

## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato:</b> Gabriel Favatti Braschi
<b>Título do TCC:</b> ANÁLISE DETALHADA DA INFLUÊNCIA DE IONS CLORETO PRESENTE NA ATMOSFERA DE UMA INDÚSTRIA QUÍMICA PARA EVOLUÇÃO DE CST EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO
<b>Data de defesa:</b> 21/11/2019

Comissão Julgadora	Resultado
Livre-docente Haroldo Cavalcanti Pinto (orientador)	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Marcelo Falcão de Oliveira	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Pesquisador Raíra Chefer Apolinario	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	

Presidente da Banca: **Livre-docente Haroldo Cavalcanti Pinto**



(assinatura)

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GABRIEL FAVATTI BRASCHI

ANÁLISE DETALHADA DA INFLUÊNCIA DE ÍONS CLORETO  
PRESENTES NA ATMOSFERA DE UMA INDÚSTRIA QUÍMICA  
PARA EVOLUÇÃO DA CORROSÃO SOB TENSÃO EM AÇO  
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO.

Trabalho de Conclusão de  
Curso apresentado à Escola de  
Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo,  
como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Bacharel  
em: Engenharia de Materiais e  
Manufatura

Orientador:  
Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto

São Carlos  
2019

GABRIEL FAVATTI BRASCHI

DETAILED ANALYSIS OF THE IONS CHLORIDE INFLUENCE ON  
THE ATMOSPHERE OF A CHEMICAL INDUSTRY FOR THE  
EVOLUTION OF SCC IN AUSTENIC STAINLESS STEEL.

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Escola de Engenharia  
de São Carlos da Universidade de  
São Paulo, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de Bacharel  
em: Engenharia de Materiais e  
Manufatura

**Data de aprovação:** \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Banca Examinadora:

---

Nome completo do 1º Examinador – Presidente da Banca Examinadora  
Prof. Dr. Haroldo Cavalcanti Pinto

---

Nome completo do 2º Examinador  
Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

---

Nome completo do 3º Examinador  
Raíra Chefer Apolinário

**DEDICATÓRIA**

*Por todo carinho, dedicação, compreensão,  
cuidado e afeto, dedico este trabalho à minha família,  
Que sempre me apoiou e incentivou de  
maneira incondicional nos momentos mais difíceis.  
Obrigado, José Eduardo Carloni Braschi (pai),  
Claudia Cunha Favatti Braschi (mãe),  
Bruno Favatti Braschi (irmão),  
Giovani Favatti Braschi (irmão),  
Eduardo Favatti Braschi (irmão),  
Giovanna Cimatti Lucarelli (companheira),*

## AGRADECIMENTOS

O melhor agradecimento que eu poderia fazer neste momento é acima de tudo um pedido de desculpas aos pais e professores.

Desculpe pelos erros que cometi;

Desculpe pelos atos que muitas vezes não soubemos julgar;

Desculpe por inverter nossas prioridades durante essa jornada;

Desculpe por não valorizar os esforços de vocês.

Espero, de alguma forma, corresponder a todo esforço e dedicação que vocês, pais e professores, tiveram durante todo esse período, transmitindo todo o conhecimento teórico e prático de vocês, além é claro de toda vivência que vocês tiveram ao longo dos anos. Que eu possa ser uma pessoa íntegra, coerente e honesta com todos, sempre tentando fazer o melhor possível, como tenho certeza que todos fizeram, na luta por um mundo mais justo e melhor pra todos, muito obrigado por todo apoio, confiança, por acreditar em mim, pelas lições ensinadas e acima de tudo pelas oportunidades.

Não posso deixar de agradecer, em especial ao Professor Doutor Haroldo Cavalcanti Pinto, por ter me orientado durante este trabalho de conclusão de curso, a Rhodia Solvay Group pelo período de estágio e ao Renan de Lázaro pelo apoio e ensinamentos que possibilitaram o surgimento deste trabalho.

Gostaria de agradecer também as entidades extracurriculares que participei e com certeza levarei amigos pro resto da vida, podendo citar: Fórmula EESC USP SAE; ENACTUS USP SÃO CARLOS e; AACSC-USP.

As famílias que fiz nos lugares que passei e, que acima de tudo, trouxeram um conhecimento e um crescimento pessoal inimaginável. Muito obrigado República 5 Bola - Sorocaba; República MilanB e: República Santo Grau, minha moradia durante toda minha graduação.

Por fim, gostaria de fazer um agradecimento especial a minha companheira Giovanna, que foi mais que minha amiga durante a construção deste trabalho, foi meu porto seguro, meu apoio e a pessoa que me deu forças para continuar, sempre do meu lado, quando muitas vezes eu pensei em desistir.

## RESUMO

BRASCHI, Gabriel Favatti. ANÁLISE DETALHADA DA INFLUÊNCIA DE ÍONS CLORETO PRESENTES NA ATMOSFERA DE UMA INDÚSTRIA QUÍMICA PARA EVOLUÇÃO DE CORROSÃO SOB TENSÃO EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso – (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

O vigente trabalho busca mostrar trincas, encontradas em equipamentos da indústria química, construídos em aço inoxidável austenítico, que foram causadas por corrosão sob tensão, decorrente a presença de cloretos. O objetivo é demonstrar a medição dos cloretos presentes na atmosfera, por meio da instalação de 30 pontos que continham velas úmidas. Pode-se concluir, que o método utilizado, possibilitou, a medição e o mapeamento da taxa de íons cloreto presentes na atmosfera. É possível constatar que, predominantemente, as trincas apresentadas nos equipamentos possuíam concentrações de íons cloreto na faixa de 7 a 29 mg/m<sup>2</sup>. dia. É possível concluir, que a atmosfera estudada recebe grande parte dos cloretos, a partir de um processo presente na indústria química, sendo que, o sentido dos ventos durante o período de testes, com as velas úmidas, era de sudeste para noroeste. A avaliação de dispersão de HCl, resultantes do processo, demonstra que 10 ppb na atmosfera é o suficiente para que os íons cloretos atinjam outros equipamentos do site da indústria química.

**Palavras-chaves:** Corrosão sob tensão. Cloretos. velas úmidas. aço inoxidável austenítico.

**ABSTRACT**

BRASCHI, Gabriel Favatti. DETAILED ANALYSIS OF IONS CHLORIDE INFLUENCE ON THE ATMOSPHERE OF A CHEMICAL INDUSTRY FOR THE EVOLUTION OF STRESS CORROSION CRACK IN AUSTENIC STAINLESS STEEL. 2019. Course Conclusion Paper - (Undergraduate in Materials and Manufacturing Engineering) - São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2019.

The current work seeks to show cracks, found in equipment of the chemical industry, made of austenitic stainless steel, that were caused by stress corrosion, due to the presence of chlorides. The objective is to demonstrate the measurement of chlorides present in the atmosphere by installing 30 points that contained damp candles. It can be concluded that the method used made it possible to measure and map the rate of chloride ions present in the atmosphere. It is possible to verify that, predominantly, the cracks presented in the equipment had rates in the range of 7 to 29 mg /m<sup>2</sup>. day. It can be concluded that the atmosphere studied receives most of the chlorides from a process present in the chemical industry, and the wind direction during the test period, with the wet sails, was from southeast to northwest. The resulting HCl dispersion assessment shows that 10 ppb is enough for the chloride ions to reach other equipment on the chemical industry site.

**Keywords:** Stress corrosion cracking. Chlorides. Damp candles. Austenitic stainless steel.

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b>	8
1.1 Objetivo	11
<b>2. Revisão da Literatura</b>	12
2.1 Falhas Originadas por Corrosão em Solda	12
2.2 Fatores que Influenciam a Corrosão em Elementos Soldados	12
2.2.1 Fatores Metalúrgicos	13
2.3 Microestrutura da Solda	13
2.3.1 A zona de fusão	14
2.3.2 Zona Termicamente Afetada (ZTA)	14
2.3.3 Gradientes microestruturais	15
2.3.4 Metal Base Não Afetado	15
2.4 Formas de Corrosão na Solda	15
2.4.1 Corrosão Sob Tensão	15
2.4.2 Corrosão Sob Tensão por Cloreto	17
2.4.3 Métodos de Prevenção e Controle de CST	21
2.5 TSA (THERMAL SPRAY ALUMINUM)	21
2.5.1 Vantagens do TSA	22
2.5.2 Desvantagens do TSA	22
2.6 Equipamentos de TSA	22
2.6.1 Etapas de Revestimento do TSA	25
2.7 Normas e Especificações que Regem os Elementos TSA	25
<b>3. Metodologia</b>	26
3.1 Método Vela Úmida	26
3.1.1 Preparação	26
3.1.2 Suporte velas úmidas	28
3.1.3 Localização da instalação	30
3.2 Coleta e medida de cloretos nas velas úmidas	31
3.3 Testes de imersão	32
<b>4 Resultados e Discussão</b>	32
4.1 Condições atmosféricas	32
4.1 Taxa de cloretos retidos pelo método de vela úmida	35
4.2 Dispersão do HCl	38
4.3 Resultados TSA	41
<b>5 Conclusão</b>	44



## 1. Introdução

Aços inoxidáveis são ligas de ferro e cromo com ou sem outros componentes adicionados. São as ligas resistentes à corrosão, mais amplamente aplicadas e versáteis, formuladas a partir dos metais passivantes anódicos (TALBOT, 1998).

O requisito essencial para conferir as características mínimas de passivação esperadas a um aço inoxidável é um teor de cromo não inferior a 13% em peso. Para modificar características passivantes ou manipular equilíbrios de fase para produzir estruturas metalúrgicas correspondentes a várias aplicações específicas, são necessários outros componentes. A necessidade de manter ou aprimorar as características passivadoras restringe os componentes de liga adicionais mais úteis ao níquel, molibdênio e carbono. (TALBOT, 1998).

Os componentes adicionados ao aço podem influenciar o equilíbrio de fases em dois aspectos:

- Eles alteram as estabilidades relativas de austenita e ferrita. Carbono, níquel, manganês, nitrogênio e cobre estabilizam a austenita; cromo, molibdênio e silício estabilizam a ferrita.
- Eles podem precipitar qualquer carbono presente se seus próprios carbonetos forem mais estáveis que o carboneto de ferro,  $Fe_3C$  (cementita). Os metais que formam carbonetos seletivamente nos aços incluem cromo, molibdênio, titânio e nióbio, mas não níquel, cobre ou manganês. O nitrogênio, se presente, pode substituir parcialmente o carbono, formando carbo-nitretos

O teor máximo de carbono que é conveniente reter em solução é de 0,06% e a composição para um aço totalmente austenítico com o teor mínimo de níquel é 18% em peso de cromo, 9% em peso de níquel e 0,06% de carbono. Existem duas abordagens: (1) aços como AISI 304L, AISI 316L e AISI 317L com baixo teor de carbono e compensação de altos teores de níquel para estabilizar a austenita e (2) aços como AISI 321 e AISI 347 com titânio ou nióbio como

sequestradores de carbono. Aços austeníticos contendo molibdênio para aumentar a resistência à corrosão, os AISI 316, AISI 316L e AISI 317 possuem menor teor de cromo para evitar a fase sigma e maior teor de níquel para compensar o efeito do molibdênio na estabilização da ferrita. (TALBOT, 1998).

Pode-se definir corrosão como um processo de deterioração dos metais devido ao ambiente que o envolve e que está extremamente presente nas atividades de manutenção em todas as áreas das empresas, independente do segmento, sendo acentuada em indústrias químicas.

O processo corrosivo trata-se de uma reação química ou eletroquímica que ocorre na superfície do metal em contato com o ambiente, em suas diferentes formas, tais como sais, ácidos, água do mar, solo, atmosfera, entre outros.

Para que a corrosão aconteça é necessário que alguns fatores sejam satisfeitos, entre eles:

- Que exista ânodo e cátodo.
- Precisa existir um potencial de elétrico entre cátodo e ânodo;
- Existência de corrente elétrica através da conexão metálica entre cátodo e ânodo;
- O ânodo e o cátodo devem estar imersos num eletrólito eletricamente condutivo.

A corrosão sob tensão é um fenômeno influenciado por fatores contribuídos pelo metal e pelo meio ambiente. Os seguintes recursos são característicos:

- Ação Conjunta - A trinca é causada pela combinação sinérgica de tensão e um agente ambiental específico, geralmente em solução aquosa. A aplicação separada ou alternativa de tensão e a exposição ao agente são insuficientes.
- Tensão - Uma intensidade constante de estresse no modo de abertura de fendas, K1, K2 ou K3, é suficiente. Pode ser aplicado externamente ou por deformações internas transmitidas pela fabricação, contração após a soldagem ou incompatibilidade corrigida mecanicamente.

- Ambiente - As condições para o corrosão sob tensão são altamente específicas e, para um determinado metal ou liga, a trinca é induzida somente se uma ou outra espécie específica, os agentes específicos, estiverem presentes. A corrosão geral ou a presença de outras espécies ambientais é insuficiente.
- Morfologia das trincas - As trincas parecem quebradiças sem deformação do metal adjacente, mesmo que o modo de falha sob tensão seja dúctil.
- Vida útil até a falha - a vida diminui com o aumento da tensão e é a soma de duas partes (a) um período de indução que determina a maior parte da vida, por exemplo, semanas ou anos e (b) um rápido período de propagação de trincas, normalmente horas ou minutos.
- Trajeto de trincas - O caminho das trincas é uma característica dos metais ou ligas específicas. Para alguns, é intergranular, isto é, ao longo dos limites de grãos entre os cristais de metal; para outros, é transgranular, isto é, através dos cristais, evitando limites de grãos; para outros, é indiscriminado.

Alguns dos fatores que influenciam suscetibilidade das ligas à CST. Eles incluem:

- Natureza e composição do metal.
- Estrutura cristalina do metal.
- Tratamentos térmicos e mecânicos dados ao metal.
- Espécies presentes no ambiente.
- Temperatura.
- Magnitude e estado de tensão

Incrivelmente, 20% da produção de aço do mundo, é destinada a repor perdas e danos causados pela corrosão, no Brasil, isso pode representar valores de até 5% do PIB, com custos estimados de até U\$ 10 bilhões.

Foi definido realizar inspeções para avaliar as condições dos equipamentos e realizar um estudo para investigar a origem do contaminante cloreto, isolamento térmico e/ou outra fonte externa.

O site de indústria química, situada em Paulínia, está distante do mar e os equipamentos não são isolados com material com alta quantidade de cloretos em sua composição, portanto, é possível concluir que os cloretos encontrados na superfície externa dos equipamentos estão vindos da atmosfera.

O site de Paulínia tem diversas torres de resfriamento, que pode lançar gotículas de água contendo sais de cloretos na atmosfera, sendo assim uma das possibilidades da origem de cloretos. Uma das unidades presentes no site, que utiliza HCl no processo, também pode ser uma das fontes de cloretos na atmosfera.

O vento predominante no site de Paulínia é do Sudeste para Nordeste, sentido que favorece o transporte de cloretos para os equipamentos da unidade analisada em questão.

Para medir cloretos na atmosfera da unidade Fenol foi escolhido o método normalizado da vela úmida, norma NBR-6211 “Corrosão atmosférica - Determinação de cloretos na atmosfera pelo método da vela úmida”, que consiste num dispositivo que absorve cloreto da atmosfera.

O ensaio da vela úmida foi realizado em 30 pontos selecionados na usina em um período de 35 dias. A quantidade de cloreto em cada vela úmida foi analisada com auxílio do laboratório de físico química da indústria, usando o método de cromatografia iônica.

## 1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho consiste em realizar uma análise detalhada da influência de íons cloreto para a propagação e avanço de trincas em colunas, reatores e outras estruturas de uma usina química. As causas da iniciação da trinca são mundialmente conhecidas para o desenvolvimento da corrosão sob tensão, sendo elas a presença de cloreto, alta temperatura e tensão. Este estudo visa detalhar a quantidade de íons cloreto que é expelida num processo químico industrial e qual a propagação devido a influência do ar atmosférico, bem como

medidas que possam ser usadas como prevenção e proteção contra o avanço da trinca.

## **2. Revisão da Literatura**

### **2.1 Falhas Originadas por Corrosão em Solda**

As falhas podem ocorrer, apesar do metal base e do metal de adição terem sido corretamente selecionados, sendo os códigos e padrões da indústria seguidos e havendo a deposição do material de solda de modo que houvesse o preenchimento total, também apresentando contorno e forma adequados. Não é incomum descobrir que, embora a forma forjada de um metal ou liga seja resistente à corrosão em um ambiente específico, a contraparte soldada não é. Há momentos em que a solda se comporta de maneira irregular, exibindo resistência e suscetibilidade a ataques corrosivos. (DAVIS, 2006).

### **2.2 Fatores que Influenciam a Corrosão em Elementos Soldados**

Às vezes é difícil determinar por que as soldas corroem; no entanto, um ou mais dos seguintes fatores geralmente estão implicados:

- Projeto de solda
- Técnica de fabricação
- Prática de soldagem
- Sequência de soldagem
- Contaminação por umidade
- Espécies químicas orgânicas ou inorgânicas
- Filme e espessura da camada de óxido
- Escória de solda e respingos
- Penetração ou fusão incompleta da solda
- Porosidade
- Trincas
- Tensões residuais elevadas
- Escolha inadequada do metal de adição

- Acabamento superficial final

### 2.2.1 Fatores Metalúrgicos

O ciclo de aquecimento e resfriamento que ocorre durante o processo de soldagem afeta a microestrutura e a composição da superfície das soldas e do metal base adjacente. Conseqüentemente, a resistência à corrosão de soldas correspondentes pode ser inferior à do metal base adequadamente recozido, devido a:

- Precipitação de fases secundárias
- Formação de zonas não misturadas
- Recristalização e crescimento de grãos na zona afetada pelo calor da solda (ZTA)
- Contaminação da poça de solidificação

A resistência à corrosão geralmente pode ser mantida na condição de soldagem, equilibrando as composições de ligas para inibir certas reações de precipitação, protegendo as superfícies de metal fundido e quente dos gases reativos no ambiente da solda, removendo os óxidos enriquecidos em cromo e escolhendo os parâmetros de soldagem adequados. (DAVIS, 2006).

### 2.3 Microestrutura da Solda

Os soldados exibem características microestruturais especiais que precisam ser reconhecidas e compreendidas para prever uma vida útil de corrosão aceitável das estruturas soldadas.

Os soldados possuem inerentemente heterogeneidades composicionais e microestruturais, que podem ser classificadas por escala dimensional. Na maior escala, uma soldagem consiste em uma transição do metal de base através da zona termicamente afetada e no metal de solda solidificado e inclui cinco regiões microestruturais distintas normalmente identificadas como zona de

fusão, região não misturada, região parcialmente fundida, zona termicamente afetada e o metal base não afetado.

### 2.3.1 A zona de fusão

É o resultado da fusão entre o metal base e o metal de adição para produzir uma zona com uma composição que é, em geral, diferente daquela do metal base. Essa diferença de composição produz um par galvânico, que pode influenciar o processo de corrosão nas proximidades da solda. Esse par de metais diferentes pode produzir corrosão galvânica macroscópica. A própria zona de fusão oferece um efeito galvânico microscópico devido à segregação microestrutural resultante da solidificação. A zona de fusão também possui uma região fina adjacente à linha de fusão, conhecida como região não misturada (resfriada), onde o metal base é derretido e rapidamente solidificado para produzir uma composição semelhante ao metal base. Por exemplo, quando o aço inoxidável tipo 304 é soldado usando um metal de adição com alto teor de cromo-níquel, gradientes acentuados de concentração de cromo e níquel são encontrados na zona de fusão, enquanto a zona não misturada tem uma composição semelhante ao metal base. (DAVIS, 2006).

### 2.3.2 Zona Termicamente Afetada (ZTA)

A ZTA é a parte da junta de solda que sofreu com altos picos de temperaturas, sendo suficiente para produzir mudanças microestruturais no estado sólido, mas muito baixas para causar a fusão de metal. Cada posição na ZTA em relação à linha de fusão experimenta uma experiência térmica única durante a soldagem, em termos de temperatura máxima e taxa de resfriamento. Assim, cada posição tem suas próprias características microestruturais e suscetibilidade à corrosão. A região parcialmente fundida é geralmente composta por um ou dois grãos na ZTA em relação à linha de fusão. É

caracterizada pela liquidez dos grãos, o que pode resultar em trincas, que são encontradas nos limites desses grãos.

### 2.3.3 Gradientes microestruturais

Em uma escala fina, existem gradientes microestruturais dentro da ZTA devido a diferentes ciclos de tempo-temperatura experimentados em diferentes regiões do do material. Gradientes de composição na escala de alguns microns, denominados microsegregação, existem em cordões de solda individuais devido à segregação dos elementos principais e vestígios durante a solidificação. (DAVIS, 2006).

### 2.3.4 Metal Base Não Afetado

É a parte da peça que não sofreu nenhuma alteração metalúrgica. Embora metalurgicamente inalterado, o metal base não afetado, bem como toda a junta de solda, provavelmente está em um estado de alta tensão residual de contração transversal e longitudinal, dependendo do grau de restrição imposto à solda.

## **2.4 Formas de Corrosão na Solda**

As soldas podem experimentar todas as formas clássicas de corrosão, mas são particularmente suscetíveis às afetadas por variações na microestrutura e na composição. Especificamente, corrosão galvânica, corrosão sob tensão, corrosão intergranular, trincas por hidrogênio e corrosão com influência microbiológica devem ser consideradas ao projetar estruturas soldadas.

### 2.4.1 Corrosão Sob Tensão

As soldas podem ser suscetíveis à corrosão sob tensão, também chamada de CST, sob condições ambientais específicas. Essa trinca requer a combinação adequada de meios corrosivos, microestrutura suscetível e tensão de tração. As soldas geralmente são carregadas em tensão (devido a tensão residual) a um nível que se aproxima da resistência ao escoamento do metal base. Uma solda,



com suas várias características microestruturais heterogêneas, torna-se assim uma excelente candidata à CST. As trincas por corrosão sob tensão têm uma ponta anódica e geralmente deixam produtos de corrosão aparentes ao longo da fratura. A trinca é geralmente caracterizada por ramificação da trinca, com a iniciação ocorrendo em poços de corrosão. Aumentar o teor de ferrita no metal de solda de aço inoxidável reduz a suscetibilidade à CST. Aproximadamente 50% em volume de ferrita oferece ótima resistência à CST. Os parâmetros de soldagem influenciam a quantidade e a distribuição da tensão residual, porque a extensão da região de tensão e a quantidade de distorção são diretamente proporcionais ao tamanho do depósito de solda; esse depósito está diretamente relacionado à entrada de calor. A experiência térmica da soldagem geralmente é muito localizada, resultando em deformações que podem causar distorção e tensão residual. Essas tensões residuais podem ser importantes na iniciação e propagação de trincas com assistência ambiental. O uso de pequenos depósitos de solda reduz o estresse e, portanto, reduz a suscetibilidade de trincas ambientalmente aprimoradas. Sabe-se que o tratamento térmico pós-soldagem pode reduzir a tendência a CST redistribuindo a carga localizada e reduzindo a magnitude da tensão residual disponível para induzir trincas por corrosão (DAVIS, 2006).

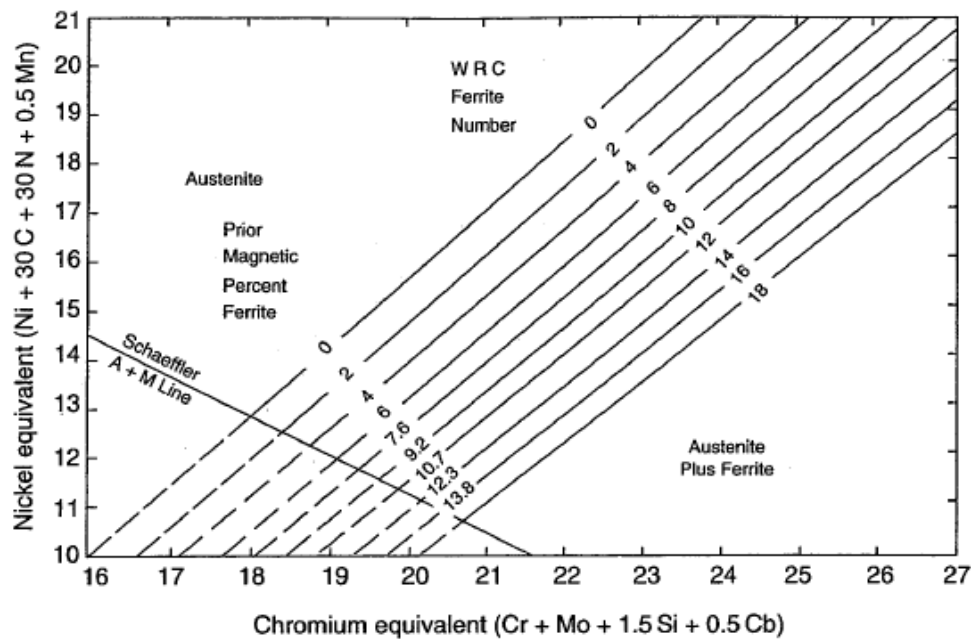
A trinca por corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeníticos pode ocorrer quando uma liga é submetida simultaneamente a uma tensão de tração e um meio corrosivo específico. As variáveis importantes que afetam a CST são temperatura, ambiente, composição do material, nível de tensão e microestrutura. A propagação de trincas pode ser transgranular ou intergranular, dependendo da interação dessas variáveis. Trincas por corrosão sob tensão intergranular (IGCST) podem ocorrer mesmo que a liga seja insensível à corrosão intergranular. A presença de tensões residuais na ZTA pode acelerar o ataque de corrosão e a formação de trincas ao longo dos limites de grãos sensibilizados. A CST transgranular também é observada em aços inoxidáveis austeníticos. Essa forma de trinca geralmente é originária de ambientes com cloretos (água do mar), mas também pode ocorrer em meios cáusticos. Os íons da família dos haletos (flúor, cloro, bromo e iodo) são os principais responsáveis

pela promoção da CST transgranular. Dos halogenetos, o íon cloreto causa o maior número de falhas. (DAVIS, 2006)

#### 2.4.2 Corrosão Sob Tensão por Cloreto

As soldas nos aços inoxidáveis austeníticos da série 300, com exceção dos tipos 310 e 310Mo, contêm uma pequena quantidade de ferrita delta (geralmente menos de 10%) para evitar trincas a quente durante a solidificação da solda. Em ambientes cloretos aquosos, com a presença de temperatura essas soldas duplex geralmente mostram uma resistência acentuada a propagação de trincas por corrosão sob tensão. A explicação geralmente aceita para esse comportamento é que a fase de ferrita é resistente ao cloreto CST e impede a propagação de trincas através da fase de austenita. Abaixo segue uma figura do diagrama DeLong, que mostra a porcentagem comum de ferrita delta presente nos aços inoxidáveis austeníticos. Este diagrama é usado para cálculo da quantidade de ferrita delta presente no material e aceitação ou não conforme normas estabelecidas para cada tipo de projeto.

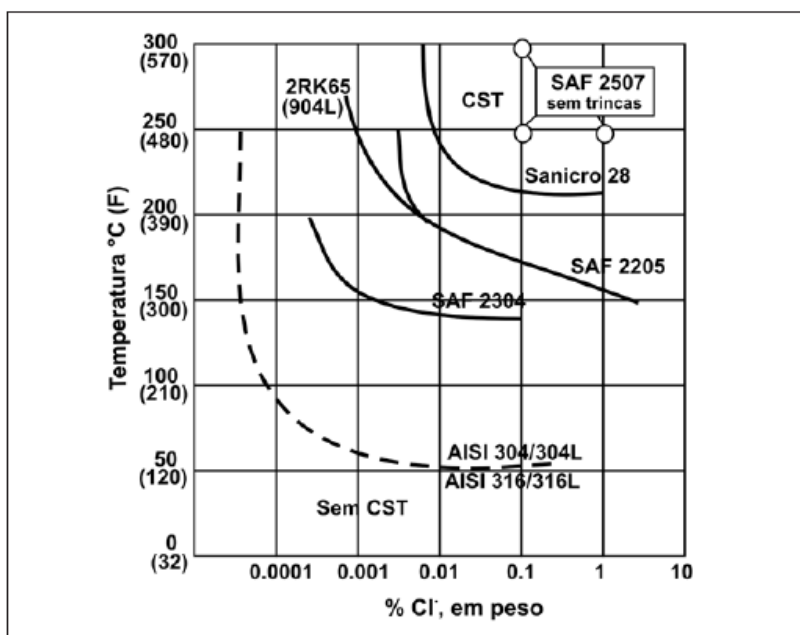
Figura 1 - Diagrama Delong, 1973, com o conceito de número ferrítico.



Fonte - Lippold, Kotecki (2005)

Efeitos eletroquímicos também podem desempenhar um papel; no entanto, sob tensão de tração suficiente, temperatura e concentração de cloreto, essas soldagens duplex se trincam facilmente. (DAVIS, 2006). A figura abaixo apresenta um gráfico que mostra a quantidade necessária de íon cloreto e a temperatura para que ocorra CST. É possível perceber que existe relação entre a influência da porcentagem de íons cloreto presentes e a temperatura do processo para que ocorra a trinca do material, a linha pontilhada refere-se ao aço inoxidável austenítico 304 e 316L e a direita dela não ocorre a corrosão sob tensão.

Figura 2 - CST em solução neutra contendo cloretos



Fonte - Senatore, Finzetto e Perea (2007)

CST por cloretos é um processo de corrosão eletroquímica localizada, que ocorre na superfície do metal provocada por íons cloretos. A presença de água é fundamental nesse processo, tendo várias funções: transporte de íons cloretos até a superfície do metal; manter os íons cloretos livres (dissociados); eletrólito do processo e provoca hidrólise do produto de corrosão, permitindo continuidade do processo.

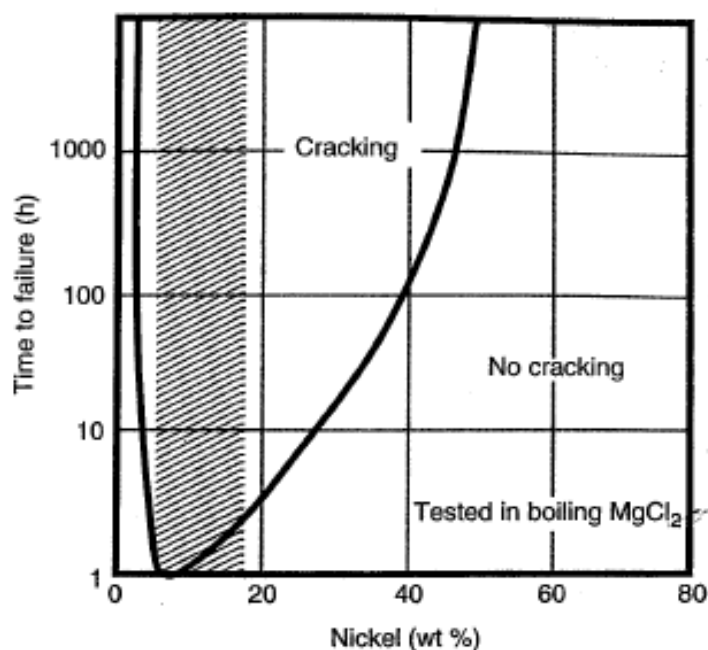
Quando o íon cloreto atinge a superfície do metal, encontra o filme passivo que atua como barreira, impedindo sua atuação imediata sobre o aço inoxidável austenítico. Sua atividade sobre a camada passiva vai depender de tempo e de muitos parâmetros, portanto, os cloretos acabam ficando na superfície do metal alojados em frestas; em suportes de isolamento; colarinhos de reforços de bocais, etc. Sem a presença de água o cloreto não fica na forma de íon e sua ação corrosiva sobre a camada passiva do aço inoxidável é desprezível.

A camada passiva protetora não é totalmente isenta de defeitos, pois as condições metalúrgicas do material não permitem, existem inclusões não metálicas, vazios, zonas afetadas termicamente com carbonetos de cromo precipitados, etc. O íon cloreto é um íon muito pequeno que, associado a presença de água e oxigênio, pode dependendo das condições, atravessar a camada passiva e iniciar um processo corrosivo extremamente localizado.

O tempo para nucleação de CST é dependente da ação dos íons cloreto, água e oxigênio sobre a camada passiva, que depende de muitos parâmetros, tais como: temperatura, tensões, concentração do agente agressivo, tipo de agente agressivo, pH, condições da superfície, condições metalúrgicas do material. O tempo pode ser de alguns dias até mesmo anos. Isso explica porque alguns equipamentos demandam mais tempo que outros para falhar e porque, num mesmo equipamento, surgem trincas numa região em tempos diferentes de outras regiões.

Quando o processo corrosivo ocorre numa área contendo tensão residual trativa, surge uma microtrinca local, que expõe uma área maior para que o processo corrosivo se desenvolva fazendo com que a trinca se torne mais profunda, uma concentração de tensões se produz na sua extremidade favorecendo sua propagação, que é proporcional ao nível de tensão de tração local. A figura abaixo indica a cura de Copson, na qual a região sombreada abrange a maioria dos aços inoxidáveis austeníticos e indica o tempo e a porcentagem em peso de níquel para que ocorra a CST.

Figura 3 - Curva de Copson para CST em aço inoxidável austenítico. Região sombreada representa o a abrangência para a porcentagem de níquel presente na maioria dos aços inoxidáveis austeníticos.



Fonte - Lippold, Kotecki (2005)

### 2.4.3 Métodos de Prevenção e Controle de CST

- Um tratamento térmico de alívio ou recozimento para reduzir as tensões residuais da solda
- Substituição por ligas de níquel mais resistentes, aços inoxidáveis ferríticos de alto cromo ou aços inoxidáveis duplex, os quais foram projetados especificamente para minimizar a CST
- Redução do teor de cloreto e oxigênio do ambiente, porque esses dois elementos, em conjunto, são responsáveis pela maioria das falhas por CST em aços inoxidáveis austeníticos.

## 2.5 TSA (THERMAL SPRAY ALUMINUM)

O revestimento é a maneira mais fácil de proteger aço/aços ligas e aços inoxidáveis austeníticos dos ambientes corrosivos. Alumínio é usado em uma ampla variedade de indústrias e fornece excelentes propriedades de resistência à corrosão. Hoje em dia muitos métodos estão disponíveis para aplicação de revestimento de alumínio, tais como: imersão a quente, aluminização e "thermal spray". "Thermal spray", conhecido como metalização, é um processo que o metal em pó ou arame é derretido usando uma fonte de energia e diretamente pulverizado na superfície de outra chapa metálica ou estrutura para proteger contra a corrosão, resistência ao calor, tensão, etc. Tecnicamente a produção de revestimento de alumínio pelo processo de pulverização térmica em outra superfície de metal é comumente conhecida como "Thermal Spray Aluminum" (TSA). TSA tem recebido considerável atenção atualmente pelas indústrias para revestimento protetivo resistente à corrosão. TSA tornou-se uma solução eficiente/durável para controle de corrosão e proteção de estruturas de aço e aços inoxidáveis austeníticos.

O revestimento TSA proporciona maior vida útil, máxima proteção à corrosão e muito menos tempo de cura em comparação com a pintura convencional e proteção contra altas temperaturas e condições de umidade atmosférica, também atua além típico revestimento barreira fornecendo proteção anódica de sacrifício ao substrato ferro/aço e aços inoxidáveis austeníticos.

### 2.5.1 Vantagens do TSA

- Excelente resistência adesiva e coesiva do revestimento
- Não requer dispositivo de proteção catódica separado
- Excelente vida útil de serviço: os revestimentos mais espessos proporcionam uma vida útil mais longa, com base na taxa de desgaste sacrificial do metal.
- Melhor aderência, pode ser usada para aplicações de altas temperaturas
- Faixa de temperatura de operação, -45°C a 538 °C
- Sem tempo de cura
- É possível a espessura variável na mesma estrutura, tal como, uma tubulação pode receber menos espessura no exterior que nas juntas de solda.
- Como o TSA não requer nenhum tanque de imersão, não há limitação de tamanho do trabalho.
- Não há riscos à saúde por solventes ou outras substâncias orgânicas

### 2.5.2 Desvantagens do TSA

- A principal desvantagem é a porosidade elevada, entre 5 e 10%, dependendo do processo de deposição.

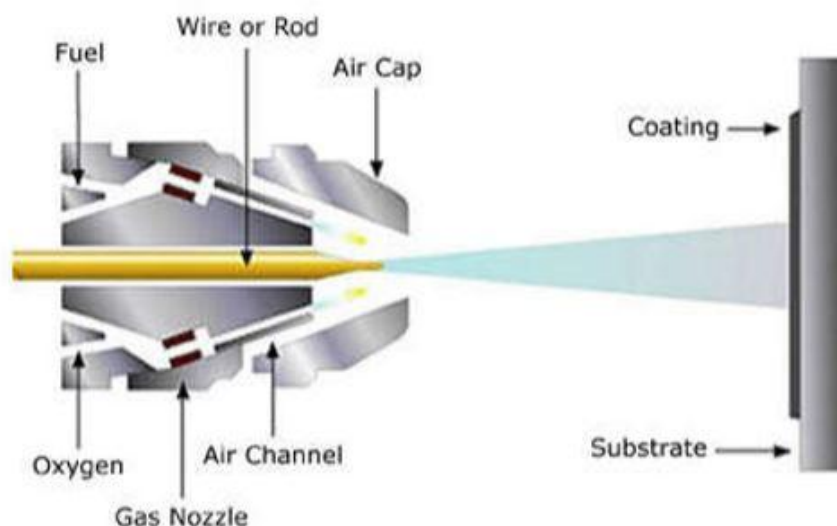
## 2.6 Equipamentos de TSA

Existem muitos processos de spray térmico disponíveis, os dois métodos mais comuns e eficientes de aplicação de revestimentos de TSA são sistema de arco de arame duplo (“Twin Wire Arc System”) e sistema spray de arame de combustão (“Combustion Wire Spray”), spray de chama. No entanto, ambos os processos (“Wire Arc & Wire Flame”) têm suas próprias forças, mas o método de arco spray térmico é de maior resistência, melhor qualidade de revestimento, maiores taxas de spray, menor custo de produção e outros fatores de segurança.

Spray de arame de combustão (comumente chamado de “Flame Spray”) é o método mais antigo de processos de spray térmico (Figura 4). Muito pouco mudou na tecnologia desde a sua invenção em torno de 1910. No processo de

spray em chama, a reações químicas entre oxigênio e gases combustíveis - acetileno, propano, propileno, metil-acetileno-propadieno (MAPP), hidrogênio, gás natural, etc - são usadas para gerar calor na forma de uma chama no bico de uma pistola. O arame metálico é alimentado concentricamente na chama, derretido e atomizado pelo ar comprimido e as gotículas fundidas são impelidas em direção a uma superfície preparada onde elas se solidificam e se ligam ao substrato para formar um revestimento. Ao controlar a taxa de alimentação do arame através da chama, podemos controlar a fusão e a atomização de metais com vários pontos de fusão. O ar comprimido também é usado para controlar as temperaturas de operação da pistola e para atomizar ainda mais o metal em spray fundido e aumentar a velocidade em que é pulverizado.

Figura 4 - Processo de arame de combustão.



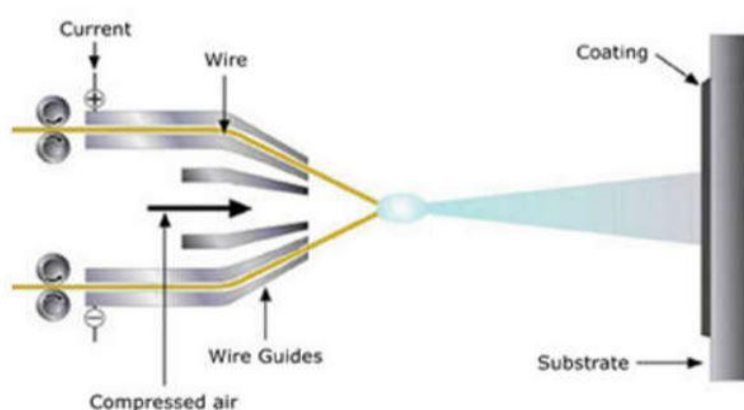
Fonte - Relatório 903ENG-EA-0016 (2019)

Sistema de arco de arame duplo (comumente chamado de “Arc Spray”) foi originalmente desenvolvido aproximadamente ao mesmo tempo que os métodos de combustão, no entanto, não ganhou popularidade até a década de 1960. Desde aquela época, ocorreram avanços tecnológicos que serviram para tornar o arco de arame duplo o método de escolha para aplicações de alto volume de metais resistentes à corrosão. Os sistemas de arco de arame duplo funcionam puxando ou empurrando dois arames eletricamente carregados no



conjunto cabeça/pistola, onde eles são dobrados para gerar arco um sobre o outro (Figura 5). Localizado imediatamente atrás desta zona de plasma quente há um jato de ar comprimido que sopra através da área do arco, atomizando e propelindo as partículas metálicas fundidas para a frente para revestir o substrato. Este método deposita um revestimento consistentemente atomizado com altas forças de adesão e as mais altas taxas de deposição que qualquer método de “thermal spray”.

Figura 5 - Processo de arame duplo.



Fonte - Relatório 903ENG-EA-0016 (2019)

Tabela 1 – Temperaturas de fontes de calor.

Fonte	Temperatura (°C)
Propano, oxigênio	2526 - 2640
Gás natural, oxigênio	2538 - 2735
Hidrogênio, oxigênio	2660 - 2690
Propileno, oxigênio	2843
MAPP, oxigênio	2927
Acetileno, oxigênio	3087 - 3100
Arco Plasma	2200 - 28000

Fonte 1 - 902ENG-EA-0016.

Por outro lado, as taxas de pulverização são um pouco mais lentas que o arco de arame duplo e as pistolas exigem muito mais manutenção e limpeza para evitar tempo de inatividade. O uso de gases oxi-combustível resulta em certos problemas de saúde e segurança.

A maioria dos aplicadores de TSA com alto volume de aplicação emprega os dois métodos. Eles usam o método arame duplo em aplicações de grande volume em um ambiente da empresa controlado, muitas vezes sacrificando um pouco da eficiência da deposição para uma enorme economia de mão-de-obra. O método arame de combustão é frequentemente empregado como uma fonte auxiliar ou de back-up, ou no local onde a portabilidade é uma preocupação (como um pipe rack ou torres de processamento em uma instalação petroquímica). Ambos os métodos têm seus usos específicos e a maioria dos aplicadores de TSA usa alternadamente os equipamentos de arco arame duplo e arame de combustão.

### 2.6.1 Etapas de Revestimento do TSA

O sucesso do revestimento TSA baseia-se na boa preparação da superfície antes da metalização. A seguir, as etapas envolvidas no revestimento TSA são:

Etapa 1: Limpeza e preparo da superfície com jateamento ao metal quase branco padrão Sa 3 ou Sa 2 ½ norma sueca SIS -05.5900 (acabamento metal branco).

Etapa 2: Pulverização térmica de alumínio por sistema arco de arame duplo ou sistema arame de combustão.

Etapa 3: Caracterização do revestimento de alumínio pulverizado (como teste de perfil de superfície, teste de dobra, teste de aderência, avaliação da porosidade da espessura).

Etapa 4: Pós-tratamento no alumínio pulverizado.

Etapa 5: Inspeção final.

### 2.7 Normas e Especificações que Regem os Elementos TSA

- ASTM C 633-01: Método de Teste Padrão para Adesão ou Força de Coesão de Revestimentos de Metalização Térmica. O teste ASTM C-633 aplica tensões de tração ao sistema revestido consistindo de amostra revestida (cola/substrato) colada (Cola: HTK-Ultra Bond) a outra amostra

cilíndrica (tampa de acoplamento) usando Máquina Universal de Teste (Modelo: Instron, ligação elástica Digital (50KN, EUA) tendo uma carga de tração com velocidade transversal variando de 0,013 mm/seg a 0,021 mm/seg.

- ASTM D 4541-02: Método de Teste para a Resistência ao Arranque do Revestimento Usando Testadores de Adesão Portátil.
- ASTM E-384-11: Método de Teste Padrão para Dureza Knoop e Vickers de Materiais. O verificador de dureza micro Vickers (Shimadzu HMV G-21 ST, Japão) é realizado na área de revestimento com uma carga de 0,3 kgf (2,9 N) usando diamante Indenter com um tempo de permanência de 8 segundos.
- ANSI / AWS C2.16 / C2.16A: 2002 - Guia para Qualificação de Operador de Spray Térmico.
- AWS C2.18A-93: Guia para a Proteção de Aço com Revestimentos Térmicos de Alumínio e Zinco e suas Ligas e Compósitos.
- Especificação do arame TSA: arame de alumínio de acordo com ISO 209 e EN ISO 14919. Para corrosão sob isolamento, recomenda-se o uso de arame de alumínio grau 1100 (99,00% a 99,95% de pureza).

### **3. Metodologia**

#### 3.1 Método Vela Úmida

##### 3.1.1 Preparação

Cada uma das velas foi produzida usando os seguintes materiais e procedimentos:

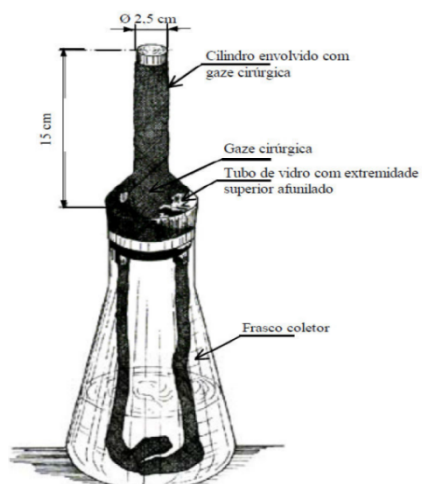
- Tubo de ensaio de 2,5 cm de diâmetro;
- Gaze cirúrgica;

- 2 tubos de vidro de 1 cm de diâmetro com topo afunilado;
- Erlenmeyer de polietileno com tampa;
- Água desmineralizada;
- Glicerol;
- Antisséptico KHH (TAKEMOTO OIL & FAT CO., LTD – JAPAN),  
indicado pela área Meio Ambiente do Centro de Pesquisa de Paulínia.

Na tampa do erlenmeyer foram feitos 3 furos, sendo dois de diâmetro igual aos tubos de vidro e um de diâmetro igual ao tubo de ensaio. Os tubos foram encaixados na tampa. A gaze foi enrolada no tubo de ensaio a fim de deixar uma área de aproximadamente 0,012m<sup>2</sup> exposta, as pontas da gaze foram passadas pelos tubos de vidro de cima para baixo, com um tamanho adequado para atingir o fundo do erlenmeyer, o qual possui uma solução de água com glicerol que por capilaridade mantém toda a área da gaze umedecida.

A solução de glicerol em água foi preparada na proporção de 200ml de água e 800 ml de glicerol. Cada frasco recebeu 300 ml da solução e foram colocadas 3 gotas de antisséptico KHH a fim de prevenir evolução microbológica. As velas então foram embaladas e instaladas nos pontos de interesse. As figuras 6 e 7, ilustram a vela úmida NBR-6211 e a preparada no laboratório, respectivamente.

Figura 6 - Ilustração da vela úmida. Figura 7 - Fotografia da vela úmida produzida para a análise.



Fonte - NBR 6211

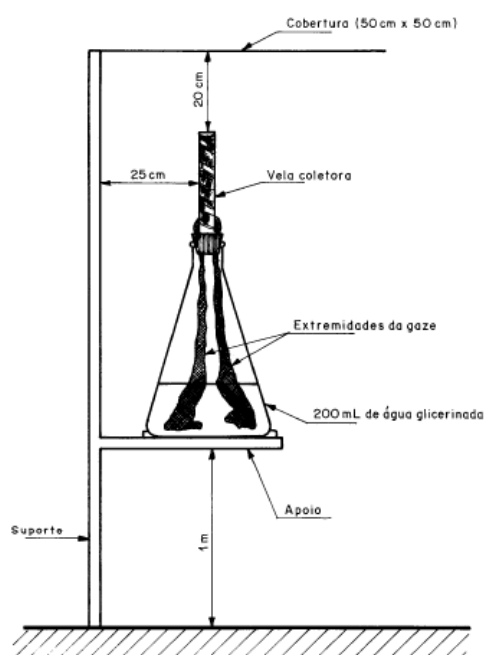


Fonte - Autor

### 3.1.2 Suporte velas úmidas

De acordo com a norma NBR 6211 a vela úmida deve ser instalada num suporte adequado, a uma altura mínima de 1 m acima do nível do solo, em posição mais alta que todos os obstáculos situados num raio de 3 m, deve ser protegida por meio de uma cobertura de material inerte e opaco de no mínimo 50 cm x 50 cm, deve ser colocada numa posição central e a uma distância de 20 cm do topo da cobertura, ver figura 8. As figuras 9 e 10 mostram os suportes confeccionados para instalação na unidade.

Figura 8 - Esquema do suporte.



Fonte - Norma NBR 6211

Figura 9 - Vista frontal do suporte usado.



Fonte - Autor

Figura 10 - Vista lateral do suporte usado.

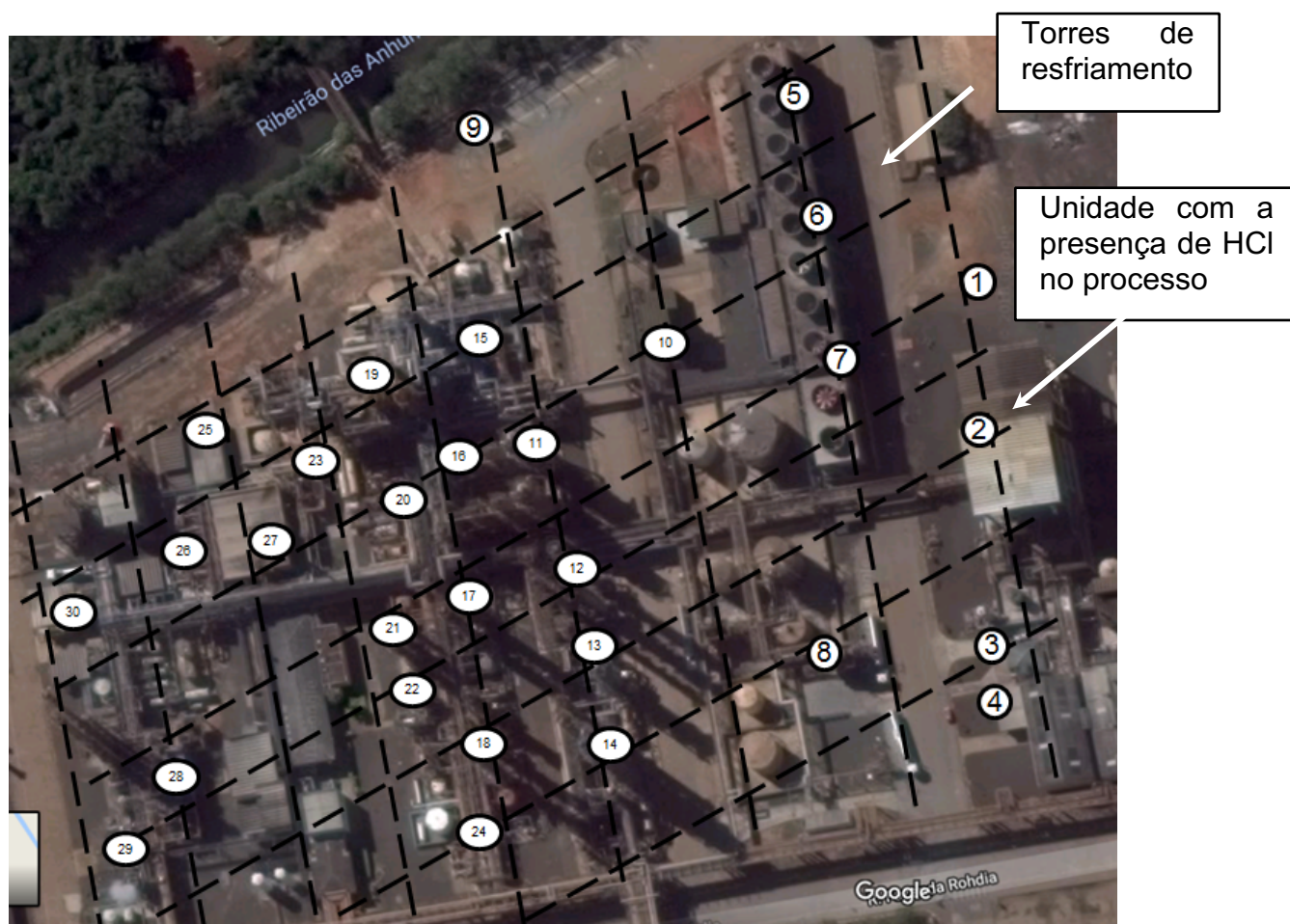


Fonte - Autor

### 3.1.3 Localização da instalação

A figura 11 ilustra os 30 pontos escolhidos para instalação das velas úmidas na unidade Fenol. Uma vela foi instalada no laboratório numa atmosfera neutra para ser usada como referência, conforme recomenda NBR-6211. A tabela 2 apresenta a descrição dos locais de instalação das velas úmidas.

Figura 11 - Mapa de localização dos pontos de interesse.



Fonte – Autor

Tabela 2 – Descrição dos locais de instalação das velas úmidas

1- Poste entre barracão e BPA	16- reator R-134D
2- Centro da estacada do BPA	17- coluna E-405
3- Guarda corpo do F-1542	18- coluna E-401B
4- Poste armazém BPA norte	19- trocador C282
5- Torre Fenol Célula 3	20- F-201B
6- Torre Fenol Célula 7	21- coluna E-502
7- Torre Alpina Célula 2	22- E-501
8- F-902	23- C-402B
9- Cobertura no posto de descarga de caminhão	24- Passarela próxima à rua C (CTS)
10- Estacada HPOC	25- Aspiração Compressor J-101E
11- reator R-133	26- Entre C-968A e C-968B
12- coluna E-424	27- Cobertura compressor J-967E
13- coluna E-426	28- E-601B (CHL)
14- coluna E-421	29- R-721 (CHL)
15- coluna E-205	30- Estacada E-547

### 3.2 Coleta e medida de cloretos nas velas úmidas

As velas foram removidas após 35 dias de exposição. Foi executado o processo de coleta da solução do Erlenmeyer e lavagem da gaze com água deionizada, sendo a solução e a água de lavagem transferida para um frasco de 1 litro, conforme procedimento proposto na NBR 6211. O conteúdo do frasco, previamente tarado, foi completado com água deionizada até 1000 gramas de solução.

A norma NBR 6211 descreve um processo de titulação com nitrato de mercúrio para medir a quantidade de cloreto, porém foi utilizado o método de cromatografia iônica disponível no laboratório de físico-química do Centro de Pesquisas de Paulínia (CPP), o qual é eficaz e muito usual no CPP. A cromatografia iônica dá o resultado em miligramas de cloretos/1000gramas (ppm), dessa forma para obter o resultado de cloretos em mg/m<sup>2</sup>.dia (conforme NBR 6211), basta dividir o resultado da cromatografia iônica pela área exposta da gaze, 0,012m<sup>2</sup>, e pelo tempo de exposição em dias, que nesse caso foi de 35 dias.



### 3.3 Testes de imersão

Corpos de prova constituídos dos aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L foram construídos segundo determinação da norma ASTM G-30, e foram ensaiados segundo a ASTM G-36. O estudo comparativo foi feito entre o desempenho dos corpos de prova com e sem o revestimento TSA. Também foi realizado recobrimento de corpo de prova com início de trincamento para avaliação do efeito de barreira do TSA contra o avanço da CST.

O corpo de prova do tipo “a” foi selecionado devido à sua facilidade de concepção, e dispensa do uso de solda para fechamento. As amostras foram construídas através da dobra de chapas furadas até que a seção reta ficasse próxima do paralelismo, e a tensão aplicada em todas as montagens utilizou referência do fechamento desta seção para garantir manutenção de tensão elástica. O fechamento utilizado foi de aproximadamente 15% da abertura original da chapa dobrada.

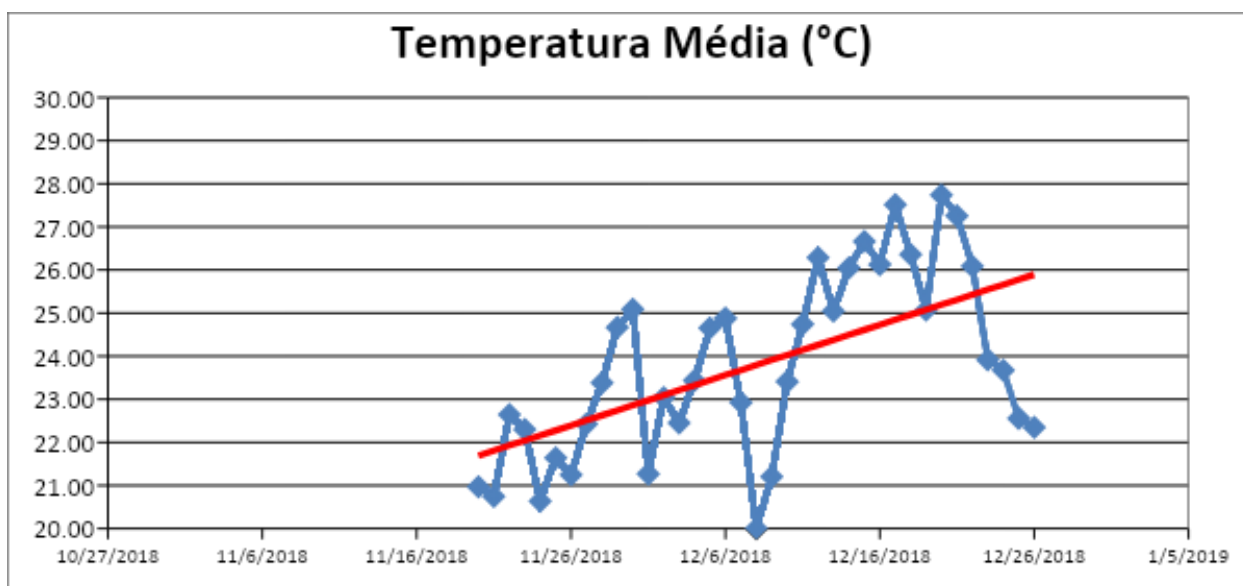
Os meios de imersão foram montados com a utilização de vidraria de reatores, com condensador para refluxo, adicionando aproximadamente 15 mL de água destilada a 600 g de MgCl sólido. Foram realizados 7 ensaios a 155°C repetindo a construção deste aparato com a imersão de corpos de prova tensionados e suspensos com fitas de PTFE.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Condições atmosféricas

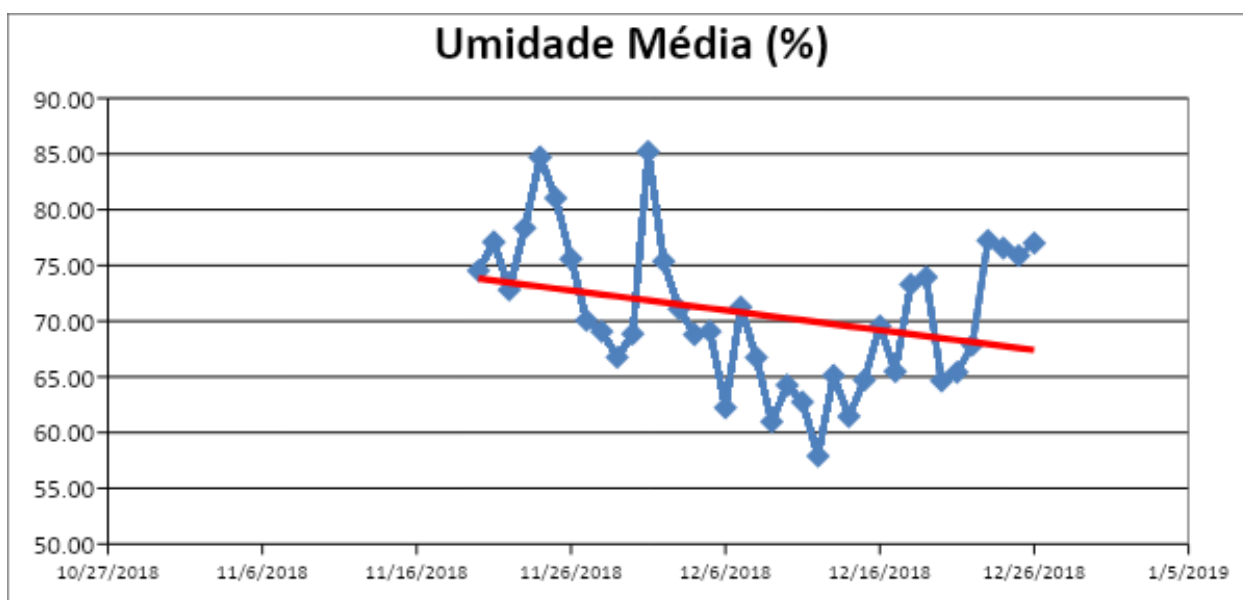
A seguir são demonstrados os dados meteorológicos do período em que o ensaio de velas úmidas foi realizado, obtidos da estação meteorológica do site de Paulínia. A temperatura e a umidade média são típicas para região de Paulínia nessa época, variando pouco em relação à média.

Figura 12 - Gráfico de Temperatura em relação aos dias de estudo. Média de 23,8°C



Fonte - Autor

Figura 13 - Gráfico de Umidade relativa ao longo dos dias de estudo. Média de 71,5%.

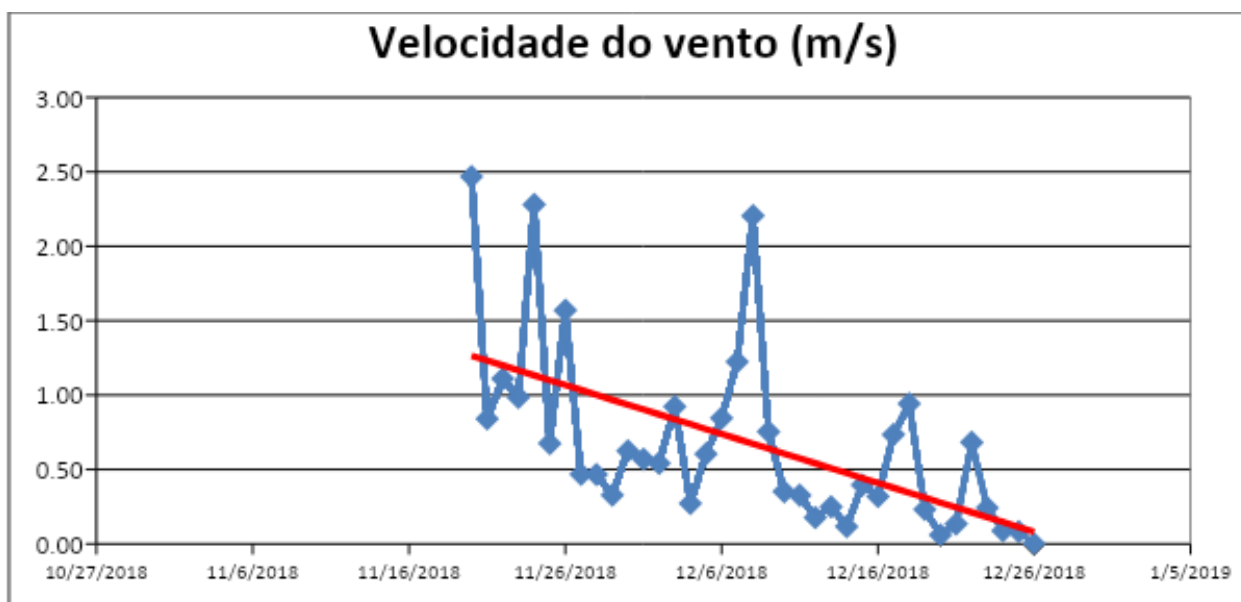


Fonte - Autor

A velocidade média do vento foi baixa ao longo do ensaio, o que deve ter favorecido a deposição de cloretos presentes no ar atmosférico.

Figura 14 -Gráfico de Velocidade do vento em relação aos dias de estudos.

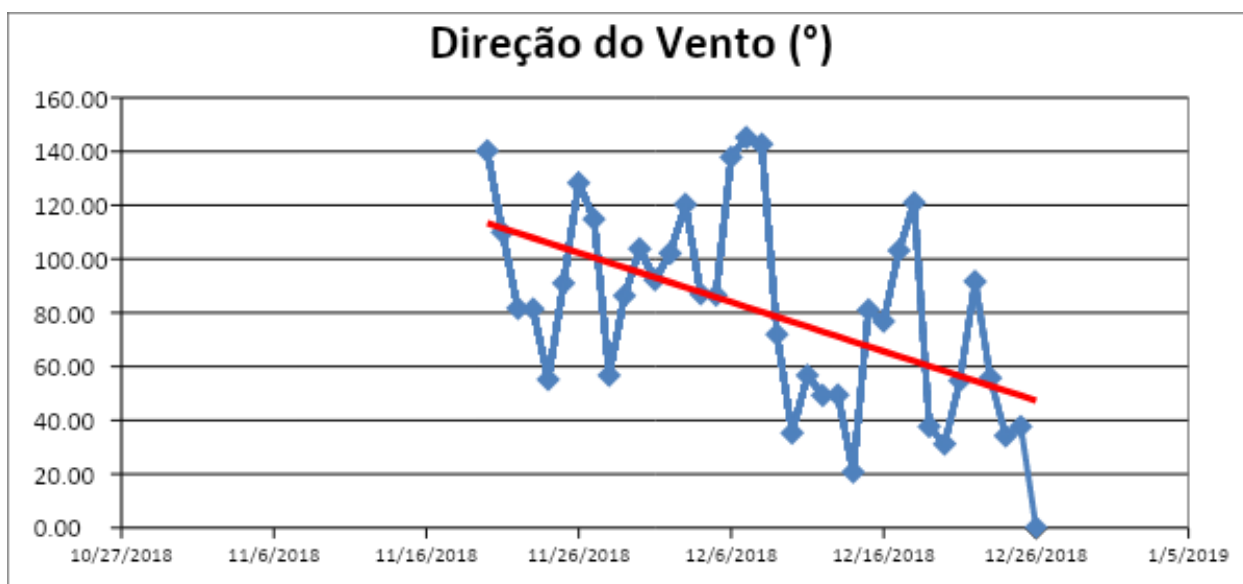
Média de 0,7m/s



Fonte - Autor

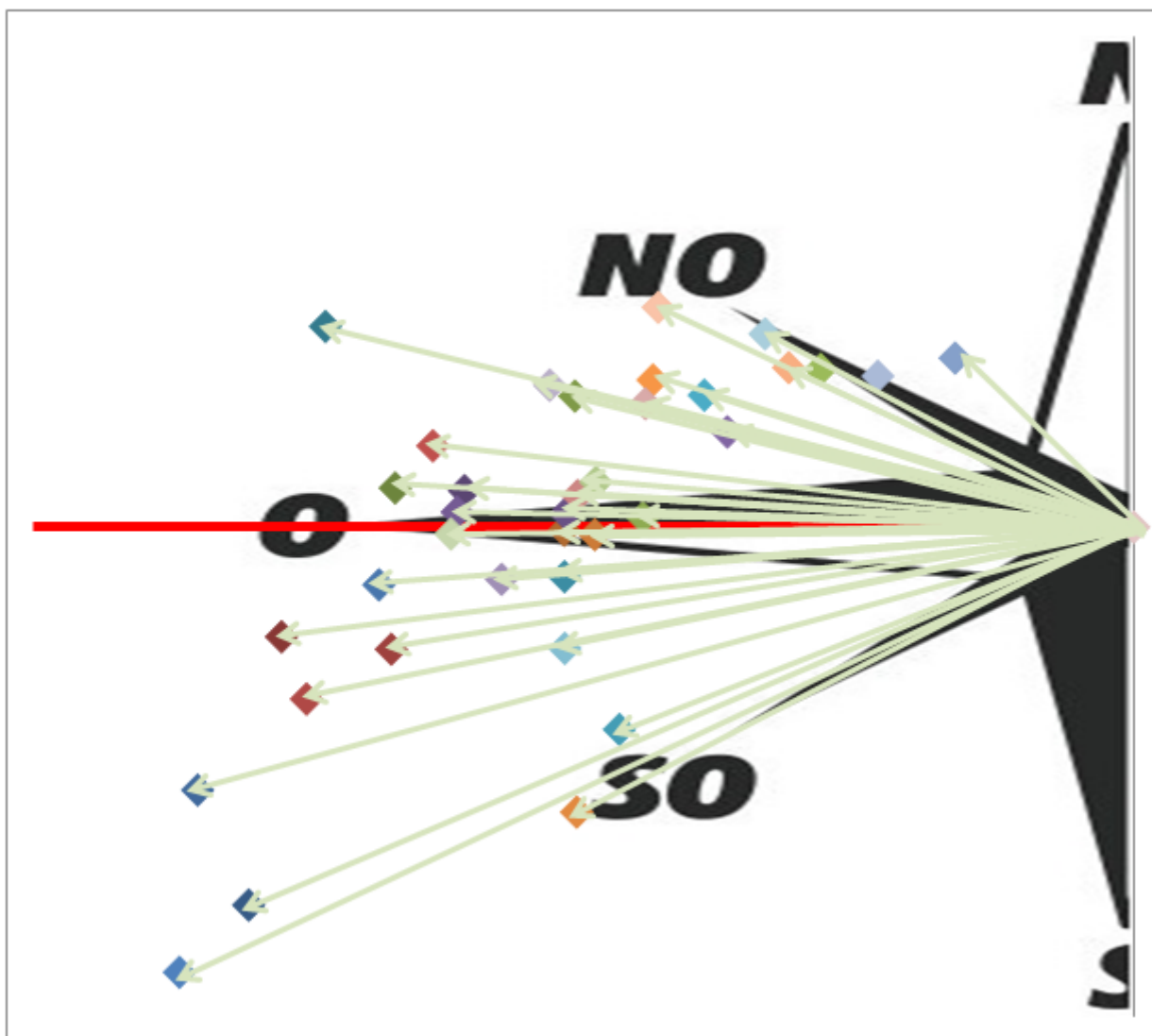
A direção do vento se mostrou com tendência do sudeste em direção noroeste.

Figura 15 - Gráfico de Direção do vento em ângulo relativo à rosa dos ventos em relação aos dias de estudo.



. Fonte - Autor

Figura 16 - Representação da direção e intensidade do vento em diferentes dias do ensaio, onde o tamanho indica a velocidade relativa do vento.



Fonte - Autor

#### 4.1 Taxa de cloretos retidos pelo método de vela úmida

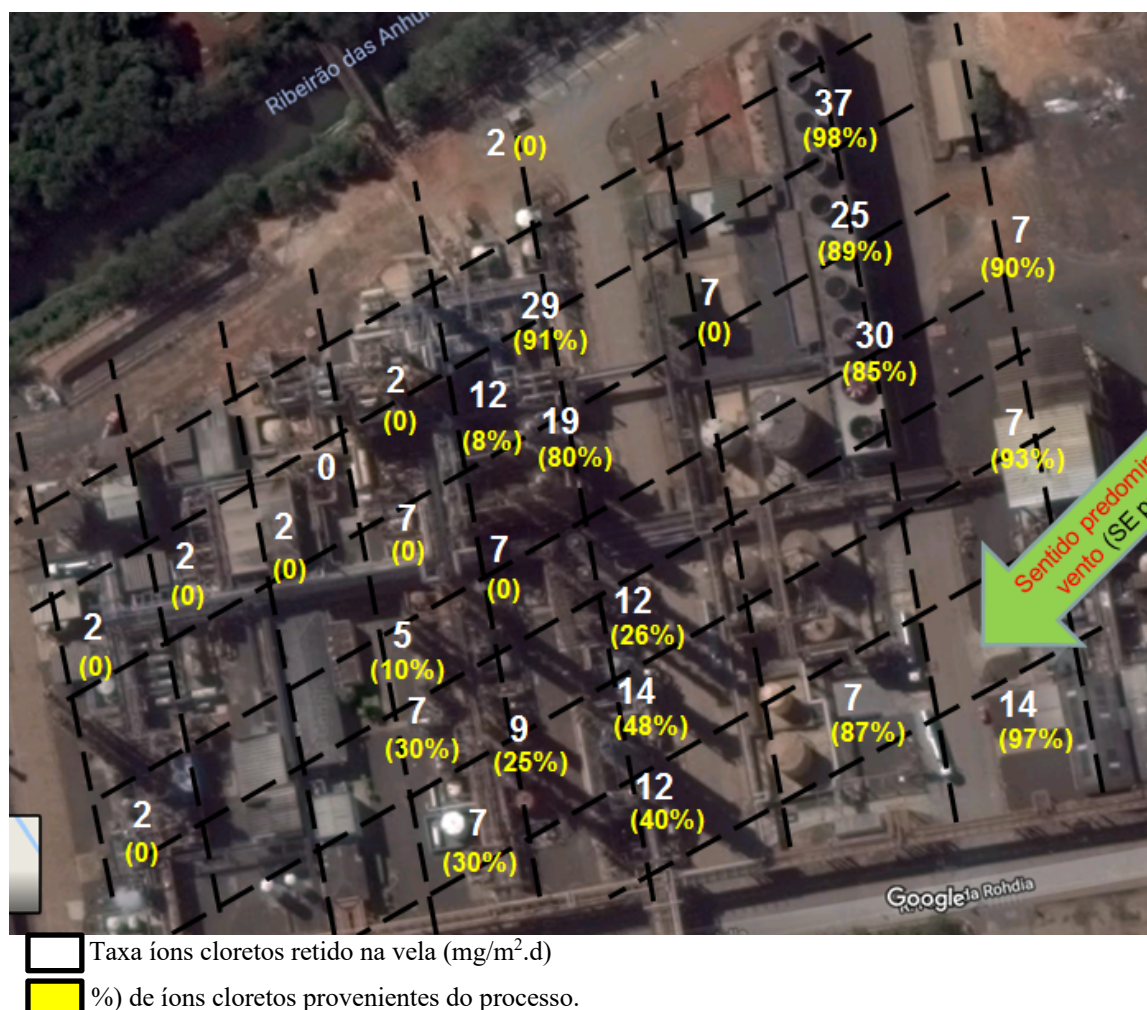
A tabela 3 apresenta a taxa de cloretos retidos na atmosfera da unidade no período de ensaio com velas úmidas.

Tabela 3 – Resultados de deposição de cloretos ao longo ensaio.

<b>Vela</b>	<b>Localização</b>	<b>Taxa de Cloreto retido (mg/m<sup>2</sup>.d)</b>	<b>Quantificação de cloreto retido (mg)</b>
1	Poste entre barracão e BFA	7	3
2	Centro da estacada do Bisfenol	7	3
3	Guarda-corpo do F-1542	14	6
4	Poste Armazém BIS Norte	14	6
5	Torre do Fenol célula 3	37	16
6	Torre do Fenol célula 7	25	11
7	Torre do Fenol alpina 2	30	13
8	Debaixo do F-902	7	3
9	Casa de carga de caminhão	2	1
10	Estacada do posto de carga de HPOC	7	3
11	Em cima do R-133	19	8
12	Topo E-424	12	5
13	Topo E-426	14	6
14	Topo E-421	12	5
15	Estacada ao lado da E-205	28	12
16	Topo R-134D	12	5
17	Topo E-405	7	3
18	Topo E-401B	9	4
19	Estacada do C-282	2	1
20	Estacada a esquerda do F-201B	2	1
21	Topo E-502	5	2
22	Topo E-501	7	3
23	Lateral do C-402B	7	3
24	Passarela próxima Rua C / CTS	7	3
25	Aspiração compressor J-101E	21	9
26	Entre C-968A e C-968B - área compressores	0	0
27	Cobertura do compressor J-967E	2	1
29	Topo R-721 CHL	2	1
30	Estacada do E-547	2	1
31	CPP (referência)	0	0

A figura 17 apresenta a taxa de íons cloretos retidos na vela úmida e a porcentagem de íons cloretos provenientes do processo (HCl). A predominância dos ventos indicadas pela seta demonstram que os cloretos retidos nas velas foram originados das células da torre de resfriamento do site e do processo que contém HCl.

Figura 17 - Mapa com os valores de cloretos retidos (branco) e a porcentagem proveniente do Processo (amarelo).



Fonte: Autor

Na região de maior incidência do fenômeno de trincas por CST na unidade foram encontradas taxas de cloretos de 7 a 29 mg/m<sup>2</sup>.d, que será uma referência nas avaliações de outras regiões do site de Paulínia.

Para efeito de comparação, os resultados obtidos num estudo de velas úmidas realizado em uma região marítima publicado na literatura, Praia do Futuro em Fortaleza, são os seguintes:

- 100 mts do mar = 484 (mg/m<sup>2</sup>.d)
- 300 mts do mar = 208 (mg/m<sup>2</sup>.d)
- 740 mts do mar = 151 (mg/m<sup>2</sup>.d)
- 1000 mts do mar = 112 (mg/m<sup>2</sup>.d)
- 4700 mts do mar = 0 (mg/m<sup>2</sup>.d)

Este trabalho foi apresentado como trabalho para conclusão de curso. (SOUZA E SILVA, 2011).

Portanto, fazendo-se uma analogia entre os resultados de Fortaleza e os obtidos na unidade, até 37 mg/m<sup>2</sup>.d, temos uma taxa de cloretos depositados equivalente a distância de aproximada de 2000/2500 metros do mar.

#### 4.2 Dispersão do HCl

Uma vez diagnosticado a origem da maior parte dos cloretos encontrados nas velas úmidas, foi realizada uma avaliação da dispersão de HCl.

As vazões consideradas foram:

- 5 kg/h, considerando o limite superior das perdas anuais estimadas (40 t/ano)
- 10 kg/h, estimada como a vazão de HCl emitida quando a E-1211 não está em operação normal

Ponto emissão: respiro da coluna E-1211, a 33 m altura (acima da estacada).

Concentrações limites para simulação da dispersão: 1 ppm, 10 ppm e 10 ppb;

Condições meteorológicas consideradas foram:

## Periodo Diurno

### Área de Influência - Período Diurno

- Numero: 44
- Nome: Paulínia
- Temp\_ambiente: 23.4
- Temp\_solo: 28.4
- Velocid\_vento: 2.3
- Estabilidade: B
- Umid\_relativa: 64.0
- Vento\_N\_S: 15.30
- Vento\_NE\_SO: 11.60
- Vento\_E\_O: 8.40
- Vento\_SE\_NO: 21.40
- Vento\_S\_N: 12.60
- Vento\_SO\_NE: 3.90
- Vento\_O\_E: 4.70
- Vento\_NO\_SE: 22.10

## Periodo Noturno

### Área de Influência - Período Noturno

- Numero: 44
- Nome: Paulínia
- Temp\_ambiente: 19.4
- Temp\_solo: 19.4
- Velocid\_vento: 2.0
- Estabilidade: F
- Umid\_relativa: 82.0
- Vento\_N\_S: 5.20
- Vento\_NE\_SO: 8.20
- Vento\_E\_O: 12.00
- Vento\_SE\_NO: 49.20
- Vento\_S\_N: 17.10
- Vento\_SO\_NE: 2.40
- Vento\_O\_E: 1.40
- Vento\_NO\_SE: 4.50

A tabela 4 apresenta a máxima distância da pluma de HCl na altura de 33mts (mesmo ponto de emissão, respiro da coluna E-1211).

Tabela 4 - Máxima distância da pluma de HCl na altura de 33mts

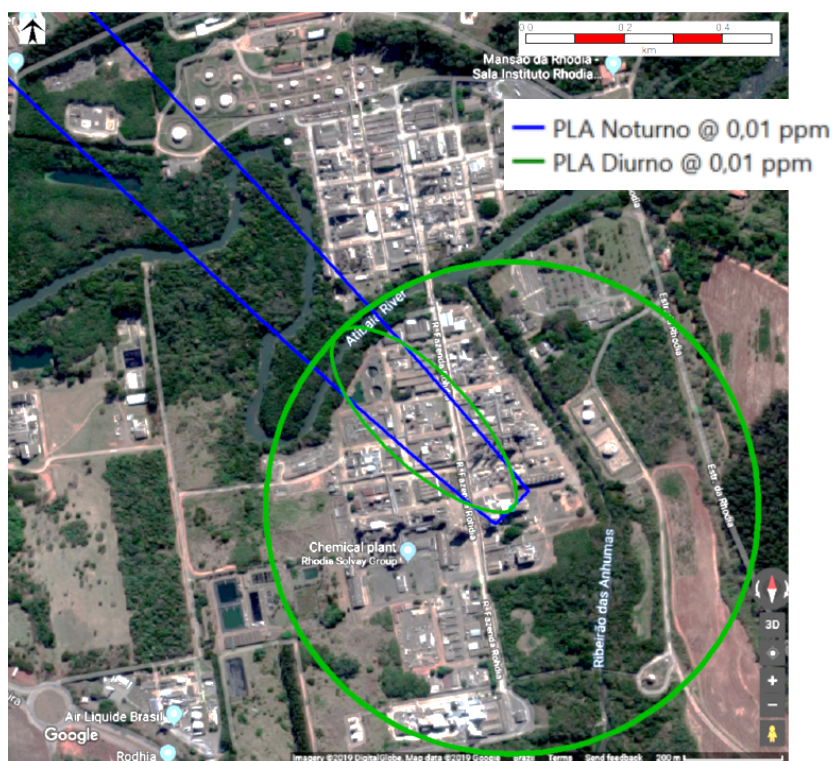
Concentração HCl	Emissão 5 kg/h (média)		Emissão 10 kg/h (pico)	
	Diurno (m)	Noturno (m)	Diurno (m)	Noturno (m)
1 ppb (*)	1.251	10.951	1.868	17.662
10 ppb	335	2.236	498	3.577
100 ppb	92	500	134	778
1 ppm	29	123	40	184
10 ppm	9	37	13	52

(\*) para a concentração limite de 1 ppb, os limites da pluma ultrapassam os limites do site para ambas vazões e ambas condições meteorológicas

As figuras 20 a 22 apresentam a dispersão de HCl dentro do site de Paulínia.

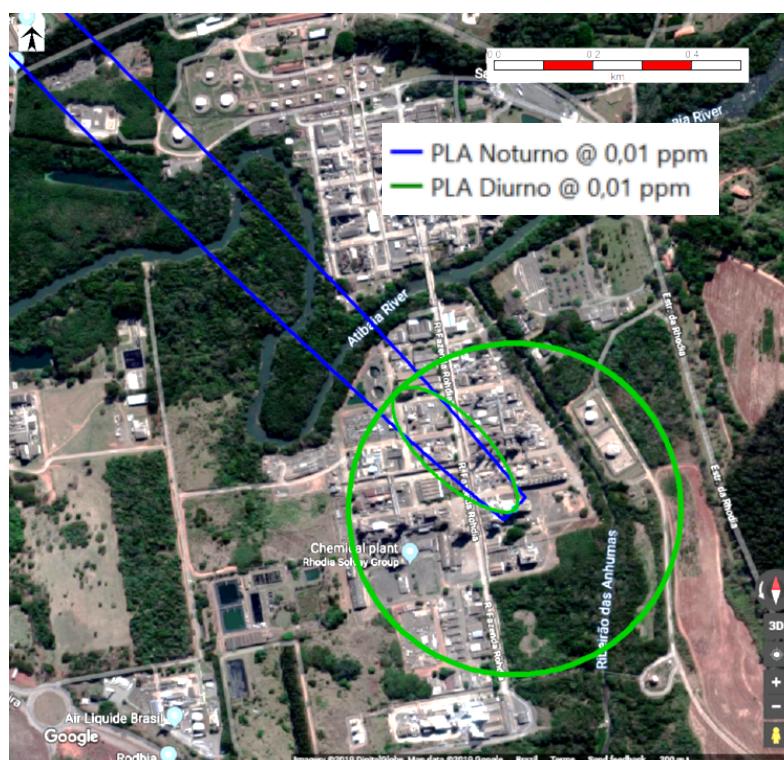


Figura 18 - Dispersão de HCl para 10ppb com vazão de 10Kg/h.



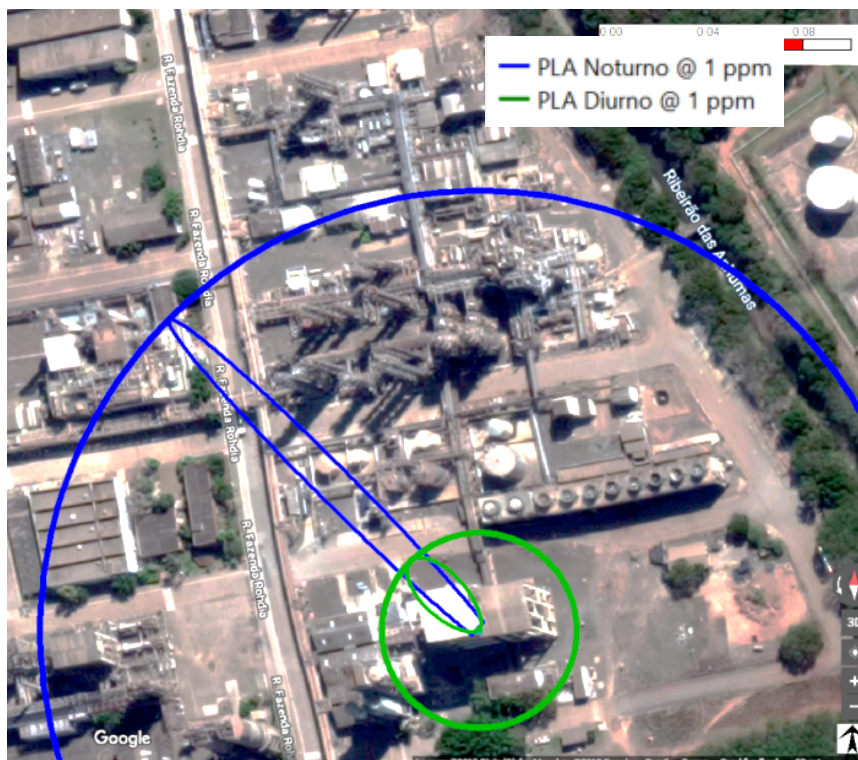
Fonte: Autor

Figura 19 - Dispersão de HCl para 10ppb com vazão de 5Kg/h.



Fonte: Autor

Figura 20 - Dispersão de HCl para 1ppm com vazão de 10Kg/h.



Fonte: Autor

A avaliação de dispersão de HCl da unidade Bisfenol demonstra que 10ppbs já são suficientes para HCl atingir os equipamentos da unidade Fenol e outras unidades do site de Paulínia.

#### 4.3 Resultados TSA

As figuras abaixo indicam a condição de alguns dos corpos de prova após o ensaio, exemplificando o formato em "a".

Figura 21 – Corpo de Prova 11 ensaiado.



Fonte: Autor

Figura 22 - CP12 após ensaio.



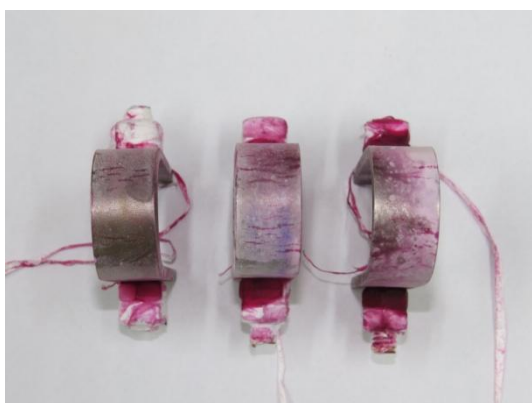
Fonte: Autor

Figura 23 - CP22 após a realização do ensaio.



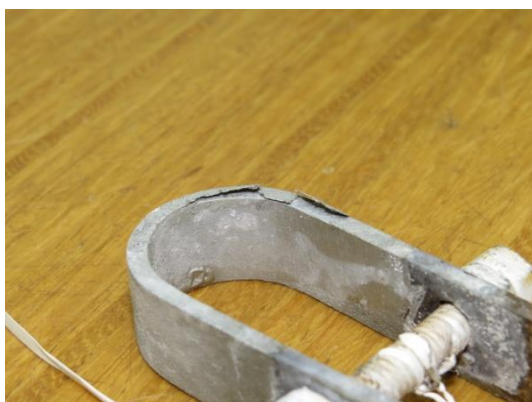
Fonte: Autor

Figura 25 - Conjunto dos copos de prova após o sexto ensaio e ensaio não destrutivo de líquidos penetrantes.



Fonte: Autor

Figura 27 - CP11 após a realização do sétimo ensaio.



Fonte: Autor

Figura 24 - CP21 após a realização do ensaio.



Fonte: Autor

Figura 26 - Corpo de prova que havia trincado, revestido com TSA.



Fonte: Autor

Figura 28 - Conjunto de corpos de prova do sétimo ensaio



Fonte: Autor

A tabela abaixo apresenta os resultados resumidos dos 7 ensaios realizados.

Tabela 5 - Resultado de 7 ensaios realizados com diferentes corpos de prova após diferentes períodos.

	CP	Material	Condição de superfície	Tempo (horas)	Ocorrência	OBS
<b>Ensaio 1</b>	11	304L	TSA	203,92	N/A	
	12	304L	Original		Corpo de prova trincado.	
<b>Ensaio 2</b>	21	316L	Original	588	Corpos de prova trincados.	
	22	316L	TSA			
	11	304L		588 + 203,92 = 791,92	N/A	Corpo de prova proveniente do ensaio 1
<b>Ensaio 3</b>	31	316L	Original	91,2	Corpos de prova trincados.	
	32	304L				
	33	316L	TSA			N/A
<b>Ensaio 4</b>	41	316L	Original	46	Corpos de prova trincados.	
	42	304L				
	33	316L	TSA			46 + 91,2 = 137,2
<b>Ensaio 5</b>	51			6	Corpo de prova trincado.	
	52	304L	Original			
	53					
<b>Ensaio 6</b>	61			2,16	Corpos de prova trincados.	
	62	304L	Original			
	63					
<b>Ensaio 7</b>	61	304L	TSA	55,06	Sem alívio de tensão até o final do ensaio. 30.73 horas com desprendimento do TSA.	Corpo de prova proveniente do ensaio 6
	11	304L	TSA	40,03 + 791,92 = 831,95	Sem alívio de tensão até o final do ensaio.	Corpo de prova proveniente do ensaio 1

A partir da análise das figuras e da tabela é possível inferir que somente um dos corpos de prova revestido com TSA demonstrou falha após ensaio de imersão segundo norma G-36, e podemos supor que isso se deu devido à falha anterior na aplicação do TSA que teve baixa eficiência na cobertura da superfície, ou na garantia da aderência;

O TSA foi eficiente para evitar o avanço da corrosão por CST, e isto se comprova pela comparação entre o tempo necessário para o surgimento de trincas (2.16 horas) e o tempo de exposição posterior ao revestimento (55,06 horas) sem a ocorrência da falha completa da seção.

## 5 Conclusão

- O método da vela úmida se mostrou eficaz, sendo possível medir e mapear a taxa de íons cloretos na atmosfera da usina. Através do mapa da taxa de deposição de cloretos, verificou-se que na região de predominância de trincas nos equipamentos as taxas estavam na faixa de 7 a 29 mg/m<sup>2</sup>.dia.
- Foi possível concluir que a atmosfera do Fenol recebe cloretos em sua maioria proveniente da unidade Bisfenol.
- O sentido predominante dos ventos no período do teste de velas úmidas de sudeste para noroeste, justifica o arraste de cloretos da atmosfera para os equipamentos da unidade Fenol.
- O revestimento de TSA (Thermal Spray Aluminum) se mostrou ser uma solução muito eficiente para elevar a resistência de aços inoxidáveis austeníticos ao processo corrosivo conhecido como CST;

## REFERÊNCIAS

- American Welding Society, Thermal Spraying – practice, theory and applications, Miami, FL,USA, 1985, 184 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6211 - Corrosão atmosférica: determinação de cloretos na atmosfera pelo método vela úmida: método de ensaio..Rio de Janeiro,2001.
- ASTM G-30 - Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens." West Conshohocken: ASTM International, 2009.
- ASTM G-36 - Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking - Resistance of Metals and Alloys in a Boiling Magnesium Chloride Solution." West Conshohocken: ASTM International, 2013.
- Davis, J. R. - Corrosion of weldments. ASM International, 2006.
- Lima, C. C. e Trevisan, R.; Aspersão Térmica Fundamentos e Aplicações, Artliber Editora, 2007.
- Lippoldi, John C. - Welding metallurgy and weldability of stainless steels. Wiley-Interscience, 2005
- McGuire, Michael F. "Stress Corrosion Cracking." In Stainless Steels for Design Engineers. ASM International, 2008.
- Petrobrás N-2568 REV A; Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica, Jan 2004.
- Procedure Handbook for Shipboard Thermal Sprayed Coating Applications- UNITED STATES NAVY, David Taylor Research Centre. Standard Form 298 (Rev B-98), Published by ANSI Standard Z39-18.
- Satich Tailor; Thermal Spray Aluminum Coating – Metallizing Equipment Co.PVt. Ltd. Jodhpur, December 2016, India.
- Shipilov, Sergei, Russell Jones, Jean-Marc Olive, and Raúl Rebak. "Volume 2 - Prediction, Industrial Developments and Evaluation." In Environment-Induced Cracking of Materials. Elsevier, 2007
- Soares, Rafael - Fundamento da Técnica “Thermal Spray Aluminum” para Proteção contra Corrosão Externa por Cloretos Sob Isolamento Térmico - 903ENG-EA-0016, relatório fornecido pela Rhodia Solvay Group, 2019
- Souza e Silva, F. A.; Avaliação do teor de íons cloreto no ar atmosférico da praia futuro em Fortaleza/CE. Monografia. Universidade federal do Ceará, 2011.
- Talbot, D. - Corrosion Science and technology. CRC, 1998
- Thermal Sprayed Aluminum – Competences at Bilfinger, KIC Meeting on 15th October 2015.

- Tucker, R. C.; Thermal Spray coatings, in ASM Handbook, vol 5 – Surface Engineering, 1993, p. 497-50 Application Data Bulletin, Praxair Surface Technologies, File No 2.3.1.12, Issue No M10911.