio, provocando assim sua dessorção. Conhecendo-se os valores de t_b , j_0 e D_H podem-se determinar parâmetros importantes como a permeabilidade, P , e a solubilidade, S :

$$P = j_0 \cdot L \quad (53)$$

$$S = P / D_H \quad (54)$$

3.4.6 Fatores que influenciam na permeação por hidrogênio

Efeito da microestrutura

As três propriedades de interação listadas (permeabilidade, solubilidade e difusividade) são fortemente influenciadas pela microestrutura do aço.

O aço inox é uma liga ferrosa com no mínimo 12% de cromo em sua composição para promover uma maior resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a microestrutura e a composição química em: martensíticos, ferríticos e austeníticos.

Segundo Reis, (2009), as diferenças básicas entre os três tipos podem ser explicadas da seguinte forma:

- Ferríticos: Possuem de 14,5% à aproximadamente 27% de cromo. Possuem boa resistência à corrosão e à oxidação, podendo ser usado para aplicações a altas temperaturas. Os aços inoxidáveis ferríticos são mais resistentes à corrosão que os martensíticos mas em geral menos que os austeníticos;
- Martensíticos: Foram desenvolvidos de maneira a propiciar um grupo de ligas resistentes à corrosão e endurecíveis por tratamento térmico. Isto é obtido graças a adição de carbono ao sistema binário ferro-cromo. A estrutura resultante deste tratamento térmico possui elevada resistência mecânica;
- Austeníticos: São formados pela adição de elementos como níquel ou manganês, nos sistema ferro-cromo. As altas quantidades de cromo e níquel fazem desta classe a mais resistente à corrosão.

A estrutura austenítica apresenta um coeficiente de difusão pequeno e uma grande solubilidade (LUU; WU, 1996 e MANOLATOS et al., 1995). Bockris et al., (1970) mostraram que o aumento do teor de cromo no aço produz uma queda na permeabilidade e na difusividade, pois os precipitados de carboneto de cromo na matriz do aço funcionam como armadilhas irreversíveis e elevam o risco de dano pelo hidrogênio (VELASCO, 2007).

Influência da temperatura

Como explicado anteriormente, a temperatura influi no fenômeno difusivo pelo fato de fornecer aos átomos uma maior energia de vibração, ou seja, possibilitando o salto energético e fazendo com que os átomos passem a ocupar uma nova posição de equilíbrio. Além disso, o coeficiente de difusão segue a equação de Arrhenius, dado por:

$$D_{AB} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

(55)

Addach et al., (2005) estudaram o efeito da temperatura sobre a permeação de hidrogênio utilizando membranas de ferro puro. A corrente de permeação foi medida para se calcular a difusividade, a taxa de permeação e a solubilidade aparente. Além da obtenção das propriedades de interação por meio da técnica de permeação eletroquímica, utilizaram também uma técnica de cromatografia gasosa para determinar a quantidade de hidrogênio termicamente desorvida da amostra.

Os resultados obtidos por Addach et al., (2005) mostraram que a densidade de corrente no estado-estacionário aumentou com o aumento da temperatura. Como mostrado na Tabela 2, constata-se aumento da taxa de permeação, do coeficiente de difusão efetivo e da solubilidade. Através da técnica de cromatografia gasosa, foi possível verificar que a quantidade de hidrogênio que se difunde aumenta com o aumento da temperatura. Outro resultado relevante foi que o coeficiente de difusão obedece à relação de Arrhenius, obtendo-se um coeficiente de difusão independente da temperatura de $1,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e uma energia de ativação necessária à difusão de $19,6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabela 2 – Dados da taxa de permeação, difusividade efetiva, solubilidade e H₂ desorvido em ferro em diferentes temperaturas de trabalho durante os experimentos de permeação

T (°C)	P (mol H/m.s)	D _{eff} (m ² /s)	S (mol H/m ³)	H ₂ desorvido (ppm)
25	0,9.10 ⁻¹⁰	5,8.10 ⁻¹⁰	0,15	3,5
30	1,4.10 ⁻¹⁰	6,5.10 ⁻¹⁰	0,21	5,7
35	2,1.10 ⁻¹⁰	7,6.10 ⁻¹⁰	0,28	8,2
40	3,3.10 ⁻¹⁰	9,3.10 ⁻¹⁰	14,5	14,5

FONTE: Adaptado de Addach et al, 2005.

Au (2007) usou uma célula eletroquímica para carregar amostras de aço 304 com hidrogênio, a altas temperaturas. Além da investigação das mudanças nas propriedades mecânicas e das características de fratura deste tipo de aço, também foi estudada a distribuição de hidrogênio em superligas; a partir da introdução do trítio, que é um isótopo do hidrogênio. O hidrogênio foi introduzido nas amostras por carregamento catódico, em um banho de sal fundido, bissulfato de sódio monohidratado e bissulfato de potássio, mantido a 473K. Verificou-se que o limite de resistência do aço foi reduzido em até 23%, evidenciando que o material se tornou frágil e perdeu sua força mecânica original, dureza e plasticidade.

Au (2007) observou que a superfície de fratura apareceu essencialmente composta de duas áreas, uma coroa frágil perto da superfície da amostra, seguida pela área dúctil no centro. Isso evidencia a migração de hidrogênio a partir da superfície externa à área central, como mostrado na Figura 12. Foi constatado que o hidrogênio foi aprisionado em torno dos contornos de grão, inclusões e da interface da matriz e carbeto. À temperatura elevada, a carga de hidrogênio eletroquímica é a técnica mais eficaz para introduzir níveis elevados de hidrogênio em materiais em um curto período de tempo. O método é particularmente útil para os metais, com uma fase austenítica, como o aço inoxidável e superligas de Ni, que têm baixa difusividade do hidrogênio.

4 METODOLOGIA

O desenvolvimento do trabalho foi realizado no Laboratório de Engenharia Eletroquímica da Universidade federal de Campina Grande (LEEQ/UFCG) e as amostras foram fabricadas no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas também desta universidade (LaMMEA/UFCG).

As LMF's podem ser utilizadas com vantagens em dispositivos e acessórios mecânicos que podem estar por sua vez submetidos a diversas temperaturas. Por outro lado, se estas ligas estão submetidas à proteção catódica ou sofrem algum processo de corrosão, em ambos os casos, a geração de hidrogênio é inevitável, trazendo problemas à sua integridade estrutural pela fragilização assistida pelo hidrogênio, que podem ocorrer sob diversos mecanismos como já foi discutido anteriormente na revisão bibliográfica.

Portanto, a estratégia metodológica utilizada neste trabalho, para os ensaios de corrosão, consistiu em utilizar amostras de duas composições químicas diferentes (CuAlNi e CuAlNi-MnTi) preparadas em laboratório. As amostras foram preparadas por fundição à plasma e partes delas foram tratadas termicamente após a fundição. Já a estratégia utilizada para os ensaios de permeação pelo hidrogênio foi utilizar a LMF CuAlNi comercial e fabricada em laboratório. As amostras foram testadas sob dois aspectos principais: no primeiro caso, foi estudado a influência da temperatura sobre a cinética de corrosão e no segundo, suas propriedades associadas a susceptibilidade a permeação pelo hidrogênio a saber: sua solubilidade, difusividade e o fluxo de permeação deste elemento.

Além destes ensaios, estas amostras foram caracterizadas morfologicamente através de MEV e EDS.

Para melhor compreensão, as amostras utilizadas nos ensaios de corrosão e de permeação por hidrogênio foram denominadas de acordo com a Tabela 3 e 4 respectivamente.

Tabela 4 – Denominação das amostras utilizadas nos ensaios de corrosão.

Amostras	Denominação
CuAlNi bruta de fusão	CuAlNi BF
CuAlNi tratada termicamente.	CuAlNi TT
CuAlNi(MnTi) bruta de fusão	CuAlNi(MnTi) BF
CuAlNi(MnTi) tratada termicamente	CuAlNi(MnTi) BF

FONTE: Autor, 2017.

Tabela 5 – Denominação das amostras utilizadas nos ensaios de permeação pelo hidrogênio

Amostras	Denominação
CuAlNi vendida comercialmente	CuAlNi Comercial
CuAlNi fabricada em laboratório	CuAlNi Fabricada

FONTE: Autor, 2017.

4.1 Preparação das Amostras

Para realização deste trabalho foram fabricadas amostras com duas composições diferentes. São elas: CuAlNi (composição comercial) e CuAlNi(MnTi). A concentração de cada elemento em cada amostra está listada na Tabela 6 abaixo:

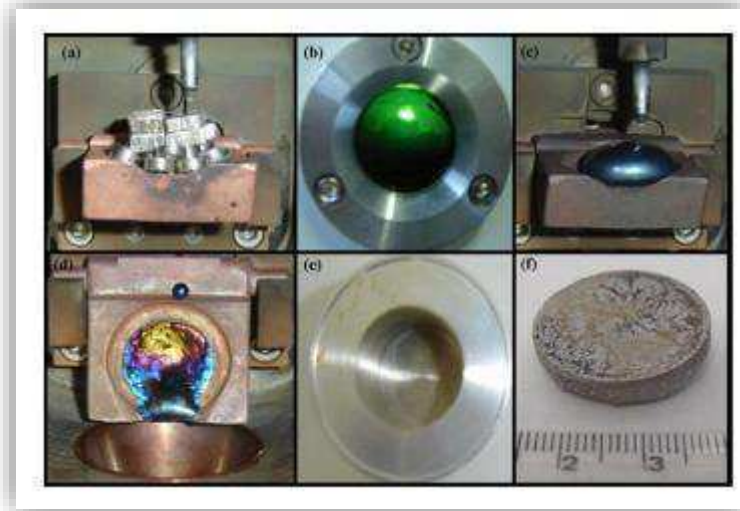
Tabela 6 – Composição química das amostras CuAlNi e CuAl(MnTi)

Amostras	Cu(%)	Al(%)	Ni(%)	Mn(%)	Ti(%)
CuAlNi	82,2	13,8	4,0	-	-
CuAlNi(MnTi)	79,4	12,6	5,0	2,0	1,0

FONTE: Autor, 2017.

As amostras foram fabricadas segundo técnica de fusão à plasma, onde os elementos químicos puros são fundidos em um cadinho de cobre, através de uma tocha de plasma rotativa, e, posteriormente injetados em um molde de alumínio (no caso deste trabalho, o molde foi de cobre). Este método é chamado de “plasma skull push–pull” (PSPP). Os passos para a fabricação estão representados na Figura 20.

Figura 20 - Fusão e sequência de moldagem por injeção do processo PSPP: (a) matérias-primas, (b) tocha de plasma rotativa, (c) botão da liga, (d) camada da liga no cadinho após a injeção do molde, (e) molde metálico, e (f) lingote da liga com EMF produzido.



FONTE: Araújo et al., 2009.

No caso deste trabalho, o molde para injeção do botão fundido foi um molde de cobre em formato cilíndrico de diâmetro de 6 mm e altura de 49 mm apresentado na figura 21, e o lingote produzido obteve mesmas dimensões da cavidade do molde.

Figura 21 - Molde para injeção dos botões das ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi).



FONTE: Autor, 2017.

Foram fabricados quatro cilindros, dois para cada composição. Dois cilindros, um de cada composição, passaram pelo tratamento térmico de betatização e têmpera. O tratamento de betatização foi à 850 °C por 15 minutos no forno da VRC

equipamentos, modelo Millenium, seguido de têmpera em água a temperatura ambiente, com o intuito de obter a transformação martensítica reversível que pode levar aos fenômenos de EMF em LMF de base cobre.

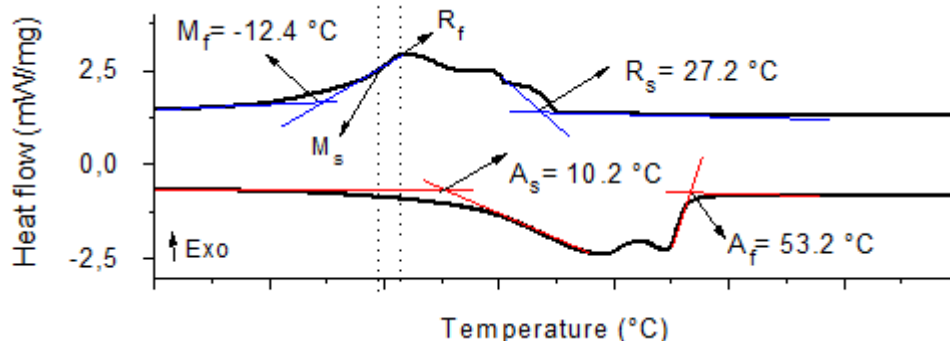
A partir dos cilindros foram fatiadas amostras de 2 mm de espessura para os testes de corrosão das duas composições e amostras de 1 mm de espessura da liga composição comercial para os testes de permeação eletroquímica.

4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Principal técnica utilizada para a caracterização de ligas com efeito memória de forma, a calorimetria exploratória diferencial consiste na medição da quantidade de energia térmica absorvida ou liberada por uma amostra ao ser submetida a um ciclo térmico de aquecimento e resfriamento que atravesse os intervalos de temperaturas de transformação (RODRIGUEZ e GUENIN, 1990; SEGUÍ et al., 1999; DAGDELEN et al., 2003; FERNANDES, 2003, apud SOUZA, 2007).

Foram coletados alguns miligramas das amostras brutas de fusão e das tratadas termicamente para o ensaio. Os ensaios foram realizados em um calorímetro da marca TA Instruments, modelo Q20. A faixa de temperatura utilizada foi de 0 a 300°C, a uma taxa de aquecimento/resfriamento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio. Os resultados obtidos apresentaram curvas de transformação como apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Termograma de DSC de uma liga de NiTi apresentando as Temperaturas de transformações martensíticas.



FONTE: Adaptado de SIMÕES, 2013.

4.3 Resistência a Polarização (R_p), Taxa de Corrosão (CR) e Corrosimetria

Para se obter os dados referentes à resistência a polarização é necessário que se faça inicialmente, uma polarização linear e a respectiva extrapolação das curvas de Tafel para cada amostra, com este método é possível determinar as constantes de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) necessárias para o cálculo de taxa de corrosão.

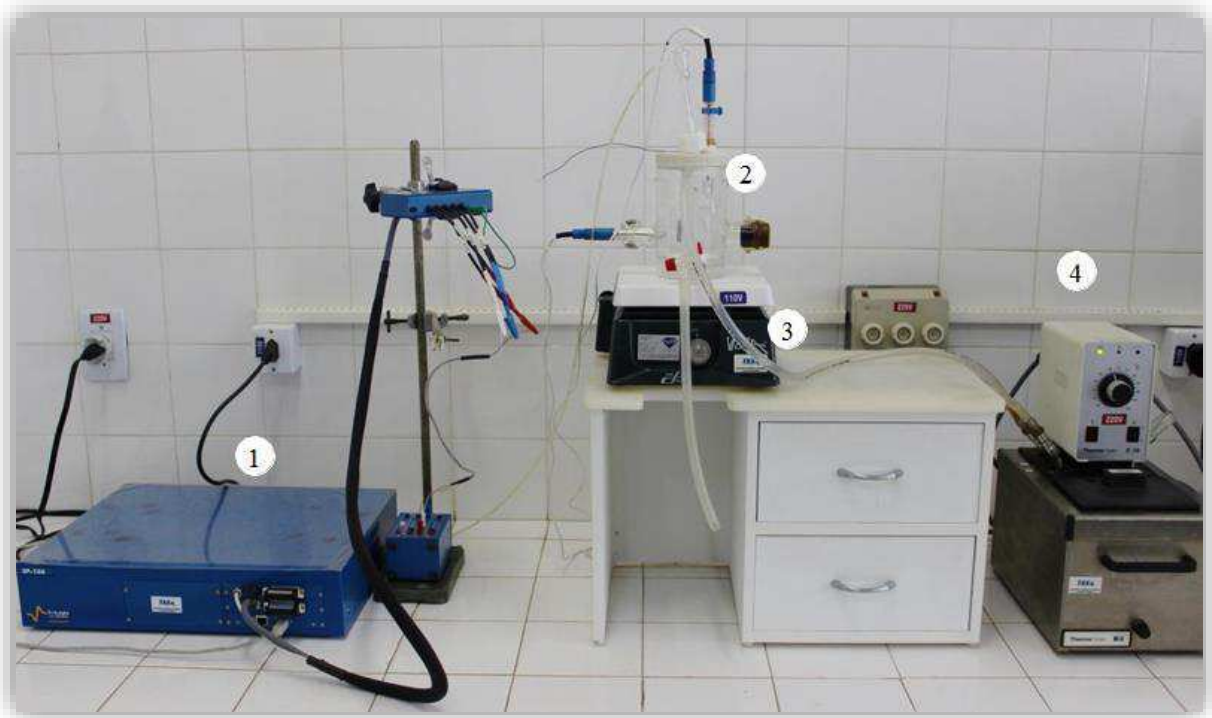
Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica com montagem de três eletrodos, utilizando-se um eletrodo calomelano como eletrodo de referência fornecido por radiometer analytical modelo B35M110, e um contra-eletrodo de platina também fornecido por radiometer analytical modelo A22N390, além do eletrodo de trabalho que são as amostras. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 0,2N. O sistema foi nitrogenado por 55 minutos antes do início da análise para a remoção de oxigênio dissolvido no eletrólito, a nitrogenação foi mantida até o término dos ensaios. O esquema do experimento está representado na figura 23 e a célula à três eletrodos esquematizada e apresentada nas Figura 24 e 25.

O esquema apresentado na Figura 23 mostra o potenciostato (1) da marca BioLogic, modelo SP – 150, a célula eletroquímica à três eletrodos (2), agitador magnético (3) da marca Cole Parmer e o banho termostático (4) da marca Thermo Haake, modelo C10.

A célula eletroquímica possui uma camisa externa que permite a troca de calor mantendo a temperatura desejada (Fig. 24 e 25).

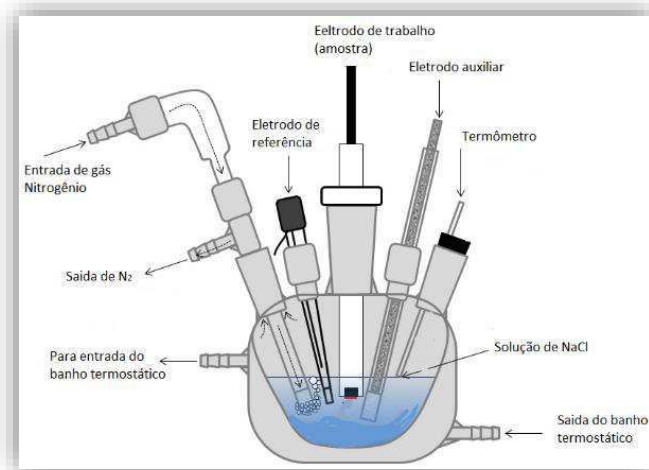
Todos os eletrodos foram conectados diretamente nos terminais do potenciostato e através do *EC-Lab Software – Techniques and Applications*, version 10.37, os dados foram obtidos e processados.

Figura 23 - Sistema experimental utilizado nos ensaios eletroquímicos de corrosão. (1) Potenciostato marca BioLogic modelo SP – 150; (2) célula eletroquímica à três eletrodos; (3) agitador magnético marca Cole Parmer; (4) banho termostático da marca Thermo Haake.



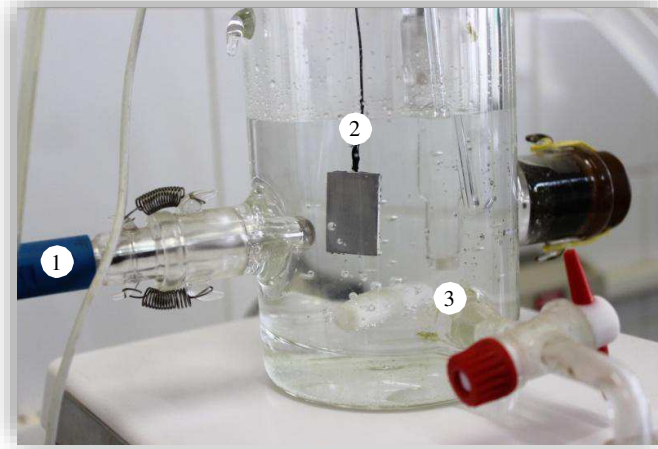
FONTE: Autor, 2017.

Figura 24 - Esquema de uma célula à três eletrodos termostalizada utilizada nos ensaios de corrosão a diferentes temperaturas.



FONTE: VILAR, 2015.

Figura 25 - Apresentação de uma célula à três eletrodos termostatazada utilizada nos ensaios de corrosão a diferentes temperaturas.

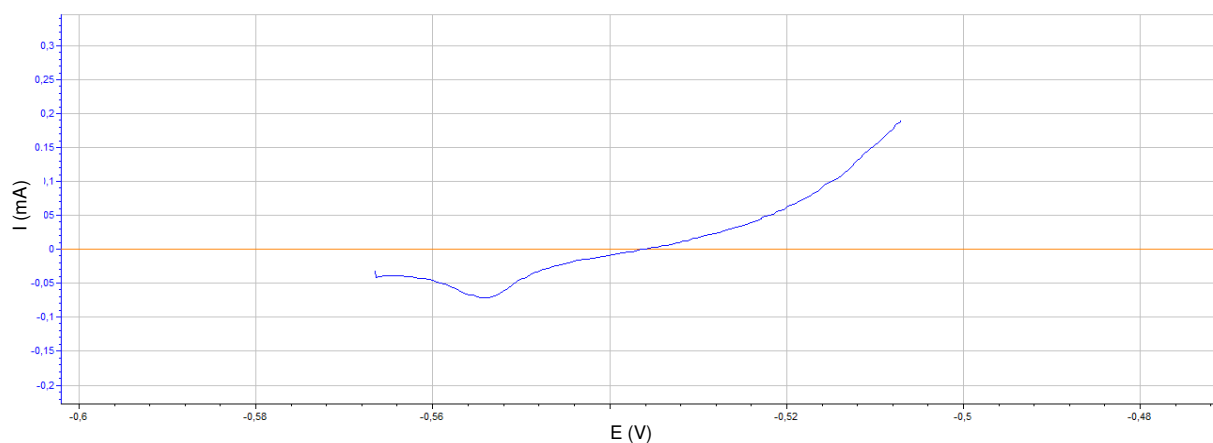


FONTE: AUTOR, 2017.

O ensaio de polarização linear foi realizado com a velocidade de varredura de 0,8 mV/s, a faixa de varredura utilizada no ensaio seguiu a norma ASTM G 59 – 97. A norma também sugere que para obter-se o intervalo de varredura deve-se calcular o potencial do eletrodo de trabalho em equilíbrio e mais a variação de mais ou menos trinta milivolts ($E_{we} \pm 30\text{mV}$). O teste inicia no valor de $E_{we} - 0,30\text{ mV}$ a partir do circuito aberto e o teste é finalizado ao atingir o valor de $E_{we} + 0,30\text{ mV}$.

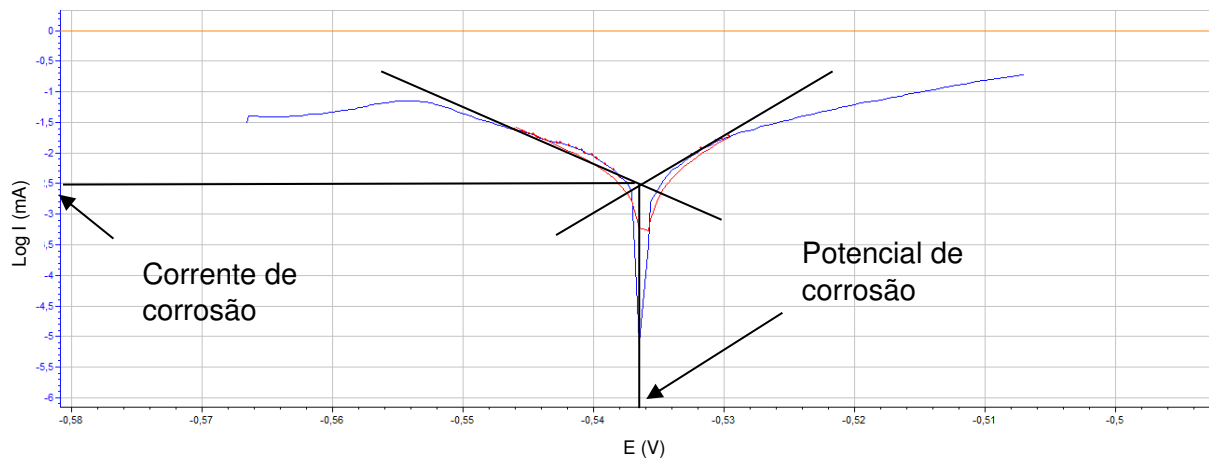
Nas Figuras 26 e 27 são apresentados a título de exemplo, os gráficos de polarização linear para obtenção de R_p e curvas de Tafel respectivamente para uma das amostras analisadas, realizados pelo programa EC-Lab.

Figura 26 - Gráfico de $I \times E$, para a determinação de R_p .



FONTE: Autor, 2017.

Figura 27 - Curva de Tafel para obtenção dos parâmetros b_a e b_c .

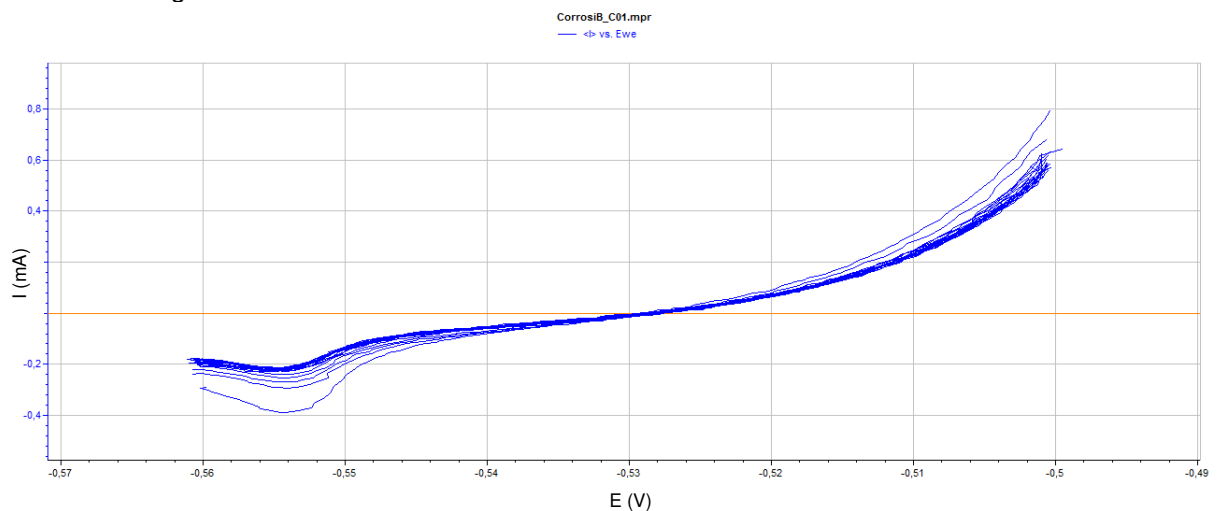


FONTE: Autor, 2017.

A partir dos gráficos de $I \times E$, das curvas de Tafel e do cálculo do peso equivalente das amostras é possível obter, pelo programa os valores de Resistência à Polarização R_p e Taxa de Corrosão CR .

A corrosimetria tem a finalidade de acompanhar a evolução dos valores de corrosão padrão (resistência a polarização, corrente e potencial de corrosão) em função do tempo. Neste teste, uma curva de polarização linear foi plotada a cada 15 minutos, após cada uma delas, o valor de R_p foi calculado. Este procedimento repetiu-se por 12 vezes. Uma curva característica do teste de corrosimetria para uma das amostras é apresentada na Figura 28.

Figura 28 - Curvas do teste de corrosimetria 20 ciclos em H_2SO_4 1N e $30^\circ C$.



FONTE: Autor, 2017.

Os ensaios de corrosão objetivaram a obtenção de dois parâmetros principais – a resistência de polarização R_p , ou mais objetivamente, a resistência de oxidação das amostras, e sua taxa de corrosão CR medida em mm/ano. Outra avaliação realizada foram os ensaios de corrosimetria aplicados no sentido de se obter a variação de R_p com o tempo. Este ensaio é importante pois mostra a “inercia” de cada amostra em manter sua resistência à oxidação com o tempo. Em outras palavras, ela avalia a cinética de passivação e despassivação dos materiais estudados.

4.4 Influência da Temperatura sobre a Taxa de Corrosão

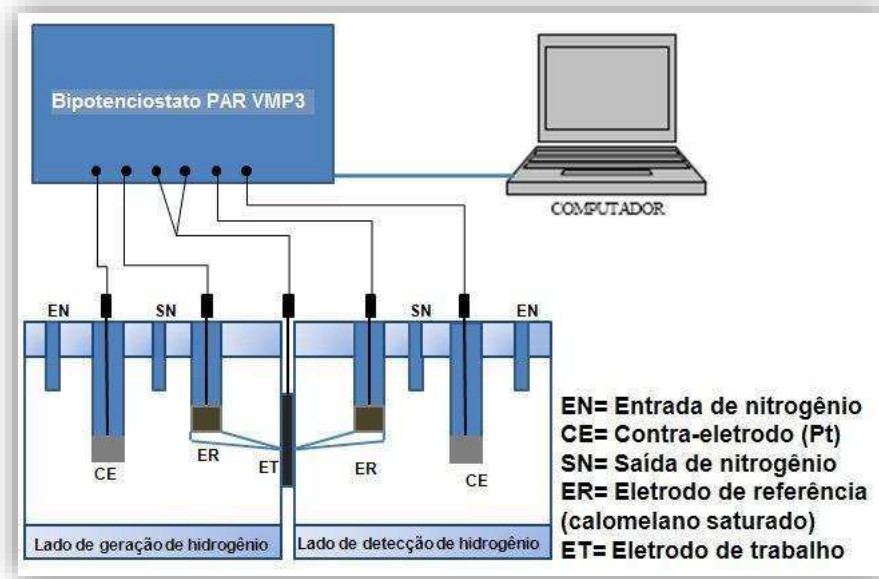
Para analisar a influência da temperatura sobre taxa de corrosão das amostras, foram realizados ensaios de polarização linear em várias temperaturas, são elas: 0, 15, 25, 35, 45 e 60 graus célsius. Com os resultados obtidos foi possível comparar as ligas de diferentes composições tanto brutas de fusão (bruta) como tratadas termicamente (tratada).

4.5 Permeação eletroquímica de Hidrogênio

A intensão aqui foi a de se investigar suas susceptibilidades à absorção do hidrogênio de acordo com os valores encontrados para a difusividade, solubilidade e permeabilidade deste elemento.

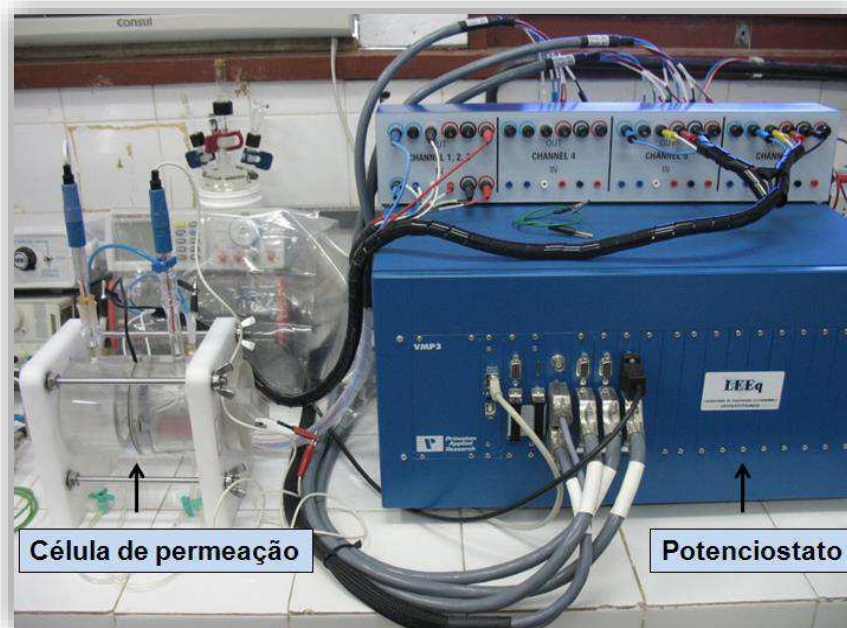
Estes ensaios foram aplicados segundo a norma ASTM G148-97 em uma célula eletroquímica específica para esta finalidade, utilizando-se o procedimento galvanostático-potenciostático, através de um potenciostato multicanal BioLogic modelo VMP3. Este procedimento eletroquímico consiste em aplicar uma corrente de produção de hidrogênio em uma das faces da amostra situada na semi-célula de carga, e estabelecida sua absorção, oxidá-lo na face situada na semi-célula adjacente conhecida como semi-célula de detecção. A Figura 29 ilustra o esquema experimental utilizado e a Figura 30 Célula de permeação conectada ao Potenciostato multicanal.

Figura 29 - Esquema experimental para os ensaios de permeação eletroquímica.



FONTE: Vilar, 2015.

Figura 30 - Célula de permeação conectada ao Potenciostato multicanal da BioLogic modelo VMP3.



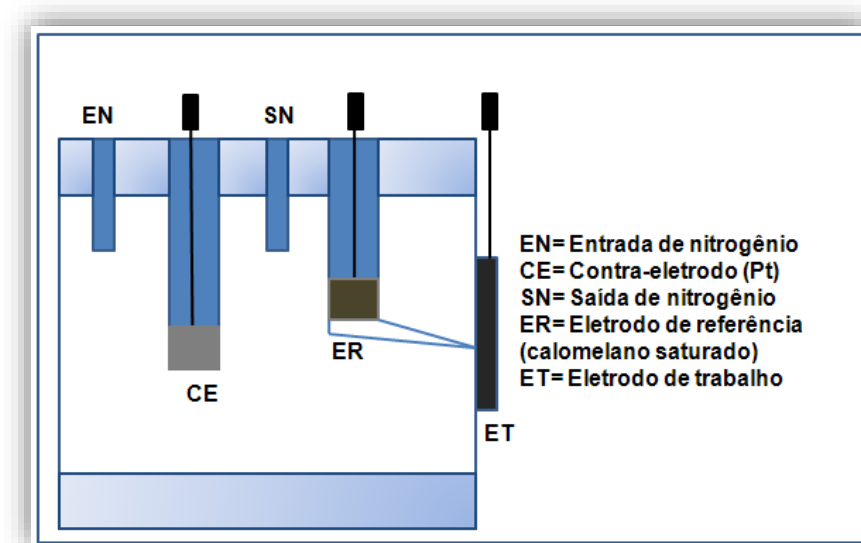
FONTE: Vilar, 2015.

Como já foi citado anteriormente, as amostras aqui analisadas foram de composição comercial.

Antes do ensaio propriamente dito, foi necessário estabelecer uma corrente de produção de hidrogênio para cada amostra. Isto foi conseguido através de uma polarização potenciodinâmica.

O teste de polarização potenciodinâmica corresponde, portanto, a uma etapa prévia do teste de permeação de hidrogênio. Neste teste determina-se o potencial e a densidade de corrente para a geração de hidrogênio sobre a superfície do metal. A Figura 31 apresenta uma ilustração do teste de polarização potenciodinâmica.

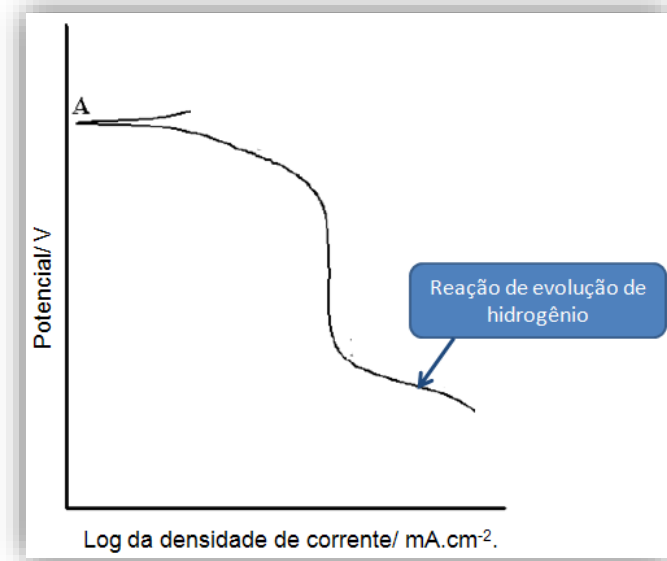
Figura 31 - Esquema experimental da célula utilizada par os ensaios de polarização potenciodinâmica.



Fonte: Vilar, 2015.

A partir dos dados obtidos da curva de polarização potenciodinâmica foi possível estabelecer a corrente adequada para produção de hidrogênio a partir do valor da área da amostra a ser permeada. A Figura 32 apresenta uma curva potenciodinâmica típica, onde se escolhe a densidade de corrente adequada para gerar hidrogênio.

Figura 32 - A figura ilustra a escolha da densidade de corrente necessária para produzir hidrogênio na semi-celula de carga.

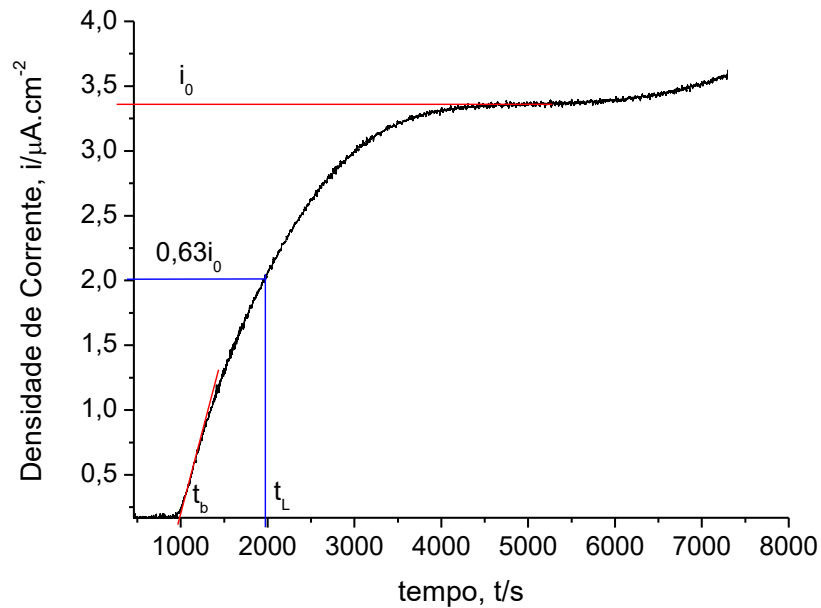


FONTE: VILAR, 2015.

Vale salientar que praticamente não foi encontrado na literatura ensaios de permeação de hidrogênio com LMF's.

A Figura 33 mostra uma curva típica do fluxo de hidrogênio permeado, indicando os principais parâmetros, i_0 , t_L e t_b , utilizados para o cálculo da difusividade, solubilidade e permeabilidade.

Figura 33 - curva típica do fluxo de hidrogênio permeado, indicando os principais parâmetros, i_0 , t_L e t_b , utilizados para o cálculo da difusividade.



FONTE: VILAR, (2015).

O estudo de permeação foi realizado em duas amostras, a liga CuAlNi comercial e a fabricada para realização deste trabalho. Além disso, os resultados dos parâmetros solubilidade, difusividade e permeabilidade foram comparados com aços laminados à diferentes composições. A composição química da liga vendida comercialmente, encontra-se na tabela abaixo:

Tabela 7 - Composição química da liga CuAlNi Comercial

Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Ni (%)	Al (%)	Pb (%)	Sn (%)	Si (%)	Outros (%)
4.4809	78.3562	0.6264	4.4608	6.9344	0.4857	0.3338	2.0354	--

4.6 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica foi realizada para as amostras submetidas aos ensaios de corrosão. O MEV foi realizado com o objetivo de confirmar e avaliar qualitativamente a corrosão na superfície das amostras. As imagens foram escolhidas de maneira à apresentar duas regiões distintas, pontos com e sem corrosão aparente.

As imagens foram obtidas pelos MEV da marca Tescan, modelo VEGA3, acoplado com EDS da marca Oxford Instruments, modelo X-act.

4.7 Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

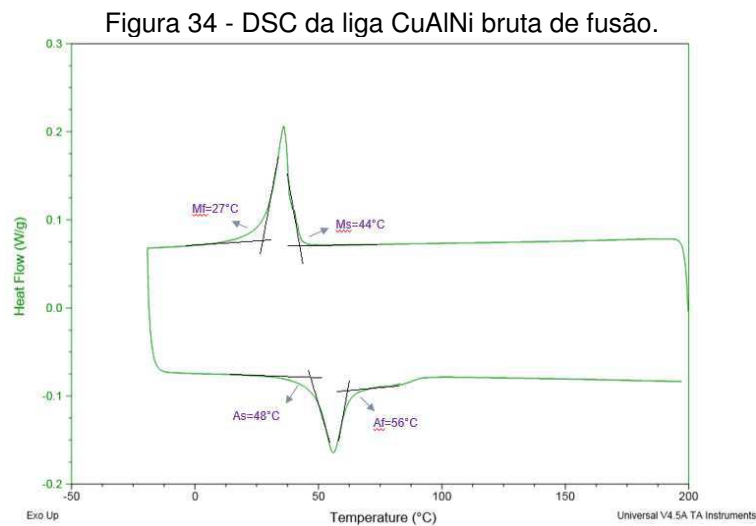
O EDS, técnica analítica qualitativa para caracterização química, foi empregado com o objetivo de identificar os componentes químicos depositados nas amostras. foram realizados ensaios de EDS em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Tescan, modelo VEGA3, acoplado com EDS da marca Oxford Instruments, modelo X-act. As imagens dos EDS's mostradas nesse trabalho correspondem às amostras que passaram pelos testes de corrosão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

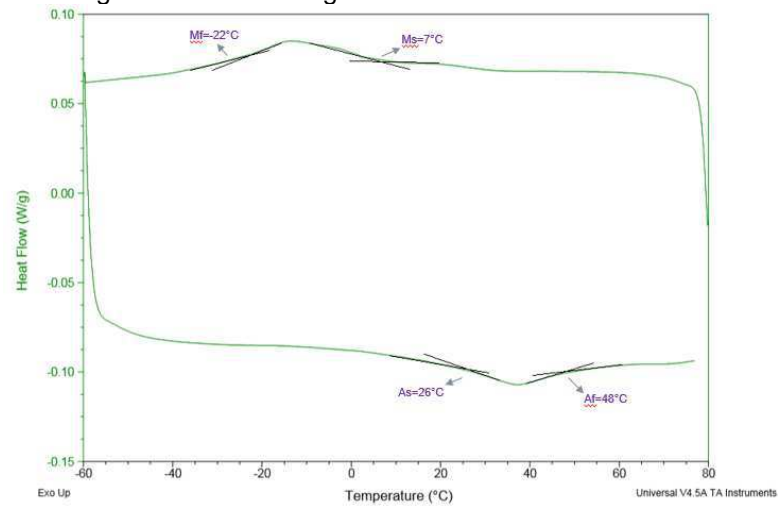
O DSC foi realizado com o objetivo de verificar o efeito memória de forma (EMF) nas ligas estudadas. Abaixo estão apresentados os resultados de DSC para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão e tratadas termicamente (Figuras 34, 35, 36 e 37).

Logo abaixo, está apresentado o gráfico de DSC da liga CuAlNi bruta de fusão (Figura 34). A transformação austenítica começa no aquecimento à temperatura de 48°C e termina à temperatura de 56°C, já a transformação martensítica começa no resfriamento a uma temperatura de 44°C e termina à temperatura de 27°C.



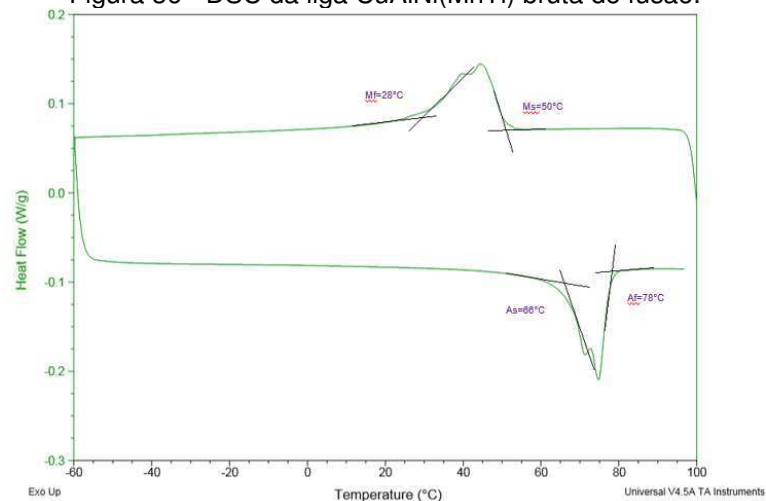
O DSC para a liga CuAlNi tratada termicamente está apresentado no gráfico (Figura 35). A transformação austenítica começa no aquecimento à temperatura de 26°C e termina à temperatura de 48°C, já a transformação martensítica começa no resfriamento a uma temperatura de 7°C e termina à temperatura de -22°C.

Figura 35 - DSC da liga CuAlNi tratada termicamente.



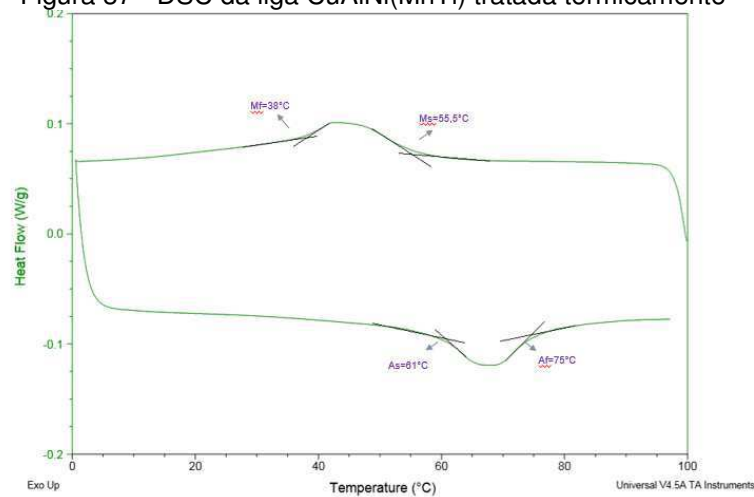
Para a liga CuAlNi(MnTi) bruta de fusão, o DSC está apresentado no gráfico (Figura 36). A transformação austenítica começa no aquecimento à temperatura de 66°C e termina à temperatura de 78°C, já a transformação martensítica começa no resfriamento a uma temperatura de 28°C e termina à temperatura de 50°C.

Figura 36 - DSC da liga CuAlNi(MnTi) bruta de fusão.



O DSC para a liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente está apresentado no gráfico (Figura 35). A transformação austenítica começa no aquecimento à temperatura de 61°C e termina à temperatura de 75°C, já a transformação martensítica começa no resfriamento a uma temperatura de 55,5°C e termina à temperatura de 35°C.

Figura 37 - DSC da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente



As curvas calorimétricas por DSC indicados para as amostras brutas de fusão (Figuras 34 e 36) e as tratadas termicamente (Figuras 35 e 37), demonstraram que todas as amostras apresentaram picos característicos de transformações de fases A_s e A_f no aquecimento e M_s e M_f no resfriamento, ou seja, austenita para martensita apresentando então o efeito memória de forma (EMF).

5.2 Resistência a Polarização (R_p), Taxa de Corrosão (CR) e Corrosimetria

As curvas de Polarização Linear e Tafel servem para o cálculo da Resistência à Polarização e da Taxa de corrosão, assim como as curvas de corrosimetria servem para a determinação dos RP's em função do tempo. Ficando aqui neste capítulo, mostrar a importância do comportamento dos RP's em função do tempo. Entretanto, uma curva de cada ensaio será apresentada aqui neste capítulo, ficando o restante das curvas em apêndice. Logo abaixo estão as curvas de Polarização Linear, curva de tafel e corrosimetria para a amostra CuAlNi bruta de fusão à 05°C (Figuras 38, 39 e 40).

Figura 38 - PL da liga CuAlNi bruta de fusão à 05°C.

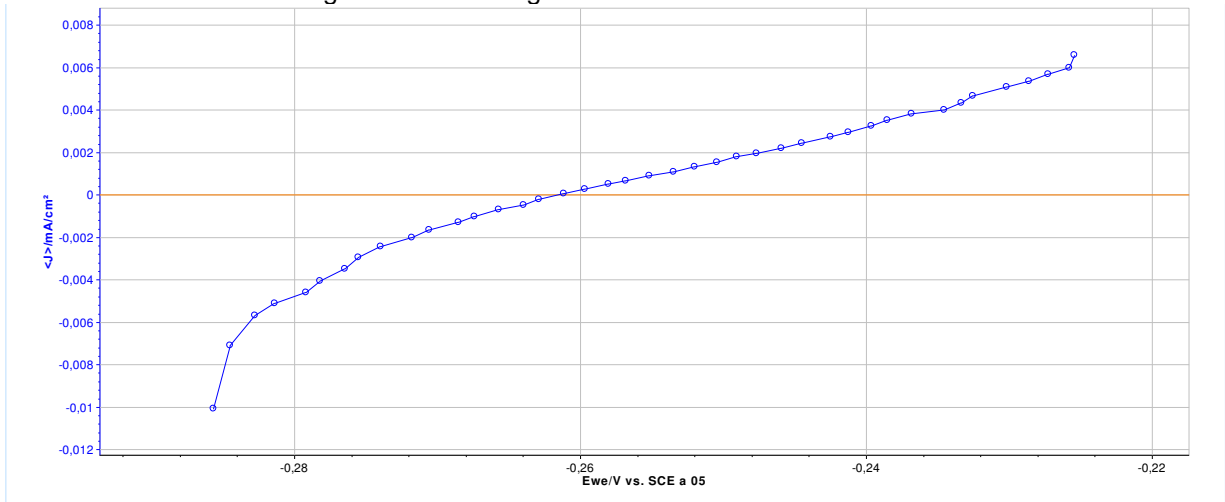


Figura 39 - Tafel da liga CuAlNi bruta de fusão à 05°C.

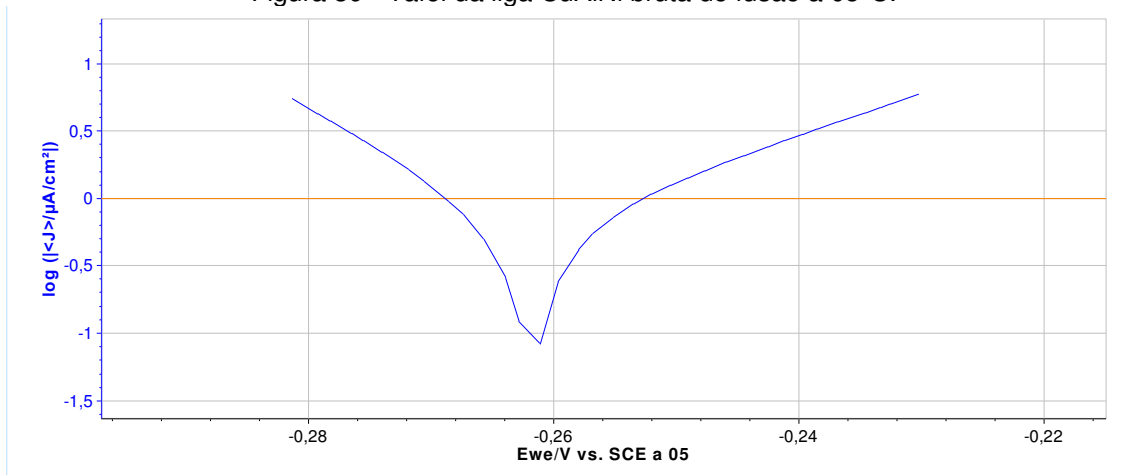
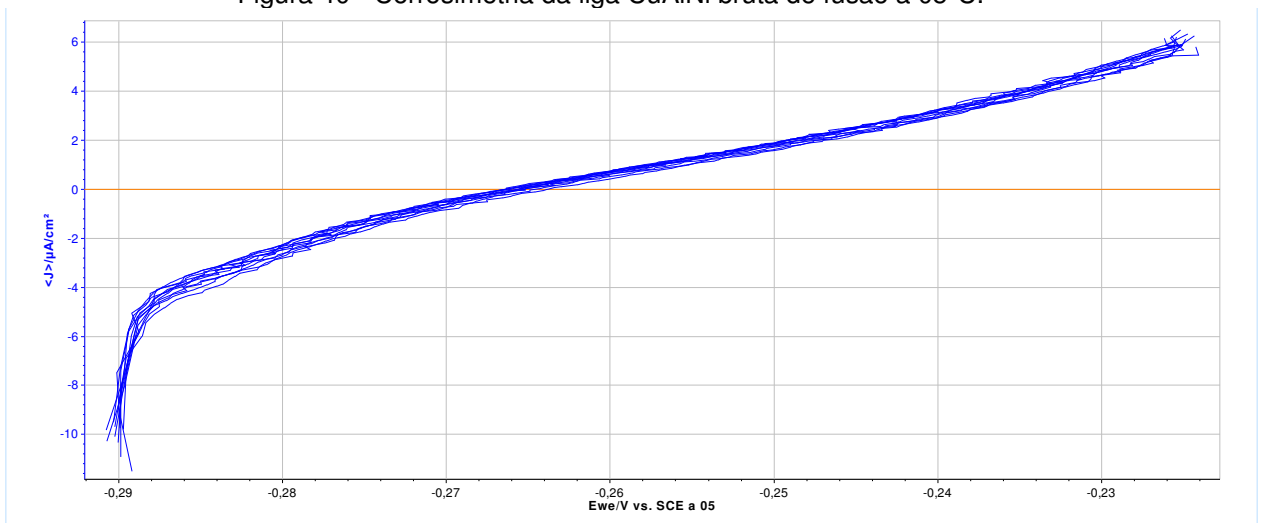


Figura 40 - Corrosimetria da liga CuAlNi bruta de fusão à 05°C.



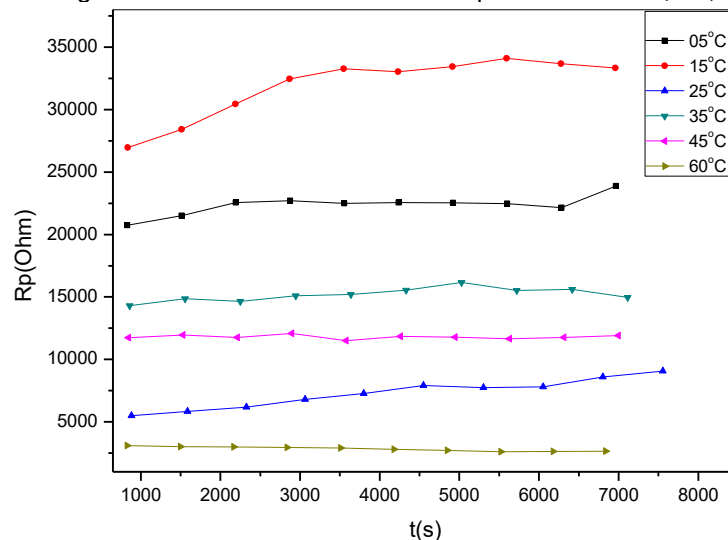
A partir dos gráficos de IxE (Figura 38), das curvas de Tafel (Figura 39) e do cálculo do peso equivalente das amostras foi possível obter, pelo programa os valores de Resistência à Polarização R_p e Taxa de Corrosão CR.

5.2.1 Resistência à Polarização (R_p) com o Tempo

Neste item estão apresentados os gráficos de R_{pxt} para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi), lembrando que o gráfico de R_{pxt} é dado através dos gráficos de corrosimetria. Para as ligas CuAlNi (Figuras 41 e 42) e CuAlNi(MnTi) (Figuras 43 e 44) brutas de fusão e tratadas termicamente que foram submetidas à ensaios de R_p em função do tempo nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60 graus célsius.

Além dos gráficos citados acima, também serão apresentados gráficos de R_{pxt} para todas as ligas nas temperaturas 05, 25 e 45°C (Figuras 45, 46 e 47). O motivo para isto, é para analisar a influência da composição química das ligas na resistência à corrosão com o tempo, ou seja, no R_p com o tempo frente à determinada temperatura.

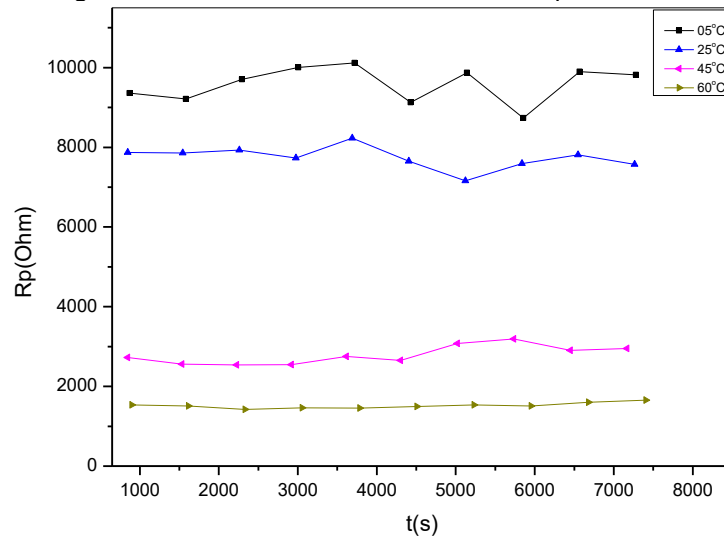
Figura 41 - R_{pxt} da liga CuAlNi bruta de fusão nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60°C.



Analisando o gráfico (Figura 41), é possível perceber que não há grandes variações de R_p decorrido o tempo de aproximadamente 2h de experimento. Houve um pequeno aumento de R_p na temperatura de 15°C, mas que fica praticamente constante após aproximadamente 40min. É possível observar também, que nas temperaturas de 15 e 05°C, o R_p é elevado e acima dessas temperaturas o R_p diminui.

Logo abaixo, sem encontra o gráfico de Rp_{xt} para a amostra CuAlNi tratada termicamente nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60°C (Figura 42).

Figura 42 - Rp_{xt} da liga CuAlNi tratada termicamente nas temperaturas de 05, 25, 45 e 60°C.

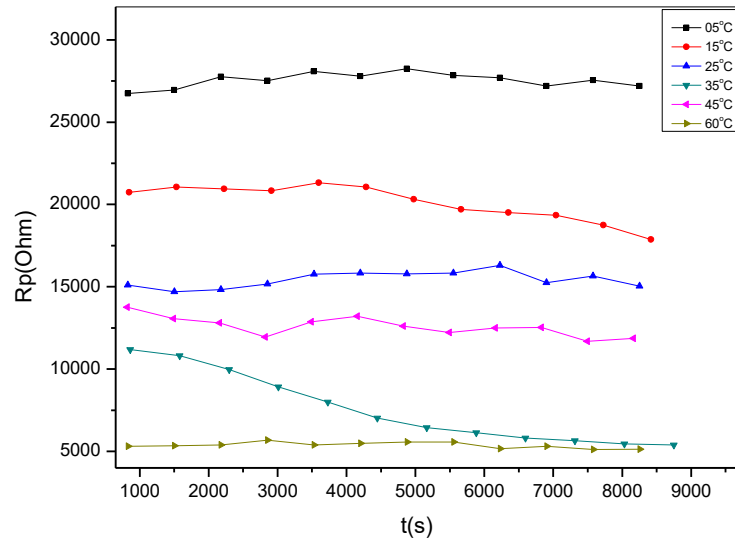


O gráfico da Figura 42 não apresenta as curvas de Rp_{xt} para os ensaios nas temperaturas 15 e 35°C. Isso foi devido uma série de tentativas para se realizar os ensaios, porém as amostras não estavam mais comportamento frente à esses ensaios como o esperado. Entretanto, os resultados com as outras curvas apresentaram essa correspondência, fazendo valer os resultados de Rp_{xt} para a amostra CuAlNi tratada termicamente.

Analisando o gráfico (Figura 42), percebemos mais uma vez, que assim como no gráfico da Figura 41, os Rp's das amostras não sofrem grandes variações, com exceção do Rp para o ensaio à 25°C que mostra uma tendência de diminuição de Rp com o tempo. Além disso, evidencia-se mais uma vez, que em temperaturas mais baixas, o Rp é mais alto.

Logo abaixo, sem encontra o gráfico de Rp_{xt} para a amostra CuAlNi(MnTi) bruta de fusão nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60°C (Figura 42).

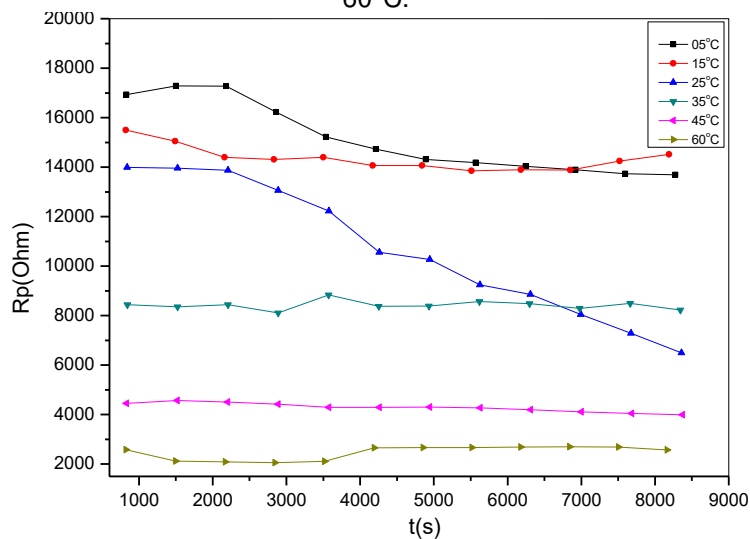
Figura 43 Rp_pt da liga CuAlNi(MnTi) bruta de fusão nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60°C.



Analisando o gráfico (Figura 43), percebemos mais uma vez, que assim como nos gráficos das Figuras 41 e 42, os Rp's das amostras não sofrem grandes variações, com exceção do Rp para o ensaio à 15 e 35°C que mostra uma tendência de diminuição de Rp com o tempo, principalmente para o ensaio à 35°C. Essa queda de Rp com o tempo é devido a retirada da camada passiva da amostra que acelera a corrosão e diminui, portanto, o Rp. Mais uma vez, pode-se ser evidenciado que em temperaturas mais baixas, o Rp é mais elevado.

Logo abaixo se encontra o gráfico (Figura 44) de Rp_pt da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60°C.

Figura 44 Rp_pt da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente nas temperaturas de 05, 15, 25, 35, 45 e 60°C.

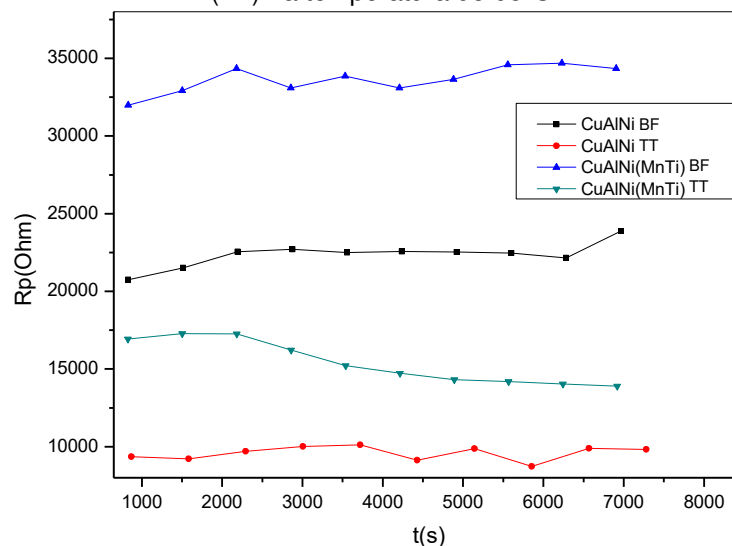


Analisando o gráfico (Figura 44), percebemos mais uma vez, que assim como nos gráficos das Figuras 41, 42 e 43 os Rp's das amostras não sofrem grandes variações, com exceção do Rp para o ensaio à 05 e 25°C que mostra uma tendência de diminuição de Rp com o tempo, principalmente para o ensaio à 25°C. Essa queda de Rp com o tempo é devido a retirada da camada passiva da amostra que acelera a corrosão e diminui, portanto, o Rp. Mais uma vez, pode-se ser evidenciado que em temperaturas mais baixas, o Rp é mais elevado.

Fazendo uma análise geral de todos os gráficos de Rp_{xt} (Figuras 41, 42, 43 e 44), conclui-se que, quanto mais baixo as temperaturas de trabalho maior a resistência à corrosão do material e, quanto mais altas as temperaturas de trabalho, menor a resistência à polarização. Sabendo que resistência à polarização é a resistência à corrosão, podemos concluir que todas as ligas apresentam baixa resistência à corrosão em temperaturas elevadas. Isto ocorre devido a cinética de corrosão ser mais rápida em temperatura elevadas pois nesse fenômeno, com o aumento da temperatura, há um aumento de vibrações atômicas que acelera a quebra de ligações químicas, havendo maior troca de elétrons (corrosão eletroquímica) entre os componentes do sistema. A corrosão eletroquímica está detalhadamente explicada no item 3.3.3 deste trabalho.

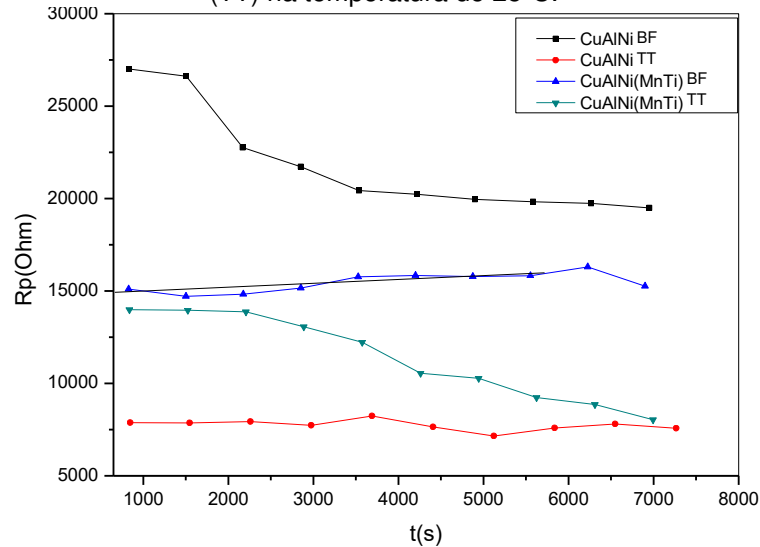
Logo mais estão os gráficos de Rp_{xt} para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão e tratadas termicamente nas temperaturas de 05, 25 e 45°C (Figuras 45, 46 e 47).

Figura 45 Rp_{xt} para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão (BF) e tratadas termicamente (TT) na temperatura de 05°C.



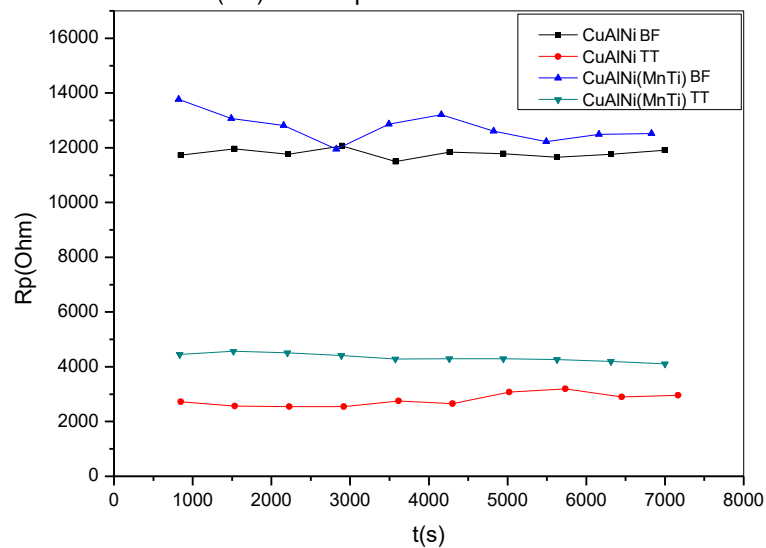
A partir do gráfico da Figura 45, é possível perceber que as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão apresentam maiores R_p 's em função do tempo que as tratadas termicamente nos ensaios à 05°C.

Figura 46 - R_{pxt} para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão (BF) e tratadas termicamente (TT) na temperatura de 25°C.



Analisando o gráfico da Figura 46, é possível perceber que assim como nos ensaios à 05°C, as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão apresentam maiores R_p 's em função do tempo que as tratadas termicamente nos ensaios à 25°C.

Figura 47 - R_{pxt} para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão (BF) e tratadas termicamente (TT) na temperatura de 45°C.



Finalmente, analisando o gráfico da Figura 47, é possível perceber que as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão apresentam maiores Rp's em função do tempo que as tratadas termicamente nos ensaios à 45°C.

Fazendo uma análise geral dos gráficos das Figuras 45, 46 e 47, concluímos que a média dos valores de Rp's para todas as ligas estudadas, diminuem com o aumento da temperatura. Além disso, fazendo uma comparação entre as ligas brutas de fusão e tratadas termicamente, vemos que a média dos Rp's com o tempo são maiores nas ligas brutas de fusão comparados às tratadas termicamente. Isso acontece, devido ao tratamento térmico nas ligas, que adiciona pontos de tenções e aumenta a quantidade de grão no metal, ou seja, mais quantidades de regiões anódicas em toda sua estrutura. Podemos visualizar esse fenômeno na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 – Médias aproximadas de Rp_{xt} nas temperaturas 05, 25 e 45°C para as ligas CuAlNi BF, CuAlNi TT, CuAlNi(MnTi) BF e CuAlNi(MnTi) TT.

AMOSTRAS	Media aproximada de Rp com o tempo		
	05°C	25°C	45°C
CuAlNi BF	22500	20000	12000
CuAlNi TT	9000	6000	3000
CuAlNi(MnTi) BF	33500	15000	12000
CuAlNi(MnTi) TT	14500	10000	4500

5.3 Influência da temperatura sobre a taxa de corrosão

A partir dos resultados de RP e da curva de táfel, foi possível obter os resultados da Taxa de Corrosão (CR) para as diferentes temperaturas estudadas.

Logo abaixo, estão apresentados os resultados das taxas de corrosão sob a influência da temperatura para as ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) tanto brutas de fusão como tratadas termicamente (Figuras 48, 49, 50 e 51).

Figura 48 - CRxT para a liga CuAlNi bruta de fusão.

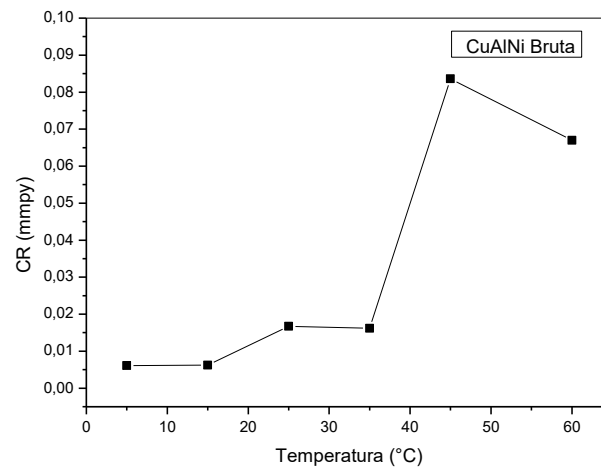


Figura 49 - CRxT para a liga CuAlNi Tratada Termicamente.

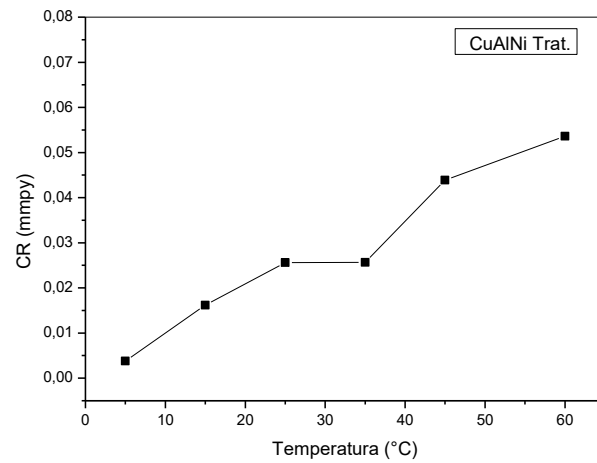


Figura 50 - CRxT para a liga CuAlNi(MnTi) Bruta de Fusão

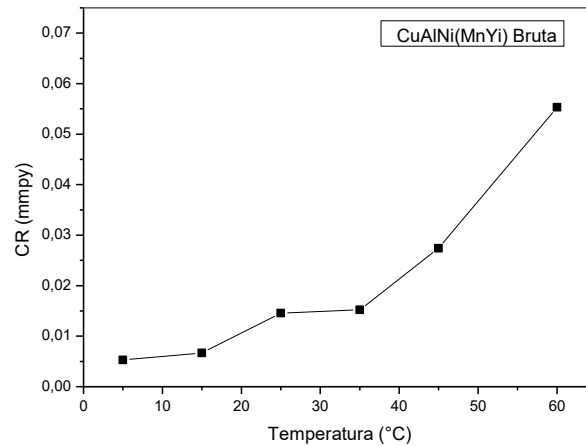
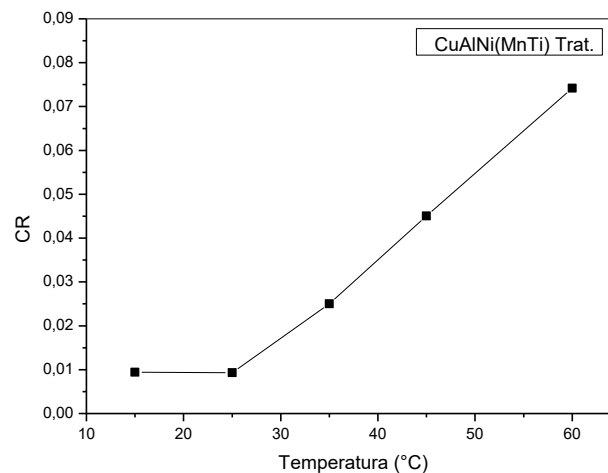


Figura 51 - CRxT para a liga CuAlNi(MnTi) Tratada Termicamente



Analisando os gráficos acima (Figuras 48, 49, 50 e 51), foi possível observar que independente da composição da liga e se ela foi tratada termicamente ou não, os valores de CR aumentam com o aumento da temperatura. Isto ocorre devido as cinéticas de corrosão aumentarem igualmente. Este fenômeno está melhor explicado no item 5.2.

Analisando os gráficos das Figuras 48 e 50, as CR's demoraram para aumentar e ficaram praticamente num mesmo patamar, aumentando após a temperatura de 35°C. Isso se deve ao fato das amostras formarem um filme passivo logo no início do ensaio em que é aplicado a corrente. De acordo com Alfantazi, et al (2009) esse filme passivo ocorre devido à produtos de corrosão dados por CuCl e Cu₂O como também

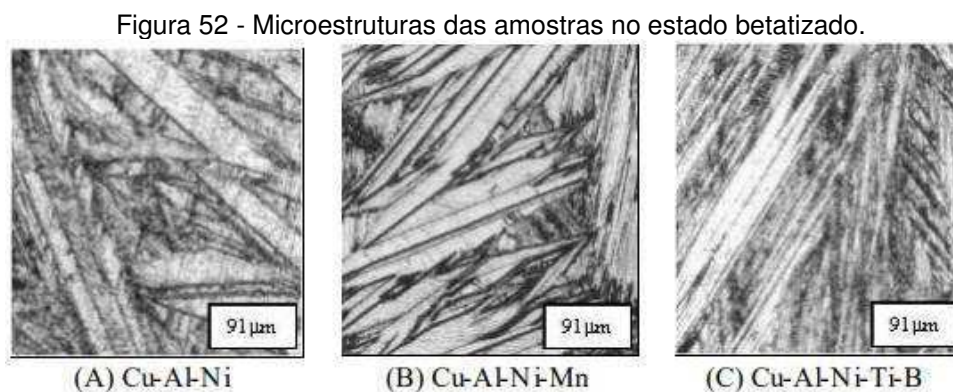
por óxidos e hidróxidos de alumínio. Após a temperatura de 35°C ocorre a despassivação das amostras.

De acordo com Telles (2003), o aumento da temperatura acelera a corrosão, porque aumenta a atividade química. Os defeitos de ponto do tipo vacâncias, possuem em baixas temperaturas uma pequena mobilidade e, também, é sabido que estes defeitos facilitam o fenômeno da difusão acelerando as reações de oxidação.

Apesar de os valores de CR serem muito próximos para as ligas brutas de fusão e tratadas termicamente, observou-se que as ligas tratadas termicamente (Figuras 49 e 41) apresentaram um crescimento contínuo de CR logo que o ensaio foi iniciado. Isso se deve ao fato de que o resfriamento rápido a partir de altas temperaturas cria um excesso de vacâncias na microestrutura. Para Telles (2003), a têmpera reduz a resistência do material. Apesar de neste trabalho, as amostras tratadas termicamente terem sido homogeneizadas antes de temperadas, os resultados evidenciam a provável presença de excessivos pontos de tensões como vazios e microtrincas.

Ainda segundo Telles (2003), o metal em contato com um eletrólito, irá gerar a “pilha de corrosão”, uma vez que no metal existe heterogeneidades como trincas, vazios, contorno de grão, que por sua vez, essas regiões irão agir como regiões anódicas e as partes mais homogêneas no metal como regiões catódicas, haverá então, uma diferença de potencial entre essas duas regiões, gerando assim, passagem de corrente elétrica da região anódica para a catódica.

A partir da Tabela 9 e da Figura 52, pode ser verificado que a adição de Mn e Ti-B pode atenuar o crescimento de grão de ligas do sistema CuAlNi (GAMA, 2003).



FONTE: GAMA, (2003).

Tabela 9 - Tamanhos de grão médios das ligas estudadas (mm).

Cu-Al-Ni	Cu-Al-Ni-Mn	Cu-Al-Ni-Ti-B
2,69	2,04	1,47

FONTE: GAMA, (2003).

Deacordo com os estudos de Gama (2003), com a adição de Mn ou Ti na liga de CuAlNi há um refinamento do grão, ou seja, diminuição do grão. Esse fenômeno resulta de um aumento de contornos de grãos e conseqüentemente, com mais regiões anódicas, logo mais susceptível à corrosão.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As Figuras 53 e 54 abaixo mostram um exemplo dos produtos formados da corrosão à 05°C para composição CuAlNi bruta de fusão e tratada termicamente respectivamente. Neste caso pode ser notado a formação de estruturas amorfas formadas por óxidos dos metais constituintes da liga estudada. Isto pode ser comprovado pelos resultados de EDS apresentados nas Tabelas 10 e11, onde mostra a composição superficial dos óxidos formados.

Por outro lado, esta característica amorfa da superfície dos produtos formados pela corrosão facilitam tanto a adsorção como a absorção do hidrogênio nas LMF. Este fato veio a ser comprovado posteriormente pelos resultados apresentados de solubilidade das ligas comercial e fabricadas como apresentado na Tabela 14 do item 5.5 deste trabalho.

Devido a análise de MEV ser análoga para todas as ligas estudadas, o restante dos resultados de MEV estão disponíveis no apêndice desse trabalho.

Figura 53 - MEV da liga CuAlNi bruta de fusão à 05°C, aumento de 2, 5 e 10kx.

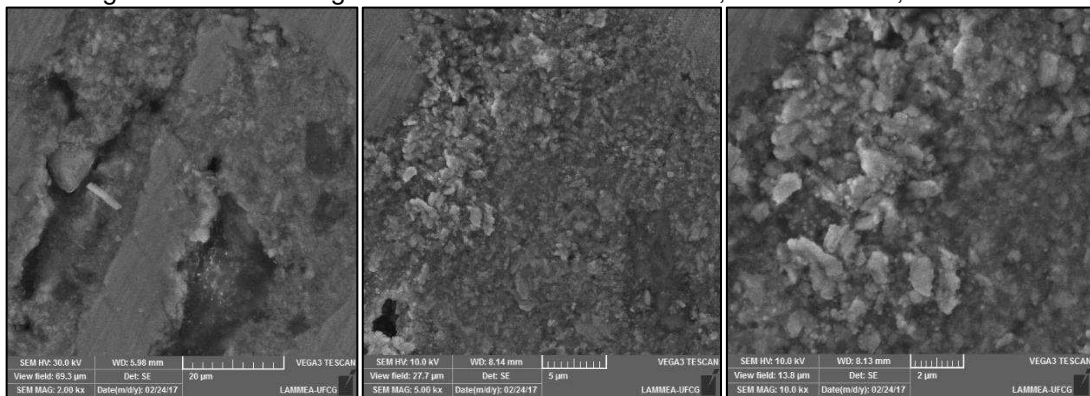
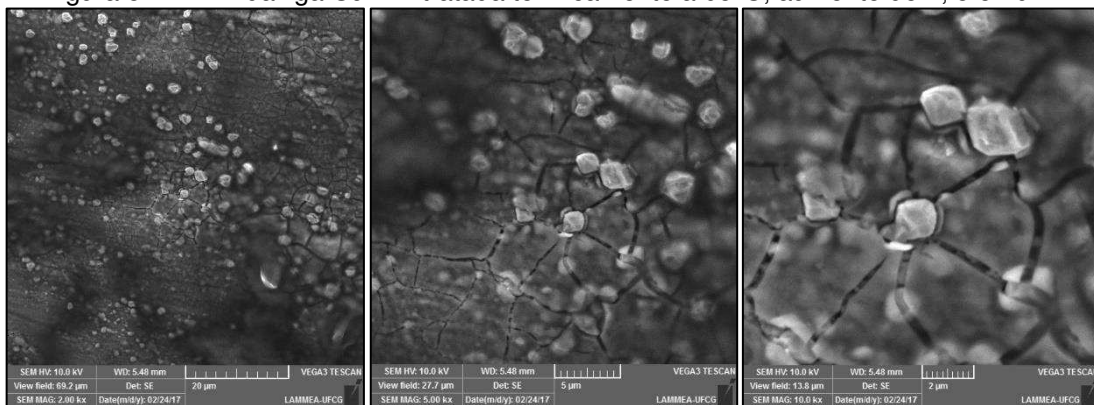


Figura 54 - MEV da liga CuAlNi tratada termicamente à 05°C, aumento de 2, 5 e 10kx.



Logo abaixo (Tabelas 10, 11, 12 e 13), estão os resultados de EDS das ligas CuAlNi e CuAlNi(MnTi) brutas de fusão e tratadas termicamente. Os EDS's foram realizados em vários pontos na superfície das amostras. Podem ser comprovadas através da análise de EDS, a formação de óxidos dos diferentes componentes em cada liga estudada para os ensaios de corrosão.

Tabela 10 - EDS da liga CuAlNi bruta de fusão

Al	Ni	Cu
13.95	2.56	82.29
21.42	3.97	72.80
14.44	3.78	80.62
11.15	2.11	86.18
11.76	1.89	85.35

Tabela 11 - EDS das ligas CuAlNi Tratada termicamente

Al	Ni	Cu
14.15	15.75	70.10
18.20	12.17	69.63
11.56	14.85	73.58
23.50	16.58	59.92
16.59	10.38	73.03
16.80	13.95	69.25

Tabela 12 - EDS das ligas CuAlNi(MnTi) bruta de fusão

Al	Ti	Ni	Cu
9.58		5.00	85.41
9.47		4.91	85.62
10.39	2.82	5.34	81.45
10.27	2.43	7.06	80.24
9.28		5.42	85.31

Tabela 13 -EDS das ligas CuAlNi(MnTi) Tratada termicamente

Al	Si	Ti	Ni	Cu
5.39	0.48		2.02	92.10
9.53	0.81	9.28	10.95	69.43
2.17			0.41	97.41
5.72		2.23	3.68	88.37
26.29		8.16	7.96	57.60

5.5 Permeação por Hidrogênio

A seguir, estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de permeação para as ligas CuAlNi comercial e fabricada.

Figura 55 - Curva potenciodinâmica para determinação da corrente para produzir hidrogênio na célula de carga. Área da amostra = 3,14cm². Liga CuAlNi Comercial

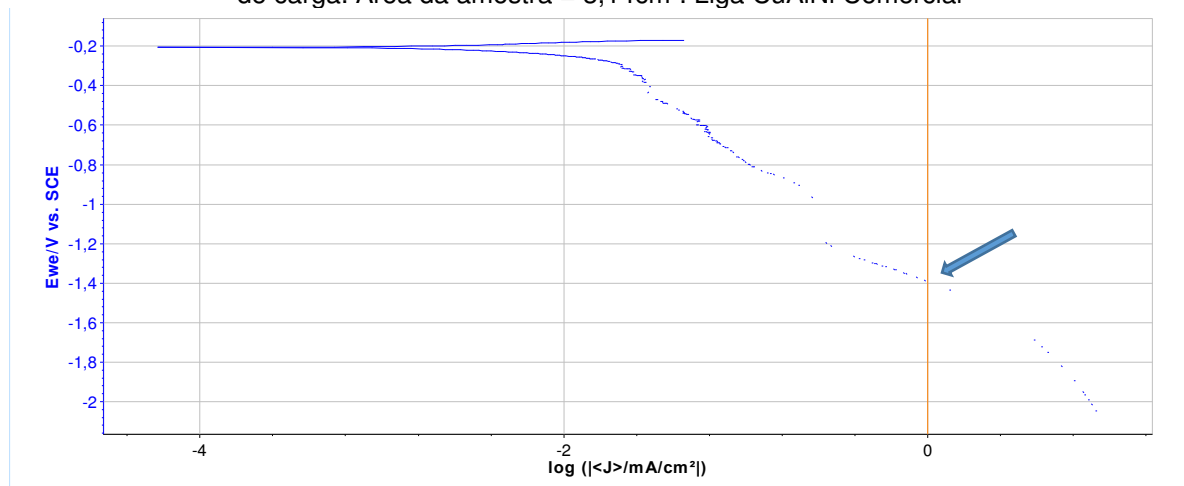


Figura 56 - Curva de permeação indicando os parâmetros time-lag, t_L , e máxima densidade de corrente de permeação do hidrogênio alcançada j_s . Liga CuAlNi Comercial.

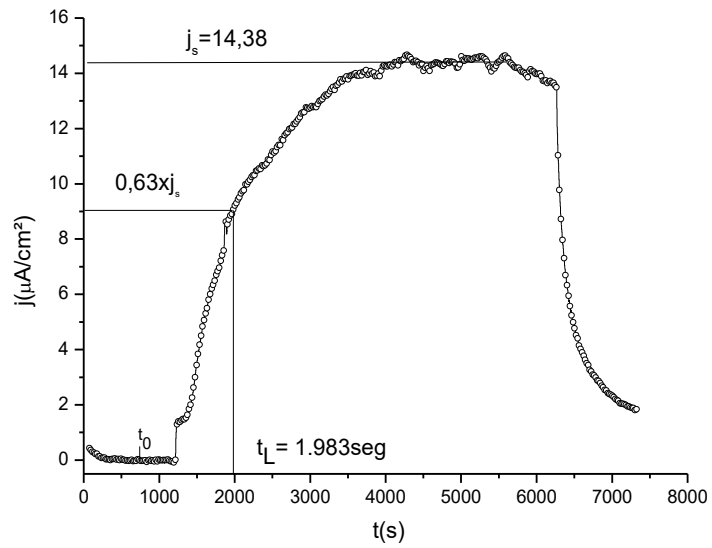


Figura 57 - Polarização potenciodinâmica – Intensidade de corrente a ser utilizada para produção do hidrogênio. Área da amostra = $1,13\text{cm}^2$. Liga fabricada.

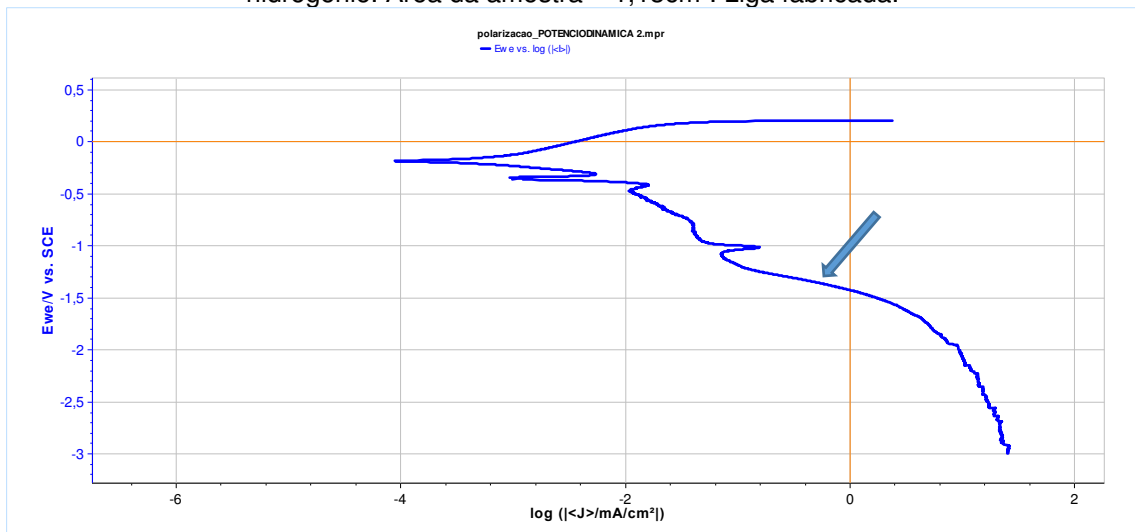
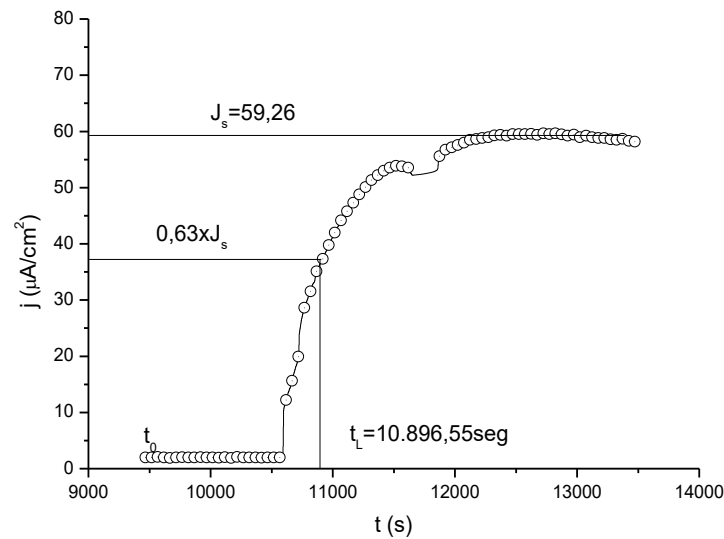


Figura 58 - Curva de permeação indicando os parâmetros time-lag, t_L , e máxima densidade de corrente de permeação do hidrogênio alcançada j_s . Liga fabricada.



Pela determinação e análise das curvas (Figuras 55 e 57), foi possível determinar as correntes de produção de H_2 de -3 mA e $-2,0$ mA nas ligas comercial e fabricadas respectivamente. A partir desses resultados foi possível obter as curvas de permeação (Figuras 56 e 58) e a partir dessas obter os parâmetros difusividade, permeabilidade e solubilidade como já discutido na metodologia (Equações 51,54 e 55). A Tabela 14 apresenta os resultados desses parâmetros para as ligas estudadas nesse trabalho e assim comparar com os aços da classe API. Os resultados desses parâmetros para os aços analisados aqui, foram obtidos dos trabalhos de Araújo (2009) para os aços API 5L X60 e X80 e Carrasco (2013) para o aço API 5CT P110.

Tabela 14 - Resultados de Difusividade, Permeabilidade e Solubilidade do Hidrogênio determinados a partir de outras ligas e comparados com o presente trabalho.

Material	D (m^2/s)	P ($\text{molH}/\text{m.s}$)	S (molH/m^3)
API 5L X60	$1,37 \times 10^{-10}$	$0,72 \times 10^{-10}$	0,53
API 5L X80	$0,96 \times 10^{-10}$	$0,85 \times 10^{-10}$	0,87
API 5CT P110	$1,32 \times 10^{-10}$	$8,62 \times 10^{-10}$	0,51
LIGA COMERCIAL	$4,2 \times 10^{-10}$	$3,2 \times 10^{-10}$	76,0
FABRICADA	$0,46 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^{-7}$	30,0

A partir da tabela acima, comparando-se os aços com as ligas de CuAlNi, percebemos que o parâmetro de solubilidade dos aços é menor que nas ligas estudadas, logo possuem maior resistência à fragilização por hidrogênio.

Comparando-se a liga fabricada com a comercial, podemos concluir que a liga fabricada tem maior resistência à fragilização por hidrogênio. Isto pode se deve

ao fato de que na comercial, existem teores significativos de Si que fragiliza o material e de Fe que é altamente oxidativo onde irá gerar elétrons reduzindo o íon hidrogênio.

6 CONCLUSÃO

- Os resultados mostraram que o CR aumenta com a temperatura seja a liga bruta ou tratada termicamente, sendo que as ligas tratadas termicamente apresentaram um crescimento contínuo de CR logo que o ensaio é iniciado;
- Nas temperaturas de 15 e 05°C o Rp é elevado, e abaixo dessas temperaturas o Rp diminui;
- As análises de DSC comprovaram que todas as amostras apresentam EMF; foi possível observar depósitos de corrosão pelo MEV e a composição química desses depósitos foi comprovada pelo EDS;
- O parâmetro de solubilidade dos aços é menor que nas ligas estudadas, logo possuem maior resistência à fragilização por hidrogênio.
- Comparando-se a liga fabricada com a comercial, podemos concluir que a liga fabricada tem maior resistência à fragilização por hidrogênio;
- Estes materiais não são indicados para serem utilizados em atmosferas ricas em hidrogênio.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo metalúrgico nas LMF estudadas, para melhor entendimento de suas microestruturas e defeitos frente aos processos corrosivos e de permeação por H₂.
- Otimizar a fabricação das ligas, através da velocidade de injeção, molde e forno para diminuição de defeitos;
- Desenvolvimento de uma peça com LMF à base de CuAl.

REFERÊNCIAS

ALFANTAZI, A.M.; AHMED, T.M.; TROMANS, D. Corrosion behavior of copper alloys in chloride media. ScienceDirect, **Materials & Design**. v. 30, n. 7, p. 2425-2430, aug. 2009.

ANSELMO, G. C. S. **Processo e Caracterização de ligas Ti-Ni-Cu com efeito de memória de forma solificadas rapidamente**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, 2014.

ARAÚJO, B. A. **Caracterização Experimental da Fragilização Assistida pelo Hidrogênio dos Aços API 5L x60 e API 5L x80**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

ARAÚJO, C. J.; GOMES, A. A. C.; SILVA, J. A.; CAVALCANTI, A. J. T.; REIS, R. P. B.; GONZALEZ, C. H. Fabrication of Shape Memory Alloys Using the Plasma Skull Push–Pull Process. **Journal of materials processing technology**. n. 209, p. 3657-3664, 2009.

BASTIEN, P.; AZOU, P. Effect of Hydrogen on the Deformation and Fracture of Iron and Steel in Simple Tension. In: First World Metallurgical Congress, ASM, 1951, Cleveland, Ohio, U.S.A. **Proceedings**. Cleveland: 1951, p. 535 – 552.

BEACHEM, C. D. A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen “Embrittlement”). **Met. Trans.** v. A 3, p. 437 – 451, Feb, 1972.

BRANCO, Renata. Fragilização por hidrogênio em metais. Disponível em: <<http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/4192-fragilizacao-por-hidrogenio/>> Acesso em 23 de mar de 2014.

CALLISTER, Jr., W., D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008.

CAPITTO, N. **Uso de Silano Como Protetivo Contra a Corrosão de Laminados de Aço Carbono**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

CARRASCO, J.A.P. **Acoplamento de modelos da mecânica do dano e da fratura para avaliação da integridade de estruturas sob o efeito do hidrogênio gerado em sistemas de proteção catódica**. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

CHANG, S. H., Influence of chemical composition on the damping characteristics of Cu–Al–Ni shape memory alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n.3, p. 358–363, feb. 2011.

CISMASIU, Cornelius. Shape Memory Alloys. Editora Sciyo, Croácia, 2010.

DEVANATHAN M. A. V.; STACHURSKI, Z. The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium. **Communicated by F.C.Tompkins**, 1962.

DIAS, R. F. **Efeito da Deformação Cíclica nas Propriedades Mecânicas e uma Liga Níquel-Titânio Superelástica**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

ESTRUTURA cristalina dos metais, 2012. Disponível em: <http://www.trajanocamargo.com.br/wp-content/uploads/2012/05/Estrutura_Cristalina_materialdeapoio1.pdf> Acesso em julho de 2015.

FERNANDES, F. M. B. **Ligas com memória de forma**. Lisboa: CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, 2003.

FILHO, E, B; SILVA, I. B.; BATALHA, G. F.; BUTTON, S. T. **Conformação Plástica dos Metais**, 6.ed. EPUSP, São Paulo, 2011. Disponível em: <

<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/CONFORMACAOPLASTICADOSMETAIS.pdf>>

Acesso em: 22 maio 2014.

GABRIELLI, C.; MAURIN, G.; MIRKOVA, L.; PERROT, H.; TRIBOLLET, B.. Transfer Function Analysis of Hydrogen Permeation Through a Metallic Membrane in a Devanathan Cell. I. Theory. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 590, p. 1-14, may, 2006.

GAMA, J. L. L. **Tranformação de Fase em Ligas de Cobre com Memória de Forma**. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Universidade Federal de Pernambuco, 2003.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

Gojić, M, Vrsalović, L, Kožuh, S; Kneissl, A; Anžel, I; Gudić, S; Kosec, B; Kliškić, M. Electrochemical and Microstructural Study of Cu–Al–Ni Shape Memory Alloy. **Science Direct, Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 41, p. 9782-9790, oct. 2011.

GOJIĆ, M; Kozuh, S; Anzel, I; Lojen, G, IVANIĆ, I; Kosec, B. Microstructural and Phase Analysis of CuAlNi Shape-Memory Alloy After Continuous Casting. **Original scientific article, Materials and technology**, v. 47, p. 149–152, feb. 2013.

HUANG, J., BROWN, B., NESIC, S. Localized Corrosion of Mild Steel under Silica Deposits in Inhibited Aqueous CO₂ solutions. **NACE International CORROSION**, n. 2144, 2013.

IYER, R. N.; PICKERING, H. W. Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems. **Annual Review of Materials Science**. v. 20, p. 299-338, aug. 1990.

JONES, D. A. **Principle and Prevention of Corrosion**. 2. ed. USA: Pearson Education, 1996.

KAZINCZY, F. A Theory of Hydrogen Embrittlement. **Journal of the Iron and Steel Institute**. p. 85 – 92. May, 1954

KIM, C. D. Hydrogen-Damage Failures. **Failure Analyses and Prevention**. 9. ed. Ohio: American Society for Metals, 1986.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. New York: Springer, 2008.

LOUTHAN, J. R.; CASKEY, M. R.; DONOVAN, J. A.; RAWL, D. E. Hydrogen Embrittlement of Metals, **Mater. Science Eng.** v. 10, p. 357 – 368, 1972.

MENEZES, C. W. S. **Caracterização de Dano por Hidrogênio em Aços API 5CT L80 13Cr por Meio de Ondas Ultra-sônicas**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

MONTAÑO, R. A. e ORTIZ, S. F. H. **Cristalografía: Cien Años en la Era Moderna**, Revista SaberMás, 2015. Disponível em: <
<https://www.sabermas.umich.mx/archivo/articulos/147-numero-197/292-cristalografia-cien-anos-en-la-era-moderna.html>> Acesso em Maio de 2016.

MOTA, R. A. **Introdução ao Estudo da Transformação Martensítica em Ligas de Cobre com Memória de Forma**. Universidade Estadual de Campina, 2002.

MORRIS, B. N. **Microstructural Characteristics and Processing Parameters Affecting Hydrogen Permeation Through Polycrystalline Materials**. Master Thesis (Master Science in Engineering) – McGill University, 1998.

OLIVEIRA, E. C. P. **Estudo da Estabilidade Estrutural e Propriedades de Ligas a base de Cu-Al-Ni Solicitadas a Tratamentos Termo-cíclicos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense. 2009.

ORIANI, R. A. A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steels. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft fur Physikalische Chemie**. v. 76, p. 848 – 857, 1972.

PETCH, N. J.; STABLES, P. Delayed Fracture of Metals under Static Load. **Nature**. v. 169, p. 842 - 843, 1952.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1992.

PRESSOUYRE, G. M. Trap Theory of Hydrogen Embrittlement. **Acta Metallurgica**. v. 28, p. 895 – 911, 1979.

PRONSATO, M. E., BRIZUELA, G., JUAN, A. The Electronic Structure and Location of H Pairs in bcc Fe Edge Dislocation. **Applied Surface Science**. v. 173, p. 378 – 379, 2001.

QUEIROGA, S.L.M. **Estudo de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma visando aplicações em sistema de proteção contra sobrecargas elétricas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

QUEIROZ, M.B. **Estudo Comparativo da Corrosão em Grades Utilizadas em Baterias de Chumbo-Ácido, Formadas em Processos de Fundição e Laminação**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, 2014.

SEGUNDO, J. E. D. V, **Estudo da Influência dos Depósitos de Níquel e Paládio sobre a Densidade de Corrente de Oxidação do Hidrogênio na Liga API 5L X80**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, 2010.

SOUZA, R. E. A. **Corrosão de Liga com Memória de Forma de Cu-Al-Ni em Fluido Produzido de Campo Terrestre de Petróleo**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracajú, 2007.

TIWARI, G. P.; BOSE, A.; CHAKRAVARTTY, J. K.; WADEKAR, S. L.; TOTLANI, M. K.; ARYA, R. N.; FOTEDAR, R. K. A study of internal hydrogen embrittlement of steels. **Materials Science and Engineering**. v. A286, p. 269-281, jul. 2000.

TROIANO, A. R. The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals, **Trans. AIME**. v. 52, p. 54 – 80, 1960.

UEHARA, T. **Molecular Dynamics Simulation of Shape-Memory Behavior, Shape Memory Alloys**, Corneliu Cismasiu Ed. Yamagata University, Japan, 2010.

VRSALOVIĆ, L.; IVANIĆ, I.; ČUDINA, D.; LOKAS, L.; KOŽUH, S.; GOJIĆ, M. The Influence of Chloride Ion Concentration on the Corrosion Behavior of the CuAlNi Alloy. **Original Cientific Paper, TECHNICAL JOURNAL** v. 11, p. 67-72, mar 2017.

VIANNA, C. S. **Comportamento Mecânico do Aço API 5L X-60 Com e Sem Hidrogênio**. Dissertação - (Mestrado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

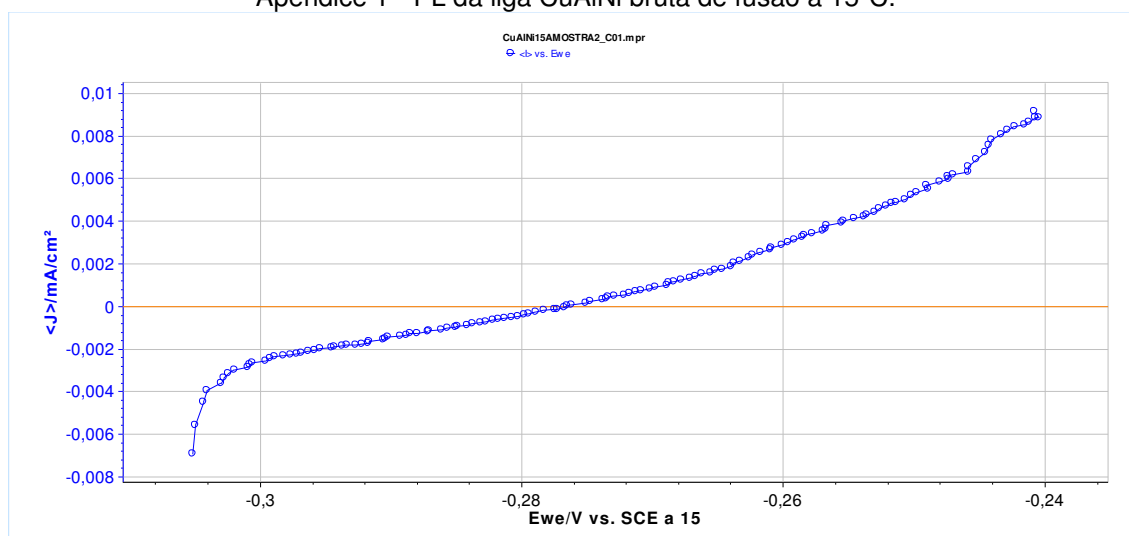
VILARINO, D. J., ROESE, P. B., FERREIRA, C., SHAEFFER, L. Caracterização parcial de liga Nitinol[®]1 atuador através de pontos críticos de transformação de fases utilizando calorimetria diferencial de varredura. **Estudos Tecnológicos**, v. 6, n. 1, p. 01-10, jan/abr. 2010.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora USP, 2003.

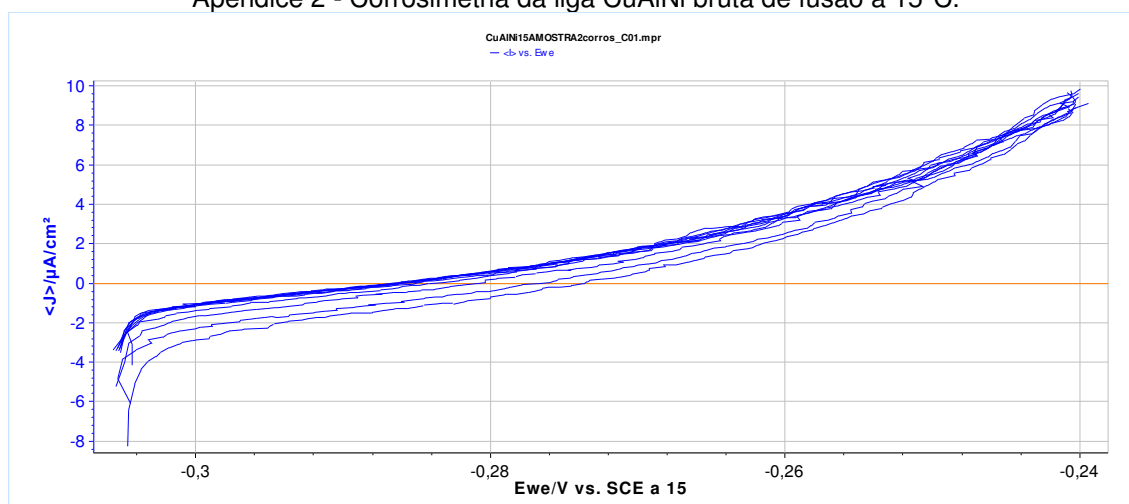
ZAPFFE, C. A.; SIMS, C. E. Hydrogen Embrittlement, Internal Stresses and Defects in Steel. **Trans. AIME**. v. 145, p. 225 – 261, 1941.

APÊNDICE

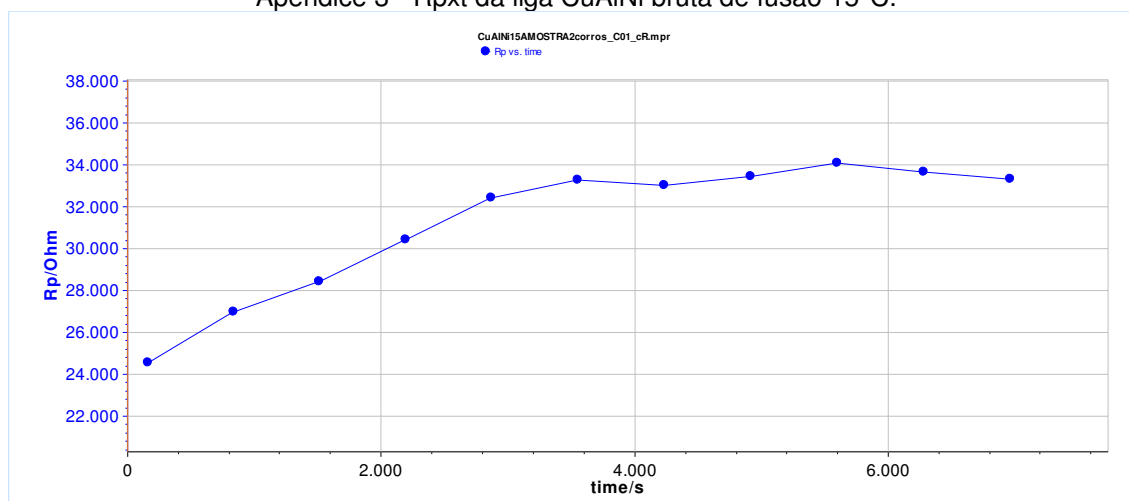
Apêndice 1 - PL da liga CuAlNi bruta de fusão à 15°C.



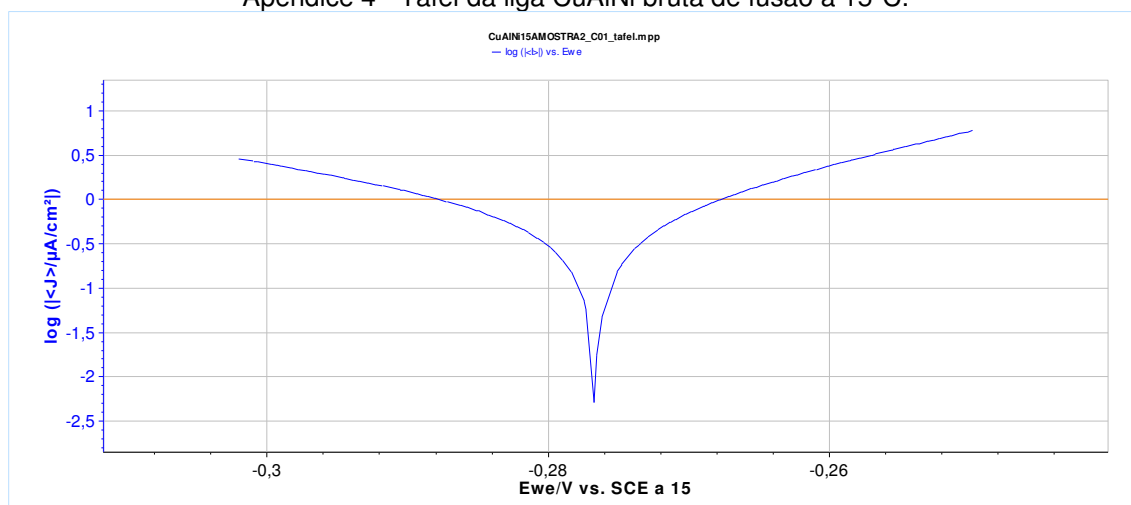
Apêndice 2 - Corrosimetria da liga CuAlNi bruta de fusão à 15°C.



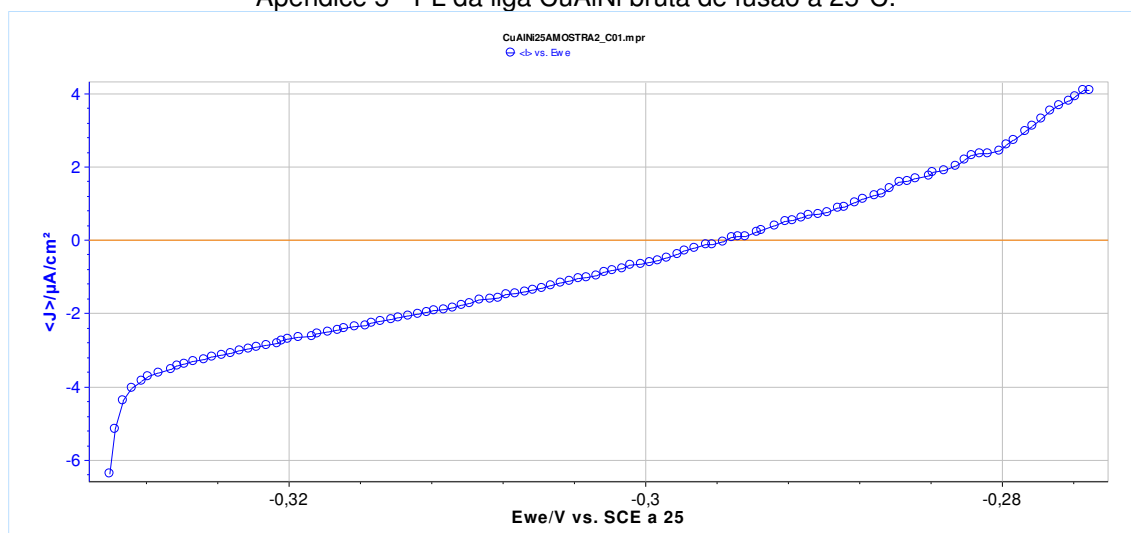
Apêndice 3 - R_{pxt} da liga CuAlNi bruta de fusão 15°C.



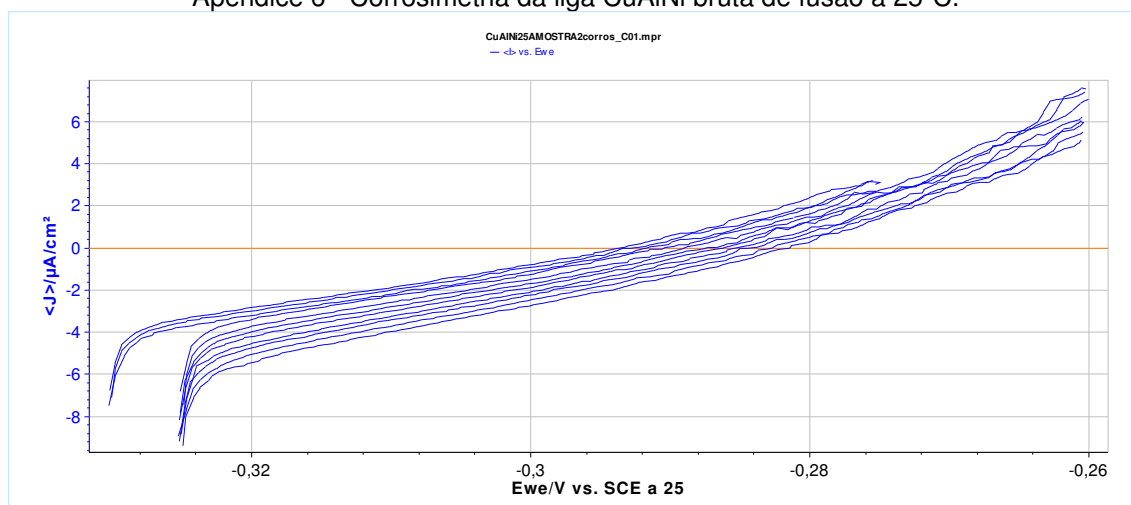
Apêndice 4 - Tafel da liga CuAlNi bruta de fusão à 15°C.



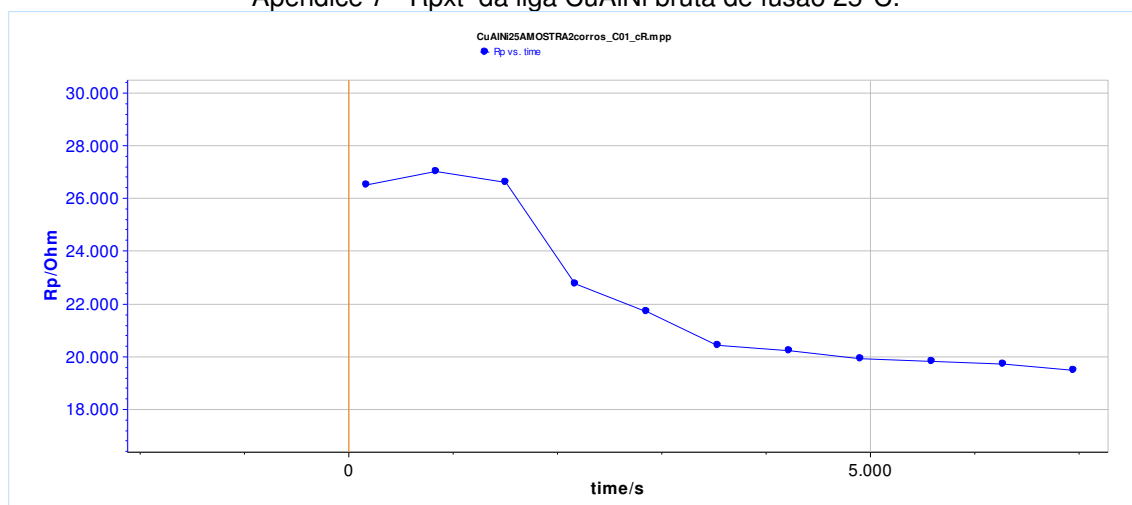
Apêndice 5 - PL da liga CuAlNi bruta de fusão à 25°C.



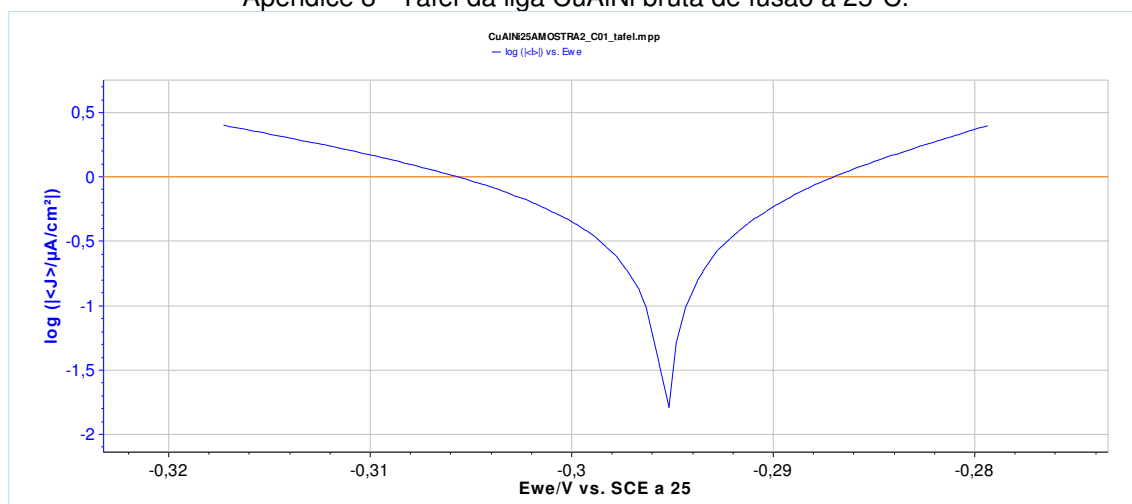
Apêndice 6 - Corrosimetria da liga CuAlNi bruta de fusão à 25°C.



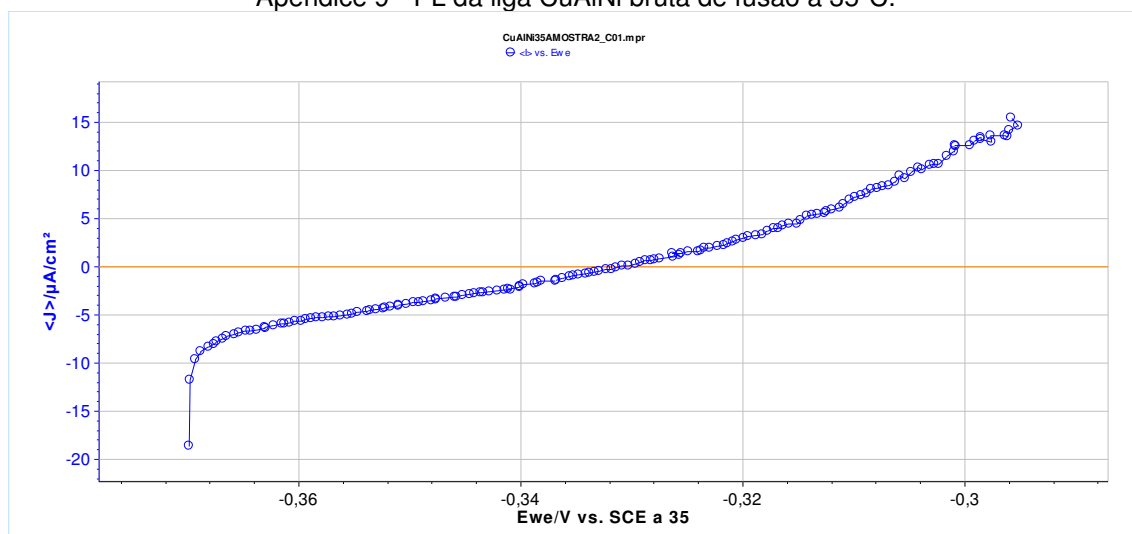
Apêndice 7 - Rpxt da liga CuAlNi bruta de fusão 25°C.



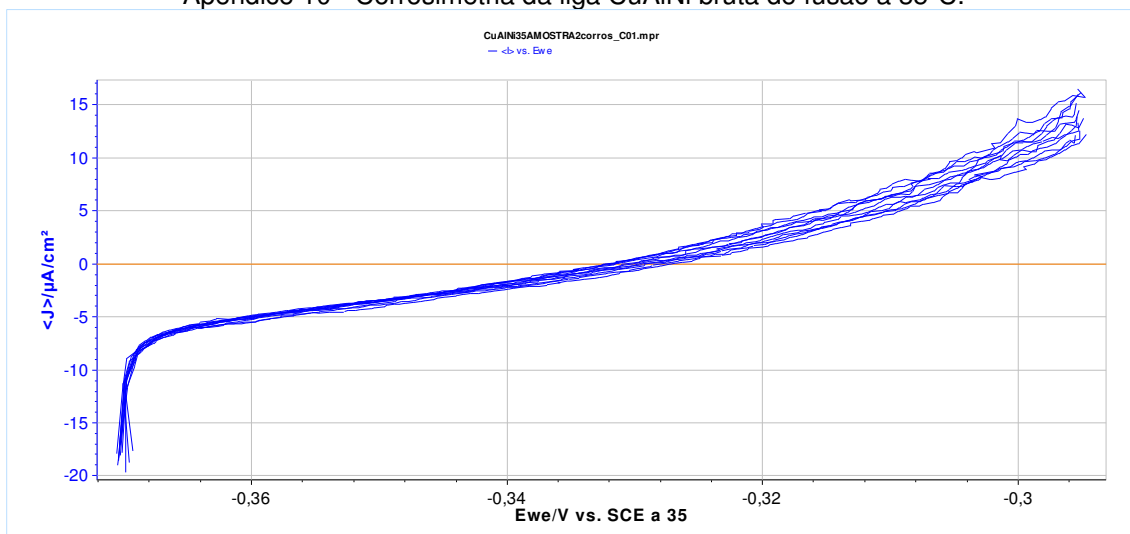
Apêndice 8 - Tafel da liga CuAlNi bruta de fusão à 25°C.



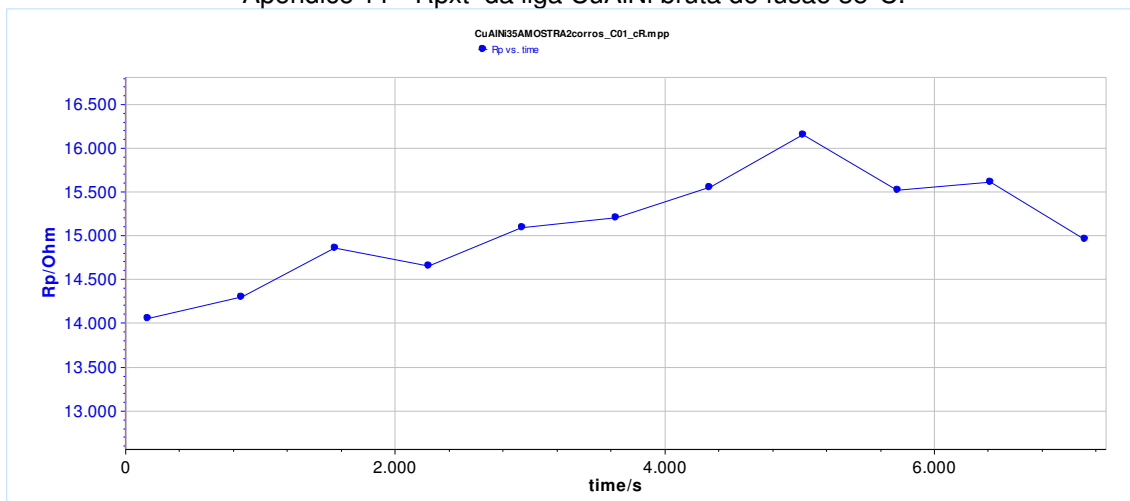
Apêndice 9 - PL da liga CuAlNi bruta de fusão à 35°C.



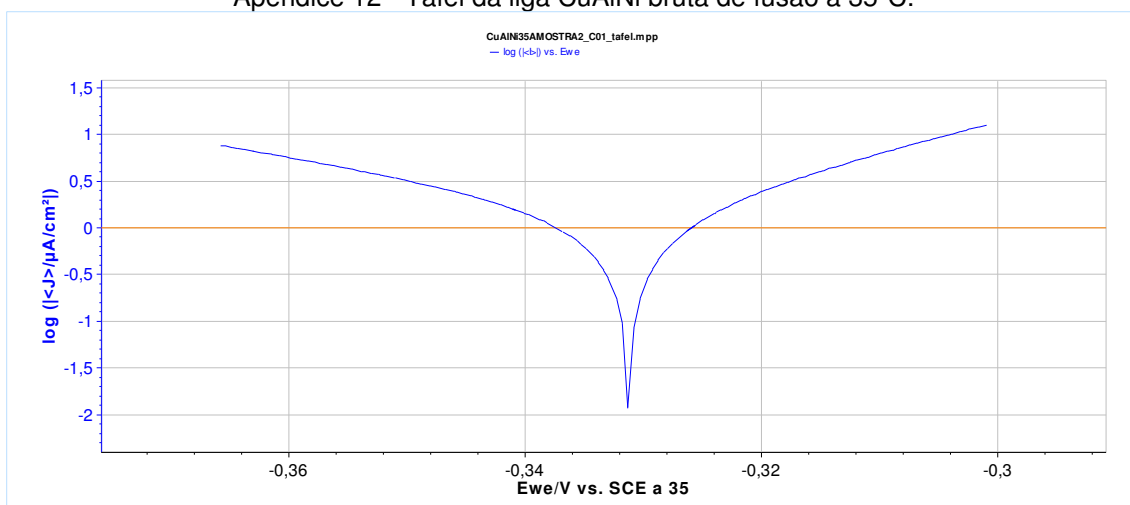
Apêndice 10 - Corrosimetria da liga CuAlNi bruta de fusão à 35°C.



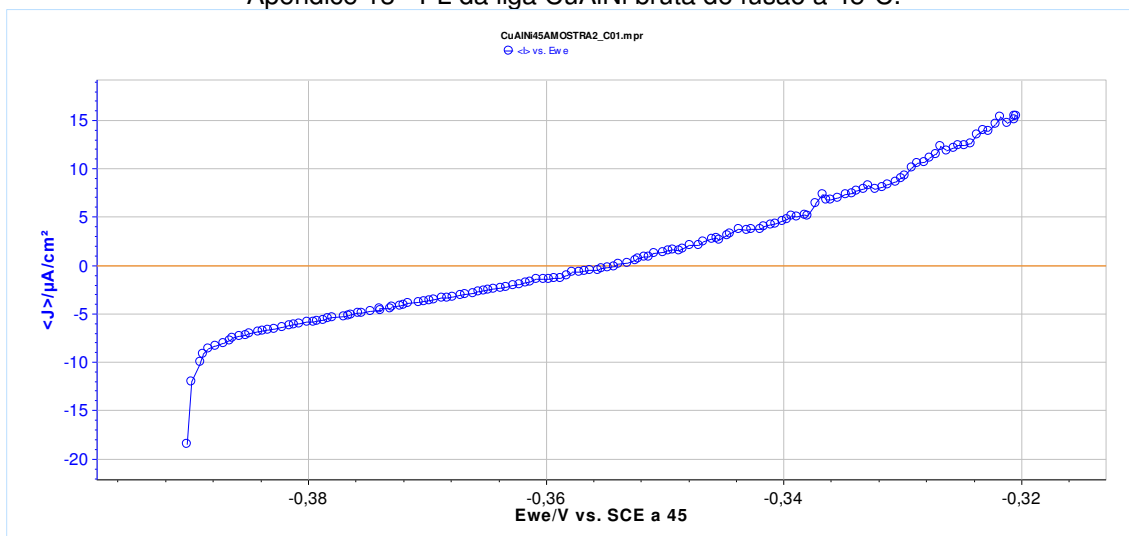
Apêndice 11 - Rpxt da liga CuAlNi bruta de fusão 35°C.



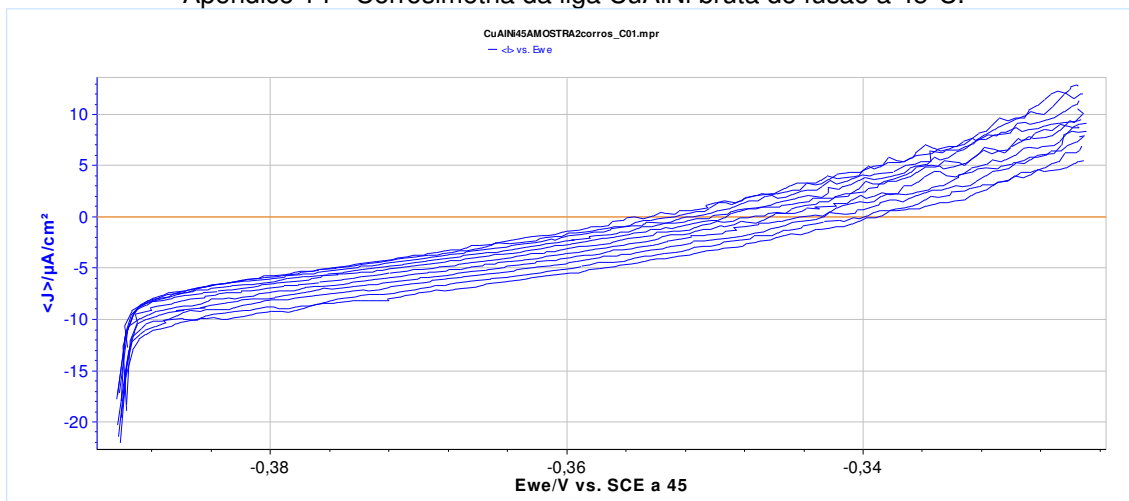
Apêndice 12 - Tafel da liga CuAlNi bruta de fusão à 35°C.



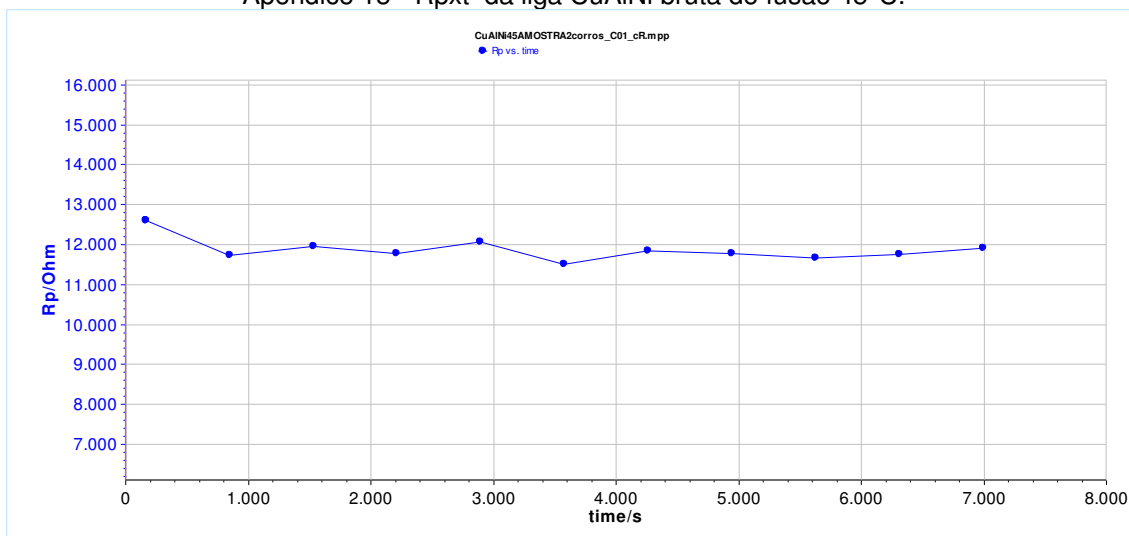
Apêndice 13 - PL da liga CuAlNi bruta de fusão à 45°C.



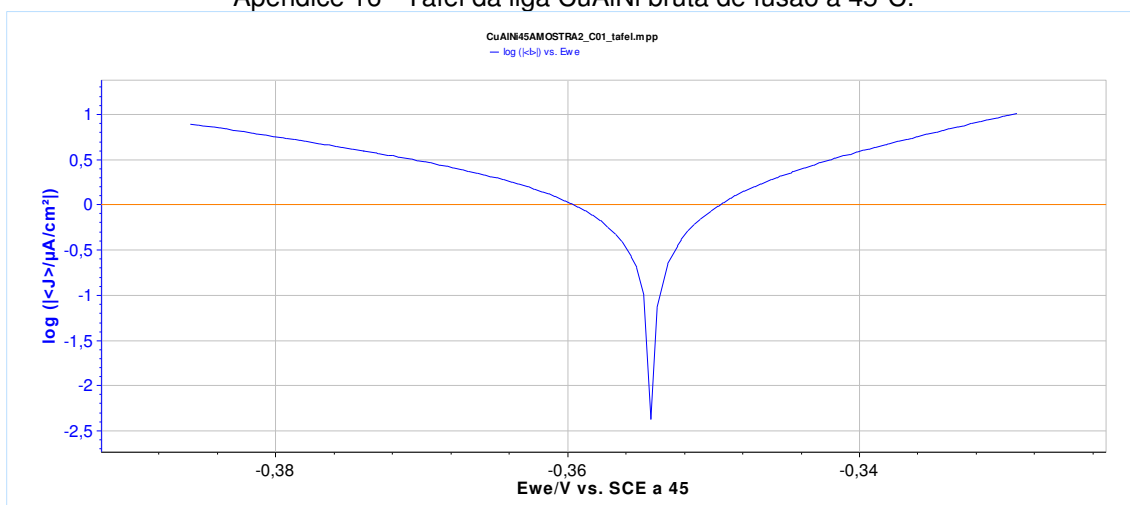
Apêndice 14 - Corrosimetria da liga CuAlNi bruta de fusão à 45°C.



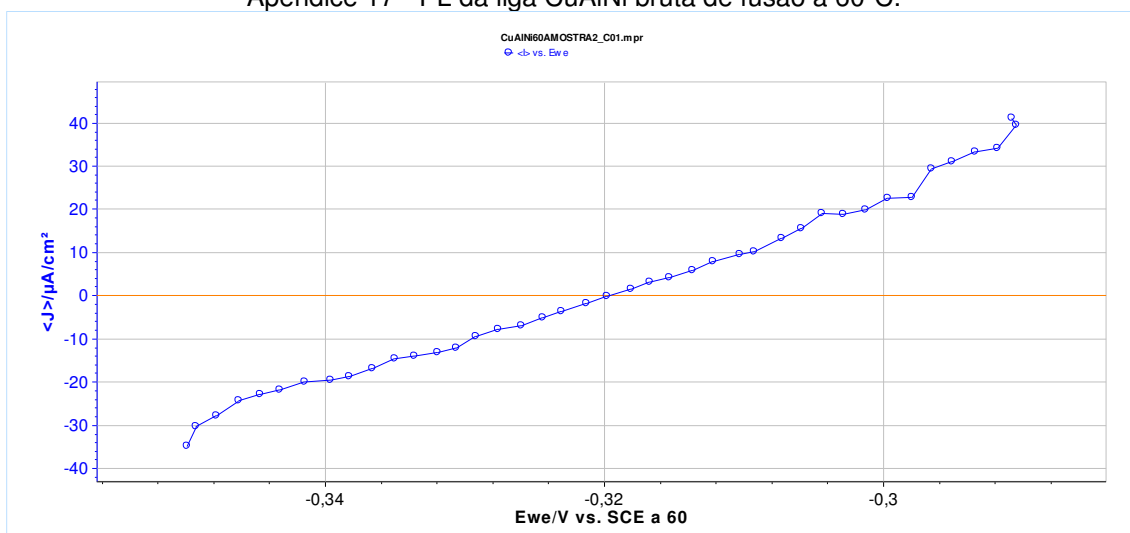
Apêndice 15 - R_{pxt} da liga CuAlNi bruta de fusão 45°C.



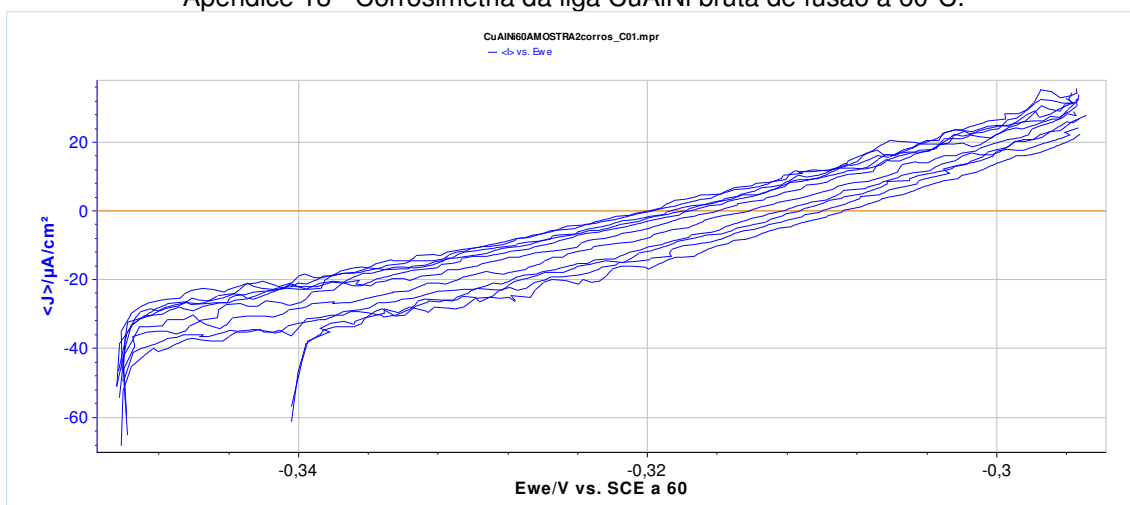
Apêndice 16 - Tafel da liga CuAlNi bruta de fusão à 45°C.

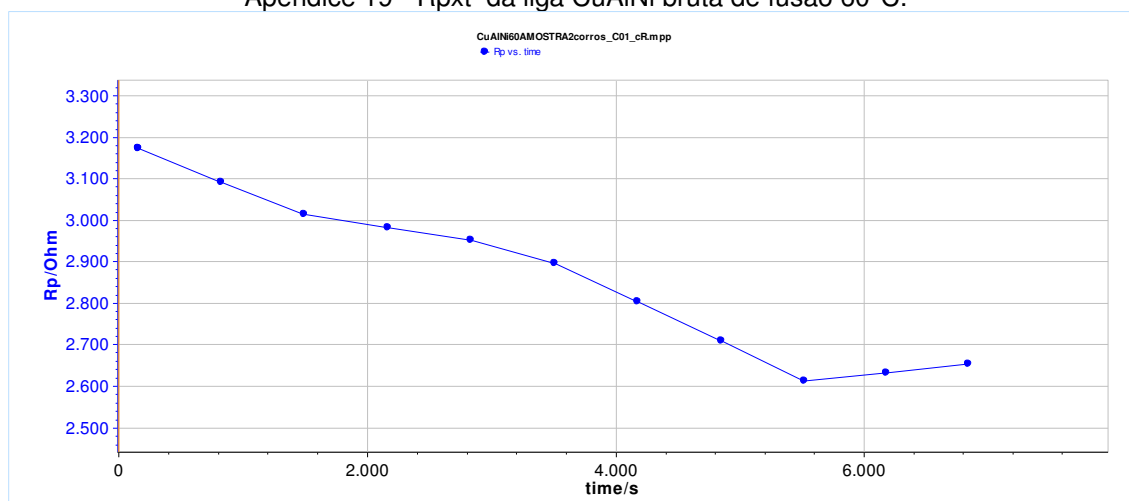


Apêndice 17 - PL da liga CuAlNi bruta de fusão à 60°C.

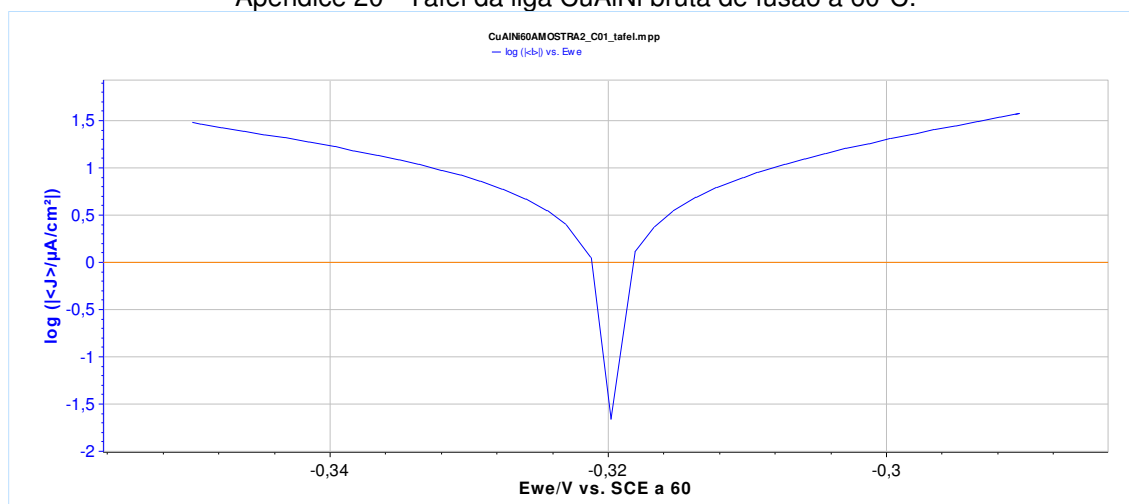


Apêndice 18 - Corrosimetria da liga CuAlNi bruta de fusão à 60°C.

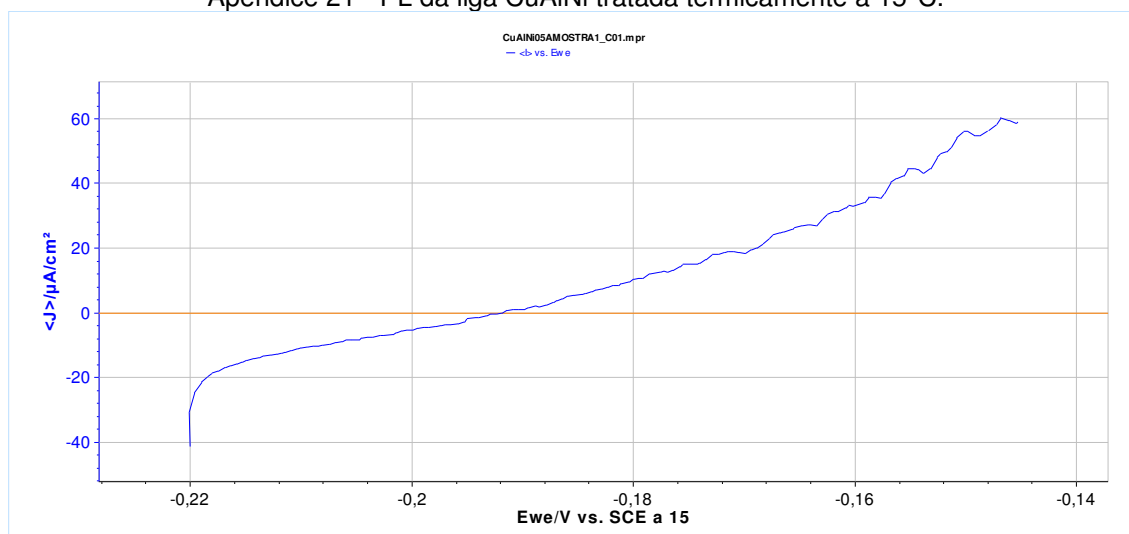


Apêndice 19 - R_pxt da liga CuAlNi bruta de fusão 60°C.

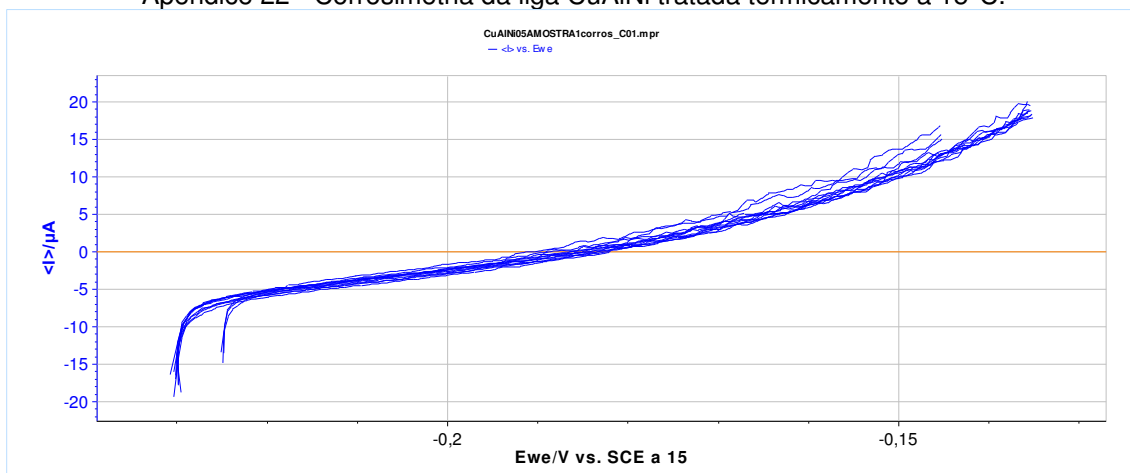
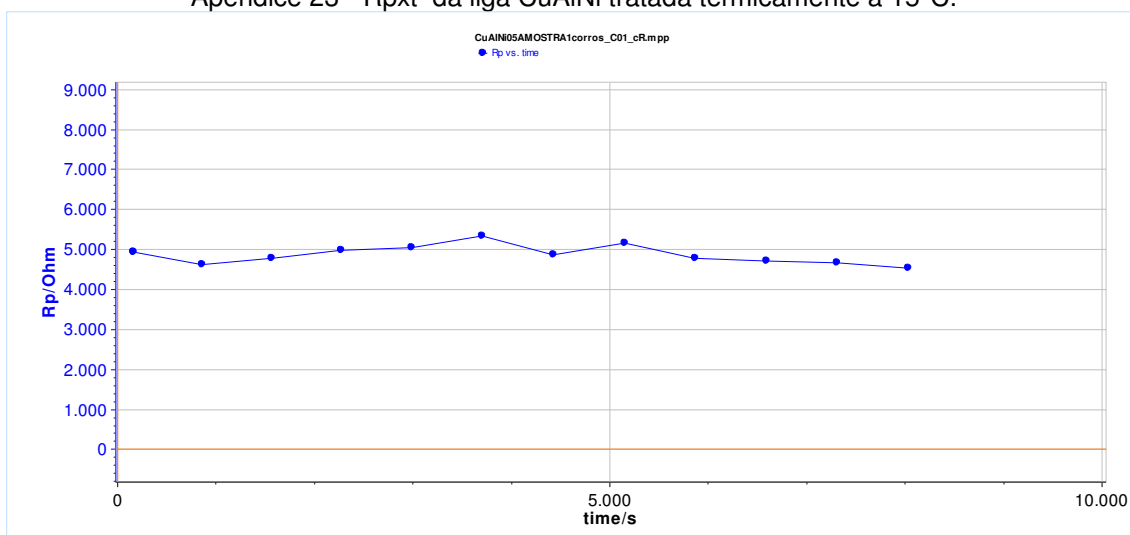
Apêndice 20 - Tafel da liga CuAlNi bruta de fusão à 60°C.



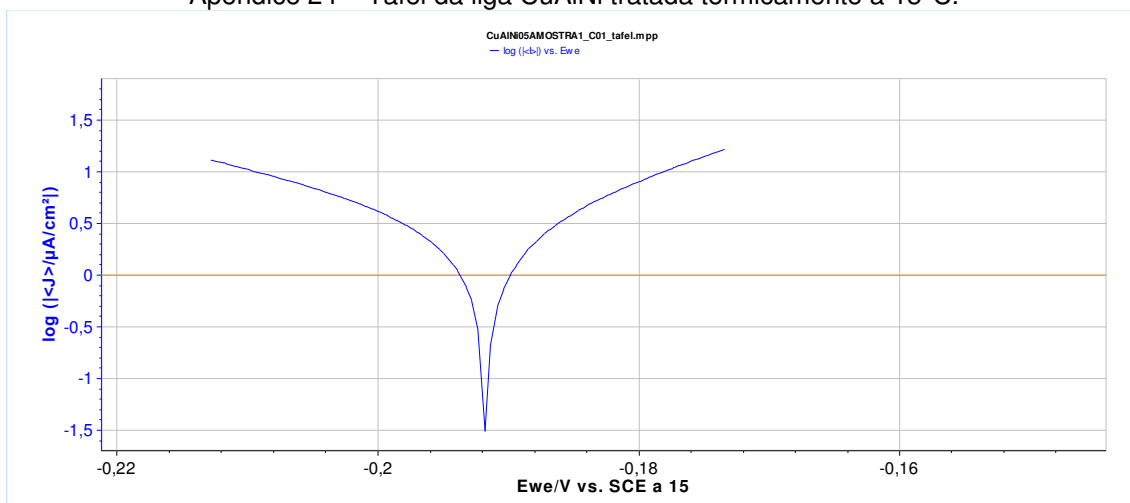
Apêndice 21 - PL da liga CuAlNi tratada termicamente à 15°C.



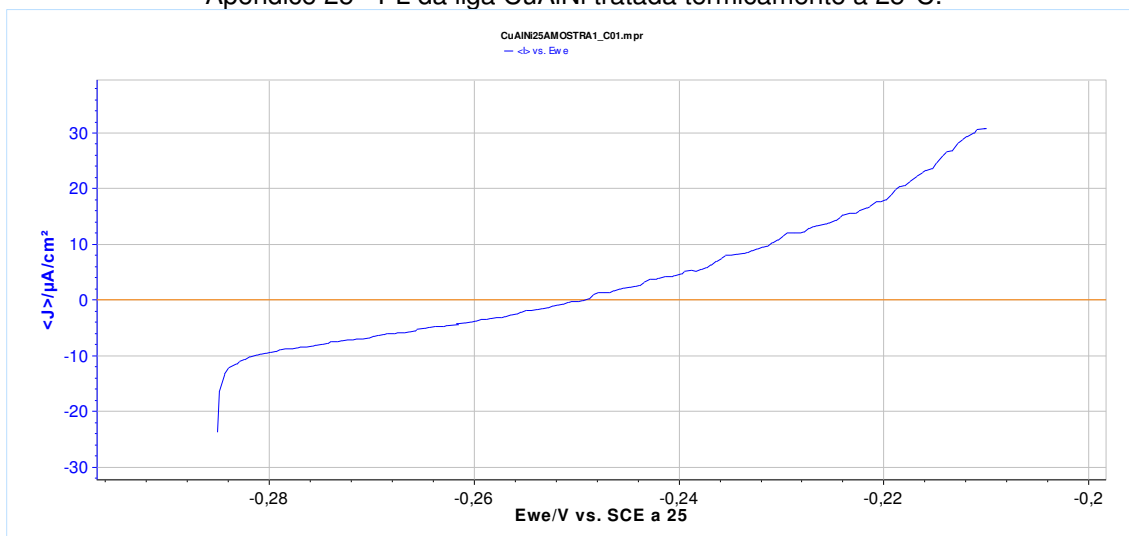
Apêndice 22 - Corrosimetria da liga CuAlNi tratada termicamente à 15°C.

Apêndice 23 - R_{pxt} da liga CuAlNi tratada termicamente à 15°C.

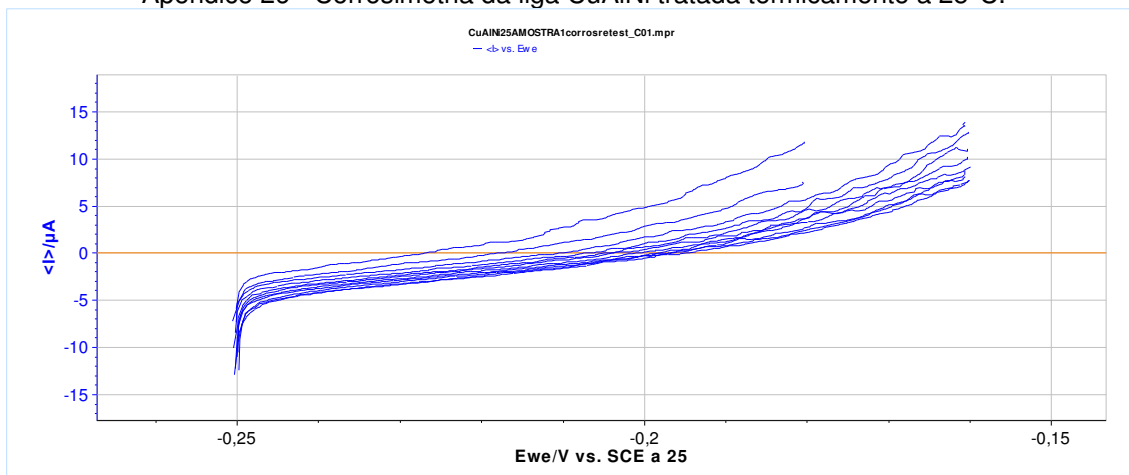
Apêndice 24 – Tafel da liga CuAlNi tratada termicamente à 15°C.



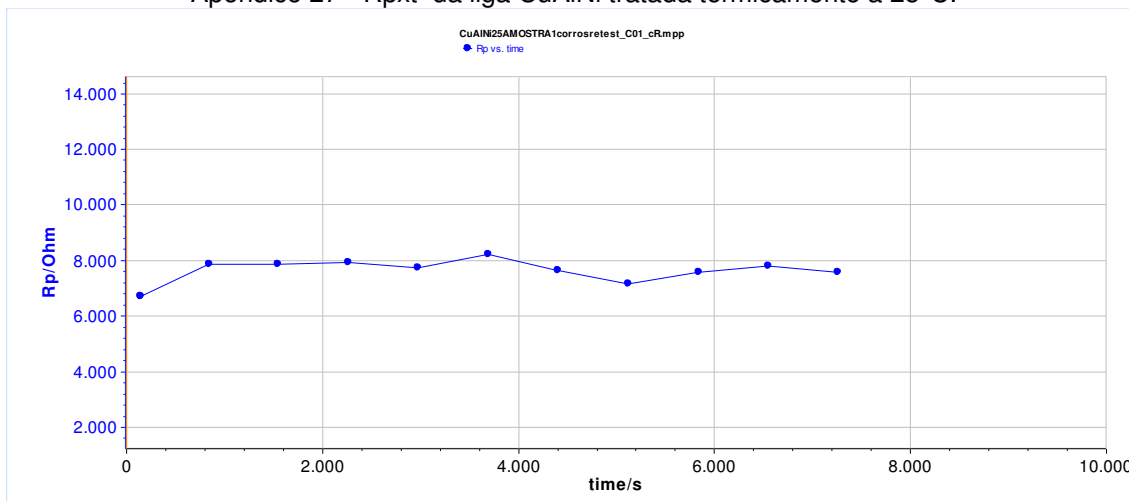
Apêndice 25 - PL da liga CuAlNi tratada termicamente à 25°C.



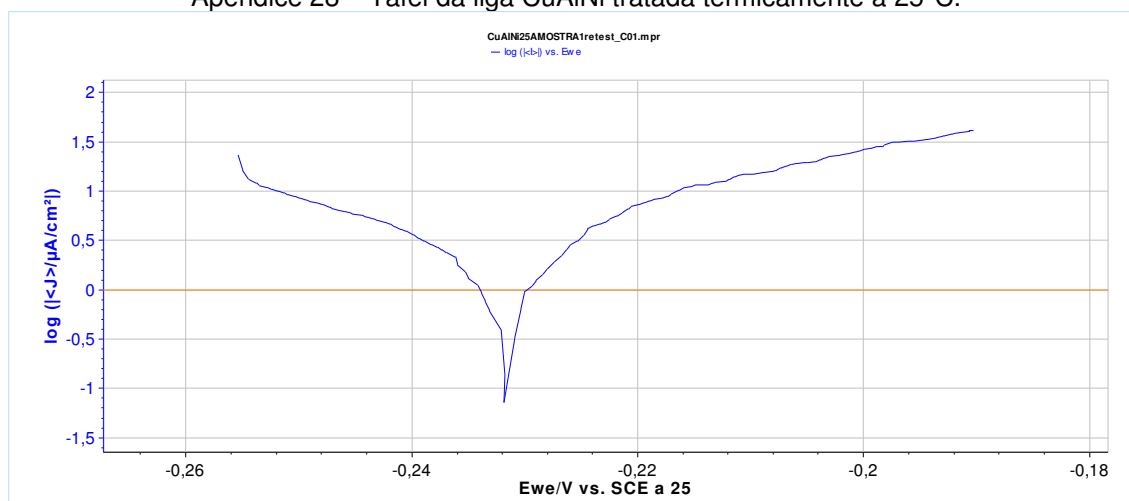
Apêndice 26 - Corrosimetria da liga CuAlNi tratada termicamente à 25°C.



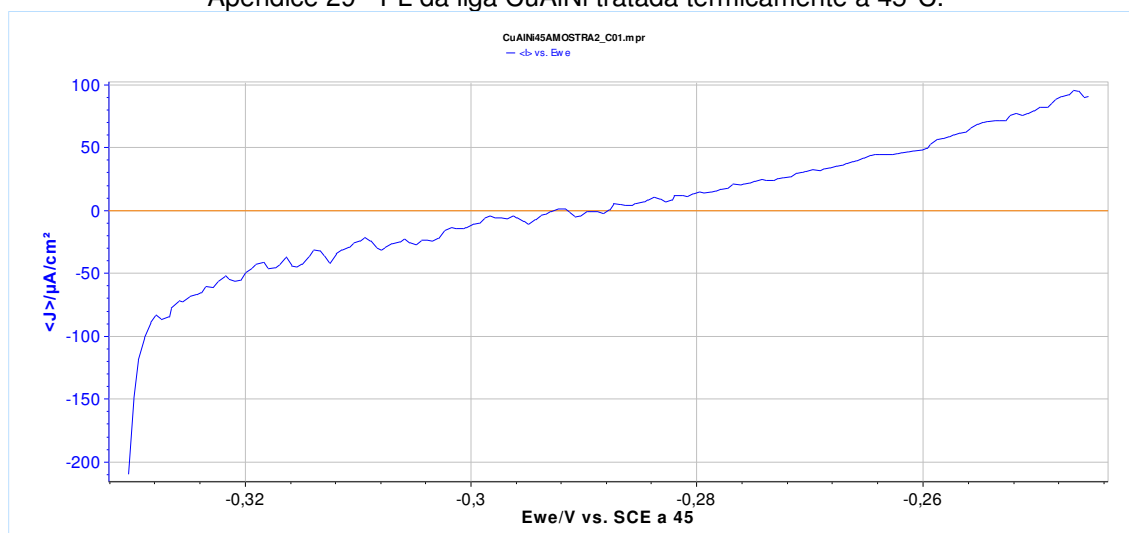
Apêndice 27 - Rp_t da liga CuAlNi tratada termicamente à 25°C.



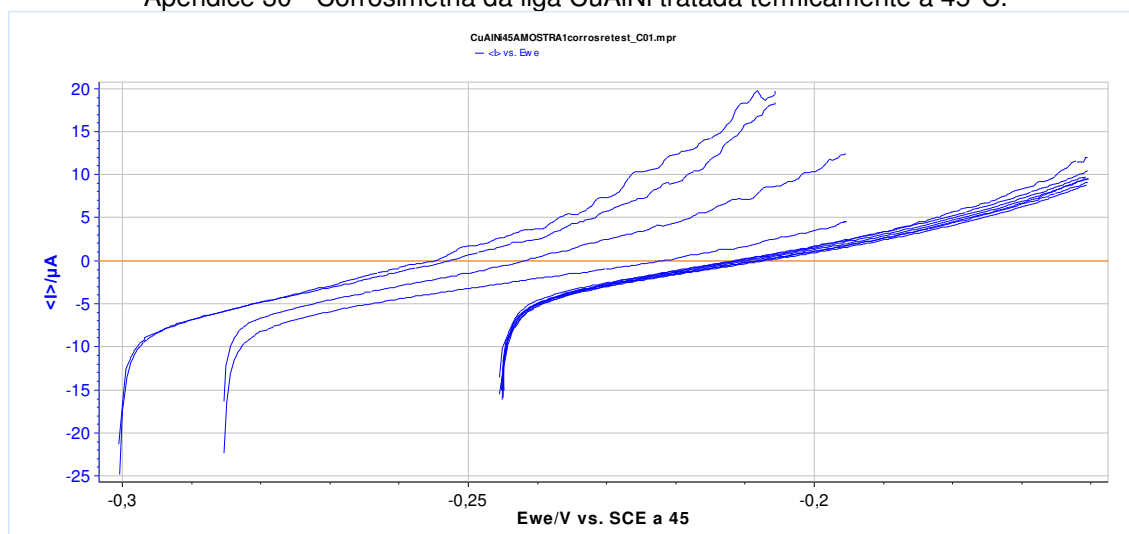
Apêndice 28 – Tafel da liga CuAlNi tratada termicamente à 25°C.

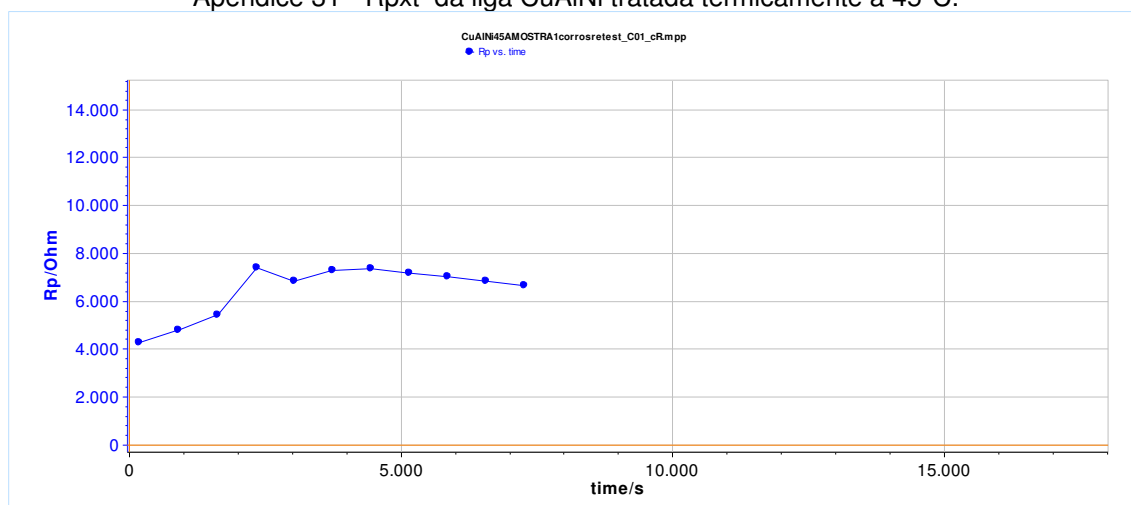


Apêndice 29 - PL da liga CuAlNi tratada termicamente à 45°C.

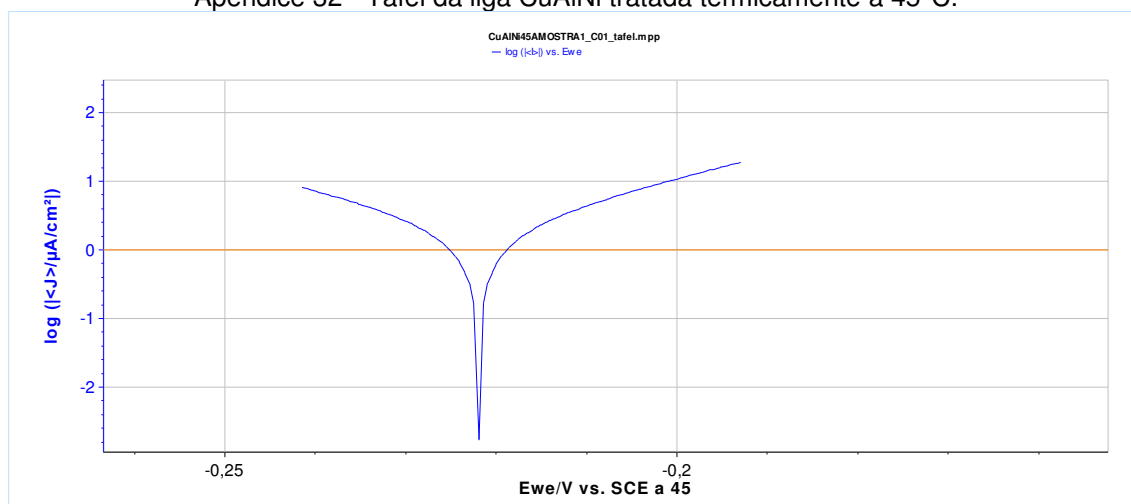


Apêndice 30 - Corrosimetria da liga CuAlNi tratada termicamente à 45°C.

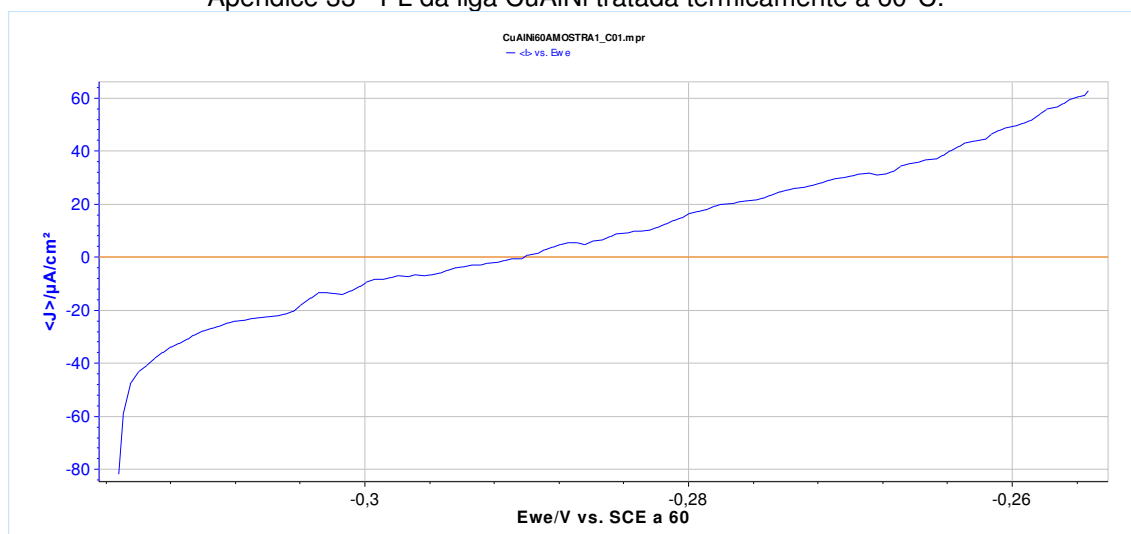


Apêndice 31 - Rp_{xt} da liga CuAlNi tratada termicamente à 45°C.

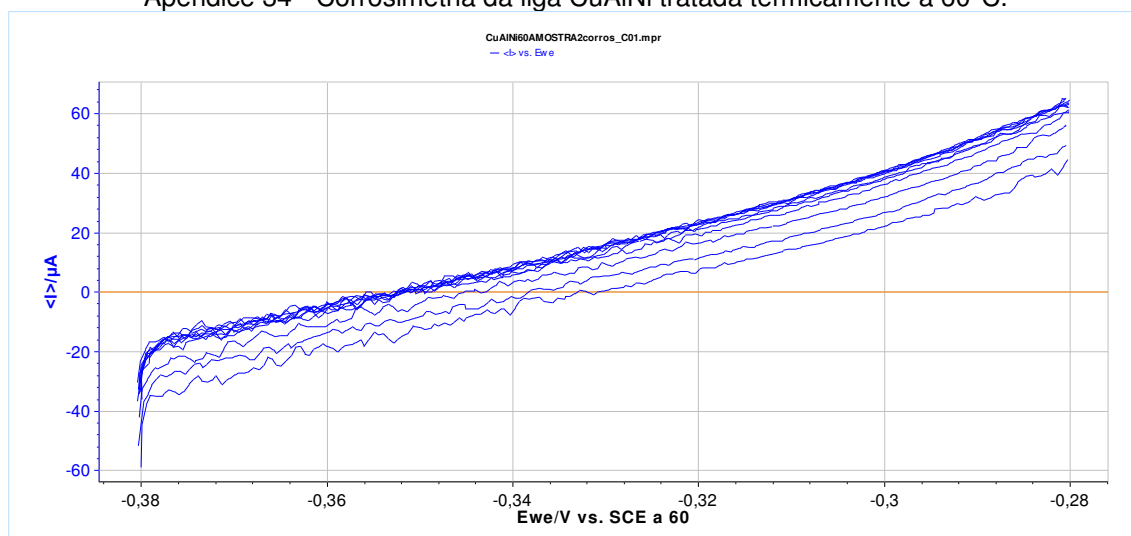
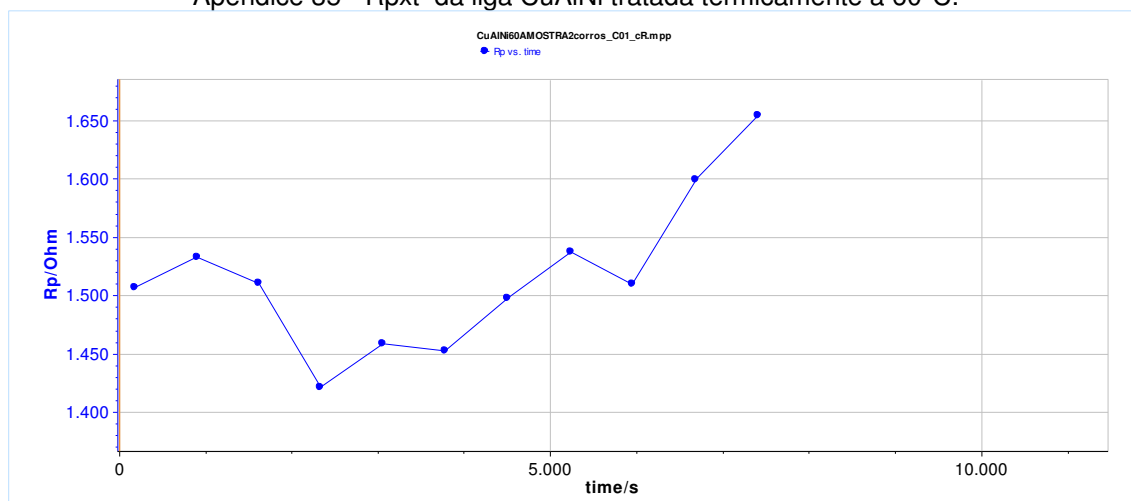
Apêndice 32 - Tafel da liga CuAlNi tratada termicamente à 45°C.



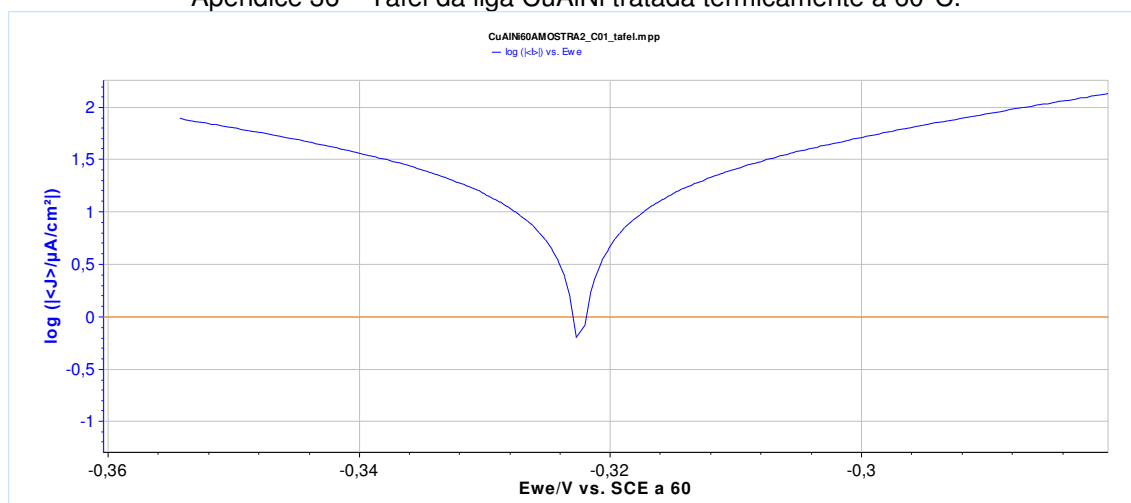
Apêndice 33 - PL da liga CuAlNi tratada termicamente à 60°C.



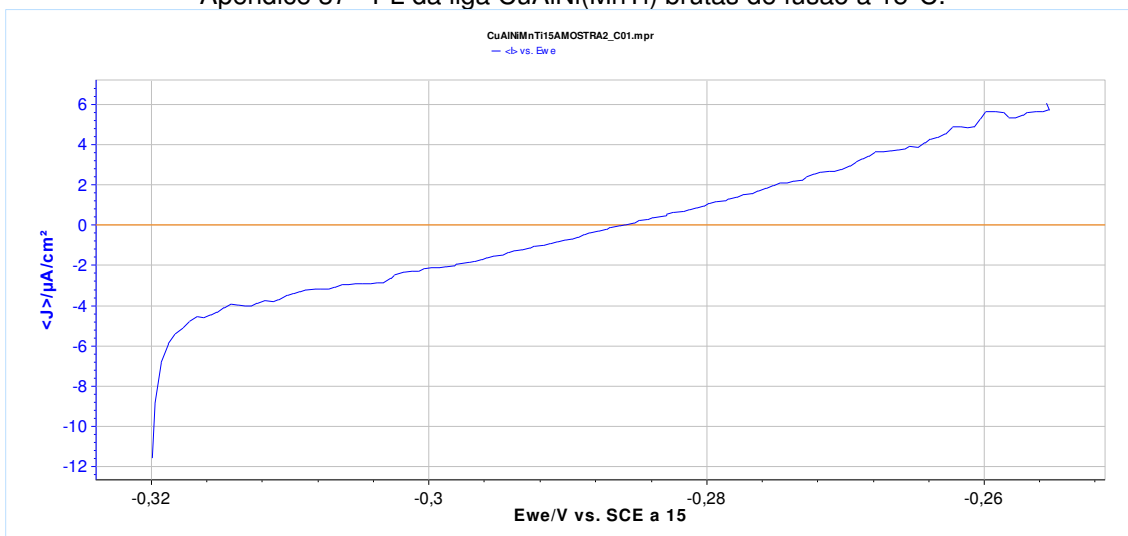
Apêndice 34 - Corrosimetria da liga CuAlNi tratada termicamente à 60°C.

Apêndice 35 - R_{pxt} da liga CuAlNi tratada termicamente à 60°C.

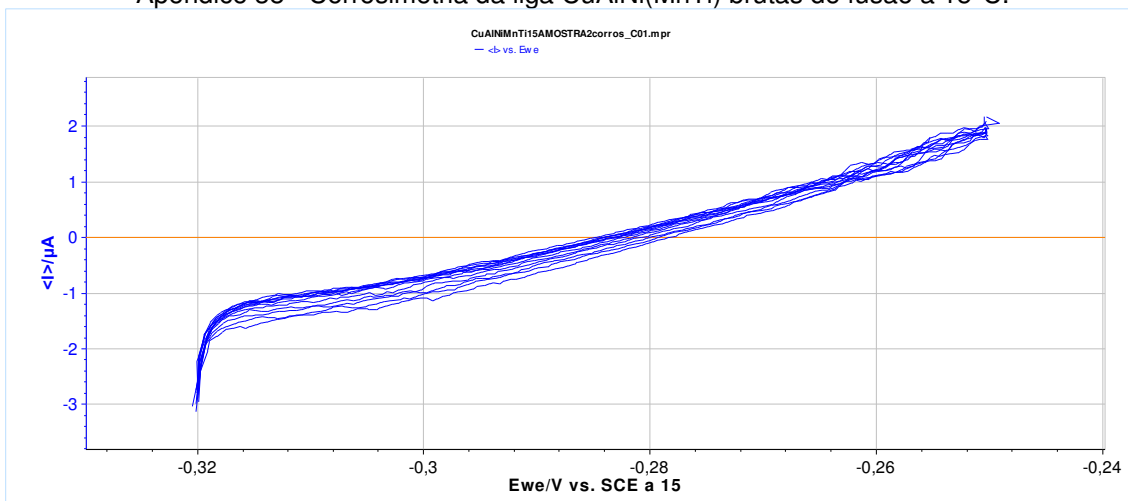
Apêndice 36 – Tafel da liga CuAlNi tratada termicamente à 60°C.



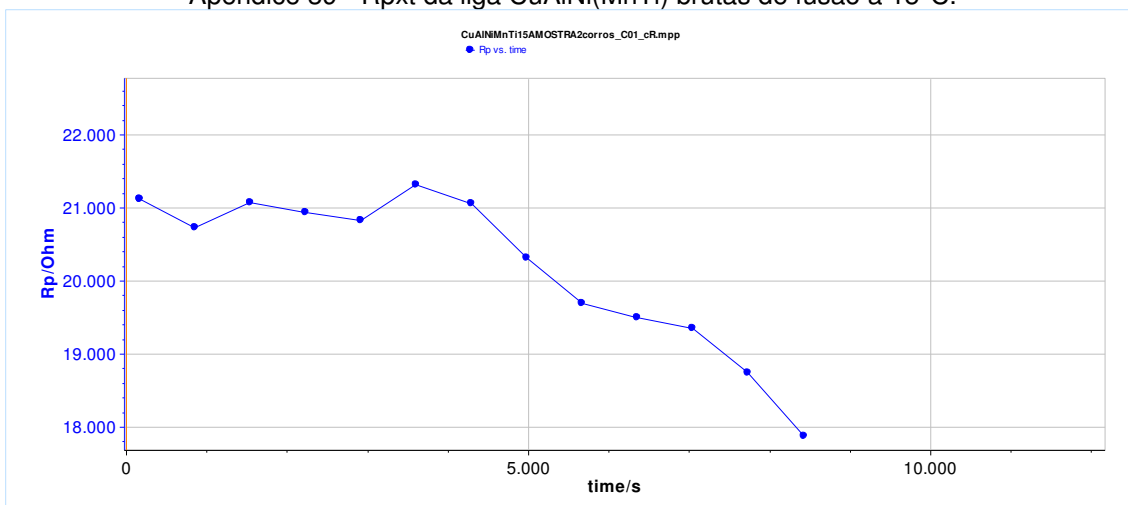
Apêndice 37 - PL da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 15°C.



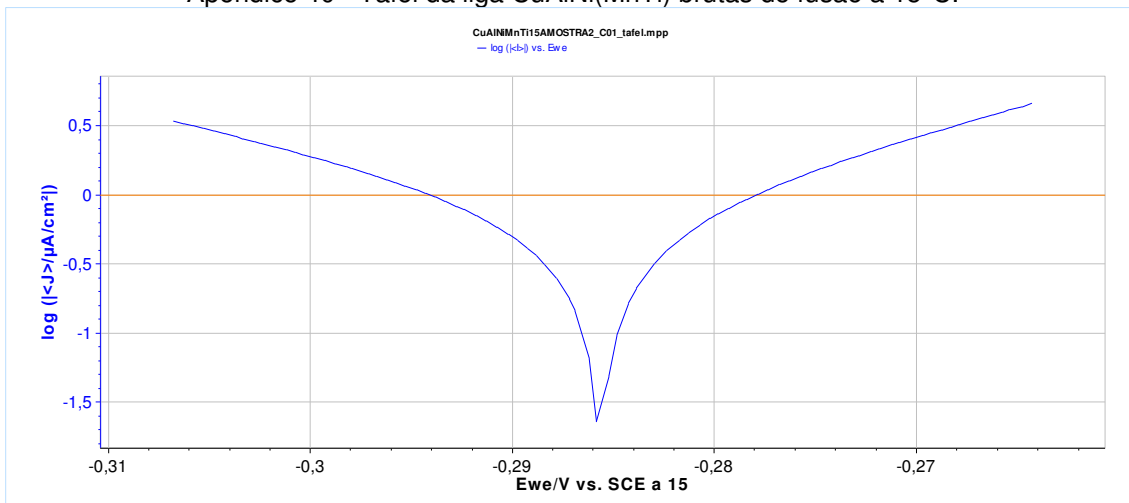
Apêndice 38 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 15°C.



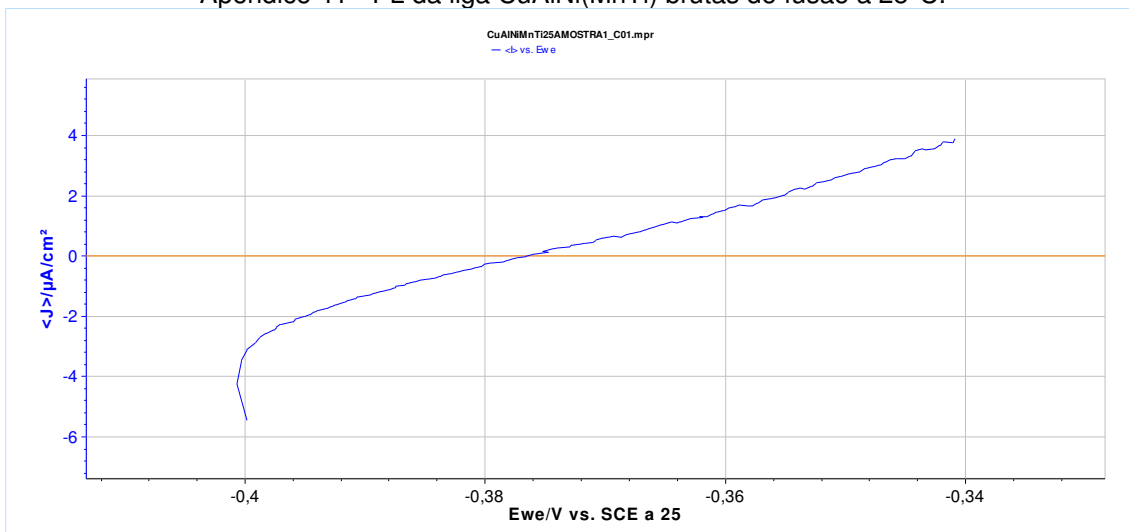
Apêndice 39 - Rpxt da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 15°C.



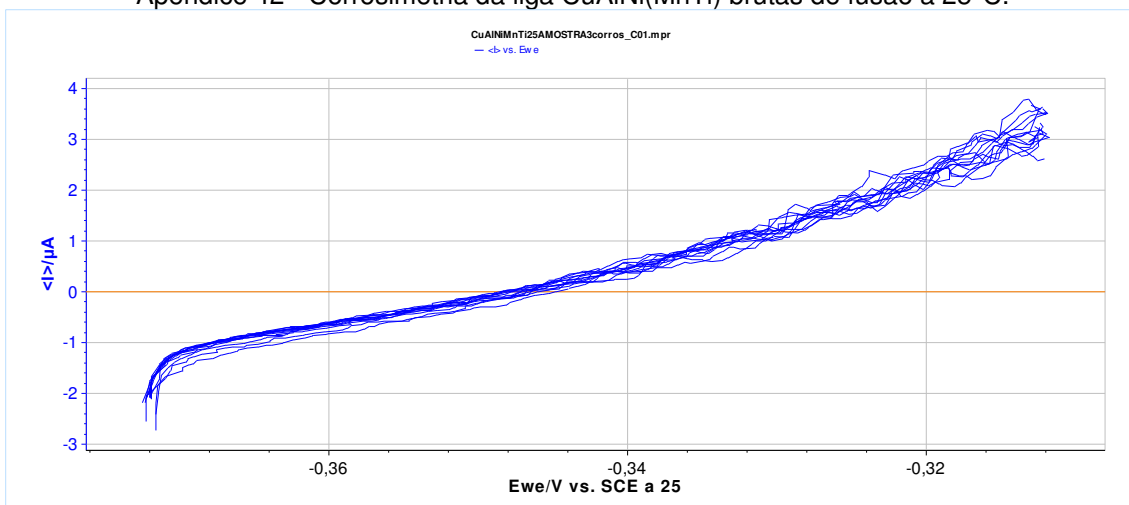
Apêndice 40 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 15°C.

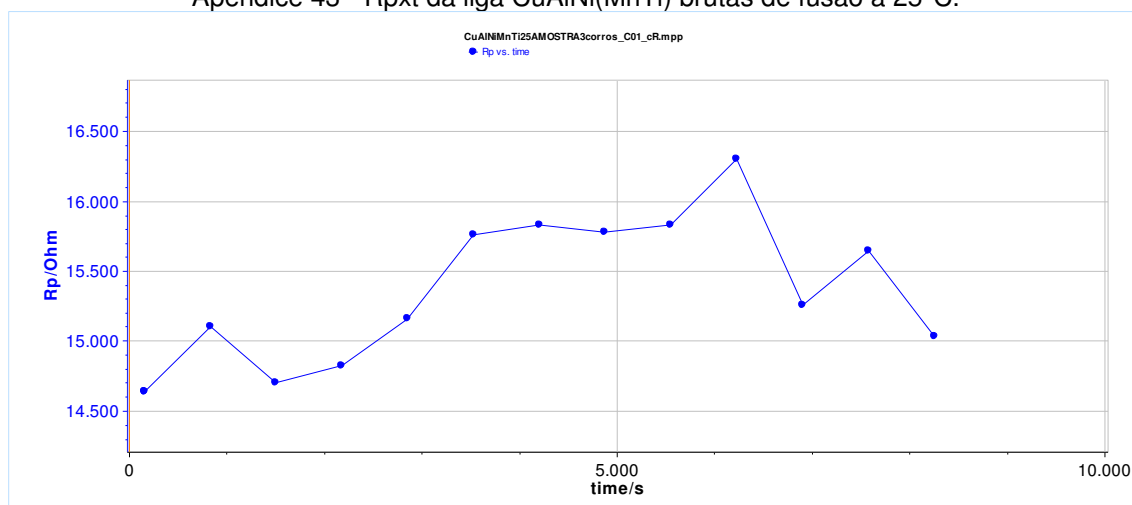


Apêndice 41 - PL da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 25°C.

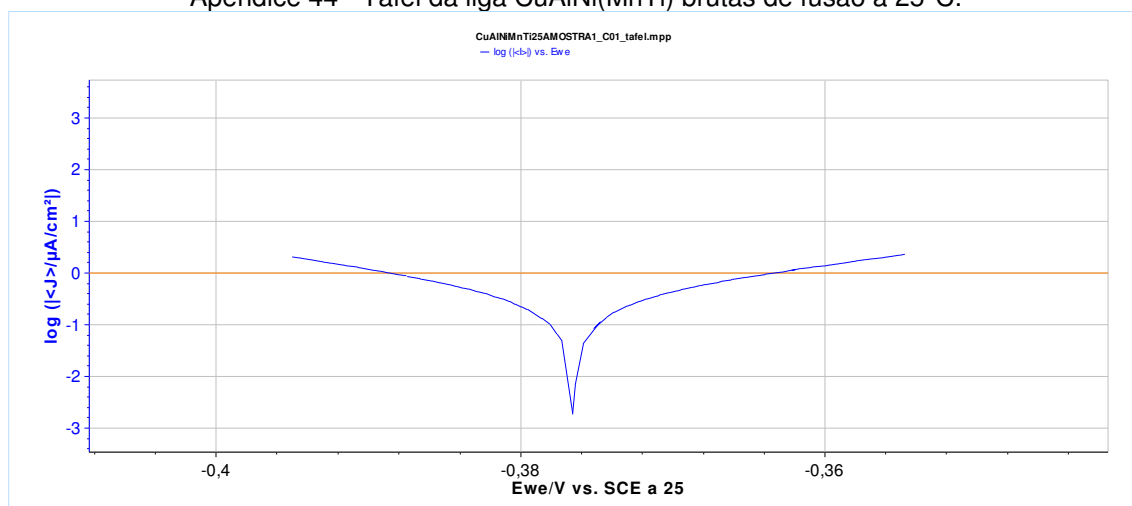


Apêndice 42 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 25°C.

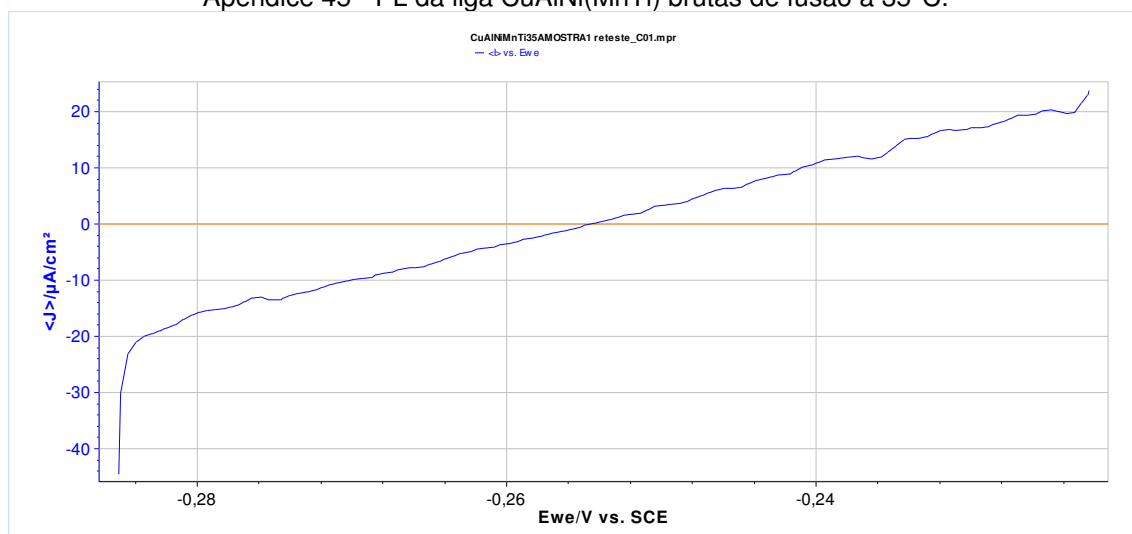


Apêndice 43 - Rp_p da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 25°C.

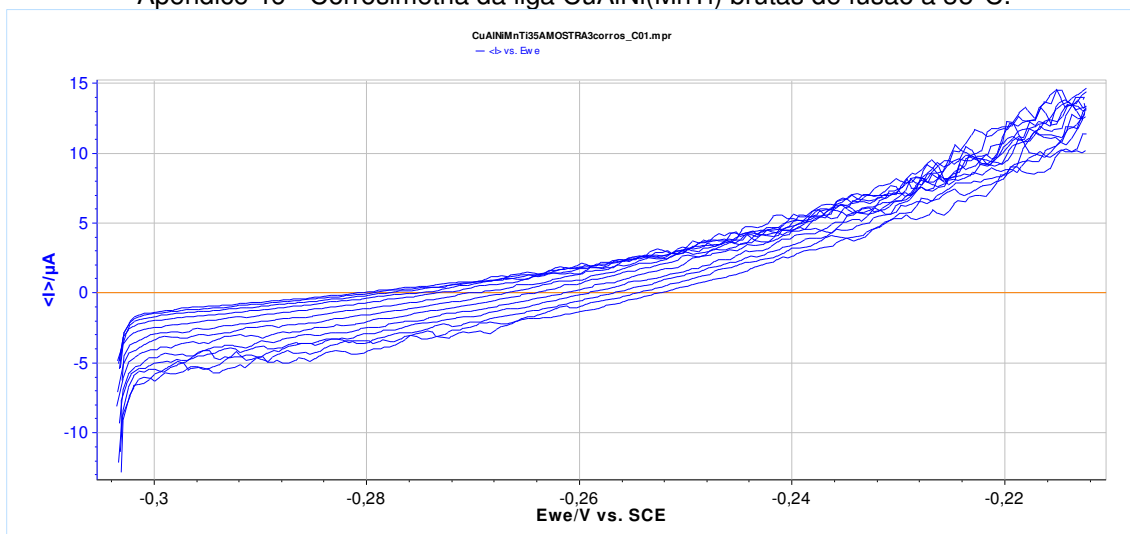
Apêndice 44 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 25°C.



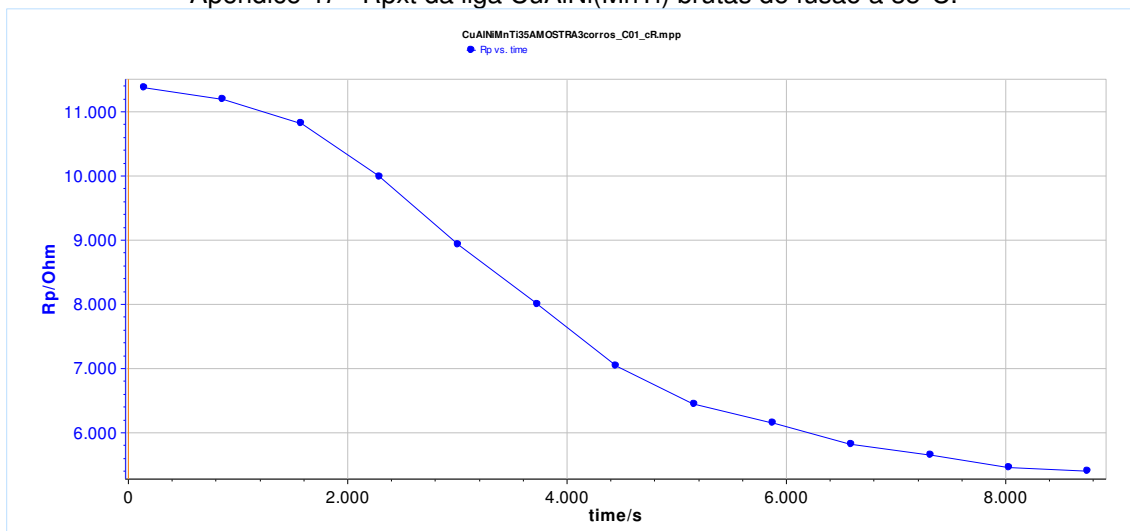
Apêndice 45 - PL da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 35°C.



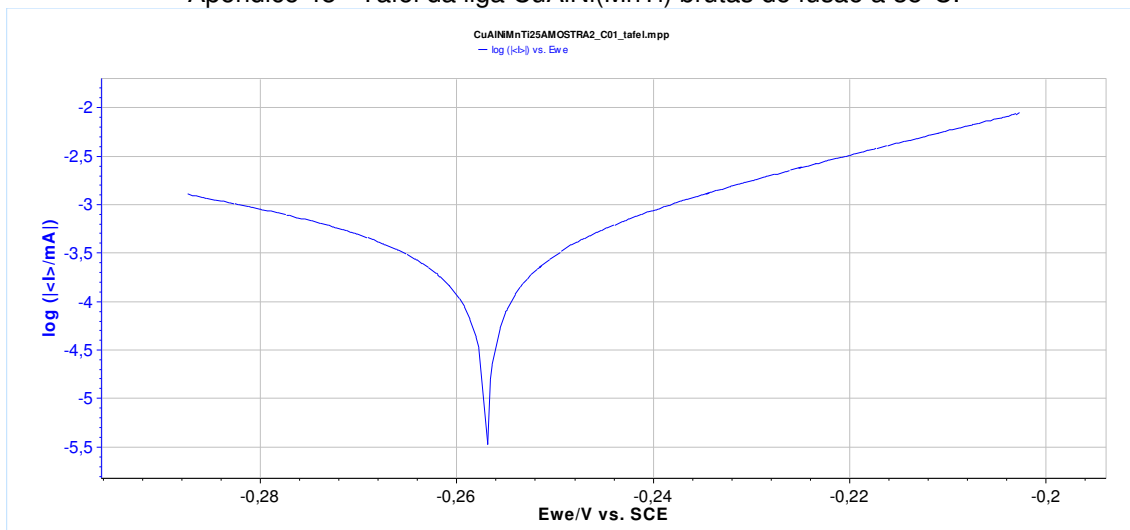
Apêndice 46 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 35°C.



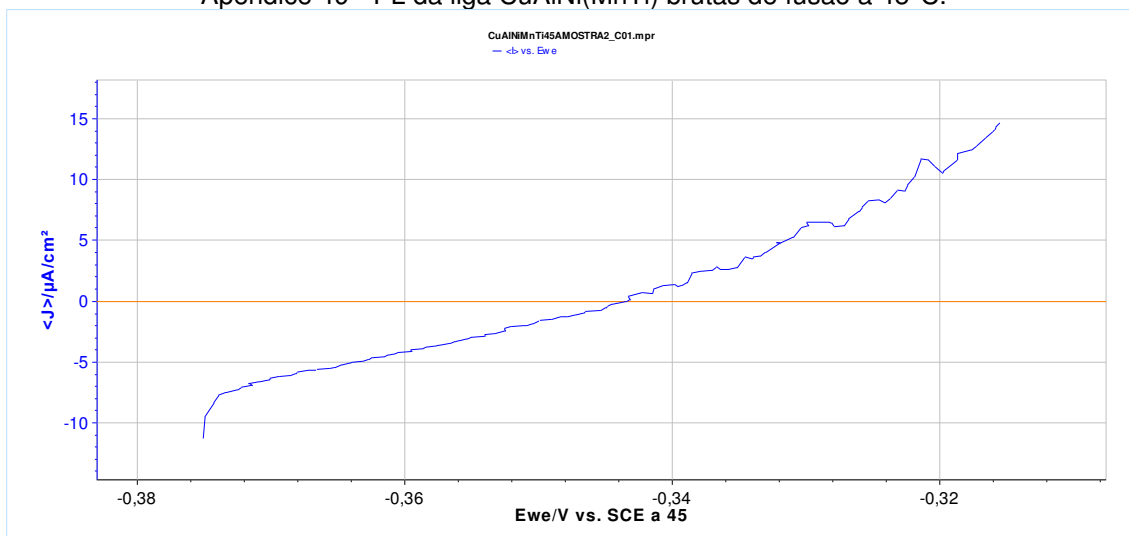
Apêndice 47 - Rpxt da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 35°C.



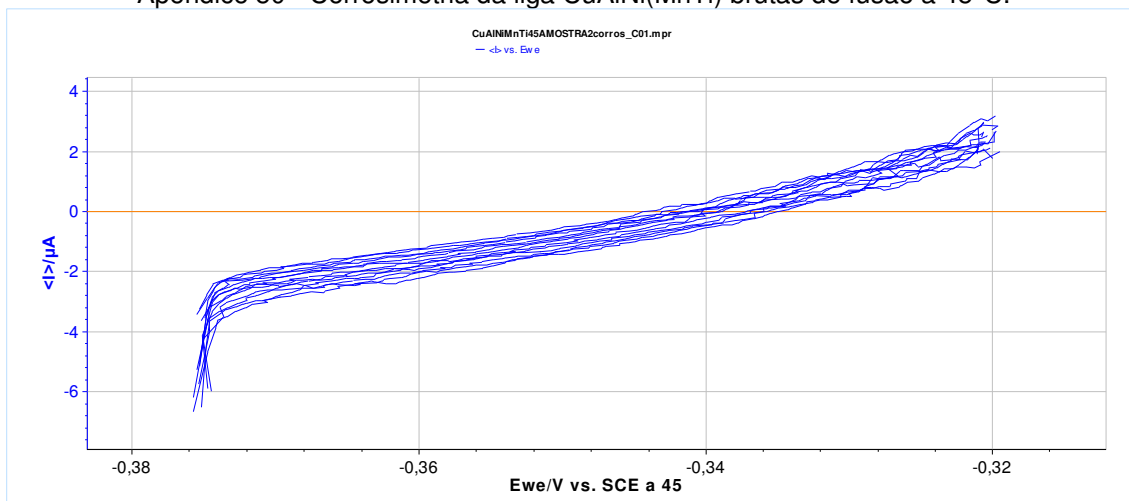
Apêndice 48 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 35°C.



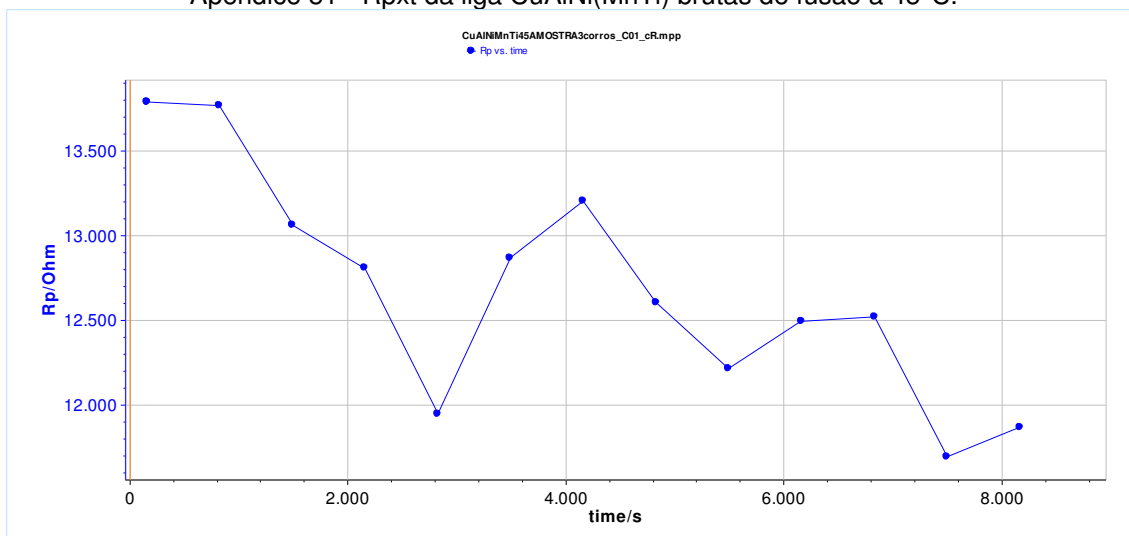
Apêndice 49 - PL da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 45°C.



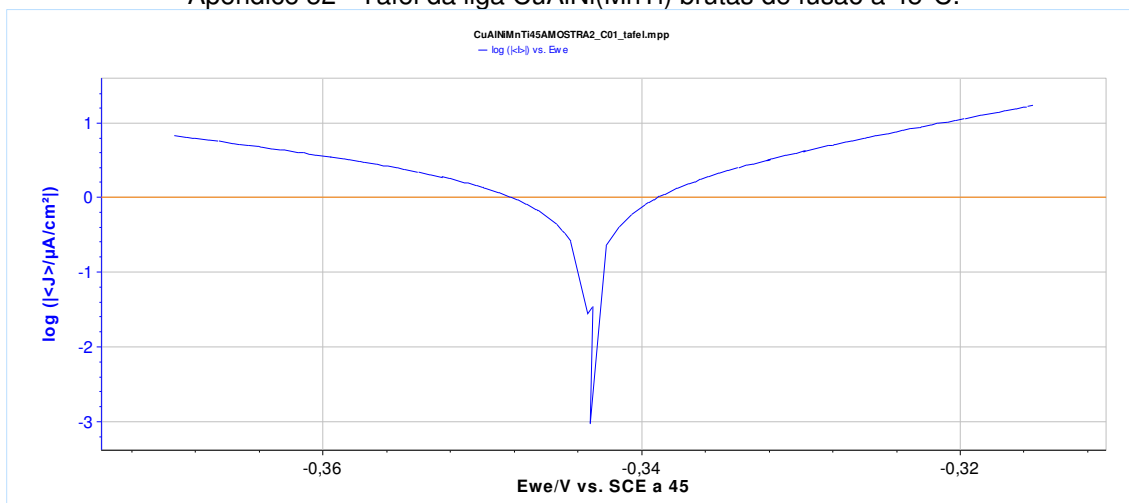
Apêndice 50 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 45°C.



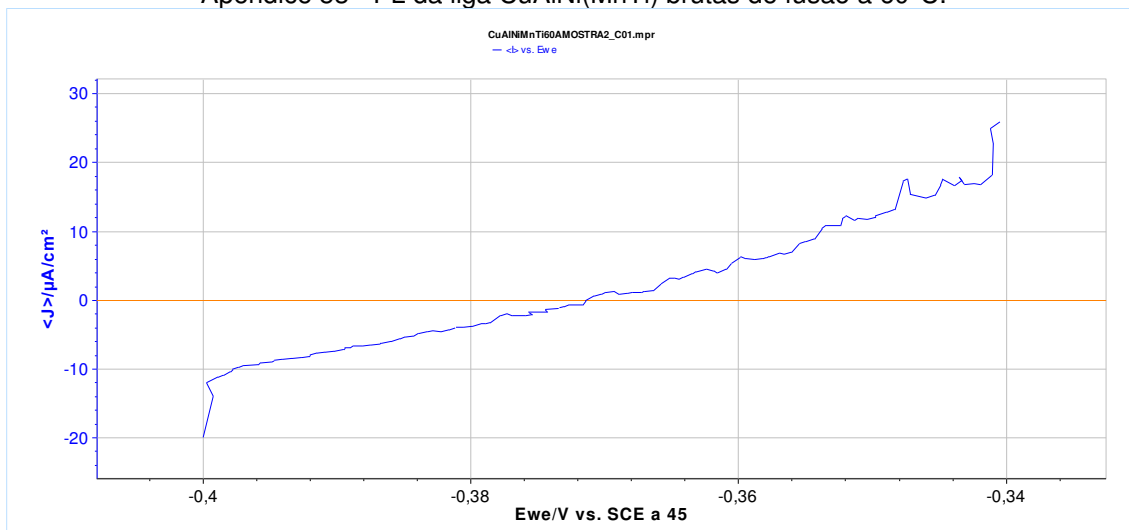
Apêndice 51 - Rpxt da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 45°C.



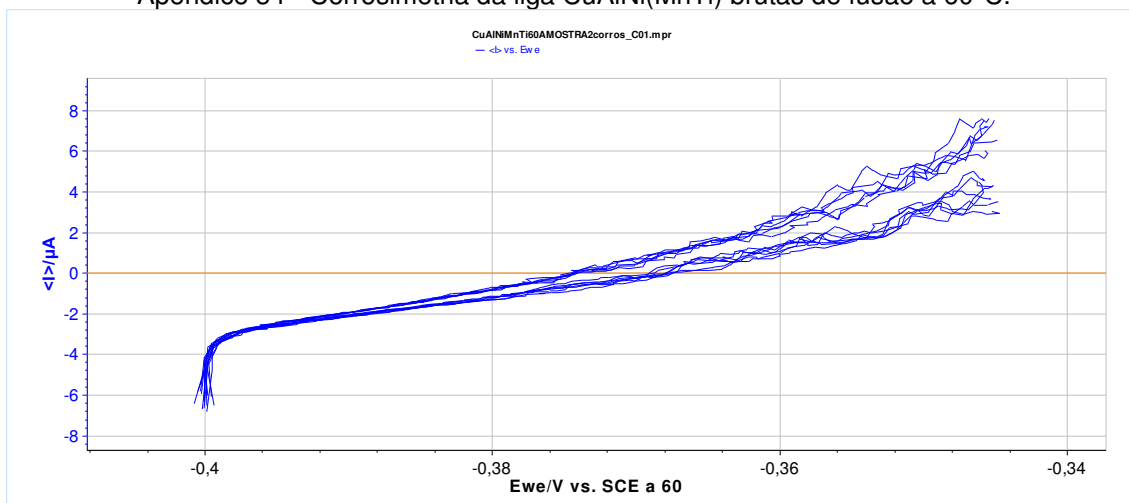
Apêndice 52 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 45°C.

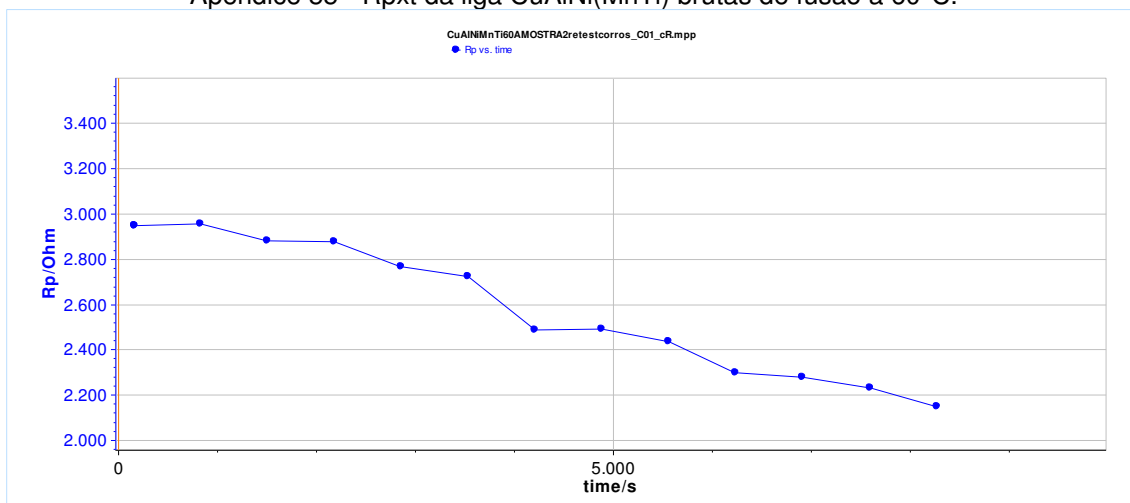


Apêndice 53 - PL da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 60°C.

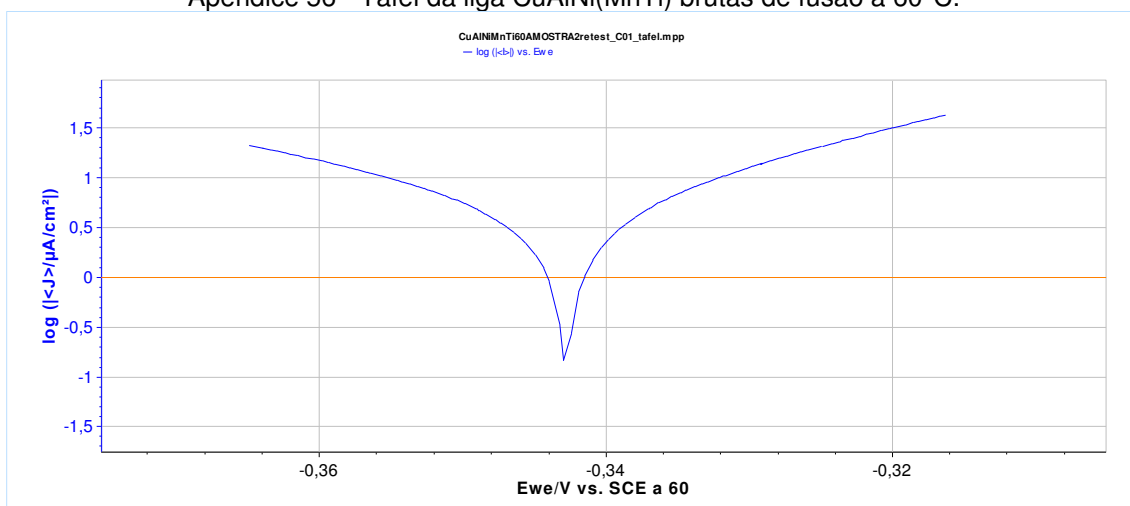


Apêndice 54 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 60°C.

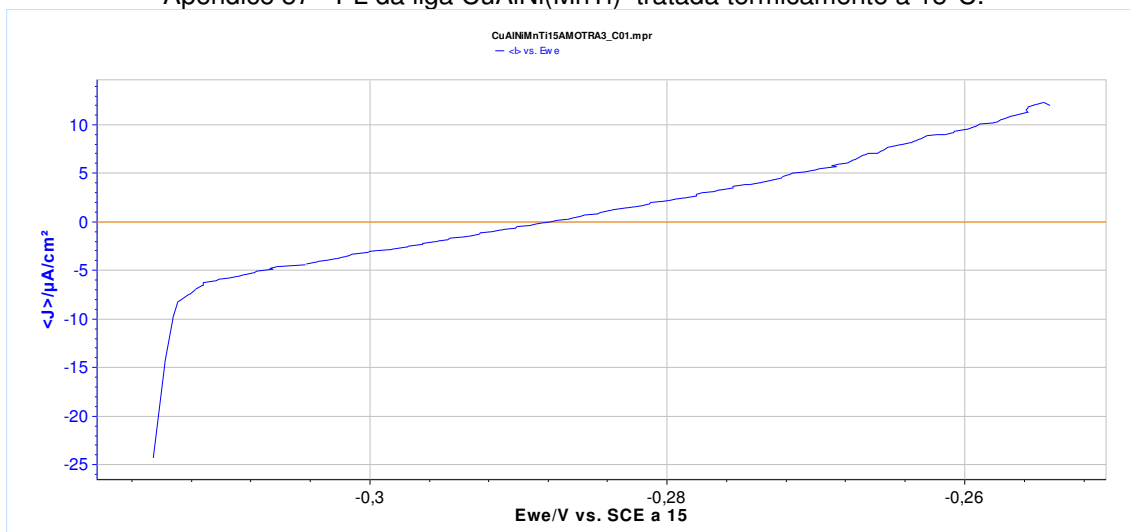


Apêndice 55 - Rp_{xt} da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 60°C.

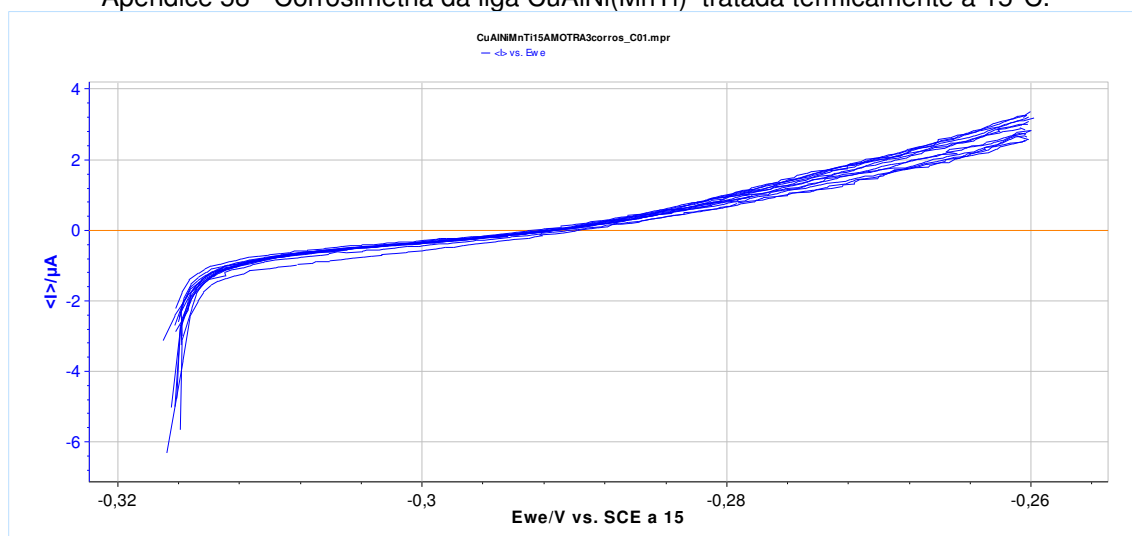
Apêndice 56 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) brutas de fusão à 60°C.



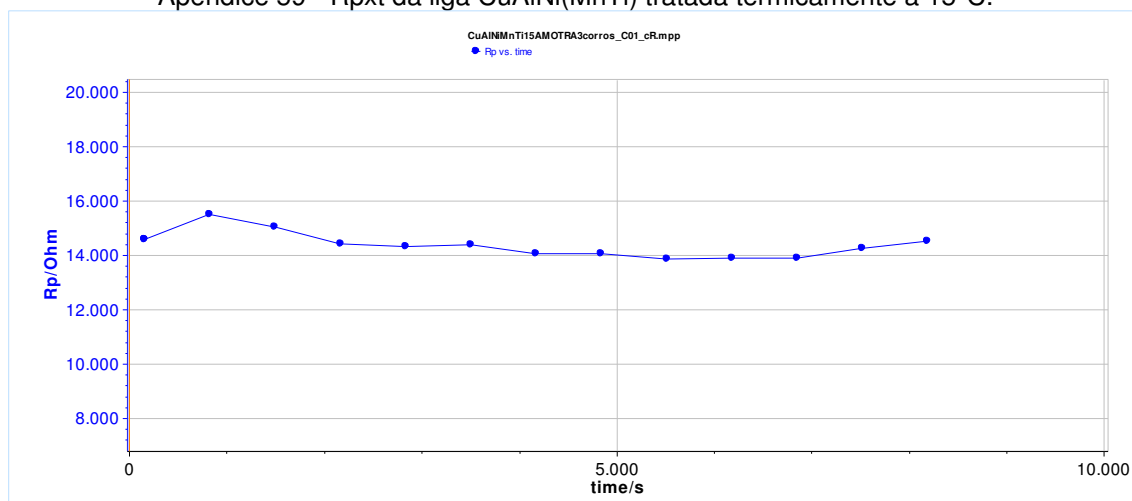
Apêndice 57 - PL da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 15°C.



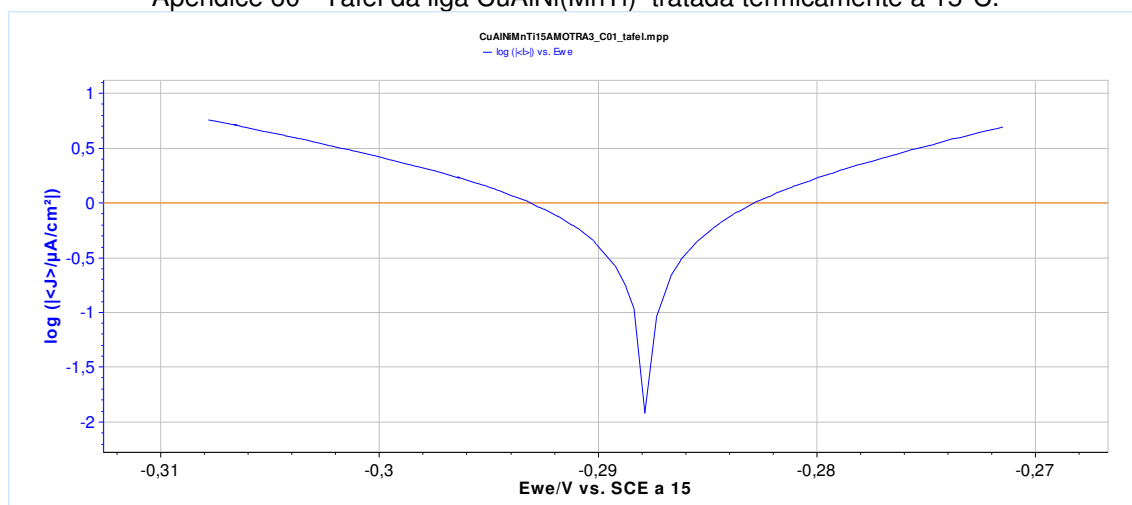
Apêndice 58 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 15°C.



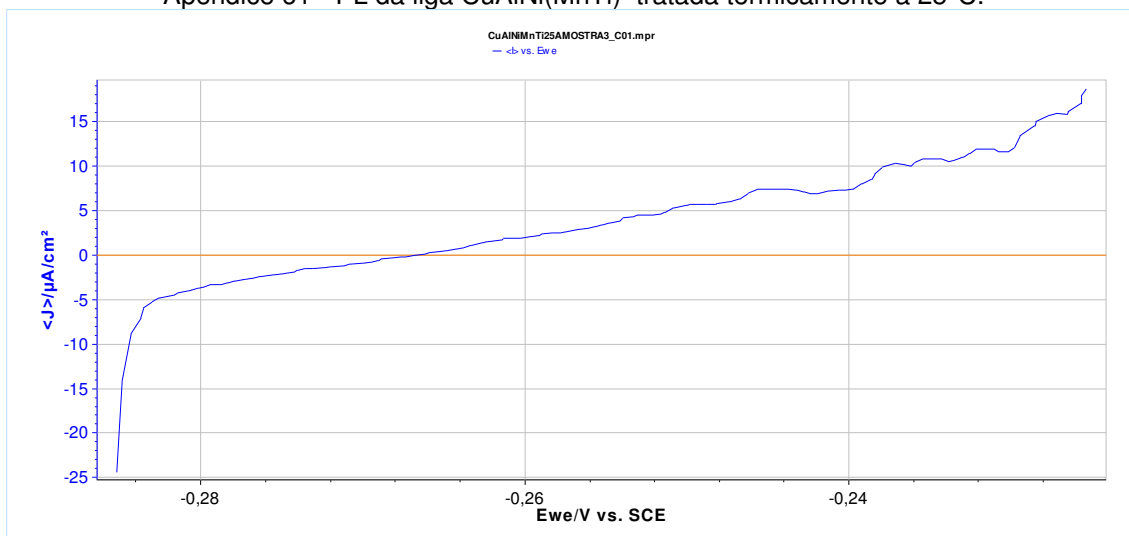
Apêndice 59 - Rpxt da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 15°C.



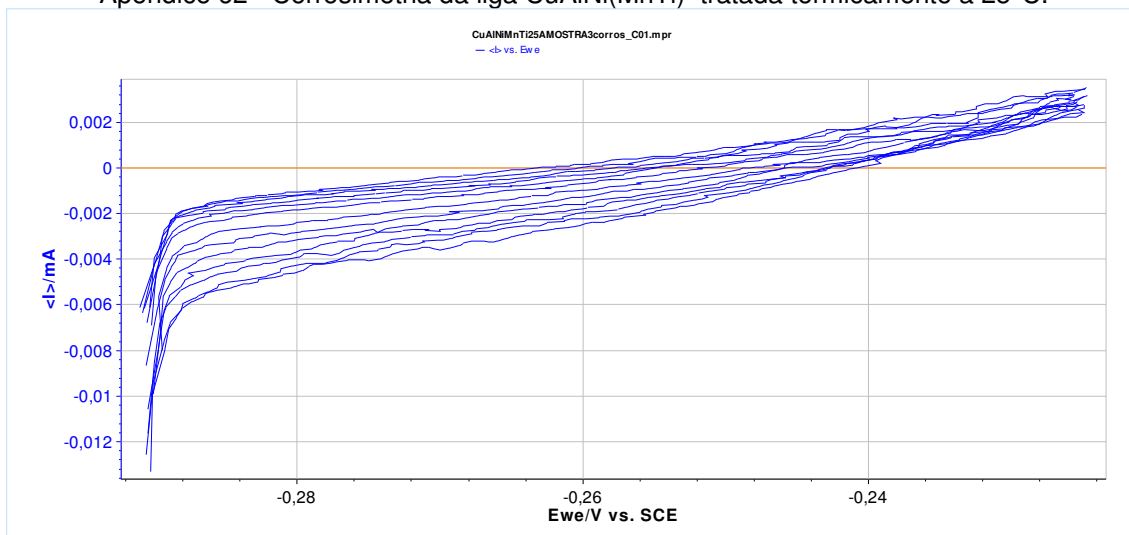
Apêndice 60 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 15°C.



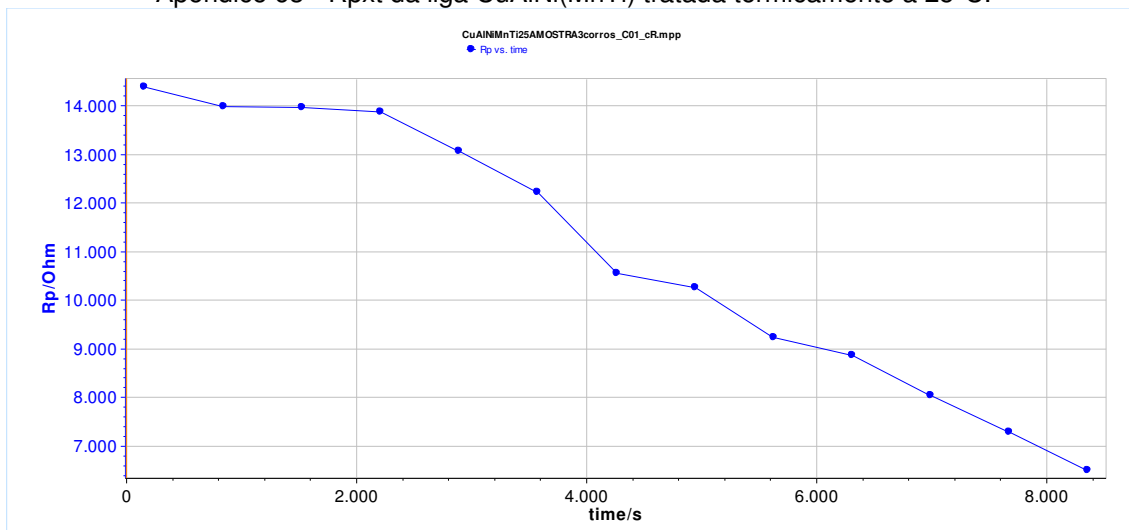
Apêndice 61 - PL da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 25°C.



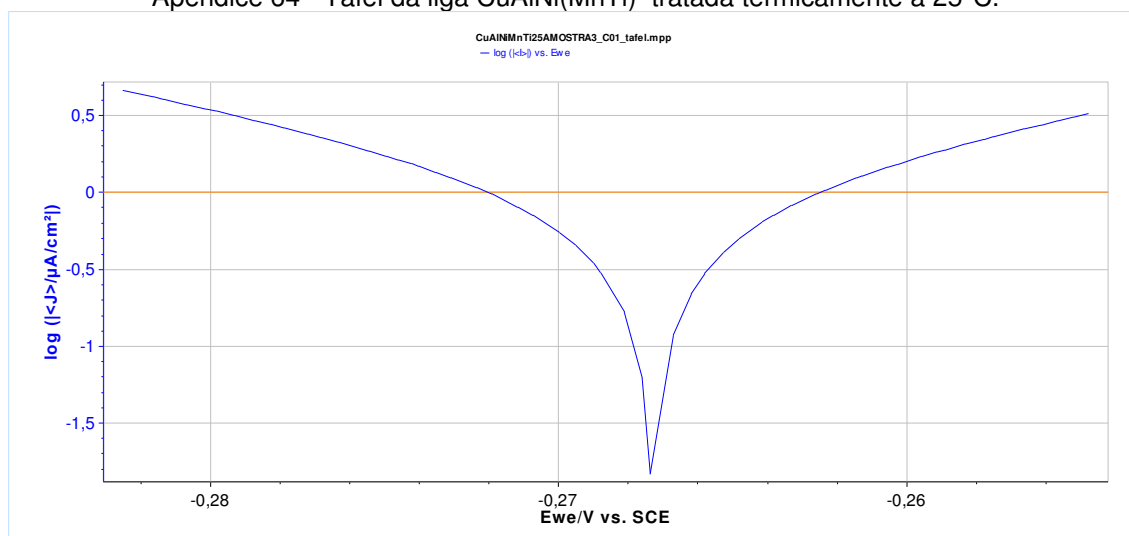
Apêndice 62 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 25°C.



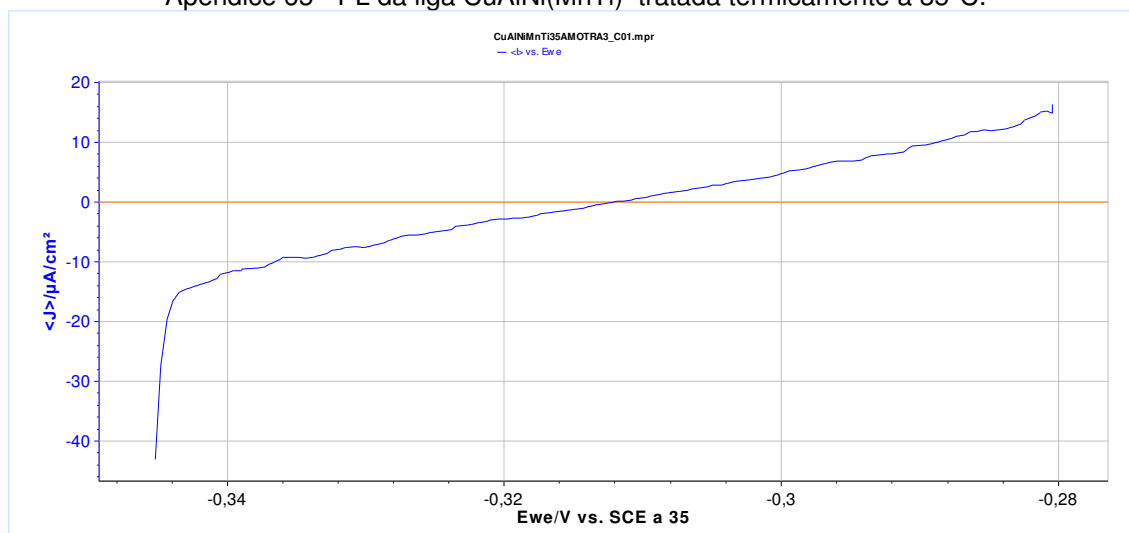
Apêndice 63 - R_{pxt} da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 25°C.



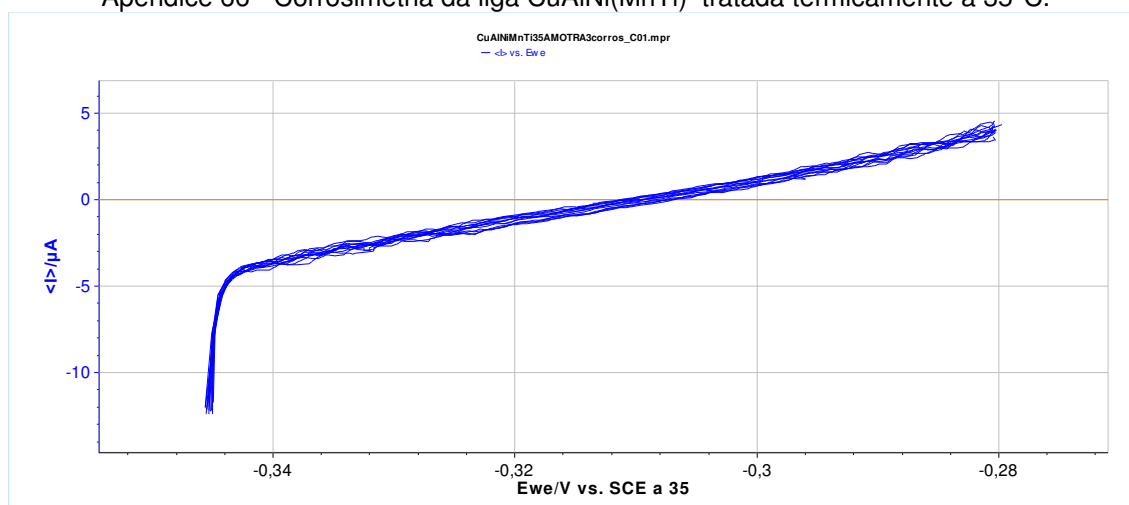
Apêndice 64 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 25°C.



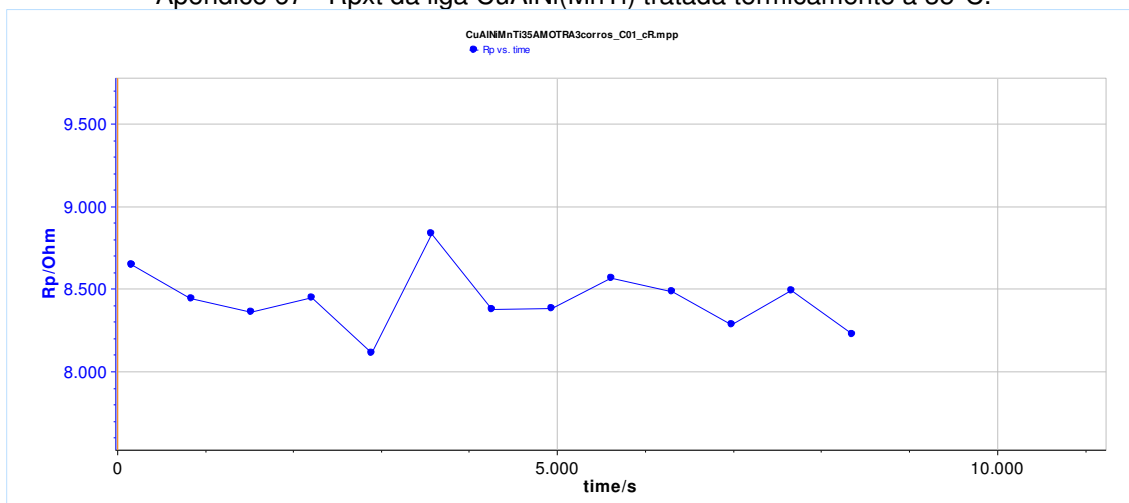
Apêndice 65 - PL da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 35°C.



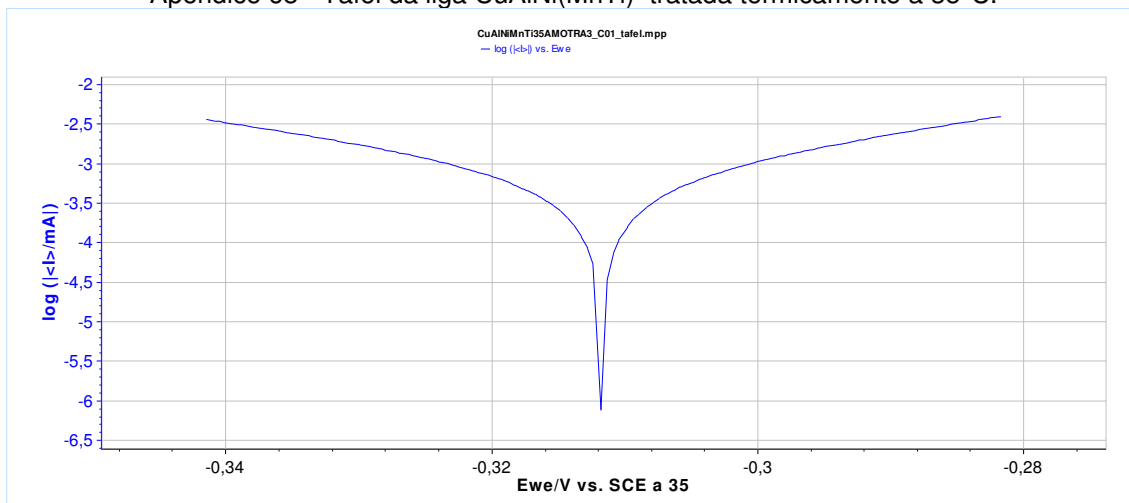
Apêndice 66 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 35°C.



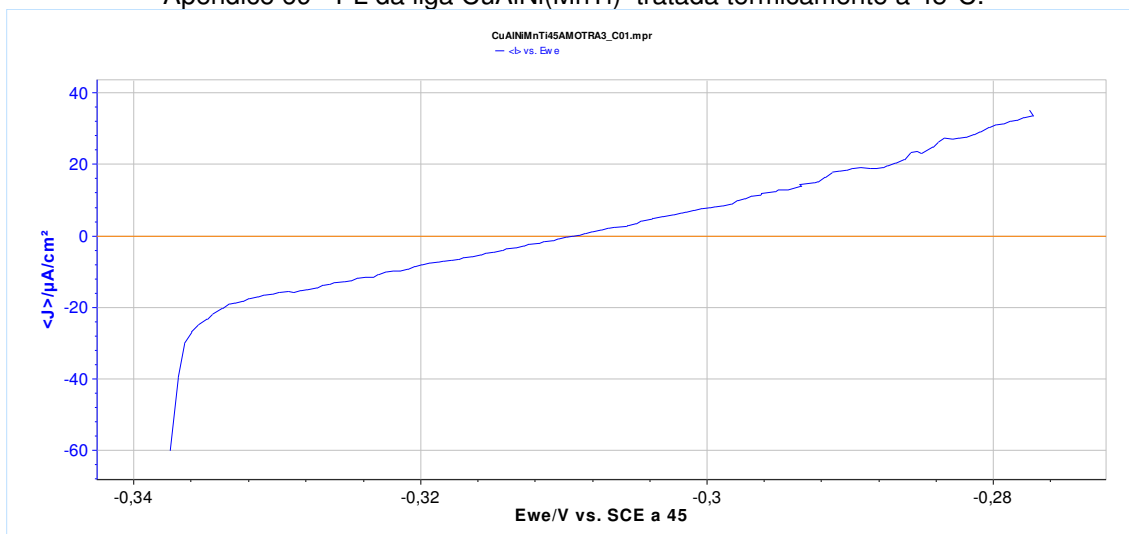
Apêndice 67 - Rp_{xt} da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 35°C.



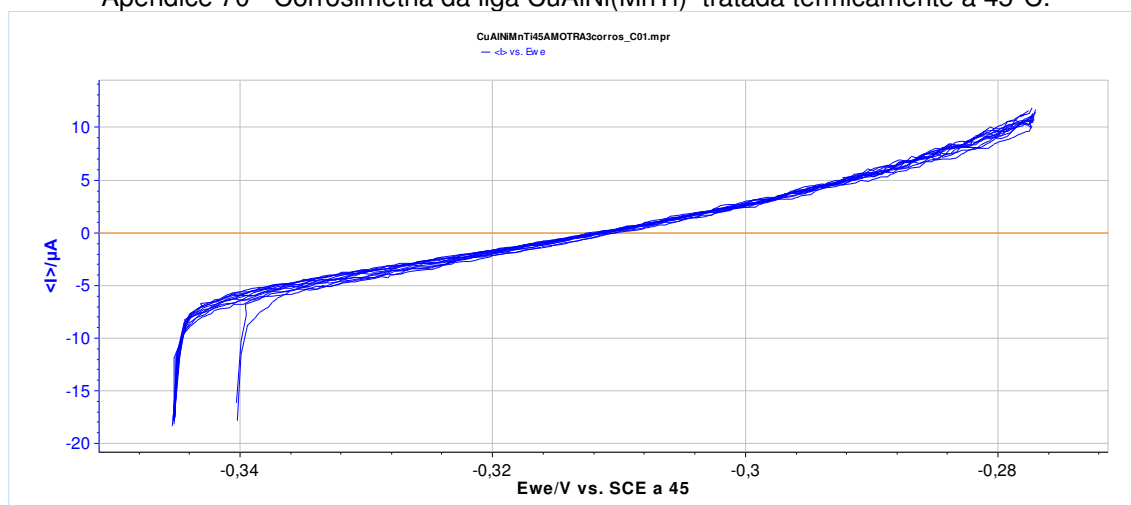
Apêndice 68 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 35°C.



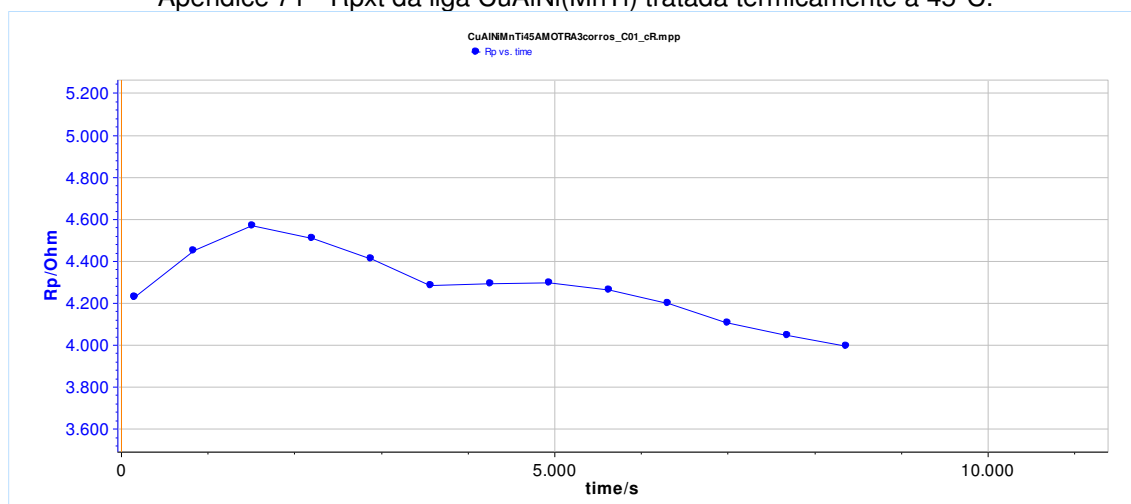
Apêndice 69 - PL da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 45°C.



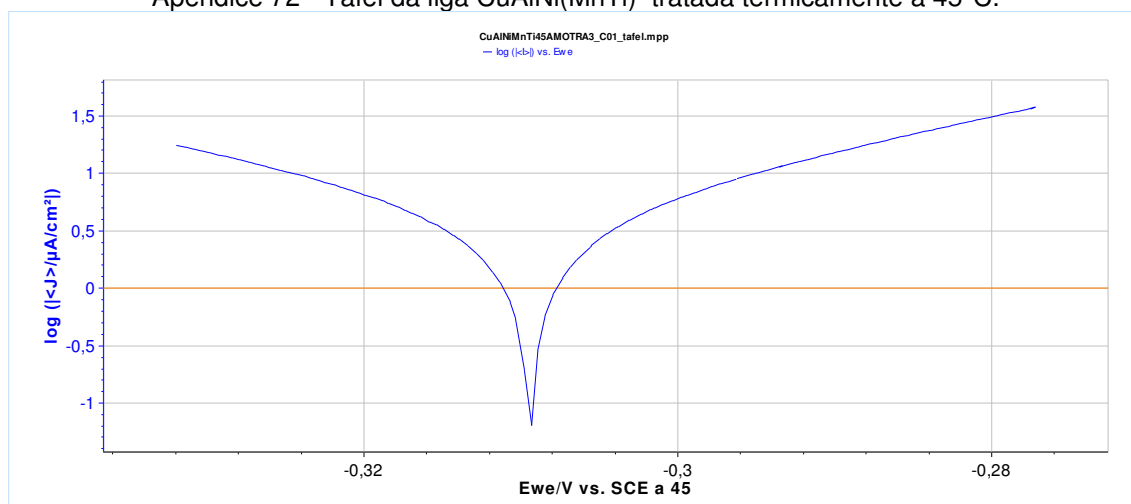
Apêndice 70 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 45°C.



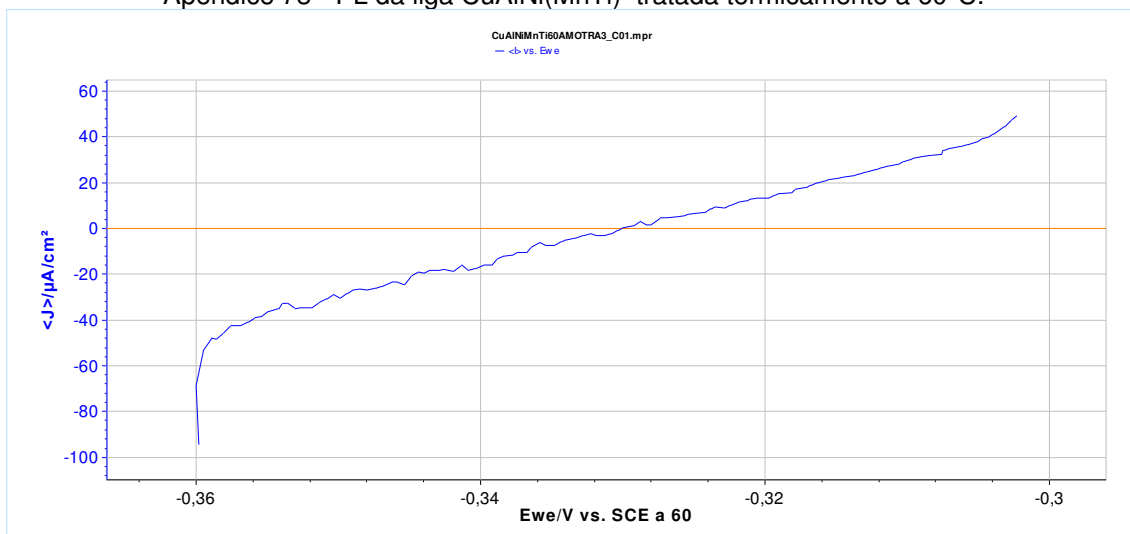
Apêndice 71 - Rpxt da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 45°C.



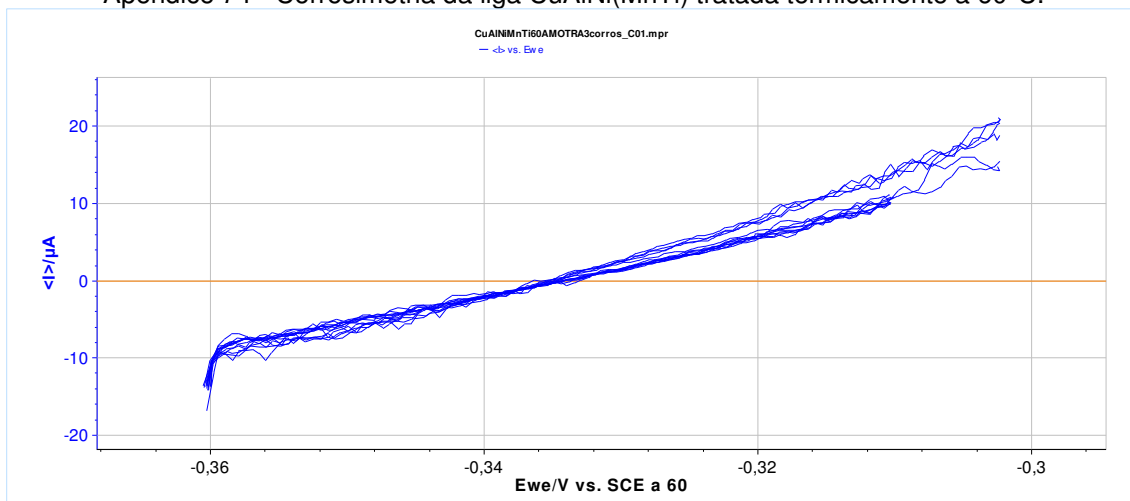
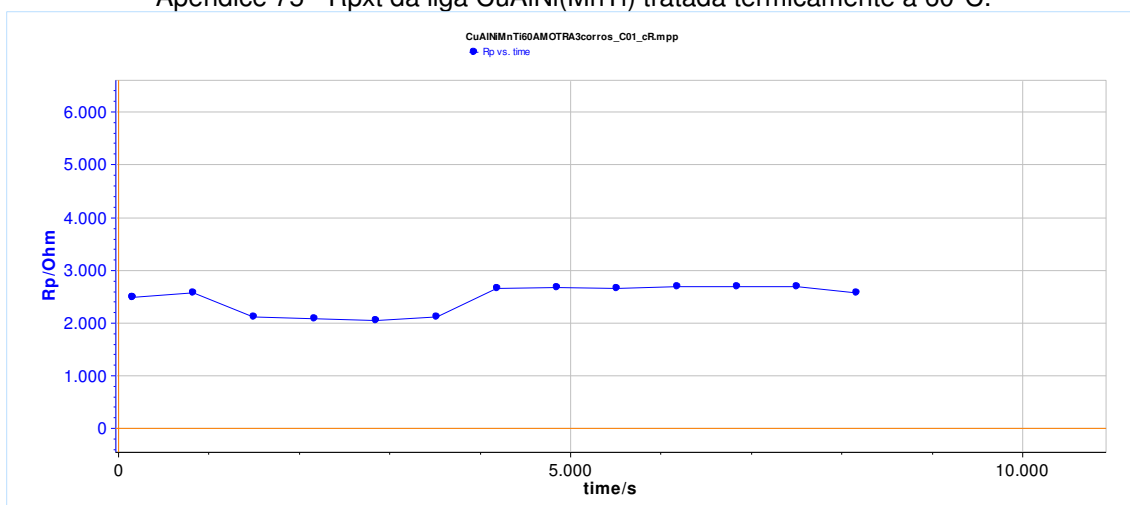
Apêndice 72 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 45°C.



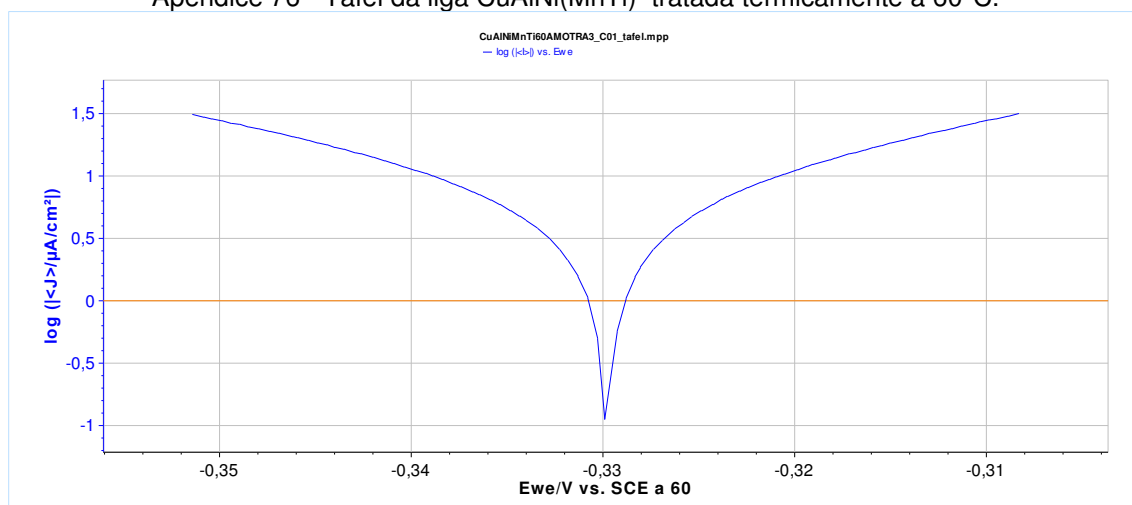
Apêndice 73 - PL da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 60°C.



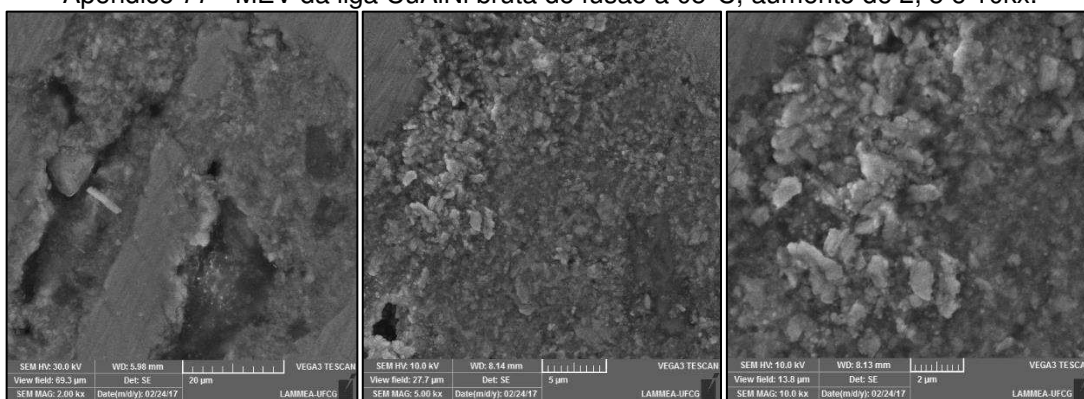
Apêndice 74 - Corrosimetria da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 60°C.

Apêndice 75 - R_{pxt} da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 60°C.

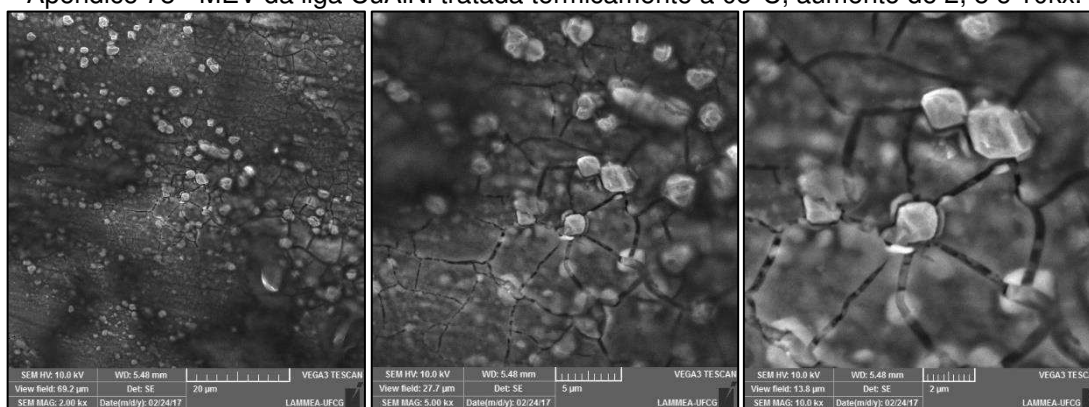
Apêndice 76 - Tafel da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 60°C.



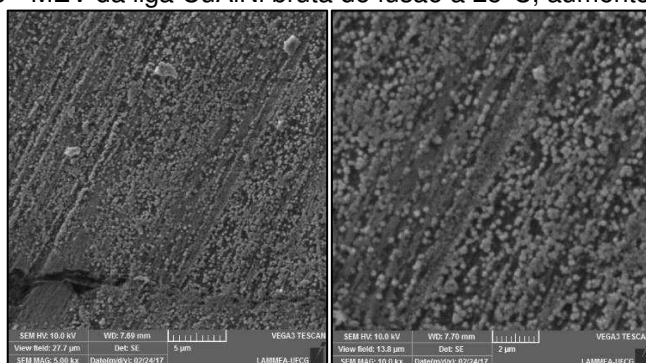
Apêndice 77 - MEV da liga CuAlNi bruta de fusão à 05°C, aumento de 2, 5 e 10kx.



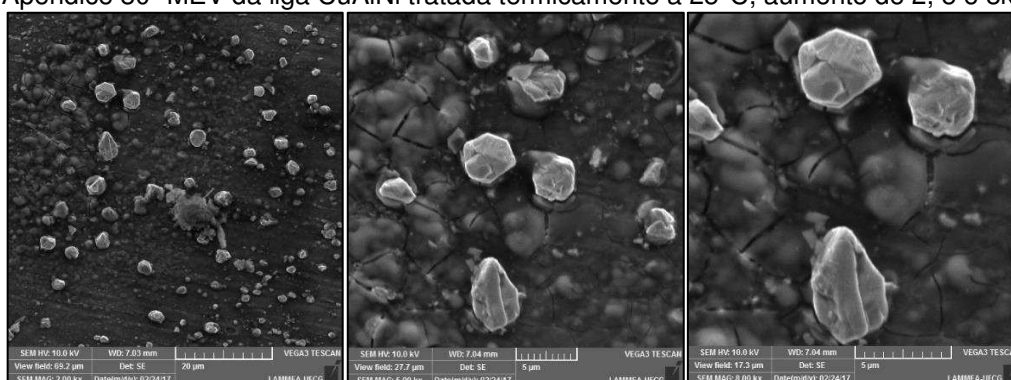
Apêndice 78 - MEV da liga CuAlNi tratada termicamente à 05°C, aumento de 2, 5 e 10kx.



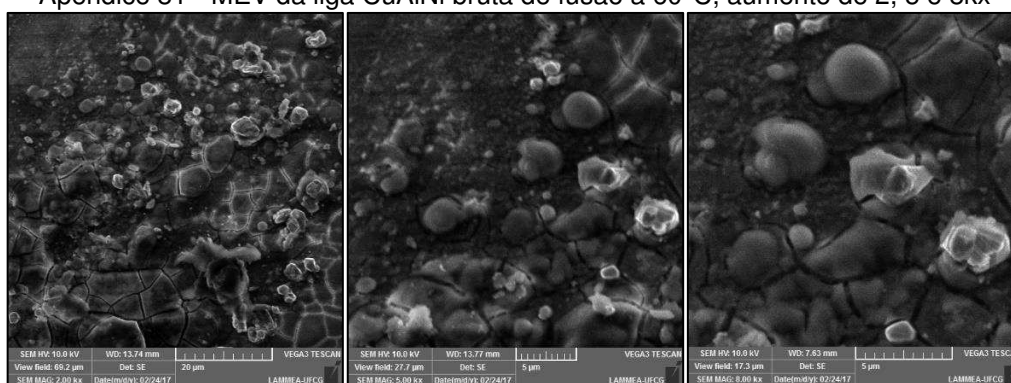
Apêndice 79 - MEV da liga CuAlNi bruta de fusão à 25°C, aumento de 2 e 10kx.



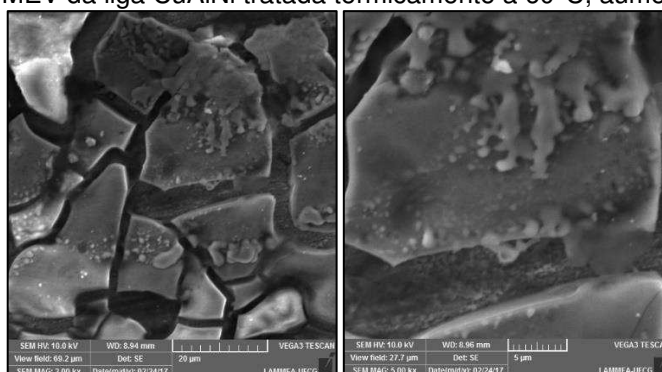
Apêndice 80- MEV da liga CuAlNi tratada termicamente à 25°C, aumento de 2, 5 e 8kx



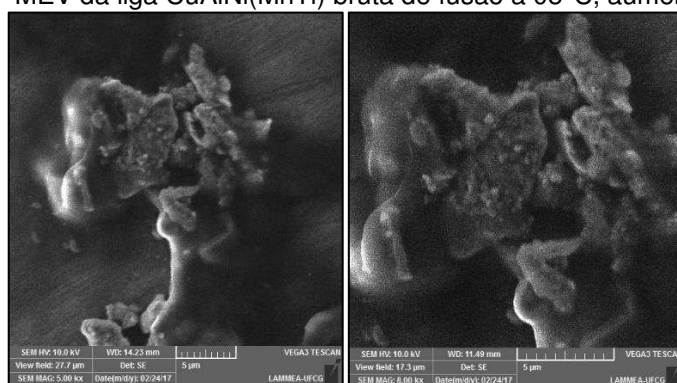
Apêndice 81 - MEV da liga CuAlNi bruta de fusão à 60°C, aumento de 2, 5 e 8kx



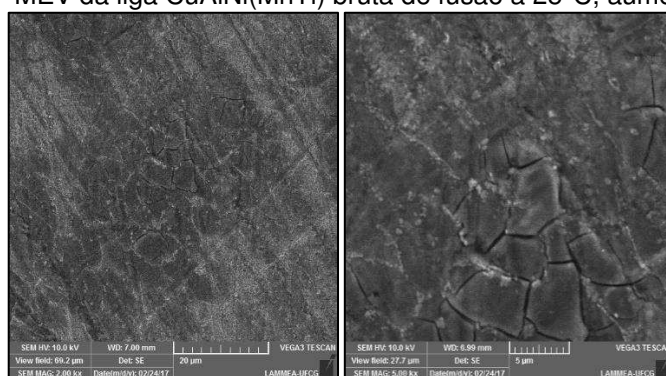
Apêndice 82- MEV da liga CuAlNi tratada termicamente à 60°C, aumento de 2 e 5kx.



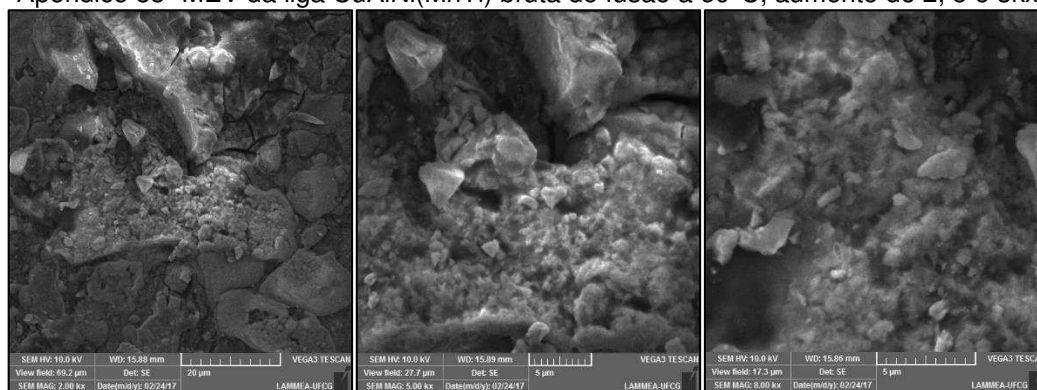
Apêndice 83- MEV da liga CuAlNi(MnTi) bruta de fusão à 05°C, aumento de 5 e 8kx



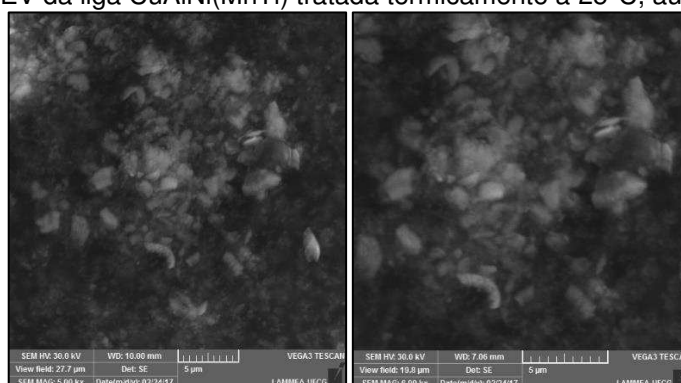
Apêndice 84 - MEV da liga CuAlNi(MnTi) bruta de fusão à 25°C, aumento de 2 e 5kx



Apêndice 85- MEV da liga CuAlNi(MnTi) bruta de fusão à 60°C, aumento de 2, 5 e 8kx



Apêndice 86- MEV da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 25°C, aumento de 5 e 7kx



Apêndice 87- MEV da liga CuAlNi(MnTi) tratada termicamente à 60°C, aumento de 2, 5 e 8kx

