



ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E
AUSTENO-FERRÍTICOS EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL
COM ELEVADO CICLO DE CONCENTRAÇÃO

Elizabete Regina Caruso Leão

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Rio de Janeiro
Dezembro de 2008

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E
AUSTENO-FERRÍTICOS EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL
COM ELEVADO CICLO DE CONCENTRAÇÃO

Elizabete Regina Caruso Leão

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, D.Sc.

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

Prof. Sheila Pressentin Cardoso, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2008

Leão, Elizabete Regina Caruso

Estudo do Comportamento de Aços Inoxidáveis Austeníticos e Austeno-ferríticos em Sistemas de Resfriamento Industrial com Elevado Ciclo de Concentração/ Elizabete Regina Caruso Leão. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2008.

XXIV, 265 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008.

Referências Bibliográficas: p.234-249.

1. Aços inoxidáveis. 2. Corrosão por pite. 3. Corrosão sob tensão. 4. Água de refrigeração. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Ao meu pai

À minha mãe (in memoriam) e

À minha tia Isabel (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que de alguma maneira, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho e, em especial

Ao Fernando, pelo seu afeto, companheirismo, incentivo e apoio em todas as horas.

Ao Prof. Ponciano, pela orientação, amizade e concessão do suporte técnico necessário à execução deste trabalho.

Aos técnicos do laboratório de corrosão Flávio e Alecir, pela imprescindível colaboração na execução dos experimentos.

Ao Marco Aurélio R. Rocio pela contribuição nas fundamentais análises estatísticas.

Aos colegas, Leandro, Carlos Alberto, Dayanne, Flávia e Eduardo pela demonstração de generosidade e amizade nas inúmeras vezes em que se prontificaram a me ajudar.

Aos técnicos dos laboratórios de microscopia, metalografia e propriedades mecânicas pela realização de análises microscópicas e ensaios mecânicos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E
AUSTENO-FERRÍTICOS EM SISTEMAS DE RESFRIAMENTO INDUSTRIAL
COM ELEVADO CICLO DE CONCENTRAÇÃO

Elizabete Regina Caruso Leão

Dezembro/2008

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Estudou-se a susceptibilidade à corrosão sob tensão e à corrosão por pite dos aços inoxidáveis UNS S30400, S31600, N08904, S31803 e S32760 em meio de cloreto nas temperaturas ambiente e de 60 °C, as quais referem-se às máximas e mínimas temperaturas de operação normalmente empregadas em sistemas de água de refrigeração industrial. Os resultados dos ensaios de tração sob baixa taxa de deformação, aliados a análises das superfícies de fratura, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos-de-prova, revelaram o efeito deletério do aumento da temperatura na corrosão sob tensão do aço inoxidável S30400. As demais ligas não apresentaram indicações de danos provocados por este mecanismo. Os ensaios de polarização anódica indicaram a maior propensão do aço inoxidável S31600 à corrosão por pite, para ambas as temperaturas de estudo, seguido do aço inoxidável S30400. Para os demais materiais, as curvas de polarização obtidas sugerem um comportamento passivo, sem evidências de corrosão por pite. Os diagramas de impedância eletroquímica obtidos determinaram diferenças na cinética de formação do filme passivo para as cinco ligas estudadas. Por último foi verificado que a adição dos inibidores de corrosão 18HEDP / 27MoO_4^{2-} / $4,5\text{PO}_4^{3-}$ / $4,5\text{Zn}^{2+}$ foi prejudicial para resistência à corrosão por pite dos aços S30400 e S31600, em solução de cloreto, para as duas temperaturas de investigação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY OF THE BEHAVIOR OF AUSTENITIC AND AUSTENITIC-FERRITIC STAINLESS STEELS IN COOLING WATER SYSTEMS WITH HIGH CONCENTRATION CYCLE

Elizabete Regina Caruso Leão

December/2008

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

Pitting corrosion and stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of types UNS S30400, S31600, N08904, S31803 and S32760 stainless steels alloys were investigated in chloride media at room temperature and 60 °C, that are relative to maximum and minimum temperatures usually employed in industrial cooling water systems. Results of slow strain rate tensile tests, supported by fracture surface observation by scanning electron microscopy (SEM), showed the deleterious effect of increasing temperature on the SCC behavior of S30400 stainless steel. For the remaining alloys there was no evidence of SCC damage in any considered temperature. The anodic polarization measurements indicated the higher pitting corrosion susceptibility of type S31600 alloy, in both temperature of study, followed by type S30400. Moreover, polarization curves of other three alloys suggest an existing superficial passive layer, indicating that pitting corrosion might not take place under exposure temperatures. The electrochemical impedance measurements showed differences in the kinetics of passive film formation of the alloys. Finally it was verified that the addition of the corrosion inhibitors 18HEDP / 27MoO_4^{2-} / $4,5\text{PO}_4^{3-}$ / $4,5\text{Zn}^{2+}$ was detrimental to pitting corrosion resistance of types S30400 and 31600 stainless steels in chloride solution, for both temperatures investigated.

ÍNDICE ANALÍTICO

I. INTRODUÇÃO	1
II. –REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1 OS AÇOS INOXIDÁVEIS E SUA CLASSIFICAÇÃO	4
II.2 COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA DOS AÇOS AUSTENÍTICOS E DUPLEX.....	9
II.2.1 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO	9
II.2.2 AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX.....	14
II.3 CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E DUPLEX	24
II.3.1 ASPECTOS GERAIS	24
II.3.2 CORROSÃO POR PITE.....	25
II.3.2.1 MECANISMOS	28
II.3.3 CORROSÃO SOB TENSÃO	47
II.3.3.1 MECANISMOS	47
II.3.3.2 MÉTODO DE ENSAIO DE TRAÇÃO SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO	65
II.3.4 INIBIDORES DE CORROSÃO	67
II.3.4.1 GERAL.....	67
II.3.4.2 ALGUNS ESTUDOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO DE INIBIDORES.....	68
II.3.4.3 APLICAÇÃO EM CORROSÃO POR PITES.....	74
II.3.4.4 . APLICAÇÃO EM CORROSÃO SOB TENSÃO.....	80
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	84
III.1 MATERIAIS.....	84
III.1.1 IDENTIFICAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA	84
III.1.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	85
III.1.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS	90
III.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	91
III.2.1 POLARIZAÇÃO ANÓDICA.....	91
III.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	93
III.2.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD) ...	94

III.3 REAGENTES	96
III.4 SOLUÇÕES DE ENSAIO	96
IV. RESULTADOS	98
IV.1 CORROSÃO SOB TENSÃO	98
IV.1.1 AÇO INOXIDÁVEL UNS S 30400	98
IV.1.1.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD)	99
IV.1.1.1.1 Curvas de tensão x deformação	99
IV.1.1.1.2 Fractografia	100
IV.1.1.2 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA AMBIENTE	102
IV.1.1.2.1 Curvas tensão x deformação	102
IV.1.1.2.2 Fractografia	103
IV.1.1.2.3 Curvas Potencial x Tempo	105
IV.1.1.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA DE 60 °C.	106
IV.1.1.3.1 Curvas tensão x deformação	106
IV.1.1.3.2 Fractografia	108
IV.1.1.3.3 Curvas Potencial x Tempo	110
IV.1.1.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO E 0,8 ppm DE NaClO À TEMPERATURA DE 60 °C.	111
IV.1.1.4.1 Curvas tensão x deformação	111
IV.1.1.4.2 Fractografia	113
IV.1.1.4.3 Curvas Potencial x Tempo	115
IV.1.1.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS NA SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO E 0,8 ppm DE NaClO E INIBIDORES DE CORROSÃO À TEMPERATURA DE 60 °C.	116
IV.1.1.5.1 Curvas tensão x deformação	116
IV.1.1.5.2 Fractografia	118
IV.1.1.5.3 Curvas Potencial x Tempo	119
IV.1.2 AÇO INOXIDÁVEL UNS S 31600	120
IV.1.2.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD)	120

IV.1.2.1.1	Curvas de tensão x deformação	120
IV.1.2.1.2	Fractografia.....	121
IV.1.2.2	ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	123
IV.1.2.2.1	Curvas tensão x deformação.....	123
IV.1.2.2.2	Fractografia.....	125
IV.1.2.2.3	Curvas Potencial x Tempo.....	127
IV.1.2.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA DE 60 °C.....	128
IV.1.2.3.1	Curvas tensão x deformação.....	128
IV.1.2.3.2	Fractografia.....	130
IV.1.2.3.3	Curvas Potencial x Tempo.....	132
IV.1.3	AÇO INOXIDÁVEL UNS N 08904	132
IV.1.3.1	ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD).....	133
IV.1.3.1.1	Curvas de tensão x deformação	133
IV.1.3.1.2	Fractografia.....	134
IV.1.3.2	ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	136
IV.1.3.2.1	Curvas tensão x deformação.....	136
IV.1.3.2.2	Fractografia.....	137
IV.1.3.2.3	Curvas Potencial x Tempo.....	140
IV.1.3.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA DE 60 °C.....	140
IV.1.3.3.1	Curvas tensão x deformação.....	140
IV.1.3.3.2	Fractografia.....	141
IV.1.3.3.3	Curvas Potencial x Tempo.....	143
IV.1.4	AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803.....	144
IV.1.4.1	ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD).....	144
IV.1.4.1.1	Curvas de tensão x deformação	144
IV.1.4.1.2	Fractografia.....	145
IV.1.4.2	ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO (SOLUÇÃO 1) À TEMPERATURA AMBIENTE	147

IV.1.4.2.1	Curvas tensão x deformação.....	147
IV.1.4.2.2	Fractografia.....	148
IV.1.4.2.3	Curvas Potencial x Tempo.....	151
IV.1.4.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA DE 60 °C	151
IV.1.4.3.1	Curvas tensão x deformação.....	151
IV.1.4.3.2	Fractografia.....	153
IV.1.4.3.3	Curvas Potencial x Tempo.....	155
IV.1.5	AÇO INOXIDÁVEL UNS S32760.....	156
IV.1.5.1	ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD).....	156
IV.1.5.1.1	Curvas de tensão x deformação	156
IV.1.5.1.2	Fractografia.....	157
IV.1.5.2	ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA AMBIENTE.....	159
IV.1.5.2.1	Curvas tensão x deformação.....	159
IV.1.5.2.2	Fractografia.....	160
IV.1.5.2.3	Curvas Potencial x Tempo.....	163
IV.1.5.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO BTD REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO (SOLUÇÃO 1) À TEMPERATURA DE 60 °C	163
IV.1.5.3.1	Curvas tensão x deformação.....	163
IV.1.5.3.2	Fractografia.....	164
IV.1.5.3.3	Curvas Potencial x Tempo.....	166
IV.2	CORROSÃO POR PITES	168
IV.2.1	POLARIZAÇÃO ANÓDICA.....	169
IV.2.1.1	EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO NAS TEMPERATURAS AMBIENTE E 60 °C	169
IV.2.1.2	EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO E INIBIDORES DE CORROSÃO NAS TEMPERATURAS AMBIENTE E 60 °C	175
IV.2.2	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	180
IV.2.2.1	EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO NAS TEMPERATURAS AMBIENTE E 60 °C	180
IV.2.2.1.1	TEMPO DE IMERSAO DE 1 HORA.....	180
(i)	AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400	180

(ii) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600	183
(iii) AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904	185
(iv) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803	187
(v) AÇO INOXIDÁVEL UNS S32760	189
IV.2.2.1.2 TEMPO DE IMERSÃO SUPERIOR A 48 HORAS.....	191
(i) AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400	191
(ii) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600	193
(iii) AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904	195
(iv) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803	197
(v) AÇO INOXIDÁVEL UNS S32760	199
IV.2.2.2 EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO E INIBIDORES DE CORROSÃO NAS TEMPERATURAS AMBIENTE E 60 °C.....	201
(i) AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400	201
(ii) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600	203
(iii) AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904	206
V. DISCUSSÃO.....	208
V.1 EFEITO DA TEMPERATURA E DO ELETRÓLITO NA CORROSÃO POR PITE E NA CST	209
V.1.1 AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400	209
V.1.2 AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600	213
V.1.3 AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904	215
V.1.4 AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803	218
V.1.5 AÇO INOXIDÁVEL UNS 32760	220
V.2 EFEITO DO TEMPO DE IMERSÃO	222
V.3 EFEITO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO	223
V.4 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DAS LIGAS	224
VI. CONCLUSÃO	230
VII. RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS	232
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	233
APÊNDICE.....	249

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1: Composição química de aços inoxidáveis austeníticos e duplex (ASTM A 240/A 240M – 04 a, 2004).....	4
Tabela II.2: Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos e duplex (ASTM A 240/A 240M – 04 a, 2004).....	5
Tabela II.3: Fases formadas nos aços duplex (NILSSON et al., 2007)	18
Tabela II.4: Composição química dos aços superduplex (PERREN et al., 2001b)	33
Tabela II.5: Composição química no centro e borda da austenita primária.....	33
Tabela II.6: Composição química das ligas (PERREN et al., 2001a).....	33
Tabela II.7: PREN das ligas (PERREN et al., 2001a)	34
Tabela II.8: Percentual de fases presentes (CVIJOVIC e RADENKOVIC, 2006)	35
Tabela II.9: Composição da austenita e ferrita (GARFIAS-MESIAS et al., 1996).....	38
Tabela II.10: Água de refrigeração nos sistemas I e II (PEEV, T., et al., 2001)	71
Tabela II.11: Especificação do tratamento da água de refrigeração	72
Tabela III.1: Número do certificado de corrida dos fabricantes das ligas	84
Tabela III.2: Composição química pelos fabricantes das ligas utilizadas	85
Tabela III.3: Fração da fase ferrítica nos aços inoxidáveis UNS S31803 e S32760	90
Tabela III.4: Propriedades mecânicas dos materiais.....	91
Tabela III.5 Composição das soluções de ensaio.....	97
Tabela IV.1: Resultados dos ensaios BTB ao ar do aço inoxidável UNS S30400.....	99
Tabela IV.2: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente.	103
Tabela IV.3: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e 60 °C.	108
Tabela IV.4: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , 0,8 ppm NaClO, pH 7 e 60 °C.....	113
Tabela IV.5: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , 0,8 ppm NaClO e inibidores de corrosão, pH 7 e 60 °C.	117
Tabela IV.6: Resultados dos ensaios BTB ao ar do aço inoxidável UNS S31600.....	121
Tabela IV.7: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente	124
Tabela IV.8: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e 60 °C.	129

Tabela IV.9: Resultados dos ensaios BTB ao ar do aço inoxidável UNS N08904	133
Tabela IV.10: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS N08904 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente	137
Tabela IV.11 Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS N08904 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura de 60 °C	141
Tabela IV.12: Resultados dos ensaios BTB ao ar do aço inoxidável UNS S31803	145
Tabela IV.13: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S31803	148
Tabela IV.14: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S31803	152
Tabela IV.15: Resultados dos ensaios BTB ao ar do aço inoxidável UNS S32760	157
Tabela IV.16: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S32760	160
Tabela IV.17: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S32760	164
Tabela IV.18: Índice de resistência equivalente ao pite	168
Tabela IV.19: Valores de E _{PITE} e I _{pass médio} do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C	170
Tabela IV.20: Valores de E _{PITE} e I _{pass médio} do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C	172
Tabela IV.21: Valores de E _{PITE} e I _{pass médio} do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e inibidores de corrosão à temperatura ambiente e de 60 °C	176
Tabela IV.22: Valores de E _{PITE} e I _{pass médio} do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e inibidores de corrosão à temperatura ambiente e de 60 °C	178
Tabela IV.23: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C	182
Tabela IV.24: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C	184
Tabela IV.25: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS N8904 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C	186
Tabela IV.26: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C	188
Tabela IV.27: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C	190

Tabela IV.28: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e exposição de 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C	193
Tabela IV.29: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C.....	195
Tabela IV.30: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS N8904 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C.....	197
Tabela IV.31: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C	199
Tabela IV.32: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C.....	201
Tabela IV.33: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C	203
Tabela IV.34: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C	205
Tabela IV.35: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS N8904 em solução de 1000 ppm Cl ⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C	207
Tabela V.1: Propriedades do aço tipo 304 em ensaio BTB.....	210
Tabela V.2: Resultados dos ensaios de polarização do aço tipo 304.....	212
Tabela V.3: Propriedades do aço tipo 316 em ensaio BTB.....	213
Tabela V.4: Resultados dos ensaios de polarização do aço tipo 316.....	215
Tabela V.5: Propriedades do aço tipo 904L em ensaio BTB	216
Tabela V.6: Propriedades do aço tipo S31803 em ensaio BTB.....	218
Tabela V.7: Propriedades do aço tipo S32760 em ensaio BTB.....	221
Tabela V.8: Potenciais de corrosão.....	222
Tabela V.9: Potencial de corrosão	224

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1: Diagrama Fe-Cr-Ni a 750 °C (SOURMAIL, 2001).	10
Figura II.2: Morfologia de carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados em contornos de grãos de um aço inoxidável austenítico (PADILHA e RIOS, 2002).	11
Figura II.3: Curva TTT comparando a cinética de precipitação de fases intermetálicas e carbonetos no aço tipo 316 (SEDRIKS, 1996).	12
Figura II.4: Cinética de precipitação de χ e σ para o aço tipo 904L (ASM 13 A, 2003).	14
Figura II.5: Possíveis precipitados formados nos aços duplex, em função da temperatura e composição química (CHARLES, 1991).	17
Figura II.6.: Morfologia da fase sigma nas temperaturas A)820 °C , B)920 °C e	20
Figura II.7: Cr_2N na matriz ferrítica de um aço superduplex 25,1Cr-7,1Ni-3,7Mo-3,8Mn-0,38N (após solubilização a 1250 °C e têmpera) (PERREN et al., 2001b).	21
Figura II.8: Micrografia mostrando diferentes contrastes entre fases devidos à composição química. (CALLIARI et al., 2004).	22
Figura II.9: Tenacidade ao impacto vs volume % de fases secundárias.....	24
Figura II.10:Curva de polarização anódica.	26
Figura II.11: Efeito dos elementos de liga na polarização anódica (GUNN, 2003).	27
Figura II.12: Efeito do tratamento térmico a 850 °C na CPT–solução 10% $FeCl_3.6H_2O$ (PARK et al., 2005).	31
Figura II.13: Curvas de polarização do aço duplex UNS S31803 em solução de 3,5% NaCl (TAVARES et al., 2006).	32
Figura II.14: Resposta do aço UNS S32760 envelhecido a 825 °C por 300s, em solução 0,85M NaCl a 50 °C (DOMINGUEZ-AGUILLAR e NEWMAN, 2006).	35
Figura II.15 Potencial de pite, como função da temperatura de tratamento térmico	36
Figura II.16: Curvas de polarização cíclica do aço SAF 2507 envelhecido a	37
Figura II.17: Curva de precipitação de fases intermetálicas em aço duplex.....	39
Figura II.18: Influência do teor de Ni na resistência à corrosão do aço duplex 22 %Cr (POTGIETER et al., 2008).	40
Figura II.19: Valores de potencial de pite vs PREN para todas as ligas estudadas (MERELLO et al., 2003).	41

Figura II.20: Curvas de polarização anódica para a) 304L HiS b) 304 L LoS c) 316L d) S32760 (WHARTON et al., 2003).	42
Figura II.21: Parte final de curvas “corrente–temperatura” da CPT do aço inox 904 L a 750 mV _{Ag/AgCl} em 1M Na Cl (MOYAED e NEWMAN, 2005).	44
Figura II.22: Transientes de corrente de pite metaestável em aço inox 904 L em solução de 1 M NaCl, 750 mV _{Ag/AgCl} , em três temperaturas abaixo da CPT: 45, 49 e 54 °C (MOYAED e NEWMAN, 2005).	45
Figura II.23: Transiente de corrente de pite metaestável do aço inox 904 L a 750 mV _{Ag/AgCl} em solução de 1M NaCl a 45 °C(MOYAED e NEWMAN, 2005).	46
Figura II.24: Ocorrência de pite em função do gradiente de tensão entre α/γ e a tensão local para o aço duplex S31803 solubilizado (OLIVIER et al., 2007).	47
Figura II.25: curva tensão x deformação para o aço tipo 321. A linha pontilhada é a deformação inicial ao ar. A linha sólida refere-se à nova deformação ao ar após descarregamento no ponto A e imersão em solução de MgCl ₂ a 115 °C após 1h para a formação de filme passivo (LI et al., 2003).	51
Figura II.26: Propagação da trinca do aço tipo 321 em resposta às variações de temperatura e concentração de cloreto no meio (TURNBULL e ZHOU, 2008).	53
Figura II.27: Potencial de corrosão do aço tipo 321 em resposta às variações de temperatura e teor de cloreto no meio (TURNBULL e ZHOU, 2008).	53
Figura II.28: Propagação da trinca do aço tipo 316L em resposta às variações de temperatura em solução de 35ppm, Cl ⁻ (TURNBULL e ZHOU, 2008).	54
Figura II.29: Morfologia do processo de corrosão como função da acidez.....	54
Figura II.30: Efeito do Ni na susceptibilidade de ligas Fe–Cr–Ni (18-20%Cr) à CST em solução de 42%MgCl ₂ à 154 °C.....	55
Figura II.31: Influência da deformação na tensão (a) e dureza (b) das fases austenita e ferrita do aço duplex SAF 2507 (NILSSON et al.,2007).	56
Figura II.32: Regiões de degradação do aço superduplex S32760 (130 °C).	58
Figura II.33: Aspectos da fratura, aço inoxidável S32760, 15 ppm Cl ⁻	59
Figura II.34: Curva de polarização em solução de 1000 ppm Cl ⁻ identificando o comportamento da CST do aço inoxidável S32760 (SAITHALA e ATKINSON, 2007a).	60
Figura II.35: Superfície de fratura de CST de aço duplex (NISBET et al., 1993).	61
Figura II.36: Fractografia e superfície circunferencial após ensaio BTDA.....	63
Figura II.37: Fractografia e superfície circunferencial após ensaio BTDA.....	64

Figura II.38: Efeito da taxa de deformação na ductilidade (ASTM G 129-00, 2006).....	66
Figura II.39: taxa de corrosão x concentração de inibidor para o aço doce em água a 80 °C contendo 150 mg/L NaCl, 350 mg/L de Na ₂ SO ₄ e (1) HEDP-Zn, (2)NaNO ₂ , (3) m-nitrobenzoato de sódio, (4) HEDP-Zn + NaNO ₂ (1:1), (5) HEDP-Zn + m-nitrobenzoato de sódio (2 : 1) (ZINCHENKO e KUSNETSOV, 2005).....	74
Figura II.40: Transiente de corrente do aço inoxidável AISI 304 polarizado em meio de 0,1M HCl a 0,2 V _{ECS} durante 2370 s.	77
Figura II.41: Transiente de corrente do aço tipo 304 polarizado em meio de 0,1M HCl+0,01M Na ₂ MoO ₄ a 0,2 V _{ECS} durante 2370 s.	78
Figura II.42: Transiente de corrente do aço tipo 316 polarizado em meio de 0,1M de HCl a 0,2 V _{ECS} durante 2370 s.	78
Figura II.43: Efeito dos cátions metálicos na CST (ZHANG, S. et al., 2005).....	81
Figura II.44: Efeito dos cátions metálicos sobre o tempo para iniciação da trinca (ZHANG, S. et al., 2005).....	82
Figura II.45: Efeito dos cátions metálicos sobre a frequência média de iniciação da trinca (ZHANG, S. et al., 2005).....	82
Figura III.1: Micrografia do aço inoxidável S30400. Ataque eletrolítico, solução 10 % H ₂ C ₂ O ₄ , 500X.	86
Figura III.2: Micrografia do aço inoxidável S31600. Ataque eletrolítico,	86
Figura III.3: Microestrutura do aço inoxidável S30400. eletrolítico, solução 10 % H ₂ C ₂ O ₄ . (A) Morfologia, MEV 1500X; (B) espectros característicos, EDS.	87
Figura III.4: Microestrutura aço inoxidável S31600. eletrolítico, solução 10 % H ₂ C ₂ O ₄ . (A) Morfologia, MEV, 3000X; (B) Espectro característico, EDS.....	88
Figura III.5: Micrografia do aço inoxidável N8904. Ataque eletrolítico,.....	89
Figura III.6: Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803. Ataque com.....	89
Figura III.7: Micrografia do aço inoxidável superduplex UNS S32760. Ataque com ...	90
Figura III.8: Corpo-de-prova de tração.	91
Figura III.9: Aparato de ensaio: célula eletroquímica, banho-maria e AUTOLAB.	92
Figura III.10: Corpo-de-prova para ensaios de polarização e impedância eletroquímica.	93
Figura III.11: Máquina de tração para ensaios sob baixa taxa de deformação.	95
Figura IV.1: Ensaio de tração BTM para o aço inoxidável UNS S30400 realizado ao ar.	99

Figura IV.2: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x;.....	101
Figura IV.3: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova.	101
Figura IV.4: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS S30400 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente.	102
Figura IV.5: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7, à temperatura ambiente MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Detalhes das regiões em destaque 1 e 2. MEV, elétrons secundários, 500x.	104
Figura IV.6: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova.	105
Figura IV.7: Aço UNS S30400 - Curvas potencial de corrosão x tempo dos três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7	106
Figura IV.8: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS S30400 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e 60 °C.	107
Figura IV.9: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e 60 °C. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Regiões 1 e 2, 150 e 300x.....	109
Figura IV.10: Aço UNS S30400 – (A) Superfícies de fratura do corpo-de-prova	110
Figura IV.11: Aço UNS S30400 - Curvas potencial de corrosão x tempo dos três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ ,	111
Figura IV.12: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS S30400 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , 0,8 ppm NaClO, pH 7 e 60 °C.....	112
Figura IV.13: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , 0,8 ppm NaClO, pH 7 e 60 °C. MEV, elétrons secundários, 45x. (C) Idem, 160x. (D) Idem, 500x.	114
Figura IV.14: Aço UNS S30400 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova	115
Figura IV.15: Aço UNS S30400 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ ,	116
Figura IV.16: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS S30400 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , 0,8 ppm NaClO e inibidores de corrosão, pH 7 e 60 °C.	117
Figura IV.17: Aço UNS S30400 - (A) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , 0,8 ppm NaClO e	

inibidores de corrosão, pH 7 e Temperatura de 60 °C. MEV, elétrons secundários, 60x.	
(B) 30x. (C) Foco nas microtrincas, 1000x e (D) Idem, 700x.	118
Figura IV.18: Aço UNS S30400 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova	119
Figura IV.19: Aço UNS S30400 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , 0,8 ppm NaClO e inibidores . Temperatura 60 °C e pH 7.	120
Figura IV.20: Ensaio de tração BTM para o aço inoxidável UNS S31600 realizado ao ar.	121
Figura IV.21: Aço UNS S31600 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTM ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x.	122
Figura IV.22: Aço UNS S31600 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova	123
Figura IV.23: Ensaios de tração BTM para o aço inoxidável UNS S31600 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente.	124
Figura IV.24: Aço UNS S31600 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Regiões em destaque 1 e 2, 140x (E) 2000x.	126
Figura IV.25: Aço UNS S31600 – (A) Superfície de fratura do corpo-de-prova.	127
Figura IV.26: Aço UNS S31600 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ ,	128
Figura IV.27: Ensaios de tração BTM para o aço inoxidável UNS S31600 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e 60 °C.	129
Figura IV.28: Aço UNS S31600 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e pH 7, a temperatura de 60 °C. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) Região 1, 500x (D) Região 2, 1000x.	131
Figura IV.29: Aço UNS S31600 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova	131
Figura IV.30: Aço UNS S31600 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻	132
Figura IV.31: Ensaio de tração BTM para o aço inoxidável UNS N08904.	133
Figura IV.32: Aço UNS N08904 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTM ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x.	135

Figura IV.33: Aço UNS N089040 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova	136
Figura IV.34: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS N08904 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente.	137
Figura IV.35: Aço UNS S8904 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Regiões 1 e 2, 500x.	139
Figura IV.36: Aço UNS N089040 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova	139
Figura IV.37: Aço UNS N08904 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ ,	140
Figura IV.38: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS N08904 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura de 60 °C.	141
Figura IV.39: Aço UNS N08904 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura	142
Figura IV.40: Aço UNS N08904 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova	143
Figura IV.41: Aço UNS N08904 - Curvas Potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ ,	144
Figura IV.42: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S31803 realizado ao ar.	145
Figura IV.43: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x.	146
Figura IV.44: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova	147
Figura IV.45: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS S31803 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente.	148
Figura IV.46: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Vista dos detalhes 1 e 2 , com aumento de 500x. (E) Vista do detalhe 3, 2000x.	150
Figura IV.47: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e pH 7 à temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 50x. (C) Região do centro, 2000x.	150

Figura IV.48: Aço UNS S31803 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ ,	151
Figura IV.49: Ensaios de tração BTM para o aço inoxidável UNS S31803 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura de 60 °C	152
Figura IV.50: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura 60 °C. MEV, elétrons secundários, 45x. (C) e (D) Detalhes 1, 1000x, e 2, 2000x.	154
Figura IV.51: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura 60 °C.	155
Figura IV.52: Aço UNS S31803 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ ,	156
Figura IV.53: Ensaio de tração BTM para o aço inoxidável UNS S32760 realizado ao ar.	157
Figura IV.54: Aço UNS S32760 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTM ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x.	158
Figura IV.55: Aço UNS S32760 - (A) Superfície de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTM ao ar. MEV, elétrons secundários, 50x. (B) Região central, 2000x. (C) Região da borda, 2000x.	159
Figura IV.56: Ensaios de tração BTM para o aço inoxidável UNS S32760 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente.	160
Figura IV.57: Aço UNS S32760 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Idem, 140x.	162
Figura IV.58: Aço UNS S32760 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ e pH 7, a temperatura ambiente..	162
Figura IV.59: Aço UNS S32760 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ ,	163
Figura IV.60: Ensaios de tração BTM para o aço inoxidável UNS S32760 realizados em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura de 60 °C.	164
Figura IV.61: Aço UNS S32760 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7 e temperatura de 60 °C , MEV, elétrons secundários, 45x. (C) e (D) Detalhes 1 e 2, 1000x.	165
Figura IV.62: Aço UNS S32760 - (A) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl ⁻ , pH 7, temperatura de 60 °C. MEV,	166

Figura IV.63: Aço UNS S32760 - Curvas Potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^-	167
Figura IV.64: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor, a temperatura ambiente e de 60 °C.....	170
Figura IV.65: Polarização anódica do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temperatura ambiente e de 60 °C.	171
Figura IV.66: Polarização anódica do aço inoxidável UNS N08904 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temperatura ambiente e de 60 °C.	173
Figura IV.67: Polarização anódica do aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temperatura ambiente e de 60°.	174
Figura IV.68: Polarização anódica do aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temperatura ambiente e 60 °C.....	175
Figura IV.69: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C.	176
Figura IV.70: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C.	177
Figura IV.71: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 904L em solução de 1000 ppm de cloreto e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C.	179
Figura IV.72: Aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de Cl^- . Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.	182
Figura IV.73: Aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de Cl^- . Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.	184
Figura IV.74: Aço inoxidável tipo 904L em solução de 1000 ppm de Cl^- . Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.	186
Figura IV.75: Aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução de 1000 ppm de cloreto. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.	188
Figura IV.76: Aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm de Cl^- . Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.	190
Figura IV.77: Aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição de 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist.	192
Figura IV.78: Aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist.	194
Figura IV.79: Aço inoxidável tipo 904L em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist.	196

Figura IV.80: Aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist.....	198
Figura IV.81: Aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist.....	200
Figura IV.82: Aço tipo 304 em solução de 1000 ppm Cl^- e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist (B) Diagrama de Bode.	203
Figura IV.83: Aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm Cl^- e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist (B) Diagrama de Bode.	205
Figura IV.84: Aço inoxidável UNS N8904 em solução de 1000 ppm Cl^- e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist (B) Diagrama de Bode.	207
Figura V.1: Resultado de ensaio BTM (A) Tempo de fratura. (B) Deformação total....	228

I. INTRODUÇÃO

Nos sistemas semi-abertos de refrigeração industrial, que são os sistemas abertos com recirculação de água, a água é reutilizada nos equipamentos de troca térmica ciclicamente. Para que isto aconteça, são utilizadas torres de refrigeração, onde o calor absorvido pela água, através de permutadores de calor existentes no sistema, é dissipado. Estes sistemas permitem uma redução na quantidade de água descartada como efluente para o meio-ambiente, requerendo um menor volume de água de reposição e, conseqüentemente, propiciando a aplicação de tratamentos químicos menos onerosos. A conseqüência principal do ciclo de concentração inerente a estes sistemas é a vulnerabilidade ao desenvolvimento de mecanismos de corrosão, associados a diversos fatores, tais como:

- i- maior tempo de retenção da água, aliado às temperaturas mais altas da mesma, aumentando a tendência ao crescimento biológico. Normalmente, são usados biocidas para este controle;
- ii- taxas de corrosão nas superfícies de troca térmica mais aceleradas do que em quaisquer outras superfícies metálicas do sistema, devido à elevação na concentração dos sais dissolvidos presentes na água com a rápida evaporação do fluido em contato com as mesmas, levando à conseqüente formação de depósitos sobre estas superfícies que favorece o ataque localizado;
- iii- aumento da temperatura que, de modo geral, acelera a corrosão devido à maior mobilidade iônica, aumentando a condutividade do eletrólito. Particularmente para sistemas de resfriamento fechados, nos quais o oxigênio não pode evoluir para a atmosfera, as reações de corrosão aumentam linearmente com o aumento da temperatura, devido à maior taxa de difusão de oxigênio para a superfície metálica, aumentando a quantidade de oxigênio disponível para a reação catódica de redução. Nos sistemas abertos, no qual ao oxigênio pode se desprender do sistema, a taxa de corrosão se elevará até um determinado valor de temperatura, a partir da qual a solubilidade do oxigênio na água

diminui; o teor de oxigênio reduzido passa, portanto, a limitar a redução de oxigênio, logo, diminuindo a taxa de dissolução (ASM, 2003a);

- iv- taxas de corrosão que podem aumentar de acordo com o valor do pH, a depender do meio e do material envolvido. Isto se dá em razão da solubilidade do óxido do metal ocorrer em meio ácido ou alcalino.
- v- a existência de descontinuidades superficiais, tensões internas e particularidades microestruturais, que podem favorecer a formação de regiões anódicas;
- vi- os valores de velocidade do fluxo, que podem tanto favorecer o aumento da sedimentação e a corrosão por células de aeração diferencial, para baixas velocidades, quanto causar a remoção da camada passivante de produtos de corrosão, fazendo com que a corrosão seja acelerada, para o caso da velocidade ser elevada.

Este trabalho, portanto, tem como objetivo ampliar o conhecimento sobre a corrosão de aços inoxidáveis austeníticos e duplex, visando à seleção das ligas mais adequadas especificamente para sistemas de água de refrigeração. É de conhecimento geral que as principais formas de corrosão destes materiais são a corrosão sob tensão (CST) e a corrosão por pite, que, devido aos seus grandes potenciais de danos, têm sido foco de inúmeras pesquisas em todo o mundo. Neste sentido, inúmeros progressos têm sido feitos na determinação de mecanismos de falha e das diversas variáveis que intervêm na resposta do material num meio considerado, através do desenvolvimento de técnicas cada vez mais sofisticadas de análise de superfície, técnicas de identificação de materiais em escala micrométrica e de simulações em laboratório. Apesar destes esforços, inúmeras questões permanecem ainda sem resposta, não somente pela complexidade do assunto, como também pela particularidade de cada aplicação, que envolve condições específicas e muitas vezes desconhecidas na literatura. Tal é o caso deste trabalho, em que se buscou avaliar o comportamento de materiais largamente empregados na indústria, porém sujeitos a condições operacionais não exploradas em pesquisas científicas. Os aços inoxidáveis são reconhecidamente materiais de elevada resistência à corrosão em meios agressivos, devendo-se esta resistência a uma miríade de fatores associados ao próprio

material, seu processo de fabricação, e ao meio a que será exposto. Para se garantir a integridade da passivação, que torna os aços inoxidáveis uma boa alternativa de uso em meios agressivos, todas as variáveis devem ser bem conhecidas, de maneira a se evitar a despassivação das superfícies metálicas. Com base nestas premissas, devem ser selecionados os materiais utilizados na fabricação de trocadores de calor, evitando-se, assim, falhas prematuras, que acarretam paradas de produção e conseqüentes prejuízos materiais e redução de lucro.

II. –REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 OS AÇOS INOXIDÁVEIS E SUA CLASSIFICAÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas – isto é, com teor de ferro superior aos demais elementos da liga, individualmente – com baixo teor de carbono, que contêm, no mínimo, aproximadamente 10,5% de cromo, além de outros elementos de liga adicionados para conferir maior resistência a diversas formas de corrosão ou propriedades específicas. A elevada resistência à corrosão destes aços deve-se à formação de uma película passiva, aderente e transparente, de óxido de cromo, sobre a superfície em extensa variedade de meios (SEDRIKS, 1996). As diferentes ligas de aços inoxidáveis existentes são produzidas com teores de elementos de liga ajustados de forma a fornecer elevada resistência à corrosão por pite, corrosão intergranular causada por sensitização, corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio e corrosão geral (ASM 13 A, 2003). Apresentam também boa resistência à oxidação em elevadas temperaturas. Esta característica é principalmente uma função do teor de cromo, podendo algumas ligas, com elevados teores de cromo, ser utilizadas a temperaturas de até 1000 °C (LIPPOLD e KOTECKI, 2005).

Os aços inoxidáveis são mais comumente identificados pelos sistemas de numeração do *Unified Numbering System* (UNS) – desenvolvido pelos organismos internacionais de normalização: *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e *Society of Automotive Engineers* (SAE) – e do *American Iron Steel Institute* (AISI) (SEDRIKS, 1996), entre outros menos difundidos. As composições químicas nominais e as propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos e austeno-ferríticos, identificados por esses sistemas, são apresentadas nas tabelas II.1 e II.2, respectivamente.

Tabela II.1: Composição química de aços inoxidáveis austeníticos e duplex (ASTM A 240/A 240M – 04 a, 2004)

EL	F	Designação UNS
----	---	----------------

	(Tipo ou Nome Comercial)				
	S30400	S31600	N08904	S31803	S32760
	(304)	(316)	(904L)	(SAF 2205)	(ZERON 100)
C_(a)	0.08	0.08	0.02	0.03	0.03
Mn_(a)	2	2	2	2	1
P_(a)	0.045	0.045	0.045	0.03	0.03
S_(a)	0.03	0.03	0.035	0.02	0.01
Si	0.75	0.75	1	1	1
Cr	18-20	16-18	19-23	21-23	24-26
Ni	8-10.5	10-14	23-28	4.5-6.5	6-8
Mo	-	2-3	4-5	2.5-3.5	3-4
N Cu	0.1	0.1	0.1	0.08-0.02	0.2-0.3
Cu	-	-	1-2	-	0.5-1
W	-	-	-	-	0.5-1

(a) Valores máximos

Tabela II.2: Propriedades mecânicas de aços inoxidáveis austeníticos e duplex (ASTM A 240/A 240M – 04 a, 2004)

Propriedades Mecânicas (valores mínimos)	Designação UNS				
	(Tipo ou Nome Comercial)				
	S30400	S31600	N08904	S31803	S32760
	(304)	(316)	(904L)	(SAF 2205)	(ZERON 100)
Resistência à tração (MPa)	515	515	490	620	750
Limite de Escoamento (MPa)	205	205	220	450	550
Alongamento em 50 mm, %	40	40	35	25	25
Dureza	92 (a)	95 (a)	90 (a)	293 (b)	270 (b)

(a) (Rockwell B) ; (b) (Brinell)

São classificados em 5 diferentes famílias, apresentando, cada uma, características próprias referentes às propriedades mecânicas e resistência à corrosão. A divisão dos aços

inoxidáveis nestas cinco famílias baseia-se na microestrutura, fatores cristalográficos, composição química e mecanismos de endurecimento. São elas (ASM 13B, 2005):

Aços inoxidáveis martensíticos: São ligas cuja microestrutura é determinada principalmente pelo percentual de cromo que pode variar de 11,5 a 18%, de carbono, que pode atingir até 1,2% e pelo tratamento térmico realizado. Outros elementos de liga podem ser adicionados, conferindo características específicas ao aço. Apresentam estrutura austenítica a elevadas temperaturas, que pode ser transformada em martensita através de resfriamento até a temperatura ambiente. Para a obtenção de propriedades mecânicas apropriadas para aplicações de engenharia, estes aços, endurecidos por transformação martensítica, devem ser revenidos. A temperatura de revenimento deve ser adequada para se evitar perdas da resistência mecânica e da resistência à corrosão, atribuídas à precipitação de carbonetos de cromo (SEDRIKS, 1996, MARIANO e MUROLO, 2006). A maior fragilidade dos aços de graus martensíticos é a sua susceptibilidade à absorção de hidrogênio atômico, que resulta na fragilização por hidrogênio, particularmente em meio de sulfeto (DILLON, 1995).

Aços inoxidáveis ferríticos: São ligas de Fe-Cr, de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), que apresentam elevada resistência ao escoamento e baixa ductilidade (ASM 13B, 2005). Esta classe de liga pode conter entre 10,5 e 30% de cromo. As principais ligas comercialmente existentes contêm entre 15 - 18%. Esses aços são ferromagnéticos e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. A estrutura ferrítica desses aços causa alguns problemas de ordem metalúrgica que podem influenciar o comportamento em corrosão, tais como: transição dútil-frágil, precipitação de fases intermetálicas, fragilização em alta temperatura, baixa ductilidade de soldas e sensitização (SEDRIKS, 1996). São resistentes à fragilização por hidrogênio, mas podem sofrer corrosão sob tensão em meios cáusticos e, em muito menor extensão, em meio de cloreto. O novo grupo chamado de "superferrítico", que contém molibdênio e baixos teores de carbono, nitrogênio e outros elementos intersticiais, apresenta melhor resistência à corrosão por pite, provocada por cloreto e à corrosão sob tensão. Em contrapartida, esses aços exibem deficiente resistência ao impacto e baixa soldabilidade (DILLON, 1995).

Aços inoxidáveis austeníticos: são ligas de Fe-Cr-Ni, de estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc). A austenita é não magnética, possuindo relativa baixa resistência ao

escoamento e elevada ductilidade e tenacidade. Essas propriedades mecânicas, aliadas à alta taxa de deformação plástica, fazem do grau austenítico o mais comum entre aços inoxidáveis. Com relação às propriedades físicas, essas ligas possuem baixa condutividade térmica e elevada expansão térmica, resultando, na soldagem, em maior distorção do que nos outros graus ferríticos ou martensíticos (Lippold e Kotecki, 2005). Os aços austeníticos podem sofrer sensibilização quando sujeitos a elevadas temperaturas, e apresentar corrosão intergranular quando expostos a meios agressivos. Este efeito pode ser reduzido pelo uso de graus com baixo teor de carbono ($< 0,03\%$) ou com os graus estabilizados, ou seja: que possuem adição de titânio ou nióbio. Todos os aços austeníticos são susceptíveis à corrosão sob tensão. Alguns, entretanto, possuem elevados teores de níquel e molibdênio, apresentando desempenho satisfatório. (ASM 13B, 2005). Esses aços austeníticos superligados recebem o nome de **aços inoxidáveis superausteníticos** devido à sua alta resistência à corrosão, principalmente por pite e em fresta, representada pelo elevado índice de resistência ao pite (*Pitting Resistance Equivalent Number- PREN*) (GRAVALLOS et al., 2007). A diferença, portanto, entre os aços inoxidáveis austeníticos e superausteníticos é basicamente a composição química. Assim, os aços inoxidáveis superausteníticos possuem características mecânicas, físicas e químicas particulares devido ao baixo teor de carbono, combinado com o alto teor de níquel e cromo. Esta relação é melhorada com a adição de molibdênio e cobre, tornando estes aços resistentes a meios corrosivos muito agressivos, sendo especialmente empregados em meios sulfurosos, fosfóricos e clorídrico (BERTHIER et al., 2003).

Aços inoxidáveis duplex: apresentam como principal característica a composição mista da matriz de ferrita e austenita, geralmente na proporção de 1:1. Suas principais vantagens com relação aos aços inoxidáveis citados acima são as melhores propriedades mecânicas, aliadas à maior resistência à corrosão. Como característica geral, os aços duplex apresentam os elementos estabilizadores da fase ferrita, tais como o cromo e molibdênio, em concentrações superiores às daquelas dos elementos austenitizantes, como o níquel. Além do sensível aumento na resistência à corrosão localizada, em meio contendo íons cloretos, promovido pela adição de molibdênio, quando comparados aos aços inoxidáveis com fase única (DILLON, 1995), esses materiais apresentam baixo custo devido ao seu reduzido teor de níquel. A primeira geração de aços duplex empregava o níquel como elemento estabilizador da austenita. Estes aços apresentam propriedades superiores na condição recozida, ocorrendo, entretanto, segregação de cromo e molibdênio entre as duas fases

após soldagem (ASM 13B, 2005) e a formação de contínuas regiões de ferrita na zona termicamente afetada, ZTA (SEDRIKS, 1996), com a resultante redução de sua resistência à corrosão e tenacidade. A adição de nitrogênio como elemento estabilizador da austenita aos aços inoxidáveis de segunda geração estabelece o balanço de fases mais rapidamente e minimiza a segregação de cromo e molibdênio, representando uma melhora da soldabilidade desses aços (ASM 13B, 2005). Esta nova geração de aços inoxidáveis duplex alia as elevadas resistência mecânica e resistência à corrosão à boa tenacidade e ainda boa resistência à corrosão sob tensão em meio de cloreto, o que propiciou sua aplicação em condições severas de serviço, como elevadas pressões e temperaturas e meios agressivos. De maneira a satisfazer a condições de serviço cada vez mais severas, foram desenvolvidos os **aços inoxidáveis superduplex**, que são definidos como aqueles aços inoxidáveis duplex que apresentam índice de resistência ao pite (*Pitting Resistance Equivalent Number- PREN*) superior a 40. Esta característica se deve aos maiores teores de molibdênio, cromo e nitrogênio apresentados nas ligas.

Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação: De acordo com a designação do *Unified Numbering System* (UNS), estes aços são subdivididos nos tipos: martensítico, semiaustenítico e austenítico. Os do tipo austenítico são endurecidos por precipitação através de tratamento de envelhecimento; os semiausteníticos são fornecidos na condição austenítica, devendo esta austenita ser transformada, através de tratamento térmico, em martensita para, em seguida, ser endurecida por precipitação; nos tipos austeníticos, a austenita é endurecida por precipitação diretamente. O processo de envelhecimento por precipitação envolve a formação de fases intermetálicas que impedem a movimentação de discordâncias durante a deformação, aumentando a resistência mecânica. O endurecimento por precipitação geralmente resulta em pequena redução da resistência à corrosão e no aumento da susceptibilidade à fragilização por hidrogênio. Possuem teores de cromo e níquel entre 10% e 18,5% e 4,25% e 25%, respectivamente, além de outros elementos de liga, como por exemplo: cobre, titânio, molibdênio e alumínio (SEDRIKS, 1996).

A seguir serão tratadas em detalhes as principais características e propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex, objetos desta tese.

II.2 COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA DOS AÇOS AUSTENÍTICOS E DUPLEX

II.2.1 AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

Estamos interessados nos aços inoxidáveis austeníticos, designados pela série 300, mais especificamente, os aços tipo 304 (S30400) e 316 (S31600), e no aço inoxidável superaustenítico tipo 904L. O aço inoxidável tipo 304 é um aço para uso geral, amplamente empregado; apresenta excelente combinação de resistência à corrosão e à oxidação, facilidade de conformação, adequada soldabilidade, boa ductilidade e boa resistência ao impacto até a temperatura de -183 °C (DILLON, 1995). O tipo 316 contém molibdênio, o que o torna mais resistente à corrosão por pite, em ambientes marinho, do que o tipo 304.

Os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 do *American Iron Steel Institute* (AISI) são essencialmente ligas de Fe-Cr-Ni. A microestrutura austenítica é obtida através da adição de elementos de liga que são estabilizadores da fase austenita. O níquel é o elemento substitucional básico usado como estabilizador da austenita e o cromo, o principal elemento ferritizante. O equilíbrio das fases depende, portanto, da proporção entre esses elementos, conforme apresentado no diagrama ternário da figura II.1.

Além do níquel e cromo, outros elementos de liga, intersticiais ou substitucionais, podem ser usados para a obtenção de propriedades requeridas para o aço inoxidável, sendo também classificados como elementos austenitizantes – Cu, Mn, N, C, Co – ou ferritizantes – Mo, V, Al, Nb, Ti, Si, W (LACOMBE et al., 1993, SOURMAIL, 2001). Seus efeitos são calculados usando-se a noção de cromo e níquel equivalente, conforme as fórmulas empíricas:

$$\mathbf{Ni_{eq}} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0.5(\%Mn) + 0.3(\%Cu)$$

e

$$\mathbf{Cr_{eq}} = \%Cr + 2(\%Si) + 1.5(\%Mo) + 5(\%V) + 5.5(\%Al) + 1.75(\%Nb) + 1.5(\%Ti) + 0.75(\%W).$$

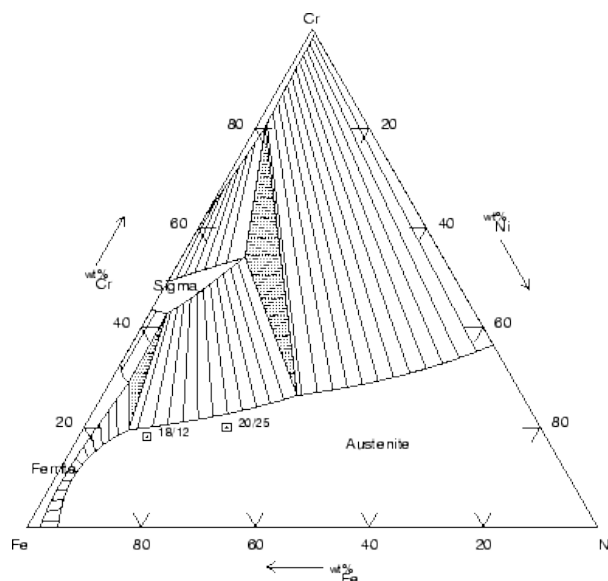


Figura II.1: Diagrama Fe-Cr-Ni a 750 °C (SOURMAIL, 2001).

Quando uma considerável quantidade de níquel é substituída por manganês e nitrogênio, obtém-se o grupo dos aços inoxidáveis austeníticos designados pela série 200 do *American Iron Steel Institute* (AISI) (SEDRIKS, 1996, DILLON, 1995).

Os benefícios das adições dos elementos de liga, entretanto, trazem inevitáveis desvantagens, entre as quais a mais importante é a instabilidade microestrutural do material. Já na solidificação, ou durante processamento termomecânico ou serviços a temperaturas elevadas, um número significativo de fases podem se formar. Na maioria dos casos, estas fases são indesejáveis e devem ser minimizadas através de processos cuidadosos (PADILHA e RIOS, 2002). A descrição dos principais precipitados encontra-se nos parágrafos subsequentes.

A exposição dos aços austeníticos a elevadas temperaturas por longos períodos de tempo pode resultar na formação de diversos precipitados, dentre os quais o carboneto $M_{23}C_6$ é o mais importante para os aços inoxidáveis austeníticos não estabilizados, por originar o fenômeno conhecido como sensitização (SEDRIKS, 1996, MARTINS et al., 1998). É sabido que a solubilidade do carbono na austenita diminui rapidamente com a redução da temperatura e também na presença de elevados teores de níquel. Como consequência, a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ torna-se freqüente nestes materiais. O molibdênio, presente em certas ligas, pode ainda causar a precipitação de

carbonetos do tipo M_6C , onde M representa o Cr, Mo e Fe. Entretanto, este precipitado é encontrado em menores quantidades do que o carboneto $M_{23}C_6$ na maioria dos aços inoxidáveis austeníticos (PADILHA e RIOS, 2002).

$M_{23}C_6$ é uma notação geral para o $Cr_{23}C_6$, já que, frequentemente, Ni, Mo e Fe podem substituir parcialmente o cromo. Segundo Sourmail (SOURMAIL, 2001) a precipitação se dá nos contornos de grão, nos contornos coerentes e incoerentes de macla e intragranularmente nas discordâncias, nesta ordem. A precipitação de $M_{23}C_6$ nos contornos de grão tem sido foco de muitas investigações, motivada pela sua importância em termos de resistência à corrosão. A figura II.2 ilustra a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ em contornos de grão de um aço austenítico estabilizado ao titânio (PADILHA e RIOS, 2002).

Este tipo de precipitado está associado à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis austeníticos, quando sujeitos a meios agressivos, já que a sua formação ao longo dos contornos de grão da austenita causa uma redução local de cromo, resultando na perda das propriedades do aço inoxidável na região afetada. O aço é dito "sensitizado", ou seja: susceptível à corrosão intergranular.

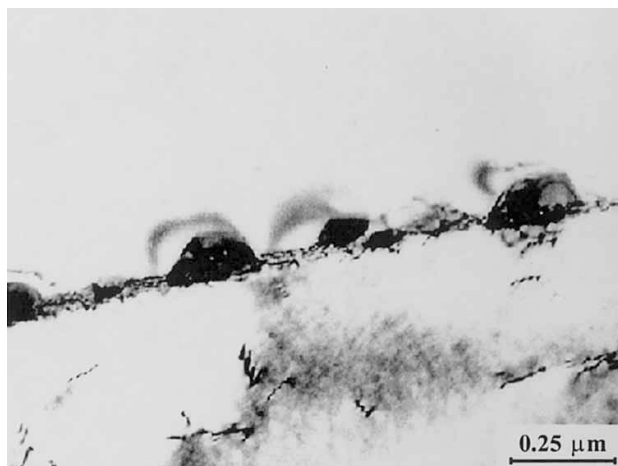


Figura II.2: Morfologia de carbonetos $M_{23}C_6$ precipitados em contornos de grãos de um aço inoxidável austenítico (PADILHA e RIOS, 2002).

A figura II.3 apresenta, através da curva transformação–tempo–temperatura (TTT) para o aço inoxidável austenítico tipo 316, a cinética de precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$, além das fases intermetálicas sigma (σ), chi (χ) e Laves (η). Observa-se que a

precipitação de carbonetos pode ocorrer em um tempo muito reduzido, comparativamente aos demais precipitados (SEDRIKS, 1996).

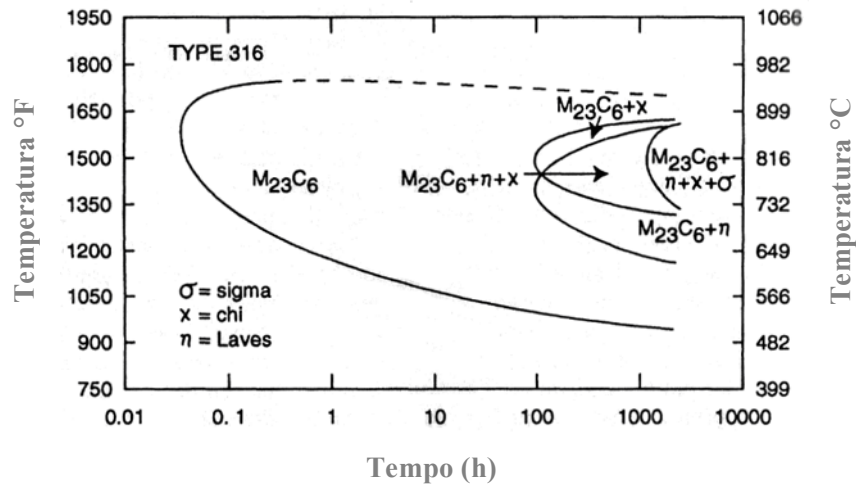


Figura II.3: Curva TTT comparando a cinética de precipitação de fases intermetálicas e carbonetos no aço tipo 316 (SEDRIKS, 1996).

A ferrita delta é uma fase rica em cromo e outros elementos estabilizadores de ferrita e empobrecida de níquel e outros elementos estabilizadores da austenita, sendo indesejável por dificultar o trabalho a quente, além de reduzir a resistência à corrosão por pite. A composição dos aços da série 300 é balanceada, com base no diagrama de Schaffler, pelo cálculo do níquel e cromo equivalente, de forma a reduzir a formação desta fase.

Com relação às três fases intermetálicas, as mais frequentemente encontradas nos aços inoxidáveis austeníticos são a sigma (σ), chi (χ) e a de Laves (η). Outras fases também podem ser encontradas ocasionalmente, como a G, R, mu (μ), entre outras. A precipitação destas fases secundárias na austenita está, normalmente, associada a consequências indesejáveis, como o empobrecimento da matriz em elementos de liga, tais como o Cr e Mo. Outros efeitos são: a perda de ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão (PADILHA e RIOS, 2002).

A precipitação das principais fases intermetálicas, sigma, Chi e de Laves, requerem exposição de longa duração a elevadas temperaturas para os aços tipo 316 e 304, conforme mostrado na figura II.3 para o aço tipo 316.

A fase sigma (σ) se forma muito lentamente nos aços da série 300 (SEDRIKS, 1996). Sua precipitação se dá como consequência da exposição em altas temperaturas, durante processos de resfriamento após a solidificação, tratamentos térmicos de envelhecimento, ou ainda em serviço (ESCRIBA et al., 2006, CHASTELL, FLEWITT, 1979), ocorrendo na faixa aproximada de temperaturas entre 550 e 900 °C (PADILHA e RIOS, 2002). É encontrada em significantes quantidades nos aços tipo 304 e 316 somente após 10000 horas de exposição a uma temperatura de 700 °C, conforme reportado por MINAMI et al. (1986). Sua composição no aço inoxidável tipo 316 é de 55%Fe–29%Cr–5%Ni–1%Mo, segundo SEDRIKS (1996). De acordo com LAI (1983), esta composição é de 44%Fe–29,2%Cr–8,3%Mo, não tendo sido reportado o percentual de Ni. Sua formação é favorecida por alguns elementos, como Cr, Nb, Ti e Mo (SEDRIKS, 1986, SOURMAIL, 2001). BARCIK (1988) relatou que a formação da fase sigma na austenita é aproximadamente 100 vezes mais lenta do que na ferrita, concluindo, portanto, que a ferrita delta acelera a precipitação da fase sigma. ESCRIBA et al. (2006), em estudo sobre precipitação de fase sigma de tipos diferentes de aços inoxidáveis, concluíram, para um aço inoxidável tipo 316L, que a fase sigma formou-se preferencialmente nas ilhas de ferrita delta presentes na microestrutura do material, ocorrendo também, para tempos mais longos, nos contornos de grão. Segundo PADILHA e RIOS (2002), a precipitação diretamente na austenita é mais lenta devido a três fatores. O primeiro é a necessidade da precipitação de carbonetos e nitretos preceder à precipitação da fase sigma, em razão da baixa solubilidade de carbono e nitrogênio na fase sigma. O segundo e o terceiro são a lenta difusão de elementos substitucionais na austenita e a mais difícil nucleação devido à fase sigma ser incoerente com a austenita. Os efeitos negativos associados à fase sigma são a perda da resistência à corrosão localizada, causada pela redução de cromo e molibdênio nos contornos de grão, bem como a perda de ductilidade (SEDRIKS, 1996).

As precipitações das fases chi (χ) e de Laves (η) geralmente antecedem formação da fase sigma (σ) (PADILHA e PLAUT, 2003). A faixa de temperatura em que ocorre a precipitação da fase chi (χ) é mais estreita do que aquela em que ocorre a precipitação da fase sigma. Sua precipitação depende ainda do teor de Mo da liga e/ou da presença de Ti (PADILHA e RIOS, 2002, PADILHA e PLAUT, 2003). Forma-se, principalmente, nos contornos de grão, nos contornos incoerentes e coerentes de macla e em discordâncias na matriz. A nucleação desta fase é acelerada pelo trabalho a frio (PADILHA e RIOS, 2002) e, devido à redução de Mo na matriz, pode contribuir para uma redução na resistência à

corrosão por pite e em fresta do material. A composição da fase chi, formada no aço inoxidável tipo 316 é de 52%Fe–21%Cr–22%Mo–5%Ni, segundo SEDRIKS (1996). Nota-se, na composição, o enriquecimento do teor de molibdênio relativamente à composição da matriz austenítica. A figura II.4 apresenta um resumo das cinéticas de precipitação isotérmica de fases importantes para várias ligas de aço inoxidável. Observa-se, para o aço inoxidável tipo 904L, que as cinéticas de precipitação das fases χ e σ podem ser muito rápidas na faixa de temperatura entre 700 e 800 °C (ASM 13 A, 2003).

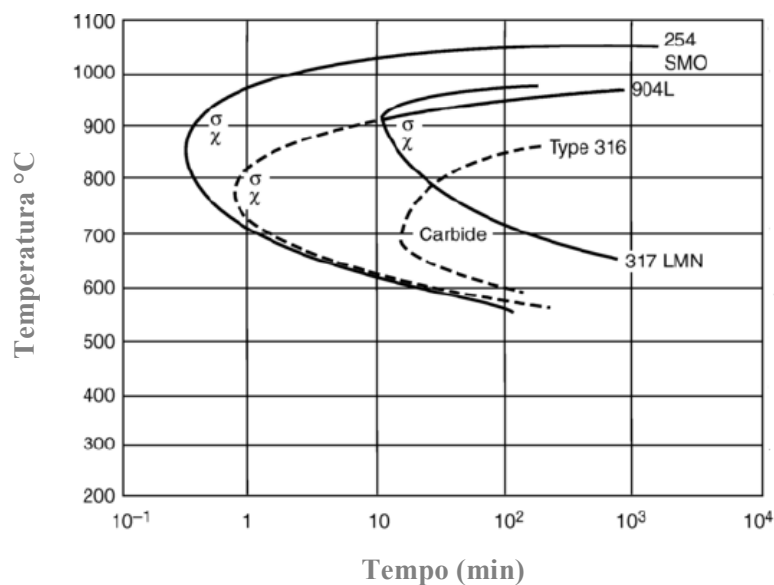


Figura II.4: Cinética de precipitação de χ e σ para o aço tipo 904L (ASM 13 A, 2003).

A fase de Laves é encontrada em vários graus austeníticos. É normalmente um constituinte menor. Entretanto, assim como a fase chi, ela pode aumentar a susceptibilidade à corrosão por pite em razão do decréscimo do teor de molibdênio da matriz na proximidade dos precipitados (SOURMAIL, 2001). A composição da fase Laves no aço inoxidável tipo 316 – 38%Fe–11%Cr–45%Mo–6%Ni (SEDRIKS, 1996) – mostra o teor de Mo muito superior ao da matriz.

II.2.2 AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX

A composição de fases ferrítica e austenítica é a especial vantagem dos aços duplex, pois possibilita a combinação das propriedades favoráveis dos dois sistemas cristalinos, cúbico de corpo centrado (ccc) e cúbico de face centrada (cfc), respectivamente, resultando

em um material com boa resistência à corrosão e elevadas propriedades mecânicas, aliadas à boa tenacidade, usinabilidade e soldabilidade.

O balanço das duas fases depende das proporções dos elementos estabilizadores da ferrita – Cr, Mo, Ti, Si, Al, Nb, V, W e B – e da austenita, que são o Ni, Cu, C, N, Mn e Co, além das transformações térmicas a que se submeteu o material durante a sua fabricação (MORENO, 2004).

Os diferentes tipos de aços inoxidáveis duplex são classificados, segundo a sua composição química, em três grupos (LUNDIN, 2005, SENATORE et al., 2007, GIRALDO, 2001):

- i- Aços inoxidáveis duplex de baixa liga: são ligas do tipo Cr–Ni–N que, devido ao menor teor de elementos de liga, são materiais muito econômicos. Substituem os austeníticos tipo 304 e 316;
- ii- Aços inoxidáveis duplex de média liga: são ligas do tipo Cr–Ni–Mo–N e os mais populares entre as ligas de aço duplex. Um representante típico desta família é o UNS S31803 (SAF 2205). Apresentam resistência à corrosão intermediária entre os austeníticos tipo 316 e aços inoxidáveis superausteníticos com 6% de molibdênio;
- iii- Aços inoxidáveis duplex de alta liga: são ligas do tipo Cr–Ni–Mo–N, com ou sem adição de Cu ou W, comumente designados como superduplex. Apresentam elevada resistência à corrosão, comparável aos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio.

Os elementos de liga Cr, Mo e N aumentam a resistência à corrosão por pite e em fresta dos aços duplex. O benefício da complexa interação entre esses elementos foi estudado, visando-se à avaliação da resistência dos aços inoxidáveis duplex a essas formas de corrosão (SEDRIKS, 1996). Para este fim, LORENZ e MEDWAR (1969), determinaram o Índice Equivalente de Resistência ao Pite (*PREN–Pitting Resistance Equivalent Number*), cuja fórmula encontra-se abaixo:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3(\% \text{Mo}) + 16(\% \text{N}).$$

Esta equação é indicada para os aços inoxidáveis austeníticos, sendo utilizada na comparação entre esses e os aços inoxidáveis duplex. Considerando o efeito dos elementos Cu e W, Hagen e colaboradores (HAGEN et al., 1969) propuseram a seguinte fórmula adicional:

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3(\% \text{Mo} + \% 0,5 \text{W}) + 2(\% \text{Cu}) + 16(\% \text{N})$$

Segundo ambas as fórmulas, quanto maior o valor do PREN, maior a resistência do material à corrosão por pite. Os aços inoxidáveis superduplex, que foram projetados para aplicações em meios agressivos, apresentam valores de PREN maiores que 40 (GIRALDO, 2001, SEDRIKS, 1996).

Apesar da boa correlação entre o PREN e resultados de diversos ensaios de corrosão, essas expressões devem ser usadas visando somente a estabelecer uma classificação entre diferentes aços. No caso dos aços inoxidáveis duplex, deve-se levar em conta, ainda, a diferença na resistência à corrosão por pite das duas fases, em razão da partição desigual dos elementos de liga entre a austenita e ferrita. Caso uma das fases apresente menor resistência à corrosão, esta determinará o comportamento do material (SENATORE et al., 2007). De acordo com PERREN (2001a), as propriedades em corrosão das fases austenita e ferrita dos aços superduplex dependem fortemente da composição química real, já que os principais elementos de liga, Cr, Ni, Mo e N, não são distribuídos igualmente entre as duas fases. A austenita é rica em Ni e N, enquanto a ferrita é rica em Cr e Mo. A distribuição destes elementos pode afetar a resistência à corrosão da liga ou de cada fase isoladamente.

As citadas propriedades do aço duplex só podem ser atingidas, contudo, se a referida microestrutura balanceada estiver livre de precipitação de fases secundárias. A grande quantidade de elementos de liga existente nos aços duplex favorece as precipitações de fases intermetálicas e de carbonetos nestes materiais (POHL et al., 2005), quando sujeitos

a elevadas temperaturas (na faixa entre 300 e 1000 °C). Tais fases são, principalmente, as fases intermetálicas sigma (σ), chi (χ) e R, ϵ , π , G, austenita secundária e carbonetos, dos tipos MC, M_6C , $M_{23}C_6$ e M_7C_3 e nitretos – Cr_2N . Estas transformações de fase ocorrem no estado sólido, próximas a regiões de nucleação caracterizadas por elevadas energias interfaciais, como, por exemplo, os contornos de grão, contornos de macla e os contornos de fase. Elementos como o Cr e o Mo tendem a sair da solução sólida e formar compostos intermetálicos, com estruturas características e diversas cinéticas de formação (CALLIARI et al., 2004).

A figura II.5 mostra de forma resumida os precipitados que podem ser formados nos aços duplex, em função da temperatura e composição química da liga (LUNDIN at al., 2007, MERINO e PENA, 1993). É evidente que a maioria dos precipitados formados está associada à ferrita ou aos elementos ferritizantes, como o Cr, Mo e W. Devido às elevadas concentrações de Cr e Mo, todas as fases intermetálicas consomem substanciais quantidades de elementos de liga importantes, causando uma depleção na matriz adjacente, com efeitos indiretos na redução da corrosão dos aços duplex (NILSSON et al., 2007). A nucleação de fases secundárias e seu crescimento subsequente causam aumento de dureza e significativa redução de tenacidade do material (CALLIARI et al., 2004) e da resistência à corrosão localizada.

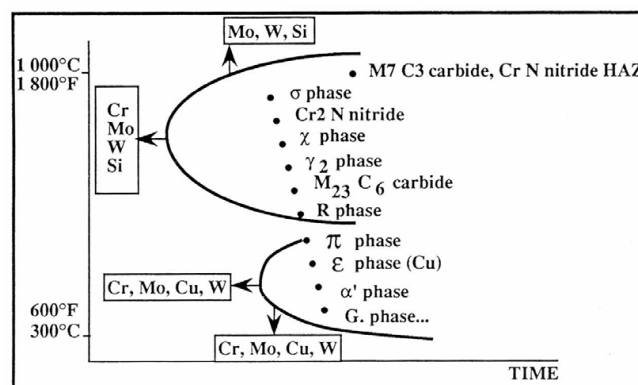


Figura II.5: Possíveis precipitados formados nos aços duplex, em função da temperatura e composição química (CHARLES, 1991).

A tabela II.3 apresenta um resumo dos principais precipitados que podem ser formados nos aços duplex e suas temperaturas de formação, conforme GUNN (2003). Não há uma unanimidade sobre as faixas de temperatura de precipitação encontradas na literatura, podendo haver variações conforme a fonte de consulta.

Tabela II.3: Fases formadas nos aços duplex (GUNN et al., 2003)

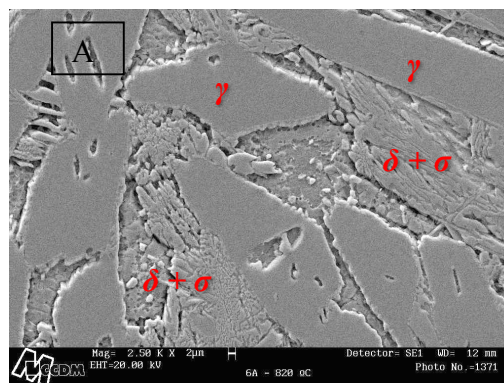
Tipo do Precipitado	Faixa de temperatura
σ	600-1000
χ	700-900
R	550-650
π	550-600
ε	Não definido
Cr ₂ N	700-950
M ₂₃ C ₆	650-1000
M ₇ C ₃	950-1050

Dentre os precipitados formados nos aços duplex, o mais importante é a fase sigma (σ), devido aos efeitos negativos para a resistência ao impacto e à corrosão do material (ESCRIBA et al, 2006, LUNDIN, 2005, GUNN, 2003) e à sua grande fração volumétrica (MERINO e PENA, 1993). É um composto intermetálico rico em Cr(23–34%), Fe(50–60%) e Mo(3–9%) e empobrecido em Ni(3–5%) e W(0–7%), com estrutura tetragonal complexa (CALLIARI et al., 2004).

Conforme estudo apresentado por ESCRIBA et al. (2006), o aço inoxidável duplex 2205 (UNS S31803) é altamente susceptível à ocorrência de precipitação de fase sigma. Forma-se rapidamente na faixa de temperatura entre 650 a 950 °C, sendo que sua taxa máxima de formação se dá em torno de 850 °C. Nos aços superduplex, para uma temperatura de aproximadamente 900 °C, a decomposição da ferrita em fase sigma pode levar apenas dois minutos (GUNN, 2003). Segundo POHL et al. (2005), em trabalho sobre a influência da morfologia da fase sigma sobre as propriedades de aços duplex, a nucleação desta fase se dá, principalmente, nas interfaces entre austenita e ferrita (STRUTT e LORIMER, 1986). A precipitação acontece também nos contornos de grãos ferríticos (LUNDIN, 2005), e o crescimento ocorre como resultado de uma transformação eutectóide da ferrita em austenita e fase sigma (σ), até que a ferrita seja completamente consumida. Os elementos que estabilizam a ferrita, como o Cr e o Mo, aceleram a

formação da fase sigma (GIRALDO, 2001). A cinética de formação da fase sigma é, portanto, influenciada pela composição da liga e pela temperatura do tratamento térmico.

Dependendo da temperatura de formação, a morfologia para a fase sigma (σ) apresenta diferenças (POHL et al., 2005). As figuras II.6 A, B, C ilustram a microestrutura e as três diferentes morfologias apresentadas pela fase sigma, precipitada em um aço inoxidável superduplex, após tratamentos térmicos realizados durante 2 horas em três diferentes temperaturas (MARTINS et al., 1998). Relativamente às figuras, observa-se que, a 820 °C, a fase sigma se apresentou dispersa com a ferrita δ ; para a temperatura de 920 °C, os precipitados se apresentaram na forma de rede contínua. Segundo os autores, essa morfologia favorece a propagação de trincas nas interfaces entre as fases. Por último, a 940 °C, foi encontrada uma morfologia mista de precipitados alongados e rendilhados, englobando a ferrita. Para o envelhecimento realizado a 520 °C, não foi verificada qualquer modificação da microestrutura austeno-ferrítica do material.



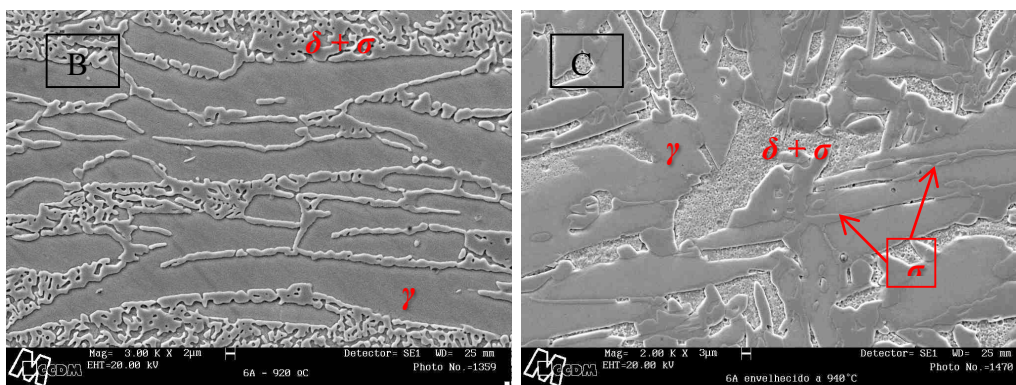


Figura II.6.: Morfologia da fase sigma nas temperaturas A)820 °C , B)920 °C e C)940 °C (MARTINS et al., 1998).

O efeito prejudicial da fase sigma na resistência à corrosão dos aços duplex deve-se ao empobrecimento em cromo e molibdênio da ferrita adjacente (RAVINDRANATH e MALHOTRA, 1995, PARK et al., 2005), tornando-se a liga, assim, susceptível à corrosão localizada. Outro efeito associado a essa fase é a redução significativa da tenacidade e do limite de escoamento do material. A fase sigma pode se dissolver através de tratamento de solubilização, normalmente entre 1050 e 1100 °C, seguido de resfriamento rápido, para se evitar nova precipitação de fases secundárias.

A precipitação de nitreto de cromo (Cr_2N) pode ocorrer entre 700 e 900 °C, em condição de resfriamento rápido, devido à supersaturação da ferrita em nitrogênio, especialmente para os aços superduplex (NILSSON, 1997, MORENO, 2004). Estes precipitados são nucleados nas discordâncias dos grãos ferríticos, acumulando-se no centro dessa fase, conforme ilustração na figura II.7. Raramente são encontrados próximos aos contornos ferrita/austenita; durante a têmpera, o nitrogênio presente próximo ao contorno da ferrita pode migrar para a fase austenita adjacente, a qual possui, entretanto, elevada solubilidade para o nitrogênio (PERREN et al., 2001b). A presença desses nitretos leva a um empobrecimento de cromo em torno dos precipitados, reduzindo a resistência à corrosão. A formação desta fase nos aços duplex e superduplex é favorecida pelo aumento do teor de N como elemento de liga. Por outro lado, zonas termicamente afetadas em juntas soldadas podem se tornar quase que totalmente ferríticas e repletas de nitretos de cromo (Cr_2N) em decorrência da perda parcial de nitrogênio da liga. Isto fato se explica pela solubilidade do N na ferrita ser muito baixa.

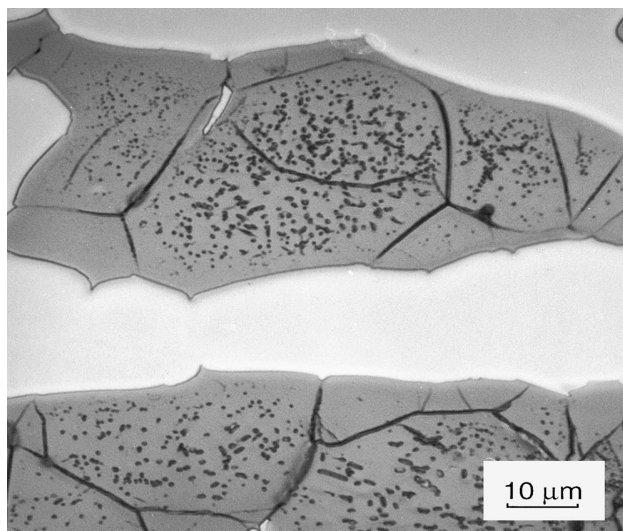


Figura II.7: Cr_2N na matriz ferrítica de um aço superduplex 25,1Cr-7,1Ni-3,7Mo-3,8Mn-0,38N (após solubilização a 1250 °C e têmpera) (PERREN et al., 2001b).

A fase chi (χ) é um composto intermetálico rico em Mo(9–22%) e Cr(20–28%), com estrutura cúbica, que precipita entre as temperaturas de 700 e 900 °C nos aços duplex (CALLIARI et al., 2004), com uma fração volumétrica inferior a da fase sigma e tempos de exposição igualmente menores. É uma fase metaestável e precursora da fase sigma (σ), decompondo-se totalmente nessa fase após longos tempos de exposição na faixa de temperatura citada. O estudo de CALLIARI et al. (2004), sobre a precipitação de fases secundárias no aço duplex SAF 2205, após tratamentos térmicos realizados nas temperaturas de 780, 850 e 900 °C, evidenciaram que a transformação da fase chi (χ) em sigma (σ) é um processo gradual, durante o qual a composição das fases intermetálicas varia entre as duas composições limites. A 780 °C ocorreu a precipitação apenas da fase chi (χ), conforme micrografia apresentada na figura II.8, enquanto ao final do tratamento térmico a 900 °C, foi observada exclusivamente a fase sigma (σ). Segundo os autores, estes resultados indicam a fase chi (χ) como possível sítio preferencial para a precipitação da fase sigma (σ).

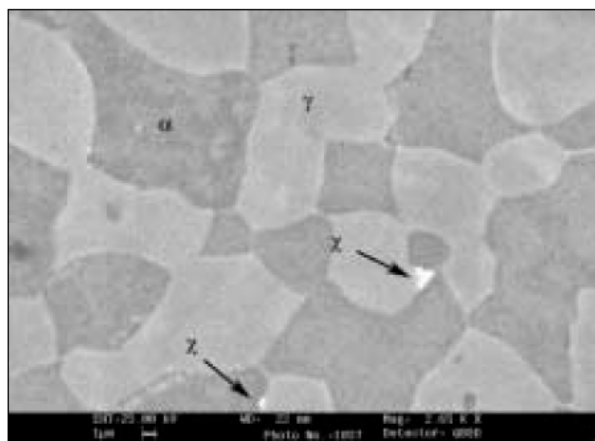


Figura II.8: Micrografia mostrando diferentes contrastes entre fases devidos à composição química. (CALLIARI et al., 2004).

A precipitação de chi (χ) requer que o aço inoxidável seja ligado ao Mo (ROSSITTI, 2000). Esta fase é facilmente distinguida ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), por elétrons retro-espalhados, devido à diferença na concentração de Mo (NILSSON, 1997, JOSEFSSON et al, 1991, CALLIARI et al., 2004), conforme se vê na figura II.8, na qual se visualiza a fase chi (χ), mais brilhante. Os sítios preferenciais de precipitação desta fase são as interfaces austenita/ferrita, com crescimento na ferrita. Sua influência sobre as propriedades de corrosão e tenacidade é semelhante à da fase sigma (GUNN, 2003).

A fase de Laves ou R precipita entre 600 e 700 °C, segundo SEDRIKS (1996), ou 550 a 650 °C, de acordo com Nilsson (2007), ou ainda entre 550 e 700°C, conforme VORONENKO (1997). Os sítios de precipitação são tanto as interfaces austenita/ferrita (GIRALDO, 2001, VORONENKO, 1997), como também os grãos ferríticos (GUNN, 2003), com uma composição aproximada de 30%Fe–25%Cr–35%Mo–6%Ni–4%Si (LUNDIN, 2005, VORONENKO, 1997). Como é rica em Mo, essa fase é prejudicial para a resistência à corrosão por pite, em razão da redução do teor de Mo na matriz adjacente. Devido à sua baixa fração volumétrica e à limitada faixa de temperatura na qual precipita, é, provavelmente, a menos importante das fases intermetálicas precipitadas nos aços duplex (NILSSON et al., 2007). É prejudicial também para a tenacidade do material (VORONENKO, 1997). A taxa de formação mais elevada ocorre para a faixa de temperatura de 550 a 600 °C. A temperaturas mais elevadas, a formação de R é mais difícil, transformando-se em fase sigma com pequeno tempo de envelhecimento (LUNDIN, 2005).

A fase π possui a fórmula química ideal – $\text{Fe}_7\text{Mo}_{13}\text{N}_4$ – apresentada na tabela II.3. Entretanto, foi encontrada contendo aproximadamente 28%Fe–35%Cr–3%Ni– 4% Mo, à temperatura de 600 °C (LUNDIN, 2005, VORONENKO, 1997). Foi identificada em sítios intragranulares na região de solda em aço duplex, após tratamento térmico a 600 °C, por várias horas (GUNN, 2003). Esta fase, assim como as demais, é deletéria para a tenacidade e resistência à corrosão por pite (NILSSON, 1992).

Os carbonetos do tipo M_7C_3 precipitam em contornos de grãos ferrita/austenita, na faixa de temperatura de 950 a 1050 °C segundo Gun (2003). Entretanto, como sua formação leva 10 minutos, podem ser evitados através de técnica normal de têmpera (GUNN, 2003). Entre as temperaturas de 500 e 950 °C ocorre a precipitação de carbonetos do tipo M_{23}C_6 , normalmente nas interfaces austenita/austenita, ferrita/ferrita e, principalmente, nos contornos de grão austenita/ferrita. Os carbonetos precipitados nos contornos de grão austenita/austenita exibirão comportamento característico dos aços austeníticos. Portanto, para se evitar a sensitização e, conseqüentemente, a corrosão intergranular nos aços duplex, devem ser evitados os contornos de grão austenita/austenita longos e contínuos (SEDRIKS, 1996). Esses precipitados têm menos importância nos aços superduplex do que nos aços duplex, em razão do baixo teor de carbono apresentado por aqueles.

Uma das conseqüências importantes da formação de fases secundárias nos aços inoxidáveis duplex é a deterioração das propriedades mecânicas. CALLIARI et al., (2007), avaliaram a tenacidade à fratura do aço duplex SAF 2205, após tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 780 a 900 °C, para tempos relativamente curtos, durante os quais fossem produzidas pequenas quantidades destes precipitados. Os resultados, obtidos através de ensaios Charpy à temperatura ambiente, revelam a relação existente entre o teor e, também, da morfologia das fases intermetálicas, com a energia de impacto. A figura II.9 mostra a deterioração da tenacidade com o aumento da fração volumétrica de fases secundárias. Observa-se que para uma fração volumétrica inferior a 0,5%, entretanto, os valores de tenacidade apresentam grande variação, indicando, segundo os autores, uma provável dependência da morfologia e distribuição das fases

secundárias. A pesquisa determinou ainda um teor crítico de precipitados maior do que 1% para a ocorrência de fratura frágil à temperatura ambiente.

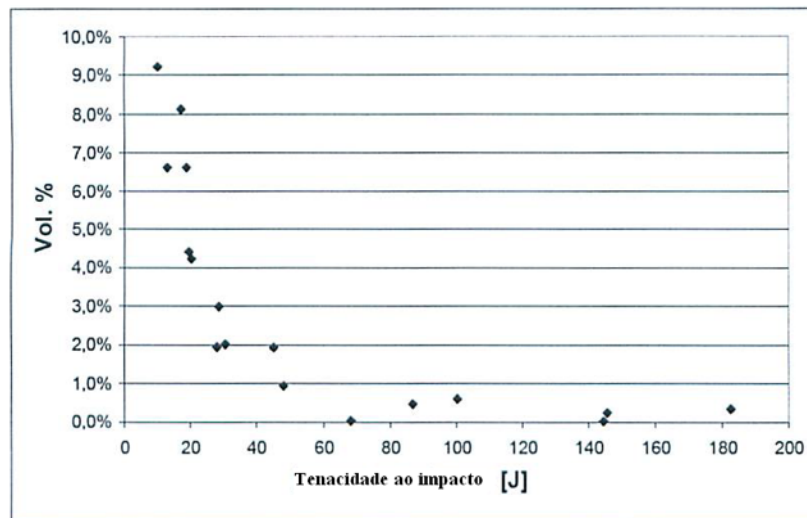


Figura II.9: Tenacidade ao impacto vs volume % de fases secundárias (CALLIARI et al., 2007).

II.3 CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E DUPLEX

II.3.1 ASPECTOS GERAIS

Apesar de sua conhecida elevada resistência à corrosão, os aços inoxidáveis sofrem, em realidade, alguns tipos de corrosão em determinados ambientes. A sua resistência é dependente da estabilidade da camada passiva de óxido formada na superfície, no meio considerado. Por este motivo, a corrosão generalizada não é, normalmente, considerada em projetos de equipamentos em aços inoxidáveis (DILLON, 1995). Entretanto, esses filmes passivos podem sofrer ataques localizados quando da presença de ânions específicos e potenciais adequados, na presença ou não de defeitos ou pontos fracos da película passiva, gerando uma corrosão extremamente agressiva ao material nestas regiões, ainda que o filme passivo mantenha-se íntegro no restante da superfície. O ataque localizado, assim gerado nos aços inoxidáveis, ocorre em todos os casos onde a corrosão é produzida no interior de células oclusas - macroscópicas ou microscópicas - que não se comunicam livremente com o meio exterior, como a corrosão por pite, corrosão em fresta, corrosão intergranular, corrosão sob tensão e corrosão sob depósito, etc (POURBAIX, 1987). Portanto, um estudo sobre os mecanismos de corrosão, bem como da influência das principais características e propriedades do material, tais como microestrutura,

composição química e acabamento superficial, além dos efeitos do meio ambiente, como os íons cloreto, e outros fatores externos, como a temperatura, são fundamentais para o entendimento global do fenômeno. Nos próximos itens serão analisados os principais aspectos da corrosão por pite e da corrosão sob tensão para os aços inoxidáveis austeníticos e duplex.

II.3.2 CORROSÃO POR PITE

A corrosão por pite ocorre somente em superfícies metálicas que estão no estado passivo, como é o caso dos aços inoxidáveis. Dá-se pela formação de pontos anódicos localizados altamente ativos, que podem resultar em perfuração do metal. A resistência à corrosão desses materiais é obtida pela presença de um filme de óxido, com espessura entre 1 e 10 nm, que forma uma barreira entre o metal e o meio. Esse filme passivo impede a taxa de oxidação contínua do metal. É formado anodicamente através de um mecanismo similar ao processo corrosivo. Quando os átomos de uma superfície metálica são oxidados, eles permanecem na superfície formando o filme passivo, de caráter protetor, ou passam para a solução, através da dupla camada elétrica, como íons metálicos solvatados, caso em que se dá a corrosão (SHREIR et al, 1994). O estado passivo de um metal é ilustrado pela referência clássica à curva de polarização anódica da figura II.10. Nesta curva, iniciada a partir do potencial de corrosão do material no meio, observa-se, com a elevação do potencial, a existência de um processo de dissolução ativa, seguido de uma drástica redução da densidade de corrente, obtendo-se, a partir deste ponto, o estado passivo da superfície do metal. A partir deste ponto, com a contínua elevação do potencial a uma taxa irrelevante de dissolução, atinge-se o potencial de pite, no qual o metal reage anodicamente a elevadas taxas de dissolução.

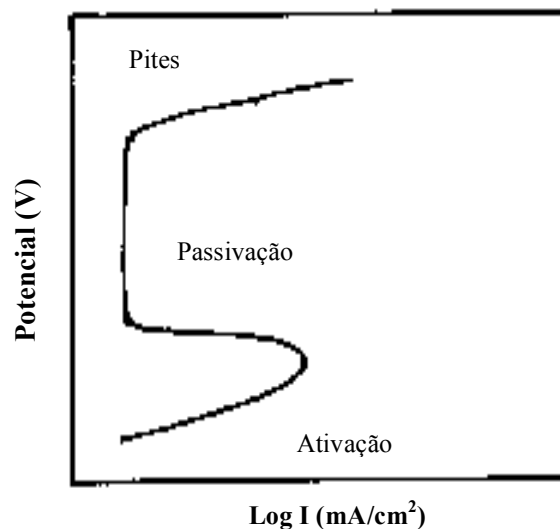


Figura II.10: Curva de polarização anódica.

Uma característica dos metais, cuja resistência à corrosão depende da formação de camada passiva, é, portanto, a possível apresentação de um potencial de pite. Os métodos eletroquímicos permitem determinar este parâmetro, que caracteriza a susceptibilidade de um metal à corrosão por pite em uma dada solução. É definido como o potencial menos positivo para a nucleação e propagação do pite. Varia, principalmente, com a temperatura e concentração de íons cloreto e com a composição da liga. Os principais elementos de liga responsáveis pelo aumento da resistência à corrosão por pite dos aços austeníticos são o Cr, Ni, Mo e N (SEDRIKS, 1996). A influência destes elementos na passivação dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex pode ser resumida na figura II.11. O aumento do teor de Cr, Ni, Mo e N proporciona o aumento da faixa de passivação, quer seja pela redução do valor do potencial de passivação, quer seja pelo aumento do valor do potencial de pite. Adicionalmente, reduz também a densidade de corrente de passivação. De acordo com BOND e LIZLOVS (1968), na presença de Mo, o potencial de passivação dos aços inoxidáveis austeníticos também se reduz, facilitando o estado de passivação. O domínio de passivação é, contudo, reduzido pelo aumento da temperatura e pela concentração de íons cloreto (SHREIR et al, 1994). A deformação plástica pode influenciar negativamente no valor do potencial do pite, caso danifique o filme de óxido. Por outro lado, os tratamentos térmicos que conduzam a uma maior homogeneidade da microestrutura do material, devem aumentar a resistência ao pite (SZKLARSKA-SMIAALOWSKA, 1974).

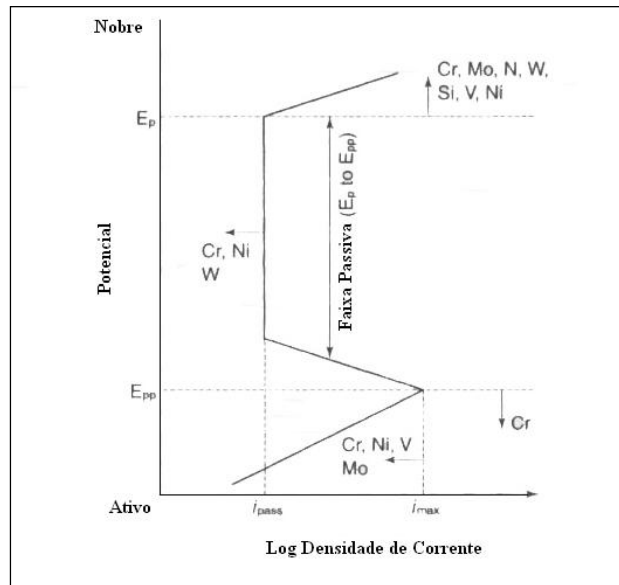


Figura II.11: Efeito dos elementos de liga na polarização anódica (GUNN, 2003).

Outro parâmetro utilizado na caracterização da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis é o índice de resistência ao pite (*Pitting Resistance Equivalent Number-PREN*), já mencionado anteriormente. Este índice, apesar de prático, apresenta algumas limitações para os aços inoxidáveis duplex. De acordo com Batista (2002), a corrosão seletiva de uma das fases desses materiais pode dar-se em função da diferença do PREN que pode ser encontrado para as fases austenita e ferrita. Assim sendo, elementos associados à estabilização destas duas fases possuem grande influência no valor do PREN de cada fase isoladamente. Como exemplo, o Cr e o Mo, precipitados sob a forma de fases intermetálicas, reduzem o PREN da ferrita (MORENO, 2004).

O terceiro parâmetro usualmente empregado para a avaliação da resistência à corrosão por pites de ligas de aço inoxidável é a temperatura crítica de pite (*critical pitting temperature, CPT*), que é definida, segundo a norma ASTM G48-03 (2003), como a mínima temperatura para a nucleação de pites com profundidade mínima de 0,025 mm na superfície da amostra. Este parâmetro serve, portanto, para determinar a resistência das ligas à iniciação da corrosão por pites (ASM 13 A, 2005) e, ainda, para comparar a resistência relativa dos aços inoxidáveis em meio de cloreto (ASTM G48-03, 2003). Nos métodos de ensaios descritos na norma em referência, as amostras são imersas em solução de cloreto férrico.

II.3.2.1 MECANISMOS

As principais teorias propostas para explicar a nucleação de pites consideram superfícies isentas de defeitos. De acordo com estas teorias, a iniciação de pites ocorre devido à interação entre a superfície passiva e espécies existentes no meio (SEDRIKS, 1996). SZKLARSKA-SMIAALOWSKA (1986), em sua revisão sobre os conceitos existentes sobre nucleação de pites, abordou diversos mecanismos propostos, sendo os principais resumidos a seguir. Segundo a autora, essas teorias podem ser divididas em dois grupos. Um baseia-se na teoria da adsorção e o outro, na existência de quebra local do filme durante a nucleação do pite. A teoria da adsorção é a mais clássica, e alguns modelos modernos ainda a consideram como um primeiro passo para a corrosão por pite.

- i- Teoria da adsorção: adsorção competitiva entre ânions agressivos, como o cloreto, e a espécie responsável pela passivação, como o oxigênio, resultam na nucleação de pites. Considera-se que os pites desenvolvem-se em regiões onde o oxigênio adsorvido na superfície do metal é substituído por íons cloreto;
- ii- Teoria da migração: a primeira teoria existente para explicar a corrosão por pites provocada por íons cloreto sugeria que a permeação através do filme passivo era favorecida pelo pequeno diâmetro do Cl^- . Outra teoria postulava que a adsorção de ânions agressivos na superfície do filme de óxido, seguida de difusão destes ânions no filme, através dos defeitos de sua rede cristalina, aumenta a condutividade iônica no filme, o qual torna-se capaz de suportar elevadas densidades de corrente e de produzir a remoção de cátions da superfície metálica. A teoria de Okamoto (1973), elaborada para os aços inoxidáveis, enfatizava a maior capacidade de reparo dos filmes de óxido hidratado, devido à abundância de moléculas de água na estrutura do filme. Este modelo prevê que os íons cloreto são adsorvidos na superfície e migram no filme com a ajuda do campo elétrico, substituindo as moléculas de água. A adsorção de ânions agressivos, em substituição às moléculas de água, gera uma redução na força de coesão do filme de óxido, causando deformação e ruptura deste. A quantidade total de água no filme é dependente do potencial e tempo de formação do filme passivo.

- iii- Modelo do defeito pontual: o filme passivo é visto como um material cristalino ou amorfo contendo inúmeros pontos defeituosos. Assume-se que durante o crescimento do filme os ânions difundem da interface filme/solução para a interface metal/filme. A difusão de cátions metálicos para a interface filme/solução gera vacâncias metálicas na interface metal/filme, que se generalizam e formam vazios na interface metal/filme, quando a taxa de difusão de cátion é muito elevada. Quando estes vazios crescem até um determinado tamanho crítico, o filme passivo sofre uma quebra local. Na presença de haletos, o processo de quebra é facilitado, em função da ocupação das vacâncias dos ânions do filme por íons agressivos. O resultante decréscimo dessas vacâncias provoca aumento na vacância de cátions e conseqüente quebra do filme.
- iv- Teoria da dissolução – repassivação: assume a existência de uma competição entre passivação e dissolução metálica. É uma modificação da teoria da adsorção competitiva entre Cl^- e O_2 na superfície metálica. Na presença de cloreto e sob um potencial suficientemente elevado, as regiões de defeito do filme passivo tornam-se ativas e são atacadas pela formação de produtos de corrosão solúveis. O papel do cloreto, neste modelo, é o de evitar a passivação. Os pites ocorrem no potencial onde a taxa de quebra do filme é maior do que a taxa de repassivação.

A propagação do pite é um processo autocatalítico de reação anódica, ou seja: a corrosão dentro de um pite produz condições para o contínuo crescimento do pite e aceleração do processo corrosivo (FONTANA, 1967). Segundo SHREIR (1994), este processo de propagação é controlado por difusão de íons entre o interior do pite e o eletrólito externo. Baseado nesta teoria, a dissolução rápida do metal dentro do pite produz um excesso de cargas positivas nessa área, resultando na migração dos íons cloreto a fim de manter a neutralidade de cargas. Assim, passa a existir uma elevada concentração de cloreto do metal no interior do pite e, como resultado de sua hidrólise, é gerada uma elevada concentração de íons hidrogênio e, logo, redução no pH localmente, tornando o mecanismo auto-estimulante, pois nova dissolução do metal ocorre sob maior acidez no interior do pite.

Todavia, sabe-se que os aços inoxidáveis produzidos comercialmente contêm inúmeros defeitos, como formação de segundas fases, inclusões e heterogeneidades na composição química, entre outros, que formam sítios preferenciais para a nucleação dos pites (SEDRIKS, 1996). Inúmeros estudos já realizados dão suporte a essa teoria, conforme apresentação a seguir.

Segundo estudo de TOMASHOV (1974), o processo de formação e crescimento de pites, geralmente, pode ser dividido em dois estágios. O primeiro está associado a um pequeno ataque localizado em locais com imperfeições da superfície metálica. Estas áreas estão relacionadas a irregularidades do filme passivo, formando sítios preferenciais para a adsorção de cloreto, acelerando a ruptura inicial. Estas heterogeneidades superficiais podem estar relacionadas a características da microestrutura, tais como contornos de grão, inclusões metálicas ou não metálicas, orientação cristalina menos favorável para a formação do filme passivo, entre outras. Além disso, as regiões de defeitos podem estar relacionadas a alterações da composição química, como a redução de espécies passivantes, a exemplo do cromo e do molibdênio. Durante este primeiro estágio de dissolução do metal, não há mudança apreciável na concentração local do eletrólito, sendo o processo anódico finalizado após a dissolução das regiões de defeito. O segundo estágio compreende a formação dos pites iniciais, observando-se uma mudança na concentração do eletrólito no interior dos pites. Ainda de acordo com os autores, pode haver repassivação do pite se a sua causa imediata for eliminada, como no caso em que ocorre a dissolução de uma inclusão metálica.

Corroborando a tese da influência das heterogeneidades dos materiais no comportamento em corrosão, PARK et al. (2005) estudaram o efeito da fase sigma (σ) na iniciação e propagação da corrosão por pites de chapas de aço inoxidável duplex de composição Fe-24,6%Cr-6,6%Ni-3,12%Mo-0.25%N, laminadas a quente e solubilizadas por 2 horas, a 1050 °C, e envelhecidas a 850 °C, durante os tempos de 20 min, 1 h e 10h. Os ensaios para determinação da temperatura crítica de pite (CPT), realizados em solução 10% FeCl₃.6H₂O, mostraram que o maior valor de CPT foi obtido para as amostras que sofreram tratamento de solubilização. Os valores do CPT para as amostras que sofreram envelhecimento diminuíram com o aumento do tempo de envelhecimento, conforme se verifica na figura II.12.

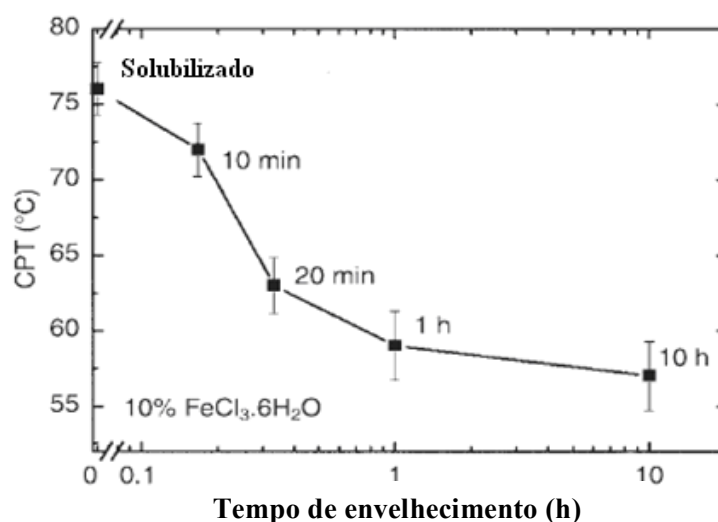


Figura II.12: Efeito do tratamento térmico a 850 °C na CPT–solução 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PARK et al., 2005).

Os autores atribuíram a degradação dos valores de CPT da liga ao aumento do volume da fase sigma (σ), e conseqüente empobrecimento em Cr e Mo nas regiões adjacentes aos precipitados, com o crescente tempo de envelhecimento das amostras.

Para o aço inoxidável UNS S31803, TAVARES et al.(2006) concluíram que a formação de apenas 0,52% de fase sigma (σ) em tratamento isotérmico a 800 °C, durante cinco minutos, foi suficiente para provocar um considerável decréscimo no potencial de pites no ensaio de polarização cíclica em solução de 3,5% NaCl, a 40 °C, conforme se confirma nos resultados da figura II.13. Os autores mostraram ainda que o teor de fase σ aumenta com o tempo de exposição a 800 °C. Para trinta minutos de tratamento isotérmico observou-se a precipitação de 12,7% desta fase, com um conseqüente decréscimo do potencial de pites no ensaio de polarização cíclica à temperatura ambiente.

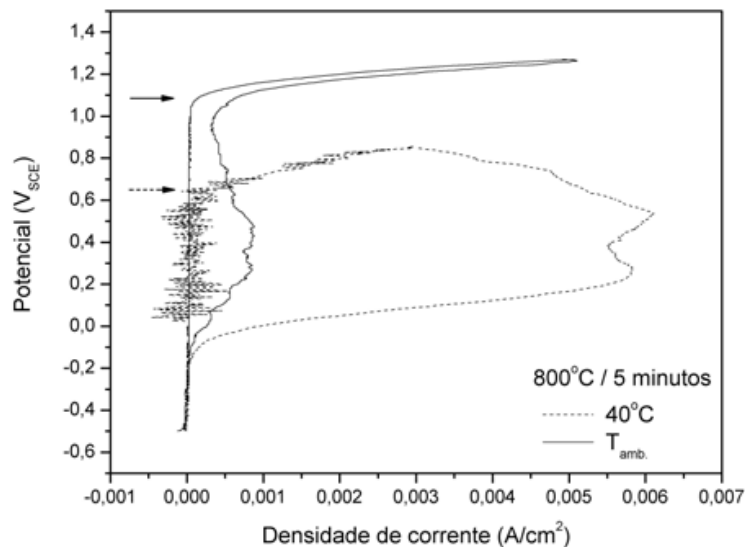


Figura II.13: Curvas de polarização do aço duplex UNS S31803 em solução de 3,5% NaCl (TAVARES et al., 2006).

A influência da precipitação de fases indesejadas na redução da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis superduplex (composições químicas indicadas na tabela II.4) foi também estudada por PERREN et al.(2001b), utilizando microcélulas eletroquímicas, as quais possibilitam a obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica para fases de até 10 μ m de diâmetro. As medidas foram feitas em solução de 3M HCl, à temperatura ambiente, após diferentes tratamentos térmicos realizados nos materiais de estudo. Para o tratamento térmico realizado no patamar de temperatura de 900 °C, durante 30 min, foi reportado que quase toda a ferrita da liga 1 (tabela II.4) foi transformada nas fases sigma e austenita secundária. A curva de polarização obtida para essas duas fases apresentou elevada densidade de corrente e ausência de passivação; já a curva obtida para a austenita primária mostrou baixas densidades de corrente e ainda rápida passivação no meio considerado. As curvas de polarização, obtidas para cada fase presente nos materiais, serviram também para comparar o efeito da temperatura do tratamento térmico e, conseqüentemente, da precipitação de fases, na resistência à corrosão por pites dos materiais. Os ensaios revelaram o maior comprometimento da resistência à corrosão para as amostras submetidas à menor das temperaturas de tratamento térmico empregadas. Os autores ainda correlacionaram a menor resistência à corrosão nos contornos de grão da austenita primária a um decréscimo na concentração de cromo e molibdênio na borda da fase

relativamente ao centro. A título de exemplo, a tabela II.5 apresenta a distribuição dos elementos obtidos para a liga 1. Esse comportamento foi constatado através de ensaios de polarização potenciodinâmica realizados nas regiões do centro e próxima da borda da fase austenita. Os resultados mostraram uma maior faixa de passivação e menor densidade de corrente obtidas no centro da fase relativamente à borda.

Tabela II.4: Composição química dos aços superduplex (PERREN et al., 2001b)

Liga	Elemento					
	Cr (%)	N (%)	Mo (%)	Mn (%)	N (%)	Fe
1	25.5	7.1	3.7	3.8	0.38	Bal.
2	23.5	7.1	4.4	4.0	0.41	Bal.
SAF2507	24	7	3.9	0.72	0.28	Bal.

Tabela II.5: Composição química no centro e borda da austenita primária (PERREN et al., 2001b)

Liga 1, 900°C, austenita primária	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn (%)	Fe(%)
Centro	24.1	8.5	3.0	4.3	59.5
Borda	21.5	9.1	1.5	4.4	63.5

PERREN et al.(2001a) confirmaram que a resistência à corrosão por pite de cada fase dos aços superduplex solubilizados é função da composição química. A variação na composição química, em particular a diferença no teor de nitrogênio, conduz a valores distintos do índice equivalente de resistência ao pite (PREN) de cada fase individualmente. As tabelas II.6 e II.7 apresentam as composições químicas e os valores calculados do PREN das ligas pesquisadas 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela II.6: Composição química das ligas (PERREN et al., 2001a)

Liga/elemento	C	Ni	Mo	Mn	N	Fe
1	25.1	7.1	3.8	4.9	0.40	bal.
2	24.8	10.6	3.7	4.9	0.23	bal.
3	25.2	4.5	3.7	4.9	0.55	bal.

Tabela II.7: PREN das ligas (PERREN et al., 2001a)

Liga/Temperatura de tratamento térmico	PREN_{liga}	PPREN_{austenita}	PREN_{ferrita}
1/1100°C	45.5	45.1	44.2
2/1150°C	41.6	38.0	44.6
3/1050°C	48.4	49.9	44.6

Através de ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de 3M HCl e temperatura ambiente, utilizando célula com escala micrométrica, os autores obtiveram curvas de polarização para as fases austenita e ferrita das três ligas com composições transcritas na tabela II.6. Para a liga "1", as curvas de polarização obtidas para as duas fases foram idênticas, em consonância com os valores, também aproximados, encontrados para o índice equivalente de resistência ao pite (PREN) das duas fases (tabela II.7). O potencial de passivação para ambas as fases foi de 70 mV_(ECS). Para a liga "2", o teor de nitrogênio é menor e a partição de Cr e Mo, para a ferrita, elevada, levando a um baixo valor de PREN para a austenita. Os resultados dos ensaios de polarização foram igualmente coerentes com os valores empíricos de PREN, não havendo a austenita apresentado nenhuma passivação, enquanto a ferrita apresentou potencial de passivação de 220 mV_(ECS). Para a liga "3", o elevado teor de nitrogênio conduz a uma elevada resistência à corrosão por pite (PREN = 49,9) para a austenita, resultado confirmado pela grande faixa de passivação obtida no ensaio de polarização dessa fase, comparativamente aos resultados encontrados para a ferrita.

DOMINGUEZ-AGUILAR e NEWMAN (2006), através de ensaios galvanostáticos realizados à temperatura de 50 °C, em solução de 0,85M NaCl, de amostras de aço superduplex UNS S32760 nas condições solubilizado e envelhecido em diferentes temperaturas, notaram a inexistência de pites para a amostra na condição solubilizada. A densidade de corrente empregada foi 1μA/cm². Na condição envelhecida foi observada flutuação no potencial de eletrodo, relacionada à nucleação de pites, durante quatro horas de ensaio, conforme se observa na figura II.14 a seguir. Os autores atribuíram a iniciação de pites ao crescimento de cavidades próximas a partículas de nitreto precipitadas durante o tratamento térmico.

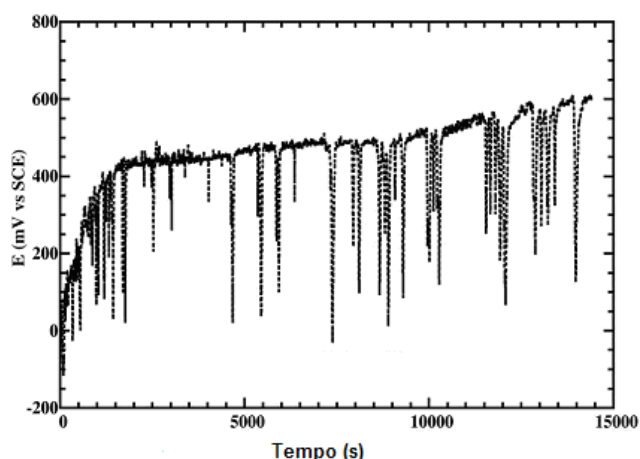


Figura II.14: Resposta do aço UNS S32760 envelhecido a 825 °C por 300s, em solução 0,85M NaCl a 50 °C (DOMINGUEZ-AGUILLAR e NEWMAN, 2006).

CVIJOVIC e RDENKOVIC (2006) correlacionaram também a variação do potencial de pite a mudanças microestruturais provocadas por tratamentos térmicos, realizados na faixa de temperatura de 900 a 1200 °C, durante uma hora, nos aços duplex fundidos, de composições 22,5%Cr–7,8%Ni–2,3%Mo–3,5%Cu–0,1%N e 26,6%Cr–7,6%Ni–2,5%Mo–2,9%Cu–0,12%N. Os valores de PREN dessas ligas são 31.7 e 35.8, respectivamente, devendo-se o maior índice ao maior teor de Cr. As mudanças na fração das fases presentes em função da temperatura de tratamento térmico estão resumidas na tabela II. 8.

Tabela II.8: Percentual de fases presentes (CVIJOVIC e RADENKOVIC, 2006)

Temperatura de tratamento	Liga A ^a 22.5Cr–7.8Ni–2.3Mo–3.5Cu–0.1N			Liga B ^a 26.6Cr–7.6Ni–2.5Mo–2.9Cu–0.12N		
	δ	γ	σ	δ	γ	σ
Conf. recebido	39.3	60.7	^b	60.4	31.2	8.4 ^c
900	10.3	56.7	33	49.7	38.5	11.8
950	32	56	12	53.1	37.4	9.5
1000	42	57	1	63.6	33.3	3.1
1100	40.5	59.5	-	73.3	26.7	^b
1200	50.1	49.9	-	83.5	16.5	-

a- presença de inclusões não metálicas omitida;

b- pequena ocorrência não quantificada;

c- medido juntamente com a estrutura ($M_{23}C_6 + \gamma_2$).

Os ensaios de polarização anódica, realizados em solução 0.5M NaCl, à temperatura de 23 ± 5 °C, mostraram que o menor potencial de pite se deu para o tratamento térmico realizado à temperatura de 900 °C, para ambos os materiais, conforme observado na figura II.15. Nota-se ainda, da figura, que tratamentos térmicos realizados a temperaturas superiores induzem a maiores resistências à corrosão por pite.

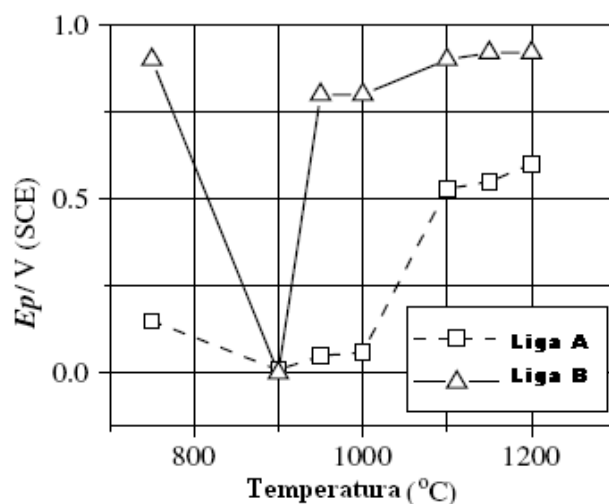


Figura II.15 Potencial de pite, como função da temperatura de tratamento térmico (CVIJOVIC e RADENKOVIC, 2006).

De acordo com os autores, a 900 °C a corrosão por pite se dá na interface sigma/ferrita, preferencialmente, propagando-se para a fase ferrita adjacente às partículas de fase sigma. A massiva precipitação de sigma e a conseqüente redução de Cr e Mo na matriz ferrítica resultam no aumento da dissolução desta.

A relação entre microestrutura e resistência à corrosão localizada nos aços duplex foi investigada por meio de polarização cíclica, em solução de 3,5%NaCl, à temperatura ambiente, utilizando-se amostras do aço SAF 2507, tratadas isotermicamente na faixa de temperatura de 700 – 900 °C. As curvas da figura II.16 resumem os resultados encontrados. A precipitação da fase sigma (σ) na matriz foi reportada como a principal responsável pela perda da resistência à corrosão apresentada pelas amostras envelhecidas a 800 °C. Da mesma forma que para as amostras envelhecidas a 700 °C, durante tempo superior a uma hora, as curvas de polarização caracterizam-se por baixos potenciais de quebra de filme. O tratamento a 900 °C apresentou influência insignificante no comportamento eletroquímico da liga, provavelmente devido ao aumento da difusão de

elementos de liga e conseqüente redução da depleção de Cr e Mo próximos aos contornos de grão e em torno dos precipitados (ANGELINI et al., 2004).

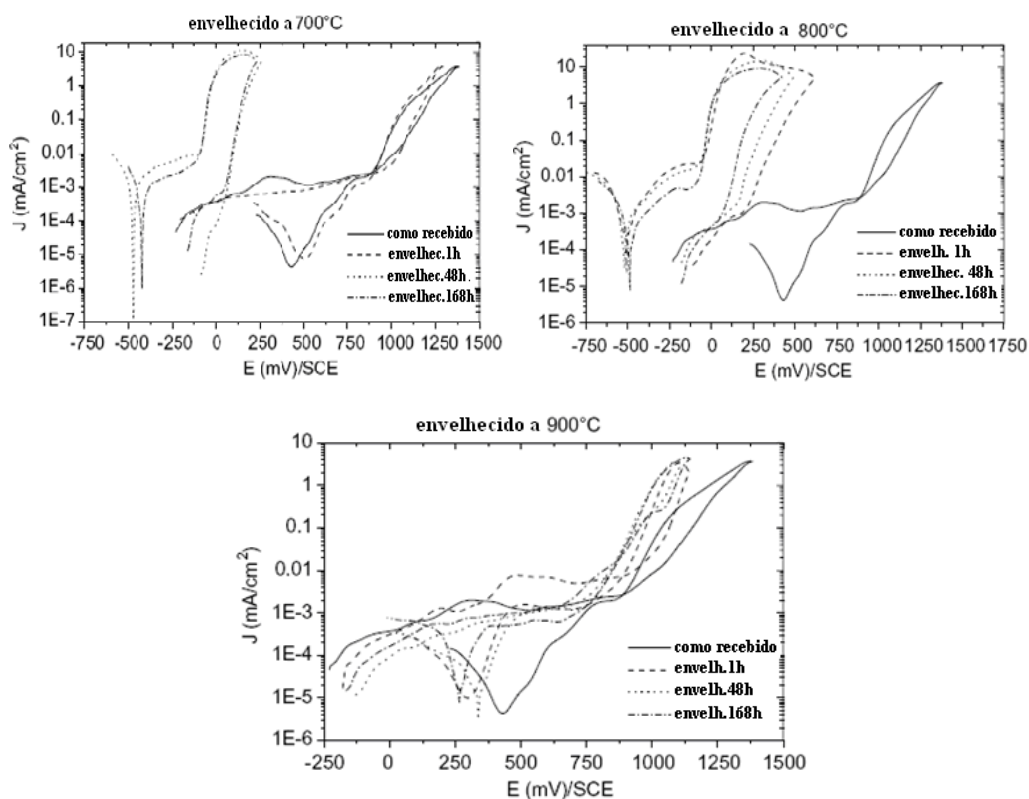


Figura II.16: Curvas de polarização cíclica do aço SAF 2507 envelhecido a 700 °C, 800 °C, 900 °C (ANGELINI et al., 2004).

O efeito da composição química na corrosão por pite dos aços inoxidáveis duplex foi reportado também por GARFIAS-MESIAS et al. (1996), em estudo com o aço UNS S32550, em soluções de cloreto. Os autores objetivaram determinar como a mudança da relação ferrita/austenita influenciava na resistência à corrosão por pite e encontrar uma temperatura ótima de tratamento térmico, na qual o material apresentasse a máxima resistência. Segundo teoria de BERNHARDSSON (1991), existe uma temperatura crítica de tratamento térmico dos aços duplex, para a qual os índices de PREN das fases austenita e ferrita se igualam. Para valores de temperatura superiores ou inferiores a este valor limite, as fases passariam a exibir índices distintos de PREN, tornando-se, portanto, a resistência da liga limitada àquela apresentada pela fase com menor índice de PREN. O estudo de GARFIAS-MESIAS et al. (1996) consistiu na determinação da temperatura crítica de pite (CPT) em solução de 10% FeCl_3 e de ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de 3,5% NaCl , a 65 °C, ambos realizados após tratamento

térmico das amostras por duas horas, nas temperaturas de 1020, 1060, 1100 e 1140 °C, seguido de resfriamento em água, de forma a se obter variadas microestruturas e relações ferrita/austenita. Os resultados apresentados mostraram que o potencial de pite e a CPT diminuíram com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A máxima CPT atingida foi de 62 °C, para o tratamento térmico realizado a 1020 °C. Os autores relacionaram este comportamento ao aumento da fração volumétrica da ferrita e, como consequência, à diluição dos principais elementos de liga formadores da fase ferrita – Cr e Mo – com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Estes resultados são consistentes com a redução dos valores calculados do PREN para a ferrita. Os autores reportaram ainda a incidência de pites preferencialmente na ferrita após os ensaios de polarização em meio de cloreto. A tabela II.9 apresenta a composição química e os índices de PREN das fases austenita e ferrita, obtidas nas quatro condições de tratamento térmico consideradas. Não foram esclarecidas neste trabalho as causas para a corrosão preferencial da ferrita, a despeito dos menores valores de PREN alcançados pela austenita, conforme se nota na tabela em referência.

Tabela II.9: Composição da austenita e ferrita (GARFIAS-MESIAS et al., 1996)

Temperatura Trat. térmico	Composição					%			
	Fase	%	Cr	Ni	Mo	N	Cu	P	PREN
1020 °C	Ferrita	47	26.36	4.63	3.70	0.05	1.27	0.043	39.35
	Austenita	53	23.14	7.36	2.35	0.33	1.95	0.025	36.23
1060 °C	Ferrita	51	26.39	4.69	3.57	0.05	1.31	0.046	38.96
	Austenita	49	23.26	7.24	2.33	0.36	1.85	0.027	36.64
1100 °C	Ferrita	60	26.39	4.83	3.38	0.05	1.34	0.042	38.34
	Austenita	40	23.44	7.15	2.30	0.43	1.84	0.022	37.82
1140 °C	Ferrite	64	26.37	5.05	3.36	0.05	1.36	0.038	38.26
	Austenita	36	24.04	7.15	2.33	0.47	1.83	0.027	39.19
Média	ambas	-	25.06	5.89	2.97	0.20	1.57	0.035	38.06

A figura II.17 ilustra o efeito do cromo e do molibdênio na curva de precipitação de fases intermetálicas de aços inoxidáveis duplex, assim como do tungstênio, que é um elemento benéfico tanto para a redução de fases intermetálicas, como para o aumento da resistência à corrosão por pites, segundo YAMASHITA et al. (2007). A adição de W e Mo eleva a temperatura de precipitação, conforme se observa na curva ; entretanto, ela não altera o tempo de precipitação durante tratamento térmico. A adição de Cr e Mo, ao contrário, reduz significativamente o tempo de precipitação (OKAMOTO et al., 1993).

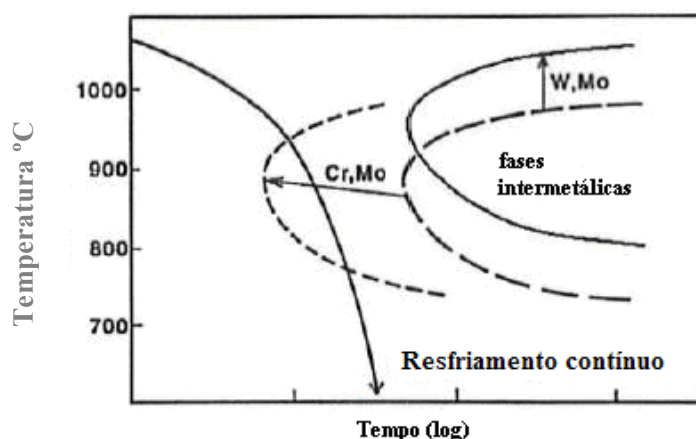


Figura II.17: Curva de precipitação de fases intermetálicas em aço duplex (OKAMOTO et al., 1993).

Em estudo sobre o papel do Mo na composição química e no comportamento semicondutor dos filmes de óxido formados nos aços inoxidáveis tipo 304 e 316, entre as temperaturas de 250 e 450 °C, MONTEMOR et al. (1999) determinaram a existência de duas regiões distintas. Uma região externa, composta de óxido de ferro e uma região interna, formada de óxido de cromo. Segundo os autores, o Mo foi detectado apenas na região interna do filme de passivação, estando a presença deste elemento diretamente ligada ao enriquecimento de óxido de cromo no filme. Os autores concluíram também que a espessura do filme passivo é praticamente independente da presença e do teor de Mo. O espessamento do filme, com o aumento da temperatura, ocorreu fundamentalmente na região externa de óxido de ferro, permanecendo a espessura da camada interna, de óxido de cromo, praticamente inalterada. O filme passivo foi caracterizado por espectroscopia de elétrons Auger e espectroscopia fotoeletrônica de raios X, XPS.

Estudos de HAKIKI et al. (2000), realizados por meio de espectroscopia de elétrons Auger, determinaram idêntica subdivisão na constituição dos filmes passivos, formados entre 50 e 450 °C no aço tipo 304. Os autores mostraram, entretanto, que um aumento na temperatura de oxidação de 150 para 250 °C faz decrescer consideravelmente a relação Cr/Fe na região interna do filme passivo. Isto significa que a região torna-se enriquecida em Fe.

A influência da adição de Ni na resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis duplex, com 22% Cr e teores de Ni de 5%, 7%, 9% e 13%, foi estudada por POTGIETER

et al.(2008), por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica em solução de 3,5% NaCl, à temperatura de 25 °C. A figura II.18 foi reproduzida do trabalho em questão. Nota-se o evidente melhor resultado do aço 2213 (13% Ni), para o qual foi registrada a maior faixa de passivação, comparativamente aos outros três aços inoxidáveis estudados.

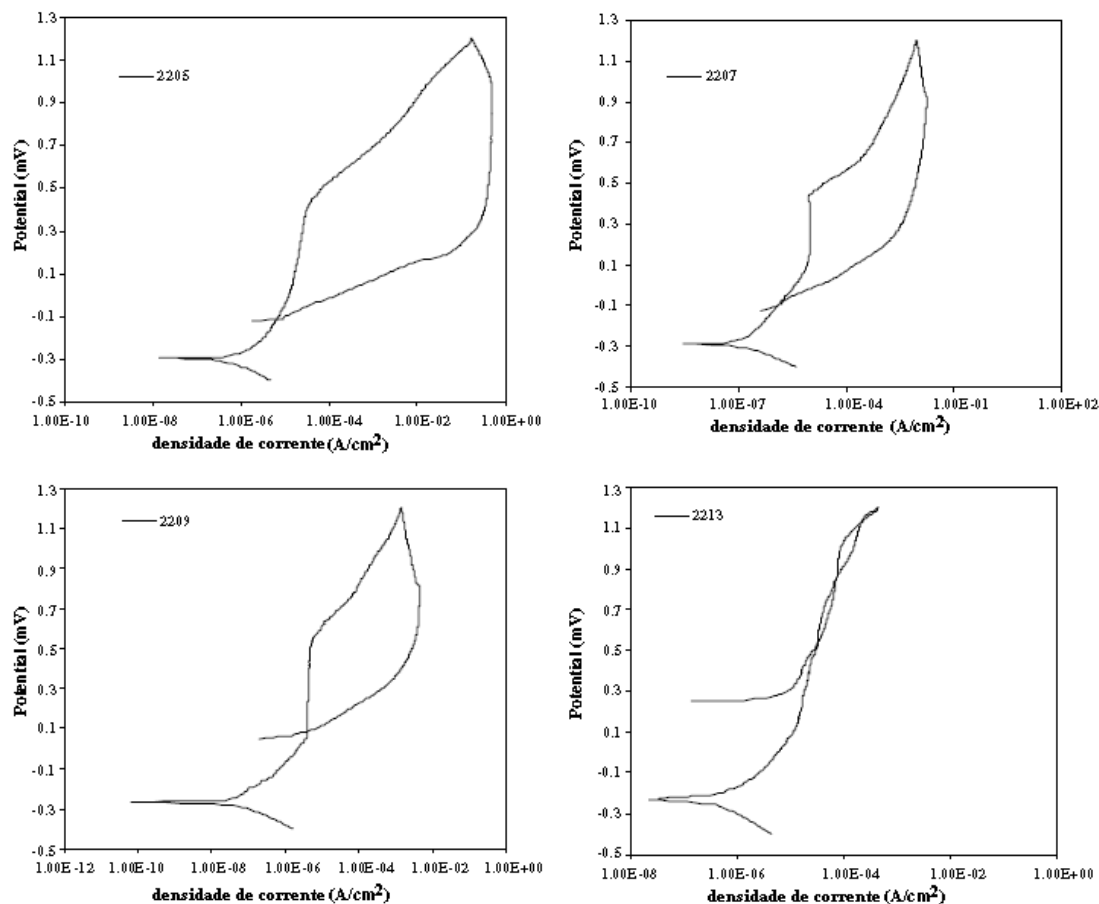


Figura II.18: Influência do teor de Ni na resistência à corrosão do aço duplex 22 %Cr (POTGIETER et al., 2008).

Visando a um melhor entendimento sobre a atividade eletroquímica local e, portanto, sobre o comportamento em corrosão em escala reduzida, FEMENIA et al. (2001) pesquisaram a dissolução seletiva do aço duplex SAF 2205 em soluções ácidas de cloreto, utilizando uma técnica eletroquímica local baseada em microscopia de tunelamento (STM). Na solução de 0,05M H_2SO_4 + 1M NaCl, não foi observada dissolução ativa da liga. Os autores observaram, entretanto, a ocorrência de dissolução seletiva na região de contorno de grão austenita-ferrita, para potenciais onde o material permanece no estado passivo no meio considerado. Para o meio mais agressivo, de 4M H_2SO_4 + 1M NaCl, as imagens de STM revelaram uma dissolução seletiva na região ativa de potenciais. As dissoluções da ferrita e austenita iniciaram, respectivamente, para

potenciais de 50 e 150 mV acima do potencial de corrosão. Os autores revelaram ainda que a dissolução da ferrita diminuiu com a distância para a austenita. Este estudo ratifica a teoria da associação da corrosão localizada a sítios eletroquímicos ativos, em escala micrométrica ou ainda nanométrica, como contornos de grão, inclusões e discordâncias.

MERELO et al. (2003) estudaram a susceptibilidade à corrosão por pite de uma nova família de aços duplex com baixo teor de níquel e elevado teor de nitrogênio, comparando com materiais padronizados. A vantagem desta nova composição é a redução no custo do material, devido à redução de níquel. Todas as amostras foram solubilizadas a 1100 °C durante 30 minutos. Para a pesquisa foi empregada a técnica de polarização potenciodinâmica em solução de 50g/L NaCl, a 50 °C. Os resultados obtidos mostram que os novos materiais possuem resistência à corrosão por pite, em meio de cloreto, superior à apresentada pelo aço austenítico tipo 316 e pelos aços duplex SAF 2205 e 2304, conforme se vê na figura II.19, que relaciona os valores de potencial de pite aos índices PREN de todos os materiais estudados. A nova família de aços duplex foi subdividida em três grupos, conforme a relação entre o potencial de pite e o valor de PREN. Para o grupo III, observa-se que um incremento de uma unidade no valor de PREN resulta em um aumento de 93 mV_(ECS), confirmando-se seu melhor desempenho.

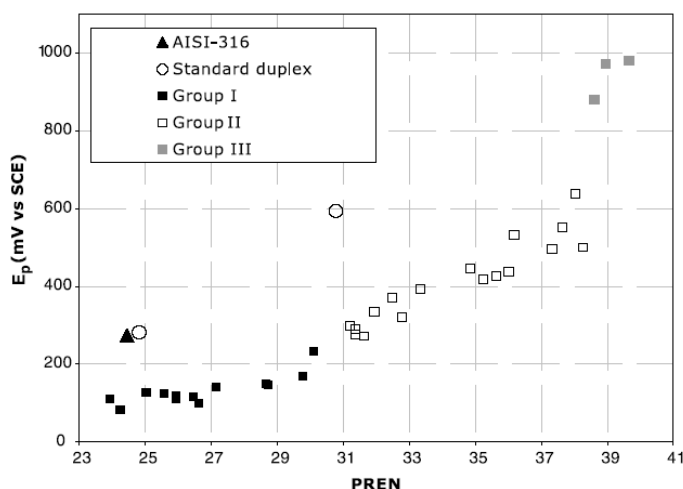


Figura II.19: Valores de potencial de pite vs PREN para todas as ligas estudadas (MERELLO et al., 2003).

As inclusões não metálicas, como o sulfeto de manganês (MnS), podem constituir também sítios preferenciais para a nucleação de pites nos aços inoxidáveis quando da

presença de agentes agressivos, como o cloreto. Adicionalmente, deve-se ressaltar que o teor dessas inclusões, sua forma e distribuição podem reduzir drasticamente a ductilidade dessas ligas. A influência dessas inclusões na nucleação de pites nos aços inoxidáveis pode ser observada através dos resultados de polarização potenciodinâmica, apresentados na figura II.20, dos aços austeníticos tipo 304L HiS, 304 L LoS, 316L e superduplex S32760, com teores de enxofre de 0,023, 0,006, 0,024 e 0,001, respectivamente. A solução utilizada no estudo foi 3,5% NaCl, e a temperatura, 20 °C. Para os aços tipo 304L HiS e 316L, com teores de S semelhantes, observa-se a atividade de pites metaestáveis, revelada pela flutuação dos dados. Para o aço tipo 304L LoS, há pouca evidência da existência de pites metaestáveis, conforme era esperado para materiais com teores de S significativamente menores. O comportamento anódico do aço inoxidável superduplex é passivo e sem evidências de atividade de pite metaestável (WHARTON et al., 2003).

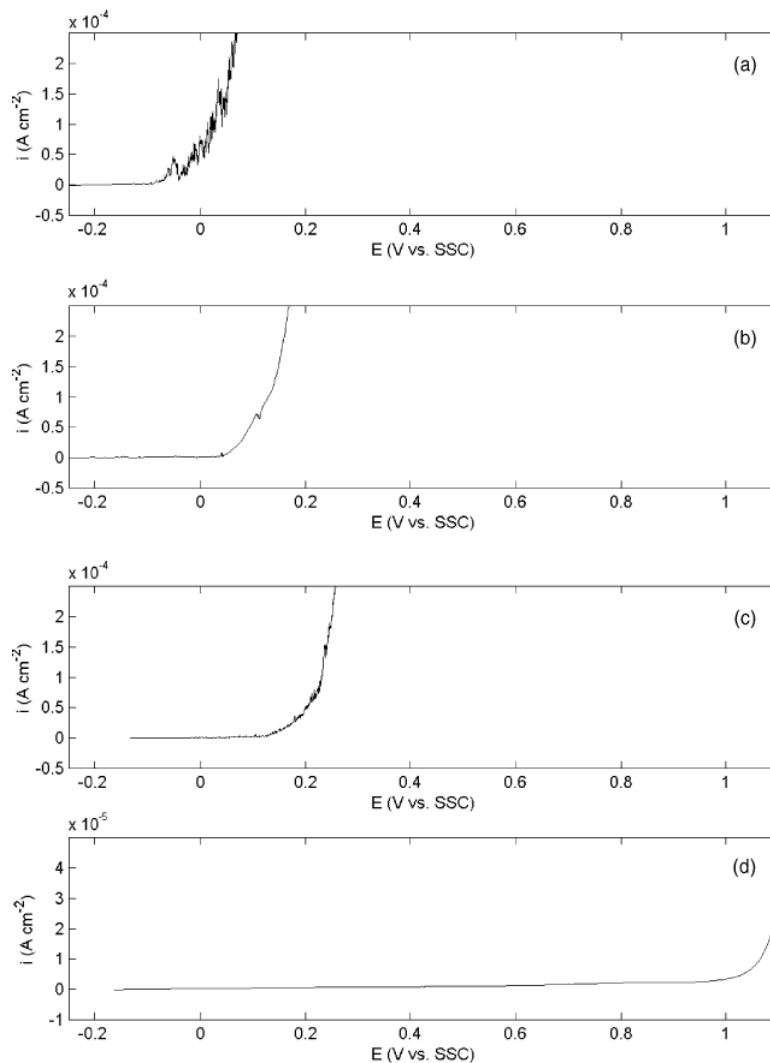


Figura II.20: Curvas de polarização anódica para a) 304L HiS b) 304 L LoS c) 316L d) S32760 (WHARTON et al., 2003).

A temperatura, concentração de íons cloreto e pH são também fatores de particular importância para a ocorrência da corrosão por pite. A maioria das reações químicas e eletroquímicas ocorre mais rapidamente para temperaturas elevadas, não existindo, entretanto, uma relação de proporcionalidade entre taxa de pite e a temperatura. Isto se dá devido à concomitância, com a formação de pites, de diversos processos que são afetados diferentemente pela temperatura, como a dissolução de metais, difusão de íons dentro do pite, dissolução de filme, entre outros (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986). BOND (1973) relatou o efeito da temperatura no potencial de pite de ligas de 18%Cr e teores de Mo variando de 0% a 5%. Ele mostrou que para um aumento da temperatura de 1 até 70 °C, o potencial de pite reduziu 400 mV em solução de 1M NaCl. O valor do potencial de pite mais elevado foi encontrado para a concentração de Mo de 3,5%, invertendo-se a relação entre o teor de Mo e a susceptibilidade ao pite para valores superiores a este. A explicação, segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986), se baseia na formação de uma segunda fase com aproximadamente 50% Mo, a qual pode ser mais susceptível à corrosão por pites.

Os efeitos da temperatura e da concentração de cloreto no processo de corrosão por pites dos aços duplex S31803 e superduplex S32760 foram pesquisados por SAITHALA e ATKINSON (2007b). Os estudos foram feitos por meio de polarização potenciodinâmica em soluções de 15, 100 e 1000 ppm de cloreto, em diversas temperaturas entre 20 e 170 °C. De acordo com os autores, o efeito benéfico da adição de nitrogênio no aumento da resistência à corrosão localizada à temperatura de 25 °C parece desaparecer quando estes materiais são testados a temperaturas superiores a 65 °C. Aumento na temperatura acima de 90 °C provocou uma redução nos valores de potencial de pite para todas as concentrações de cloreto avaliadas. O aumento na concentração de cloreto gerou aumento a densidade de corrente crítica de pite e redução no potencial de pite, em várias temperaturas investigadas.

MOYAED e NEWMAN (2005) realizaram ensaios de polarização em aço inoxidável austenítico tipo 904 L, cuja temperatura crítica de pite, CPT, é de 56 °C, em solução de cloreto de sódio (NaCl) 1 molar, nas temperaturas de 45 °C, 49 °C e 54 °C. Com o objetivo de registrar transientes de correntes de pite estável, foram realizados

também ensaios a 62 °C. Observaram-se os transientes de corrente devido a pites metaestáveis nessas três temperaturas. Os autores determinaram que a corrente de pite metaestável, I , seguia, normalmente, uma relação onde I era proporcional ao tempo da seguinte forma: $I \sim t^n$ durante o crescimento inicial anterior à repassivação; eles mostraram ainda que o expoente aumentou com a temperatura de 0,5 a 1,5. Os pites metaestáveis repassivados mostraram duas morfologias: pequenas cavidades oclusas associadas a pequenos transientes de corrente e cavidades abertas com superfícies polidas associadas a grandes transientes registrados próximos à CPT. Para esta última morfologia de pite foi observado um novo tipo de repassivação, verificando-se aumento da corrente proporcionalmente a $t^{3/2}$, de forma semelhante ao que ocorre para o pite estável, porém por poucos segundos. Os autores registraram, em seguida, redução dos valores de corrente e um aumento do ruído com o expoente menor. A figura II.21 ilustra a parte final das curvas corrente x temperatura obtidas pelo método potencioestático para medidas de CPT. A CPT é a temperatura na qual o pite estável começa a crescer incondicionalmente. Antes do pite estável, alguns transientes de pite metaestável com diferentes tamanhos foram observados para temperaturas baixas de até 32 °C. Pode-se constatar que a liga estudada tem a CPT em torno de 56 °C, para o acabamento de superfície empregado. Acabamentos mais grosseiros têm valores de CPT mais baixos.

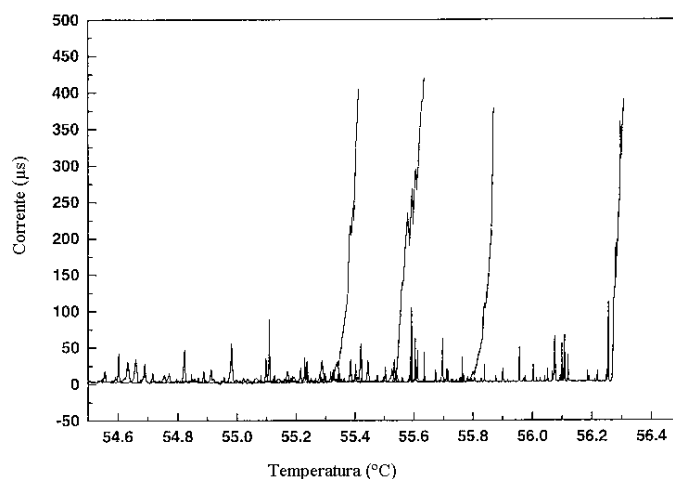


Figura II.21: Parte final de curvas “corrente–temperatura” da CPT do aço inox 904 L a 750 mV_{Ag/AgCl} em 1M Na Cl (MOYAED e NEWMAN, 2005).

A figura II.22, a seguir, ilustra o decaimento da corrente anódica, registrada a 750 mV_{Ag/AgCl}, nas três temperaturas de ensaio. Observa-se que a média do tamanho dos transientes aumentou com a elevação da temperatura abaixo da CPT. Pode-se constatar a

ocorrência de um novo tipo de transiente muito grande e repetitivo para o ensaio a temperaturas mais próximas da CPT (54 °C).

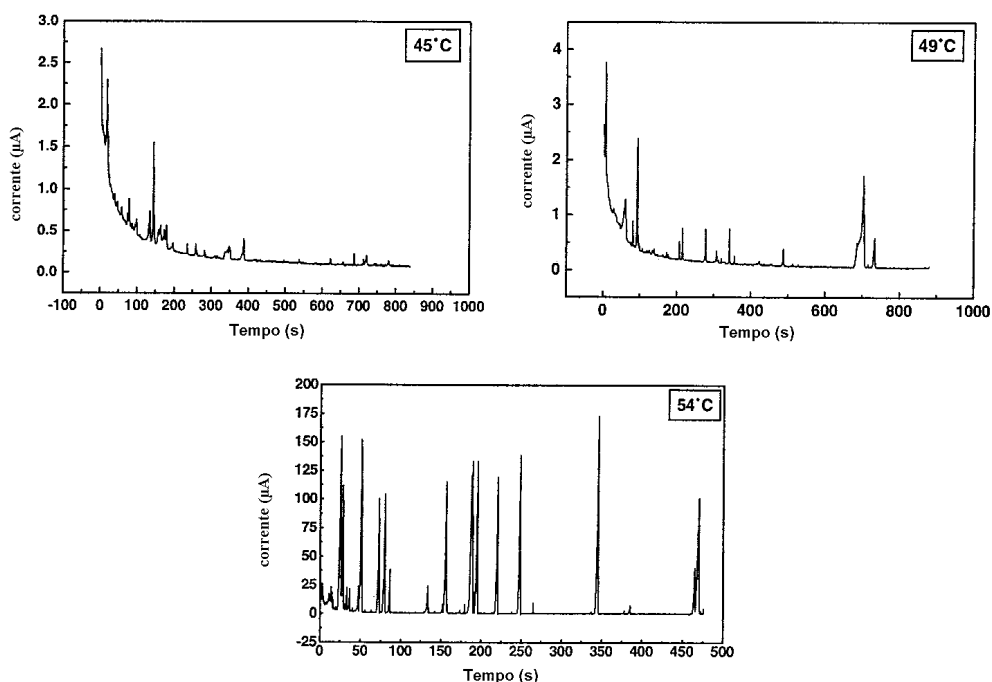


Figura II.22: Transientes de corrente de pite metaestável em aço inox 904 L em solução de 1 M NaCl, 750 mV_{Ag/AgCl}, em três temperaturas abaixo da CPT: 45, 49 e 54 °C (MOYAED e NEWMAN, 2005).

Foi verificado ainda que os transientes possuem formatos diferentes, a depender da temperatura de teste. Próximo da CPT, a repassivação era rápida, comparada ao tempo de elevação, enquanto para temperaturas menores, os transientes tendiam a apresentar tempos maiores de repassivação, conforme figura II.23.

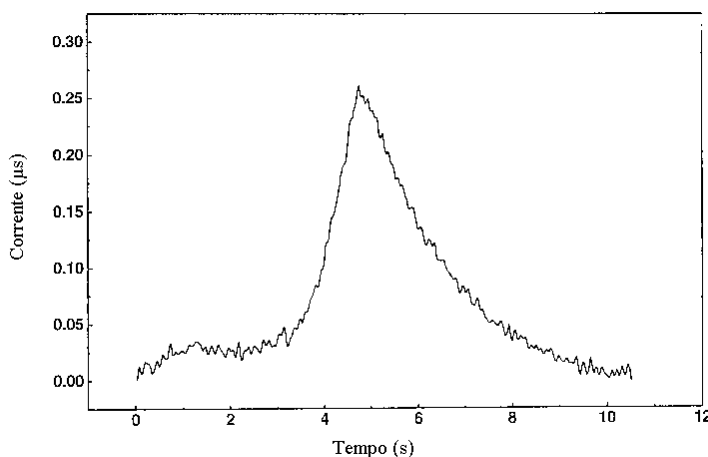


Figura II.23: Transiente de corrente de pite metaestável do aço inox 904 L a 750 $mV_{Ag/AgCl}$ em solução de 1M NaCl a 45 °C(MOYAED e NEWMAN, 2005).

Tal resultado é condizente com a teoria de que somente células bastante oclusas podem manter pites em baixas temperaturas, já que essas regiões teriam longos caminhos de difusão e, portanto, lenta diluição da solução do pite, tornando o progresso da repassivação igualmente lento; em temperaturas elevadas, os pites são quase abertos, como no caso para transientes registrados a 54 °C.

OLIVIER et al.(2007) realizaram medidas eletroquímicas em solução de 15M LiCl, a 25 °C, e análise numérica da tensão superficial, gerada por polimento mecânico, da interface austenita/ferrita do aço duplex S31803, em escala micrométrica. Com a combinação dos dois resultados, foi possível determinar a existência de uma relação entre o gradiente de tensão (tensão máxima na austenita e tensão mínima na ferrita) e a nucleação de pite na interface entre fases, bem como a dependência da tensão média local para a propagação de pites estáveis. A figura II.24 apresenta um resumo dos resultados encontrados na pesquisa. Os ensaios de corrosão, realizados por meio de microcélula eletroquímica sobre ambas as fases, mostraram extensa faixa de passivação, sem evidência de corrosão localizada.

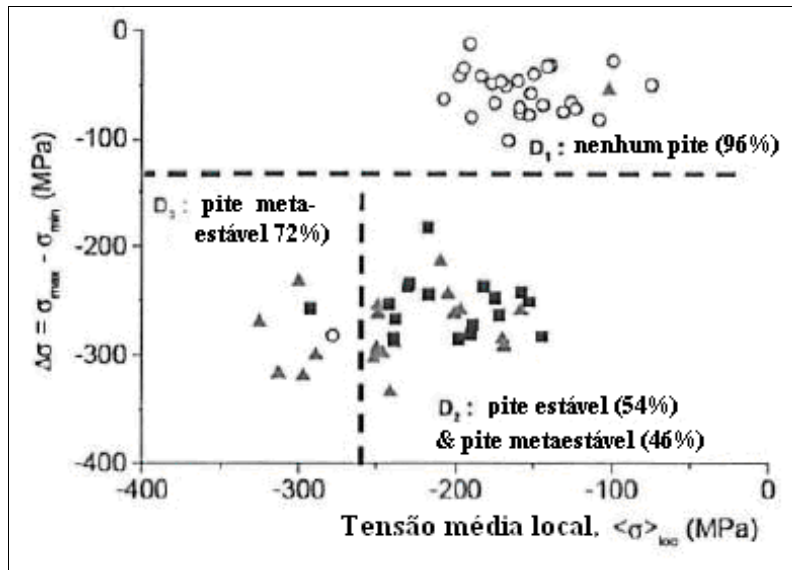


Figura II.24: Ocorrência de pite em função do gradiente de tensão entre α/γ e a tensão local para o aço duplex S31803 solubilizado (OLIVIER et al., 2007).

II.3.3 CORROSÃO SOB TENSÃO

Resulta da ação combinada de uma tensão de tração e um específico meio corrosivo, que para o caso particular da maioria dos aços inoxidáveis são aqueles contendo íons cloreto. Pequenas trincas são formadas e propagam-se através do material. Este trincamento ocorre sem muita perda de massa da superfície do material e para um tempo muito mais curto do que a soma das ações isoladas da tensão e da corrosão (GENTIL, 2003).

As regiões da curva de polarização onde é viável a ocorrência de corrosão sob tensão (CST) são: a região de potencial de nucleação de pite e a região de transição do potencial ativo/passivo, esta uma região de potenciais bem mais baixos que a anterior. Deve-se ressaltar que em ambos os casos os potenciais são instáveis e, portanto, a CST deve ser vista como uma amplificação da instabilidade no filme passivo. É importante salientar ainda a necessidade da existência de corrente anódica para a ocorrência da CST, sendo esta caracterizada, portanto, como um processo anódico (URI, 2008).

II.3.3.1 MECANISMOS

O processo de CST pode ser separado em duas etapas, iniciação e propagação. Durante o período de iniciação nenhuma trinca ocorre; todavia o processo continua a desenvolver condições adequadas para a iniciação da trinca (DEAN, 1976). A natureza aleatória desse processo assemelha-se ao processo de iniciação de pites. As trincas podem se iniciar através de diversos mecanismos, tais como:

- i- Características mecânicas: considera-se que as trincas têm seu processo de iniciação em pontos específicos como riscos, entalhes ou mossas na superfície do metal. Neste caso, o meio e condições de tensão favorecem a dissolução, a formação de um filme fraco ou o dano a um filme protetor;
- ii- Células galvânicas localizadas: a corrosão galvânica pode dissolver localmente uma fase de uma liga, localizando também a tensão no material;
- iii- Corrosão por pites: há uma correlação entre o potencial de pite e o potencial para a corrosão sob tensão (URI, 2008);
- iv- Fenômeno induzido por tensão: bandas de deslizamento intersectam a superfície promovendo a ruptura do filme passivo e formação de regiões de dissolução local.

Uma vez iniciada a trinca, ela se propagará não necessariamente através do mesmo mecanismo de iniciação. Diferentes modelos foram propostos para explicar o processo de propagação da CST, não sendo nenhum deles aceito de forma irrestrita. Uma importante característica apresentada pelas trincas de CST é que algumas mostram evidências de parar e iniciar. Ou seja, as trincas não se propagam continuamente até a fratura. Os mecanismos propostos levam em conta este fator (URI, 2008). Na revisão, a seguir, encontram-se as principais teorias propostas para os aços inoxidáveis.

Galvele (1987) desenvolveu um mecanismo baseado em princípios metalúrgicos, assumindo a existência de elevada mobilidade superficial presente no processo. Ele sugere que um material sujeito a um carregamento de tração pode relaxar esta tensão pelo desenvolvimento de trincas perpendiculares à direção do carregamento, caso a mobilidade superficial induzida pelo meio seja suficientemente elevada, a tensão não seja suficiente para provocar o deslizamento de discordâncias e, também, a temperatura seja inferior a $0,5 T_m$ (T_m sendo a temperatura de fusão do material), para que não ocorra a fluência por discordância ou escoamento por difusão. Assume-se, por este mecanismo,

que as trincas se propagarão pela difusão de lacunas na ponta da trinca, surgindo aí um relaxamento parcial na rede tensionada; a trinca avançará, desta forma, de um espaço atômico. Isto levará ao processo de propagação da trinca.

Uma outra proposta ainda aceita amplamente confere à instabilidade do filme passivo a razão pela redução da resistência à CST (STAEHLE, 1981). Este mecanismo relaciona a susceptibilidade à CST a mudanças de propriedades eletroquímicas como potencial de eletrodo e concentração de cloreto, sendo esta correlação mais claramente determinada para temperaturas elevadas do meio.

Este modelo relacionado à ruptura do filme passivo sugere que a deformação plástica, causada pela tensão a que o metal é submetido, provoca a ruptura do filme, possibilitando a dissolução anódica antes que a repassivação ocorra. As principais características deste modelo são:

- i- A propagação da trinca por dissolução anódica, principalmente;
- ii- A ocorrência de deformação plástica apenas na ponta da trinca.

Neste modelo, aceito por diversos autores, a cinética do processo de repassivação é fundamental para a ocorrência ou não da CST. A propagação da trinca é favorecida para taxas de repassivação intermediárias, relacionadas à região anódica da curva de polarização da figura II.10. Taxas muito elevadas de repassivação, após a ruptura do filme, reduzem a dissolução, bloqueando a propagação. Para as taxas muito lentas, o modelo prevê o embotamento da ponta da trinca devido à dissolução excessiva. Esses dois últimos fenômenos cinéticos estão associados, na curva de polarização da figura II.10, às regiões do potencial de corrosão e de transição ativação/passivação, respectivamente (JUANG, 1989).

Bastos e colaboradores (BASTOS et al., 1995) encontraram resultados que estão em concordância com a teoria de Staehle. Os autores mostraram, através de ensaios de tração rápida, para a determinação da velocidade de repassivação, e técnica de ruído eletroquímico, para a detecção de flutuações do potencial de corrosão, para o aço inoxidável AISI 304, em solução 35% de $Mg\ Cl_2$, nas temperaturas de 25, 60 e 90 °C, que a temperatura tinha forte influência no comportamento eletroquímico do material. Eles observaram uma mudança no padrão de oscilação do potencial de corrosão somente

para a temperatura de 90 °C; para as temperaturas de 25 e 60 °C, os registros das flutuações do potencial de corrosão mostraram apenas um aumento na amplitude com a temperatura. Estes resultados, observados tanto no domínio do tempo como no da frequência (densidade espectral de potência) correspondem a um aumento na susceptibilidade do aço à CST na temperatura de 90 °C, provavelmente devido a modificações na atividade de íons cloreto, segundo os autores. Em outro estudo sobre a CST do aço inoxidável AISI 304 em soluções aquosas de 1M NaCl com pH ajustado em 2, 0,5 e 0, empregando-se as técnicas de carga constante (tensão inicial de 375 MPa) e tracionamento à baixa taxa de deformação ($3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) em corpos de prova não entalhados, determinou-se, para os ensaios realizados no potencial de circuito aberto e à temperatura ambiente, que a corrosão se dá para uma faixa de pH com valores entre 0,5 a 2, sob condição de aeração natural das soluções (BASTOS et al., 1999).

Pelo modelo da adsorção de espécies específicas, o termo da energia superficial na equação de Griffith é reduzido, causando uma redução na tensão requerida para produzir fraturas dúcteis (JUANG, 1989). A adsorção de íons específicos, neste caso, reduz a tensão de cisalhamento crítica resolvida para a movimentação de discordâncias. As discordâncias podem então mover-se localmente sob a influência da tensão de tração existente.

Este mecanismo é diferente do modelo de clivagem do filme passivo, pelo qual a resistência de coesão diminui sem alterar, entretanto, a tensão de cisalhamento resolvida crítica. Neste último mecanismo, a espessura do filme passivo aumenta, podendo aumentar a tensão interna. A combinação com a tensão aplicada induz à fratura frágil no filme, a qual propaga-se através do metal, produzindo o crescimento da trinca até que a redução de tensão no filme e a plasticidade no metal interrompam seu crescimento, e que o filme cresça novamente até a condição de clivagem (URI, 2008).

O modelo de trincamento por formação de microtúneis admite que as trincas iniciam em bandas de deslizamento pela formação de agrupamentos de pites que crescem em comprimento e diâmetro até o cisalhamento das paredes, por sobrecarga, levando a uma coalescência dos túneis próximos e, conseqüentemente, à fratura (JUANG, 1989, PONCIANO, 1991).

Em estudo sobre a CST do aço inoxidável austenítico, através da microscopia eletrônica de transmissão, LI et al. (2003) mostraram que o processo de corrosão na ponta da trinca, durante a corrosão sob tensão, pode aumentar a emissão, multiplicação e movimentação de discordâncias, induzindo essa plasticidade localizada à CST. Eles observaram ainda que o filme passivo, formado durante a corrosão desses materiais, gerava uma tensão de tração e que, durante a CST, essa tensão gerada na interface metal/filme passivo ajudava a tensão aplicada a aumentar a emissão e movimentação de discordâncias. Para a determinação da tensão de tração induzida pelo filme passivo, foram utilizados corpos-de-prova de aço inoxidável AISI 321 deformados ao ar. Após o descarregamento, o corpo-de-prova foi imerso em solução de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) a 115 °C por 1h com o objetivo de se formar um filme passivo sobre a superfície. Após resfriamento até a temperatura ambiente, o corpo-de-prova com filme passivo formado foi novamente deformado ao ar. Observou-se que a tensão de escoamento, σ_y^* , do corpo-de-prova com filme passivo era menor que a tensão aplicada, σ , do corpo-de-prova sem o filme no ponto de descarregamento, conforme mostrado na figura II.25.

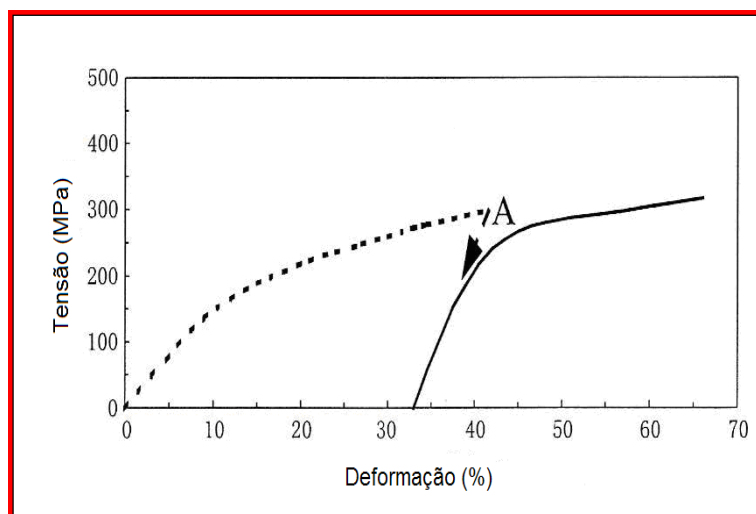


Figura II.25: curva tensão x deformação para o aço tipo 321. A linha pontilhada é a deformação inicial ao ar. A linha sólida refere-se à nova deformação ao ar após descarregamento no ponto A e imersão em solução de $MgCl_2$ a 115 °C após 1h para a formação de filme passivo (LI et al., 2003).

Resultados anteriores já mostraram que a tensão de escoamento de corpos-de-prova descarregados e não corroídos, que foram deformados acima da tensão de escoamento, era igual à tensão aplicada na posição do descarregamento inicial. A figura

II.26, entretanto, indica que a tensão aplicada, σ_y^* , necessária para a movimentação e multiplicação de discordâncias para o corpo-de-prova com o filme passivo, é inferior àquela sem o filme.

$\sigma_y^* < \sigma$ significa que o filme passivo pode gerar uma tensão adicional correspondente a $\sigma_p = \sigma - \sigma_y^*$. Quando a tensão aplicada, σ_y^* , mais a tensão induzida pelo filme, é igual à resistência à movimentação e multiplicação de discordâncias, σ , o corpo-de-prova com o filme passivo escoar. Concluiu-se, assim, que a tensão induzida pelo filme, σ_p , pode aumentar a emissão, multiplicação e movimentação de discordâncias, constituindo-se em uma outra força motriz, ao lado da supersaturação de lacunas gerada no processo de dissolução anódica.

Para a investigação da mudança de configuração das discordâncias, próximo da ponta da trinca durante a CST, foram utilizados corpos-de-prova de aço inoxidável tipo 310 imersos em solução de cloreto de magnésio ($MgCl_2$), a 150 °C, pelos tempos de exposição de 1 a 2 minutos, os quais foram observados ao MET (microscópio eletrônico de transmissão). As imagens obtidas mostraram essas mudanças na configuração com as sucessivas exposições à solução, bem como a iniciação e propagação de microtrincas induzidas por essa plasticidade localizada.

Conforme já descrito em parágrafos anteriores, a temperatura e a concentração de cloreto em solução são fatores que influenciam a CST. TURNBULL e ZHOU (2008) relataram, em estudo sobre o impacto da elevação temporária da temperatura na CST do aço inoxidável tipo 321, em meio de cloreto, que a taxa de propagação da trinca aumentou após redução da temperatura de 130 para 60 °C. Os ensaios foram realizados com corpo-de-prova com pré-trinca de fadiga, em soluções com teores de cloreto de 35 e 100 ppm. A figura II.26 ilustra os resultados obtidos. Segundo os autores, é possível que a maior dissolução na região da ponta da trinca, à temperatura mais elevada, tenha provocado o arredondamento da mesma, concluindo que o crescimento da trinca não é necessariamente mais severo para temperaturas crescentes. O potencial de corrosão, associado às mudanças na temperatura e concentração da solução, encontra-se na figura II.27.

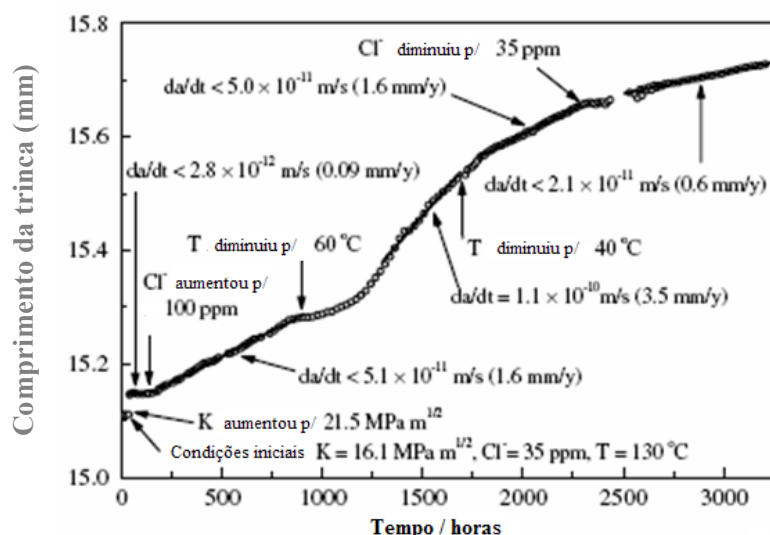


Figura II.26: Propagação da trinca do aço tipo 321 em resposta às variações de temperatura e concentração de cloreto no meio (TURNBULL e ZHOU, 2008).

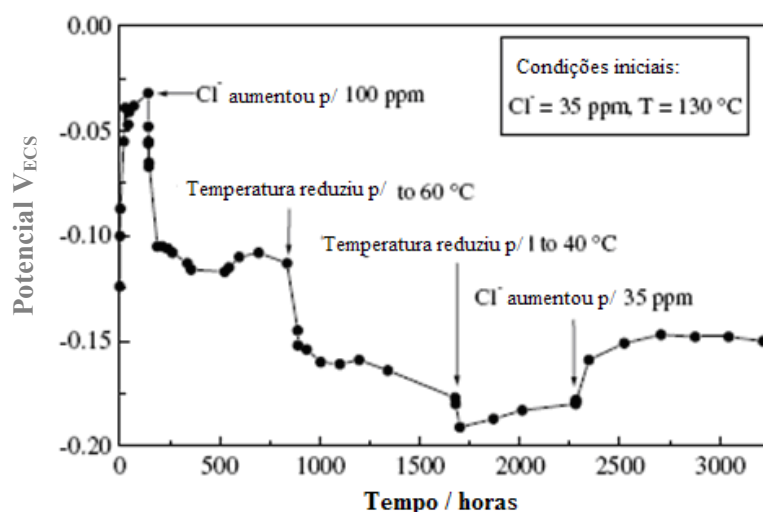


Figura II.27: Potencial de corrosão do aço tipo 321 em resposta às variações de temperatura e teor de cloreto no meio (TURNBULL e ZHOU, 2008).

Para o aço inoxidável tipo 316L, ao contrário, os autores demonstraram que a taxa de propagação da trinca decresce progressivamente com o tempo de exposição, passando de $3,1 \text{ mm/y}$ para $0,16 \text{ mm/y}$, conforme ilustrado na figura II.28, possivelmente devido a alguma barreira microestrutural. Ressalta-se, entretanto, a maior taxa de propagação da trinca obtida para o aço tipo 316L, relativamente ao aço tipo 321, para a temperatura de 130°C , que é devida à adição de Mo. Os autores sugerem a existência de um balanço entre o embotamento da ponta da trinca e a repassivação, observando que o maior teor de Mo proporciona uma agudização da trinca.

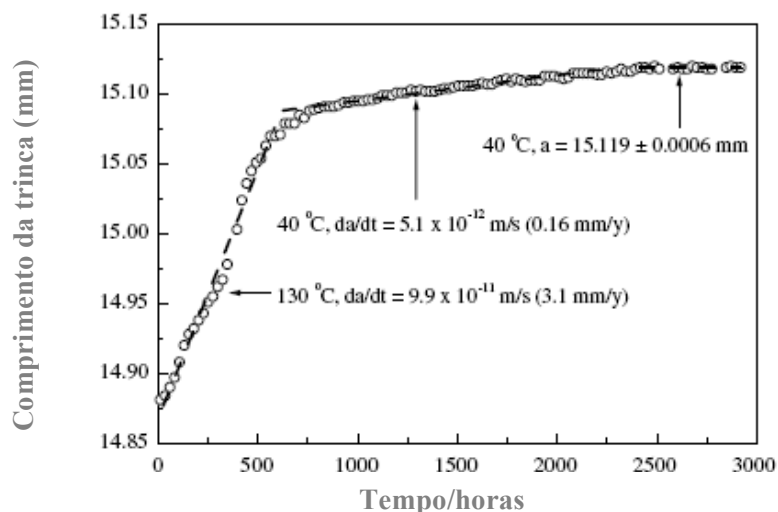


Figura II.28: Propagação da trinca do aço tipo 316L em resposta às variações de temperatura em solução de 35ppm, Cl⁻ (TURNBULL e ZHOU, 2008).

TORCHIO (1980), trabalhando com o aço inoxidável tipo 304, à temperatura ambiente, determinou a influência do teor de cloreto e da acidez na CST do material. Os ensaios foram realizados através de ensaios de dobramento em “U” (U-Bend) em soluções de HCl + NaCl com diversas concentrações. Antes dos ensaios, as amostras foram solubilizadas a 1050 °C e resfriadas em água. O resultado encontra-se na figura II.29, na qual se observa o campo de ocorrência da corrosão sob tensão ou outras formas de corrosão, em função da concentração de Cl⁻ e HCl. De acordo com a referida figura, conclui-se que a acidez necessária para ocasionar o processo de CST torna-se menor com o aumento da concentração de cloreto.

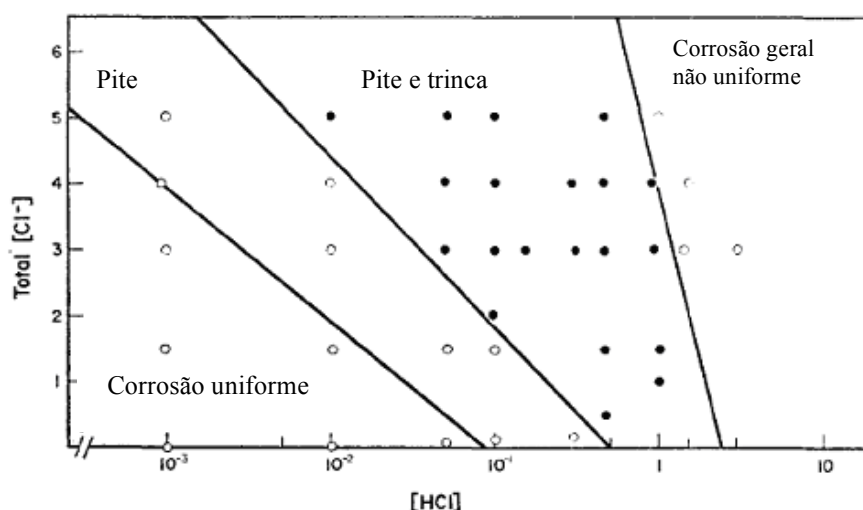


Figura II.29: Morfologia do processo de corrosão como função da acidez e teor de cloreto (TORCHIO, 1980).

Da mesma forma que para a corrosão por pites, o Ni possui papel fundamental na resistência à CST dos aços inoxidáveis austeníticos. SHIPILOV (2008), em sua revisão sobre CST, citou diversos trabalhos que correlacionam o aumento da resistência à CST dos aços inoxidáveis austeníticos ao aumento do teor de Ni da liga. Em uma destas pesquisas foi relatado que para exibir imunidade, em solução de 42% MgCl_2 , a 154 °C, as ligas de Fe-Cr-Ni deveriam conter entre 48 – 50% de Ni (COPSON, 1959), conforme apresentação de dados na figura II.30. Os mesmos resultados foram confirmados em outro estudo, também reportado por SHIPILOV, com ligas de Fe-Cr-Ni em solução de 45% MgCl_2 , a 154 °C, e solução de 26% NaCl, à 200 °C, tendo o menor tempo de falha sido encontrado para as ligas com 8 a 10% de níquel (STREICHER e SWEET, 1969).

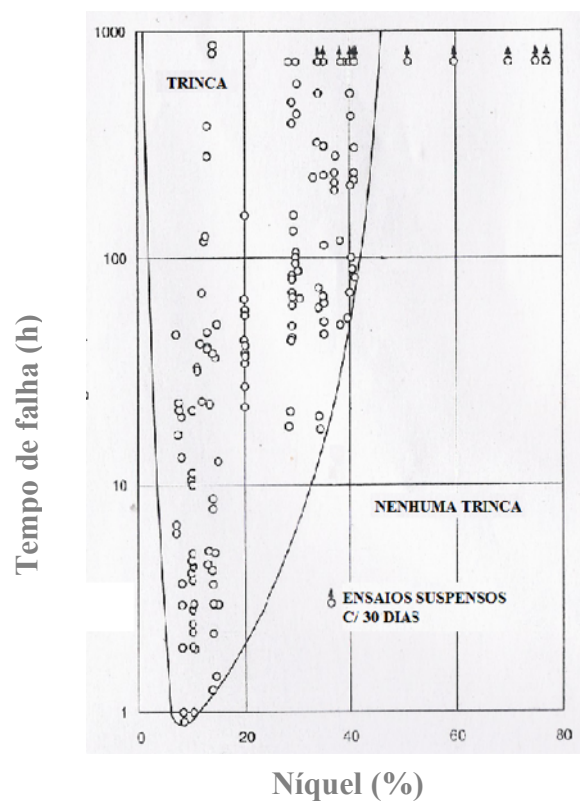


Figura II.30: Efeito do Ni na susceptibilidade de ligas Fe-Cr-Ni (18-20%Cr) à CST em solução de 42% MgCl_2 à 154 °C

Com relação aos aços inoxidáveis duplex, especificamente, existem ainda outros aspectos particulares a serem abordados. As diferentes respostas exibidas pelas fases austenita e ferrita às solicitações do meio, como a corrosão e o carregamento, podem também influenciar no escoamento e na corrosão sob tensão CST da liga, afetando seu comportamento em fratura. A repartição de carga, por exemplo, entre as duas fases, durante carregamento, é desigual, em razão das diferenças no módulo de elasticidade e

taxa de deformação (NILSSON et al., 2007). A figura II.31, a seguir, apresenta as curvas de tensão e dureza versus deformação global para cada fase do aço duplex SAF 2507. É possível inferir dos resultados que a fase austenita possui maior taxa de encruamento, apresentando, em consequência deste mecanismo, maior dureza após 2% de deformação plástica do material (LIN et al., 2006)

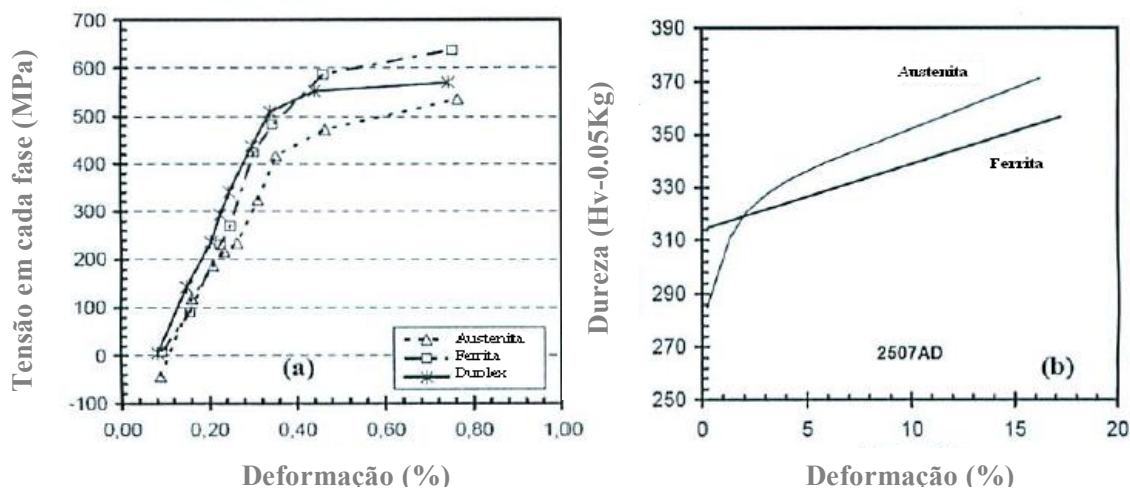


Figura II.31: Influência da deformação na tensão (a) e dureza (b) das fases austenita e ferrita do aço duplex SAF 2507 (NILSSON et al.,2007).

Diferenças significativas no comportamento mecânico das fases austenita e ferrita para o aço duplex SAF 2205 foram observadas também por VIGNAL et al. (2007), através da combinação da técnica de nanoidentação e simulações numéricas. Considerando-se a deformação na direção do carregamento, foi encontrado um percentual de deformação plástica de 6% para a austenita, sendo a distribuição da deformação, nesta fase, heterogênea e controlada pela morfologia e densidade das bandas de deslizamento. Para a ferrita, foi reportada uma deformação plástica de 3,7%, tendo sido detectados gradientes de deformação somente na interface, para a acomodação com o estado de deformação da austenita.

A maioria dos dados sobre a susceptibilidade dos aços inoxidáveis austeníticos à CST tem sido obtida pela exposição das ligas, sob tensão, em meio concentrado de cloreto, como a solução de 42% $MgCl_2$ (150 a 154 °C), 36% $CaCl_2$ e 10M $LiCl$, entre

outras. Essas soluções agressivas produzem trincas para níveis de tensões relativamente baixos, com pouca ou nenhuma evidência de corrosão geral (Logan, 1966).

Entretanto, em soluções diluídas de cloreto, na faixa de 1 a 100 ppm, a 100 °C, Rideout (1964), empregando ensaio de dobramento em "U" para o aço austenítico tipo 304, observou a ocorrência de trincas transgranulares e intergranulares, a depender do pH da solução. Para a faixa de temperatura de 75 a 95 °C, usando soluções diluídas na faixa de 20 a 100 ppm de cloreto e pH 7, SCHAFSTEIN e BRINDLEY (1958) reportaram a existência de trincas no aço austenítico tipo 304. Para o valor de pH de 8,8 nenhuma trinca foi observada pelos autores.

Em outro estudo sobre o aço tipo 304, CANSEVER et al (1999) detectaram a incidência de trincas secundárias perpendiculares à direção do carregamento, formadas nas superfícies circunferenciais dos corpos-de-prova, em ensaio de tração BTB realizado à taxa de deformação de $3,8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, em solução de 1500 ppm de cloreto e temperatura de 100 °C. As superfícies de fratura apresentaram regiões distintas com aspecto de fratura dútil e de CST transgranular. De acordo com os autores, quando o tamanho da trinca aumenta, a seção restante da amostra fratura devido à sobrecarga. A parte central do corpo-de-prova, não atingida pela corrosão, sofre, portanto, fratura dútil. Em algumas amostras eles relataram a ocorrência da ação da corrosão em um lado da amostra e, em outras, em ambos os lados.

Os mecanismos da corrosão sob tensão (CST) do aço inoxidável superduplex UNS S32760 em meio diluído de cloreto foram avaliados por SAITHALA e ATKINSON (2007a), por meio de ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTB), conduzidos em vários potenciais, variando de 0 a 1200 mV. Os ensaios foram realizados a 130 °C, para duas diferentes concentrações de cloreto, 15 e 1000ppm, com taxa de deformação de $1 \times 10^{-6} \text{ /s}$. Os autores reportaram a existência de um potencial crítico para a ocorrência da CST, acima do qual a ductilidade do material é reduzida. Esta relação encontra-se na figura II.32, na qual distinguem-se três regiões com características diferentes de degradação do material, conforme descrição abaixo:

- i- Região 1: fratura dútil sem ocorrência de danos por corrosão; região segura de operação nas condições indicadas;

- ii- Região 2: fratura dútil com pites e trincas isolados;
- iii- Região 3: coalescência de trincas com CST.

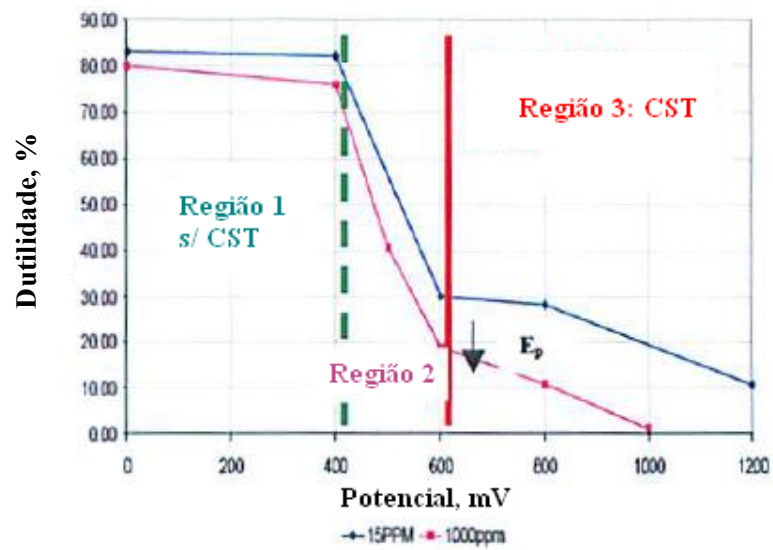


Figura II.32: Regiões de degradação do aço superduplex S32760 (130 °C)
(Saithala e Atkinson, 2007a).

As superfícies de fratura relacionadas às três regiões destacadas acima encontram-se na figura II.33.

a) 0 mV: fratura dútil
Região 1

b) 400 mV: fratura dútil
Região 1

c) 500 mV: fratura dútil
Região 2

d) 600 mV: fratura dútil /
coalescência de
microtrincas
Região 2

e) 800 mV: fratura dútil/
fratura intergranular
Região 3

f) 1000 mV: Fratura
transgranular
Região 3

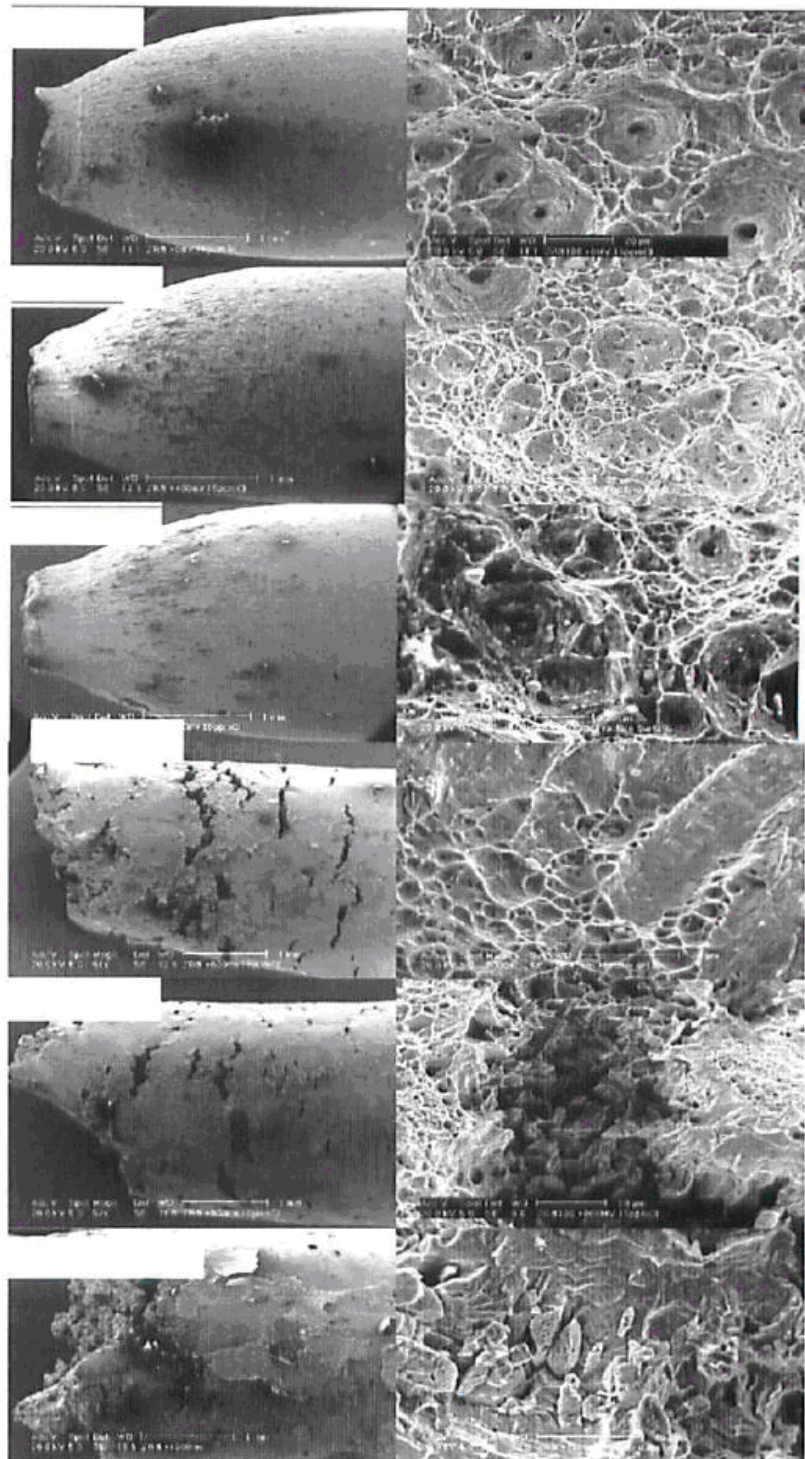


Figura II.33: Aspectos da fratura, aço inoxidável S32760, 15 ppm Cl^-
(Saithala e Atkinson, 2007a).

O potencial crítico de pite foi ainda correlacionado ao processo de CST da liga. A figura II.34 apresenta a curva de polarização em solução de 1000 ppm Cl^- a 130 °C. O

potencial de pite obtido foi de 625 mV_{Ag/AgCl}, tendo iniciado, portanto, o processo de quebra do filme de passivação 200 mV abaixo deste valor (região 2 da figura II.32).

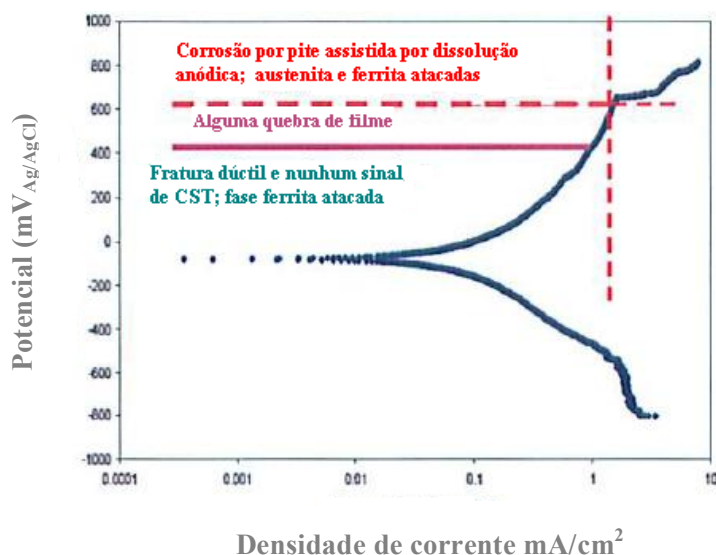


Figura II.34: Curva de polarização em solução de 1000 ppm Cl⁻ identificando o comportamento da CST do aço inoxidável S32760 (SAITHALA e ATKINSON, 2007a).

Os autores concluíram que o mecanismo de CST do aço inox S32760 em solução diluída envolve dois processos: corrosão por pite assistida por dissolução anódica de ambas as fases, para potenciais maiores que o potencial de pite, e ataque preferencial da fase ferrita ocorrendo na região passiva (região 2 da figura II.32). Durante este processo, a austenita é protegida catodicamente e age como um limitador para o crescimento da trinca, aumentando, em consequência, o tempo até a fratura.

A microestrutura bifásica dos aços inoxidáveis duplex tem forte influência na forma de propagação das trincas e no modo de fratura, na CST. NISBET et al. (1993) observaram, para um aço duplex com 25%Cr, que as trincas por CST, obtidas em ensaio BTB em solução agressiva de cloreto, se propagaram na fase ferrita e tenderam a ser bloqueadas pela austenita. As superfícies de fratura encontradas, associadas à CST da ferrita, apresentaram duas características morfológicas distintas. A primeira é uma superfície com inúmeras trincas transgranulares, associada à nucleação de trincas e dissolução anódica. A segunda é uma superfície lisa de clivagem, associada à propagação da trinca. Os autores demonstraram que os dois modos de fratura ocorrem em grãos diferentes, possivelmente devido à orientação dos mesmos. Se um grão é orientado de

forma que o plano de clivagem seja aproximadamente perpendicular à tensão aplicada, a trinca se propagará neste plano e produzirá uma fratura de aspecto plano. Todavia, se os planos de clivagem formarem ângulos diferentes com a tensão aplicada, as trincas ocorrerão em mais de um plano de clivagem, podendo ainda outros planos serem ativados. Neste caso, a deformação plástica na ponta da trinca ou a deformação residual próxima à superfície de fratura podem se tornar suficientes para a iniciação de trincas perpendiculares à trinca primária, resultando em uma superfície de fratura complexa contendo inúmeras trincas. As imagens destes dois modos de fraturas encontram-se na figura II.35. Um outro resultado importante do estudo das trincas na fase ferrita foi a observação, através de microscopia eletrônica de transmissão, de uma camada na interface com o metal, com microporosidades e grande variação na composição química. Os autores concluíram que o enriquecimento de Ni, associado à perda de elementos de liga, e a formação da camada porosa confirmam a ocorrência da CST da fase ferrita.

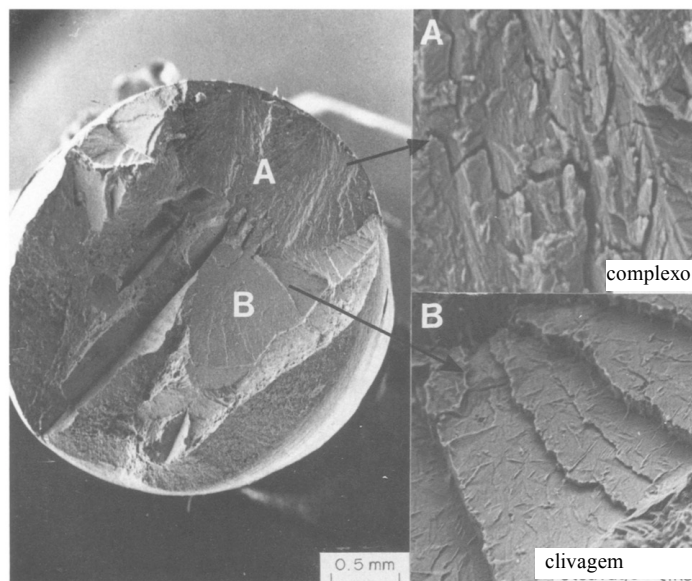


Figura II.35: Superfície de fratura de CST de aço duplex (NISBET et al., 1993).

A CST desenvolvida em aços inoxidáveis austeníticos tem, normalmente, aspecto transgranular. Entretanto, frequentemente se observa que as trincas mudam de direção quando passam através de contornos de grão, bem como se ramificam tanto dentro dos grãos como nos contornos. Tem sido observada também a mudança na morfologia da trinca de intergranular, no processo de iniciação, para transgranular, dentro do metal, possivelmente devido a mudanças em fatores químicos no processo de crescimento da trinca (DEAN, 1975).

Analisando-se as fractografias das figuras II.36 e II.37, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, resultantes de ensaios BTDC do aço tipo 304 em solução de 10N H₂SO₄+0.1M NaCl com aplicação de diversos potenciais eletroquímicos, foram observadas alterações na morfologia da fratura. O modo de fratura foi influenciado pelo valor do potencial aplicado e pela taxa de deformação, de $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ e $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Para o potencial de -400 mV_{ECS}, dentro da faixa de potencial catódico, foram encontradas trincas secundárias finas para a taxa de deformação de $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, com aparência intergranular. As trincas secundárias não foram observadas para a taxa de $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. No potencial de circuito aberto, as trincas secundárias intergranulares foram observadas para ambas as taxas de deformação. No potencial de -200 mV_{ECS}, que é próximo do potencial ativo, foi observada severa dissolução anódica generalizada. Na região de potenciais passivos, a 200 mV_{ECS}, não houve trincas secundárias, tendo sido observado apenas o modo de fratura dútil, semelhante aos resultados encontrados nos testes ao ar. A 1200 mV_{ECS}, também foi observada severa dissolução anódica e, ainda, evidências de corrosão intergranular nas superfícies (HISHIDA et al., 1979).

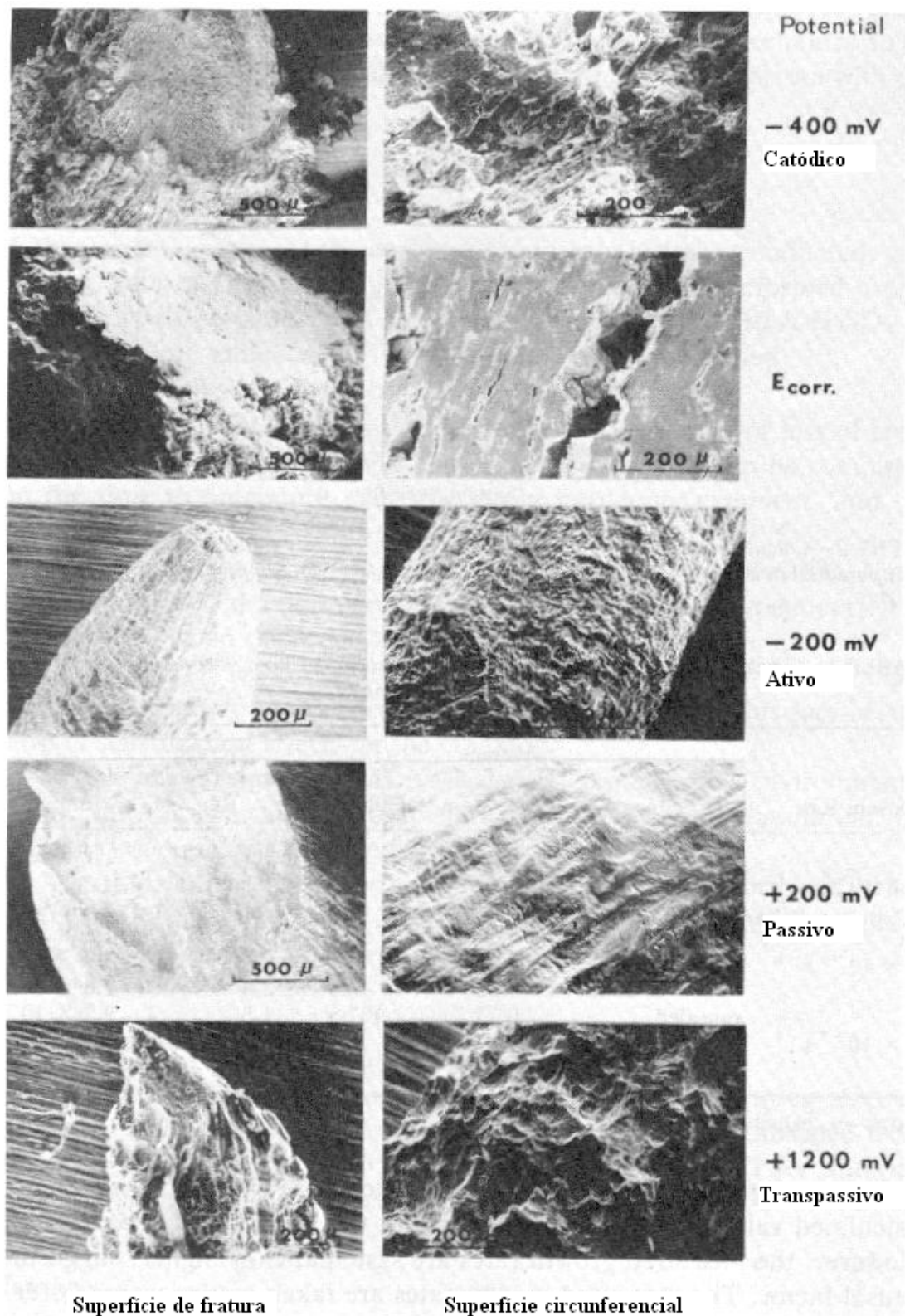


Figura II.36: Fractografia e superfície circunferencial após ensaio BTDA a $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, em solução 10N H_2SO_4 +0.1M NaCl (HISHIDA et al., 1979).

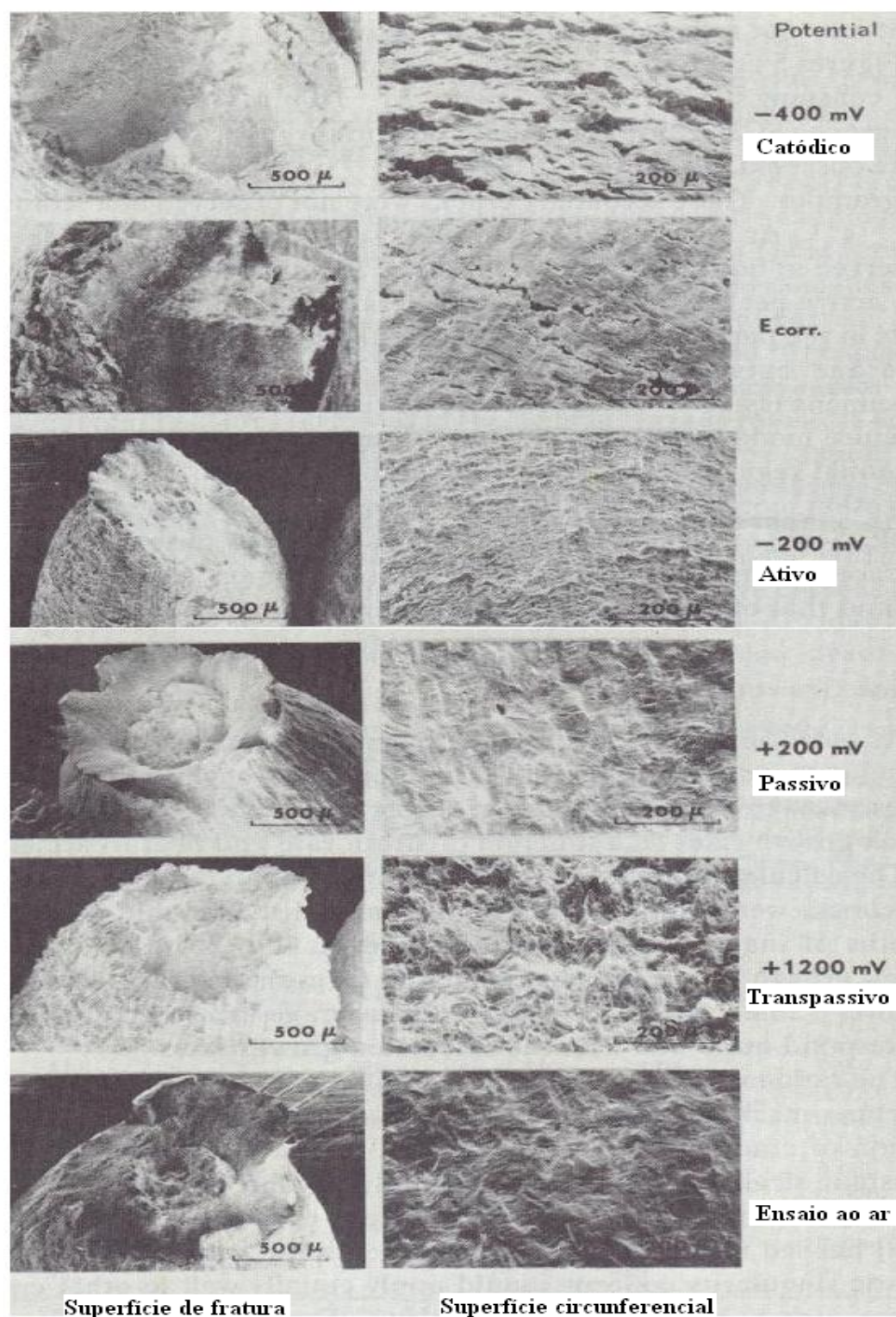


Figura II.37: Fractografia e superfície circunferencial após ensaio BTB a $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, em solução 10N H_2SO_4 +0.1M NaCl (HISHIDA et al., 1979).

II.3.3.2 MÉTODO DE ENSAIO DE TRAÇÃO SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO

A técnica de ensaio de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) é um método severo e ao mesmo tempo rápido para a avaliação da susceptibilidade dos metais e ligas à CST. Este método, bastante difundido na literatura, envolve essencialmente a aplicação de uma taxa de deformação relativamente baixa a um corpo-de-prova imerso em determinada solução. A CST para cada sistema particular metal/meio é dependente da taxa de deformação. Sob estas circunstâncias, a CST pode ser observada somente para taxas de deformação baixas o suficiente para garantir que a fratura por sobrecarga não ocorra antecipadamente, ou seja, antes que um tempo suficiente tenha decorrido, estabelecendo-se as condições ambientais necessárias para a CST. Esta taxa para o aço inoxidável em solução de cloreto é de 10^{-6} s^{-1} (SEDRIKS, 1990). Segundo ABE et al. (1979), este valor está em perfeito acordo com as taxas de deformação encontradas para o aço inoxidável tipo 304 – 10^{-6} s^{-1} a 10^{-3} s^{-1} – em ensaios de carga constante em solução de MgCl_2 a 143°C , sob tensão de 25 kg/mm^2 .

A existência de uma taxa de deformação máxima para a ocorrência da CST resulta de um avanço insuficiente da trinca relativamente à quantidade de deformação ocorrida no substrato, de maneira que a geometria da trinca não pode ser desenvolvida e mantida. A razão para a existência de um limite inferior é menos evidente, existindo diversas explicações possíveis. Uma delas envolve a dissolução do filme a taxas finitas causada pelo eletrólito. Essa dissolução remove continuamente o filme sob tensão devido à deformação do substrato, o qual é novamente restituído. Para determinadas taxas de deformação, nas quais a CST pode ocorrer, esse alívio de tensão pode ser lento relativamente à taxa de aumento da tensão promovida pela deformação, de tal forma que a tensão de fratura do filme pode ser atingida, ocorrendo a ruptura do filme. Entretanto, se a taxa de deformação for muito lenta, o aumento da tensão no filme poderá ser lento comparativamente à dissolução induzida por alívio de tensão, tornando-se a ruptura do filme extremamente difícil de ocorrer. Neste caso, as regiões de iniciação de trincas são continuamente removidas por dissolução anódica. Uma outra explicação aceita infere que, se a mobilidade iônica, criada pela deformação de um filme, resultar em alívio de tensão, então uma relaxação suficiente de tensão poderá ocorrer para taxas de deformação baixas, reduzindo ou suprimindo a ruptura do filme (DIEGLE e BOYD, 1979).

A figura II.38 ilustra o efeito da taxa de deformação na resistência do material à CST (ASTM G 129-00, 2006).

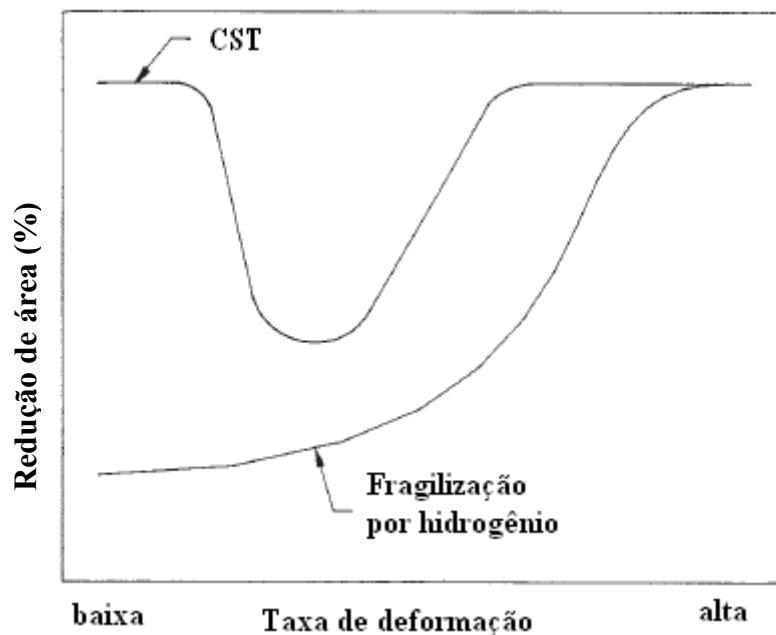


Figura II.38: Efeito da taxa de deformação na ductilidade (ASTM G 129-00, 2006)

A verificação da presença de CST é feita normalmente por exame visual para determinação da existência de trincas secundárias, por meio de microscopia, ou pela variação do modo de fratura, através de exame fractográfico da superfície de fratura. Segundo PAYER, 1979, apenas as trincas secundárias perpendiculares à carga aplicada estão relacionadas à CST. Uma vez que a confirmação da CST é obtida por quaisquer dessas técnicas, a severidade da ocorrência pode ser expressa pela comparação entre os valores dos parâmetros abaixo obtidos para corpos-de-prova idênticos em ensaio em solução e em meio inerte (SEDRIKS, 1990; PAYER et al., 1979).

- i- Tempo de ruptura;
- ii- Dutilidade, medida através da redução da área ou alongamento até a fratura;
- iii- Máxima carga atingida;
- iv- Tensão de fratura.

A norma ASTM G 129-00 (2006) recomenda o uso da medida do alongamento durante o regime plástico (ou seja, do início do escoamento até a fratura do material), ao invés do alongamento total, de maneira a minimizar as variações nos resultados dos

ensaios, que são mais significantes na região elástica da curva de carga versus deslocamento. Outro resultado útil para a avaliação da susceptibilidade à CST, segundo norma ASTM G 129-00 (2006), é a deformação anterior à iniciação da trinca, que pode ser feita por meio de monitoramento eletroquímico. A iniciação de trincas corresponde a transientes no potencial a circuito aberto e picos de corrente sob potenciais controlados.

A variação do potencial de corrosão registrado durante o ensaio BTM oferece adicionalmente algumas informações importantes para a avaliação da CST. MOM et al, 1979, em estudo sobre os aços inoxidáveis detectaram, para o aço inoxidável tipo 304 em solução de $MgCl_2$, uma queda no potencial, que corresponde ao início da deformação plástica. Esta queda, ainda segundo o autor, parece estar associada ao processo de ruptura do filme passivo e à criação de superfícies ativas em bandas de deslizamento. Esta queda foi seguida por um valor aproximadamente constante do potencial, que foi interpretado como resultante do efeito da compensação da repassivação da superfície. Uma grande queda de potencial pode estar associada à formação de trinca ou à ruptura dútil durante o estágio final do ensaio. O potencial atinge um valor mínimo quando da ruptura do corpo-de-prova. Nesta condição, um máximo de superfície ativa fica exposto à solução de ensaio. Quando esta nova área torna-se passivada, o potencial retorna ao valor inicial do ensaio.

II.3.4 INIBIDORES DE CORROSÃO

II.3.4.1 GERAL

Os sistemas de resfriamento semi-abertos com recirculação são responsáveis por dois tipos de problemas: o primeiro é a corrosão dos equipamentos, resultando em elevados custos de reparo e de paradas de operação; o segundo é a perda de eficiência das plantas devido ao acúmulo de depósitos nos trocadores de calor causado pelas impurezas existentes na água e produtos de corrosão.

O aço-carbono é o material usado majoritariamente nestes sistemas, além das ligas de aço inoxidável, de níquel e de cobre. Assim sendo, a resistência dos materiais em meio de água de refrigeração industrial dependerá de suas composições e demais variáveis que

influenciam o processo corrosivo, como o projeto de equipamentos (como os trocadores de calor), temperatura e pH do meio, entre outras.

Os inibidores de corrosão são compostos químicos usados para reduzir a taxa de corrosão quando adicionados ao meio corrosivo em pequenas concentrações, o que constitui uma vantagem em termos de custos. Os programas de inibidores de corrosão para água de resfriamento empregados nas indústrias são, normalmente, desenvolvidos para a proteção do aço-carbono, ainda que uma variedade de materiais coexista nestes sistemas. Na literatura, igualmente, pouquíssimos estudos são dedicados à aplicação de tratamento químico adequado a uma gama de materiais distintos. Desta maneira, a revisão subsequente sobre inibidores de corrosão aplicados a sistemas de água de resfriamento abordará, em sua maioria, a proteção do aço carbono. A revisão se restringirá aos inibidores de interesse desta tese, a saber: HEDP, molibdato, fosfato e zinco, aplicados à água de refrigeração industrial.

II.3.4.2 ALGUNS ESTUDOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO DE INIBIDORES

TORRES, 1998, estudando o comportamento do aço-carbono em presença de molibdato em baixas concentrações (inferiores a 50 ppm) associado a outros inibidores, determinou, através de medidas eletroquímicas e ensaio de perda de massa, teores ótimos destes inibidores em meio contendo 30 ppm de cloreto e pH 7,5. Os resultados obtidos evidenciaram a necessidade do uso de aditivos que restabeleçam as condições de proteção do metal não asseguradas com o uso de molibdato, isoladamente, na concentração de 50 ppm. Os ensaios de perda de massa para as quatro soluções com inibidores mistos empregadas, conforme descrições a seguir, indicaram uma redução na proteção com a diminuição da concentração de inibidores, excetuando-se a mistura iv, da qual foi retirado o inibidor catódico (HEDP), que apresentou taxa de corrosão próxima àquela da mistura i, de maior teor de inibidores. A taxa de corrosão para os meios i, ii e iv foram inferiores a 0,1 mm/ano, critério proposto pelo autor.

- i- Na_2MoO_4 (50 ppm)+AHFC (12,5 ppm)+ PO_4^{3-} (12,5 ppm)+HEDP (15 ppm);
- ii- Na_2MoO_4 (30 ppm)+AHFC (10 ppm)+ PO_4^{3-} (10 ppm)+HEDP (10 ppm);
- iii- Na_2MoO_4 (30 ppm)+AHFC (10 ppm)+ PO_4^{3-} (10 ppm)+HEDP (6 ppm);
- iv- Na_2MoO_4 (30 ppm)+AHFC (10 ppm)+ PO_4^{3-} (10 ppm).

Em estudo realizado para avaliação da ação protetora de inibidores orgânicos para águas de refrigeração por meio de técnicas eletroquímicas, SANTOS FILHO (1998) determinou a influência do teor de cloreto e da temperatura na eficiência de proteção. Os inibidores analisados foram o 1-hidroxietilideno difosfônico (HEDP) na concentração de 50 ppm e o ácido fosfino carboxílico (AFC), na concentração de 15 ppm, em presença de zinco e alumínio em meio contendo 30 e 60 ppm de cloreto, e pH entre 7 e 8. Os ensaios de corpos-de-prova de aço-carbono AISI 1020 foram realizados em um sistema de circuito fechado com velocidade de 0,8 m/s e temperaturas ambiente e de 60 °C, utilizando-se água destilada, isenta de impureza ou contaminantes como poeira, microorganismos, material sólido em suspensão etc. Observou-se que os aumentos da temperatura e do teor de cloreto acarretaram uma perda de eficiência de proteção dos inibidores quando analisados separadamente. Entretanto, quando na forma combinada, os inibidores apresentaram excelente desempenho, com taxa de corrosão da ordem de 0,16 mm/ano.

O HEDP, em uma faixa de concentração de 10 a 200 mg/kg, foi também avaliado, entre outros inibidores, em água desmineralizada para o aço carbono ASTM A53 de plantas nucleares, através de diversas técnicas analíticas, conforme relatado por ESWARAN e MATHUR (1996). Nas condições de ensaio – pH 9, 55 °C, 30 dias de exposição – a taxa mínima de corrosão calculada, através de ensaio de perda de massa, obtida para uma faixa de 20 a 50 mg/Kg de HEDP, foi de 177 µm/ano. Foi observado ainda um aumento na taxa de corrosão para valores de concentração maiores que 50 mg/Kg. A taxa de corrosão em meio isento de inibidor, determinada nas mesmas condições de ensaio, foi de 601,9 µm/ano. A análise do tamanho de partículas dos produtos de corrosão estabeleceu o teor de 50 mg/kg como o valor de concentração ótimo no qual a taxa de corrosão do aço-carbono era mínima. Os tamanhos das partículas dos produtos de corrosão encontrados foram da ordem de 13-20 µm, 7-13 µm e 17-37 µm para as concentrações 10 mg/kg, 50 mg/kg e 200 mg/kg de HEDP, respectivamente. Análise de espectrometria por infravermelho destes produtos sobre o aço-carbono, mostrou que, para a concentração de 10 mg/kg de HEDP, o composto formado era o FeOOH. No caso da concentração de 50 mg/kg, foi detectada a presença de FeOOH e traços de FePO₄, enquanto que para a concentração de 100 mg/kg, foram encontradas

quantidades consideráveis destes mesmos produtos. Estes resultados estão em concordância com os obtidos através da análise de espectrometria fotoeletrônica de raios X (XPS). De acordo com os autores, abaixo de 50 mg/kg de HEDP, o fosfonato fica adsorvido sobre a superfície; acima desta concentração ele se dissocia e forma um complexo metálico solúvel, resultando na coloração marrom observada na solução e, também, na redução da eficiência de inibição da corrosão.

Em outro estudo sobre corrosão em sistemas de refrigeração industrial foram monitoradas, por meio de análise de difração de raios X, as mudanças na composição de fases de produtos de corrosão depositados sobre o aço-carbono durante 313 dias de exposição em meio de água de refrigeração em presença ou ausência de inibidores. Os experimentos foram realizados com água proveniente de dois sistemas de refrigeração industrial. Parâmetros químicos referentes à água de cada um destes sistemas encontram-se na tabela II.10. O primeiro sistema opera na presença de inibidor de corrosão à base de alquil-epoxi-carboxilato; o segundo opera na ausência de inibidor. Os resultados encontrados mostraram que os principais produtos de corrosão e depósitos sobre os corpos-de-prova em contato com a água industrial, em presença ou não de inibidor, consistiam, inicialmente, de CaCO_3 e $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Em estágios posteriores de contato com o meio agressivo, foram formados produtos tais como $\gamma\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 e $\alpha\text{-FeOOH}$. Observou-se que a presença de inibidor retardou a corrosão, porém o processo se deu por mecanismo semelhante.

Tabela II.10: Água de refrigeração nos sistemas I e II (PEEV, T., et al., 2001)

	Padrão	Água de refrigeração	
		Sistema I	Sistema II
pH	7 – 8.5	8.5	7.9
Eletrocondutividade($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1300	882	802
Dureza total (mmol/dm^3)	< 8.0	5.96	6.30
Alcalinidade (mmol/dm^3)	> 1.2	1.75	1.32
Nitratos (mg/dm^3)	< 300	80	166
Íons amônio (mg/dm^3)	< 1.0	0.21	0.51
Ferro total (mg/dm^3)	< 1.0	0.62	0.09
Sulfatos (mg/dm^3)	< 350	203	133
Coefficiente concentração sais	nenhum	2.26	1.2

Constatou-se, baseado nas intensidades relativas dos raios-X, que após certo tempo de contato com o meio corrosivo, a taxa de reação se alterava, provavelmente, devido à formação de uma camada na superfície consistindo de produtos de corrosão. A presença de inibidor (sistema I) reduz a taxa de corrosão de um fator de 2,3 para o primeiro estágio do processo. Para o segundo estágio, a corrosão se dá quase 3 vezes mais lentamente no sistema I com relação ao II. Essas mudanças na taxa de corrosão se dão para os períodos de 70 e 110 dias de exposição, referentes aos meios sem inibidor (II) e com inibidor (I), respectivamente.

Em pesquisa sobre os efeitos das impurezas encontradas na água de refrigeração, bem como dos inibidores usados no seu tratamento, na corrosão localizada de trocadores de calor de Monel 400 (composição 66,5% Ni, 31,5% Cu), LEÃO (2003) determinou uma forte dependência da concentração de íons cloreto e da temperatura na nucleação de pites e corrosão sob depósitos, independentemente do tratamento da água que foi utilizado. Neste mesmo trabalho, foi avaliada ainda a eficácia do tratamento químico para o aço-carbono, empregando-se os mesmos meios de referência. A avaliação foi feita através de ensaios de polarização anódica em amostra de água de um sistema de refrigeração industrial e diversas soluções que simulavam, individualmente, a influência de determinados constituintes presentes na água em referência, ou de cada substância química usada no tratamento da mesma. Para o aço-carbono, foi realizado ainda ensaio

de perda de massa. Na composição das soluções de ensaio, foram utilizadas amostra de água de reposição (clarificada), o tratamento químico especificado para o sistema de refrigeração estudado, conforme tabela II.11 a seguir, além da adição de contaminantes, tais como o cloreto e cálcio, para os quais foram tomadas como base suas concentrações na água de refrigeração referentes ao dia da retirada da amostra de água da bacia da torre de resfriamento. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 °C) e à temperatura de operação dos trocadores de calor (53 °C).

Tabela II.11: Especificação do tratamento da água de refrigeração	
Produto químico	Concentração
Inibidor de corrosão	
(ortofosfato e zinco)	17,4 ppm de produto
Dispersante inorgânico	
(terpolímero à base de acrilamida)	45 ppm de produto
Dispersante orgânico	
(propileno-glicol)	10 ppm de produto
Biocidas	
(hipoclorito de sódio)	0,5 a 0,8 ppm cloro total
(hipobromito de sódio)	0,5 a 0,8 ppm halogênio total

Os resultados dos ensaios mostraram que a densidade de corrente de passivação média aumentou 4 e 4,8 vezes, com o acréscimo da temperatura de 25 para 53 °C, em solução de água clarificada em presença do tratamento descrito na tabela II.11 e 200 ppm de cloreto e na água da torre de refrigeração, respectivamente. Nota-se a semelhança nos resultados e proporcionalidade de valores registrados para a água da bacia da torre de resfriamento e para a água de refrigeração preparada em laboratório. Foi observado ainda que a densidade média de corrente em meio isento de cloreto foi de até 4,8 vezes inferior aos valores obtidos em meios agressivos. Para o aço-carbono, os ensaios de polarização mostraram que o material apresenta um comportamento ativo em todos os meios estudados. O valor da taxa de corrosão, obtido em ensaio de perda de massa, em amostra de água do sistema de refrigeração analisado, foi de 0,48 mm/ano, taxa esta considerada elevada para uso em equipamentos de troca térmica.

O comportamento do aço carbono, em água corrosiva a 20 e 80 °C, em presença de zinco complexo com o ácido hidroxietilideno difosfônico (HEDP-Zn) e nitrito ou m-benzoato de sódio, foi estudado por ZINCHENKO e KUSNETSOV (2005). O objetivo do estudo foi o de se determinar o efeito dos oxidantes sobre a proteção do aço doce pelo HEDP-Zn. Esta iniciativa está baseada no mecanismo de proteção do fosfonato de zinco o qual consiste na adsorção de fosfonatos e na deposição do hidróxido insolúvel $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sobre a superfície metálica, ambos processos essenciais. Portanto, um oxidante que gere ânions OH^- , quando reduzido, pode facilitar a precipitação do complexo metálico formado, como seu hidróxido, favorecendo assim a formação de um filme protetor. Além disso, uma mistura de HEDP-Zn com nitrito ou m-nitrobenzoato de sódio é mais efetiva para a proteção do aço em água quente do que apenas o fosfonato isoladamente, segundo os autores. Os experimentos eletroquímicos foram realizados em meio de água destilada contendo 150 mg/L de NaCl e 350 mg/L Na_2SO_4 , pH 7-7,5 e temperaturas de 20 e 80 °C. Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica, polarização linear e perda de massa mostraram que pequenos teores dos oxidantes estudados podem melhorar o efeito de inibição do HEDP-Zn em água quente (80 °C) corrosiva, já que eles favorecem a formação de um filme de caráter protetor superior na superfície do aço, logo, impedindo sua dissolução mais efetivamente. Os resultados sugeriram ainda que os oxidantes extrínsecos têm papel secundário, que é o de facilitar a formação de uma camada protetora de HEDP-Zn, que é o principal componente da mistura. Por este motivo, seu efeito positivo foi observado apenas para uma determinada razão entre seus componentes, a depender do oxidante. Para o oxidante NaNO_2 , o melhor resultado foi obtido para uma mistura equimolar de concentrações 0,3 ou 0,5 mmol/L. Os cálculos mostraram que este sinergismo é possível também para uma relação HEDP-Zn/m-nitrobenzoato de sódio igual a 2:1, usando-se concentrações deste inibidor de 0,2 ou 0,3 mmol/L. A figura II.39 abaixo ilustra os resultados para as concentrações ótimas dos oxidantes.

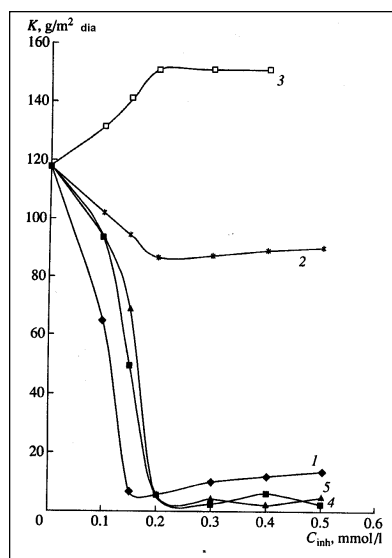


Figura II.39: taxa de corrosão x concentração de inibidor para o aço doce em água a 80 °C contendo 150 mg/L NaCl, 350 mg/L de Na₂SO₄ e (1) HEDP-Zn, (2) NaNO₂, (3) m-nitrobenzoato de sódio, (4) HEDP-Zn + NaNO₂ (1:1), (5) HEDP-Zn + m-nitrobenzoato de sódio (2 : 1) (ZINCHENKO e KUSNETSOV, 2005).

Além disso, os autores demonstraram que, embora o m-nitrobenzoato de sódio seja um oxidante mais forte que o NaNO₂, este é mais efetivo quando combinado ao HEDP-Zn.

II.3.4.3 APLICAÇÃO EM CORROSÃO POR PITES

O controle da corrosão por pites em aço inoxidável é de grande interesse prático para sistemas de refrigeração devido ao seu caráter destrutivo a equipamentos, como os trocadores de calor, associado aos íons cloreto.

Com base neste interesse, GOPI e RAJESWARI (2002), realizaram estudos sobre o comportamento do aço inoxidável tipo 304 em amostra de água subterrânea sujeita a uma formulação de inibidores consistindo de 100 ppm de ácido 3-fosfonopropiônico (3-PPA), 50 ppm de Zn⁺² e 150 ppm de outro inibidor anódico, comercial, à base de polioxietileno (Tween 80). O sinergismo foi avaliado através de medidas de potencial a circuito aberto, polarização potenciodinâmica, medidas de impedância e estudo da corrosão por fresta. O filme formado foi analisado por diversas técnicas analíticas de superfície após os corpos-de-prova permanecerem imersos em soluções de testes por 30 dias. Os resultados das medições de potencial a circuito aberto com o tempo mostraram

que a presença do 3-PPA, isoladamente, deslocou o valor do potencial para direção mais nobre, da mesma forma que o Tween 80, indicando que estes inibidores controlam a reação anódica. O Zn^{+2} , a seu turno, deslocou o potencial para valores mais negativos, controlando, por conseguinte, a reação catódica. A mistura dos inibidores Zn^{+2} e 3-PPA mostrou controlar ambas as reações, sendo que a adição do Tween 80 a esta mistura revelou que a combinação controla, predominantemente, a dissolução anódica dos metais pela formação de um filme protetor que é responsável pela menor variação de potencial observada nas curvas. Os resultados de ensaios de polarização, realizados para diversos níveis de concentração, mostraram os valores de 100, 50 e 150 ppm como os mais eficientes para o 3-PPA, Zn^{+2} e Tween 80, respectivamente. Observa-se, das curvas obtidas para estas concentrações dos inibidores, uma redução na densidade de corrente de passivação com conseqüente deslocamento para a direção mais nobre. A menor densidade de corrente foi registrada com a adição dos 3 inibidores, constatando-se o sinergismo da combinação em água subterrânea. O estudo da corrosão por frestas mostrou que a presença dos citados inibidores deslocou o potencial de fresta crítico para valores mais nobres, melhorando, portanto, a resistência do material estudado a esta forma de corrosão. O ensaio de impedância eletroquímica, realizado para as mesmas concentrações ótimas de inibidores acima, mostrou um efeito sinérgico significativo com a adição do surfactante Tween 80 à mistura de 3-PPA + Zn^{+2} . Observou-se um aumento na resistência de polarização e uma redução da capacitância, com a adição do surfactante, de 638,07 para 3128,05 $K\Omega/cm^2$ e 64,04 para 48,11 $\mu F/cm^2$, respectivamente. Na caracterização do filme formado, através do espectro de fluorescência de raios-X, foi observado um pico a 445 nm, segundo os autores, sugerindo que o complexo formado sobre a superfície é um complexo de fosfonato de ferro e não um complexo de zinco. Esta dedução se deu devido ao mesmo valor obtido para o espectro do sólido Fe-3-PPA. Foi observado que a intensidade do espectro de fluorescência do filme formado na presença dos 3 inibidores estudados é a mais alta, sendo proporcional à eficiência de inibição. No padrão de difração de raios-X da superfície da liga imersa em solução de 100 ppm de ácido 3-fosfonopropiônico (3-PPA), 50 ppm de Zn^{+2} e 150 ppm de Tween 80, não foram observados picos devidos aos óxidos de ferro, existindo apenas os picos devido ao ferro puro ($2\theta = 44,4^\circ$ e $64,9^\circ$). Em meio de água subterrânea isenta de inibidores, foram observados picos que foram relacionados a óxidos de ferro, tal como o Fe_3O_4 , indicando que o aço inoxidável tipo 304 sofreu corrosão neste meio, levando à formação de magnetita.

GE et al. (2008) analisaram o efeito de inibidores de corrosão à base, principalmente, de ácido fosfônico, usados em uma unidade industrial, na proteção de tubos de trocadores de calor de aço inoxidável tipo 304. O estudo, realizado através de ensaios de polarização anódica, à temperatura de 45 °C, mostrou que o material não sofreu corrosão por pite na água de reposição. Entretanto, as curvas de polarização indicaram que o potencial de pite do eletrodo reduziu proporcionalmente com o aumento do ciclo de concentração da água de refrigeração. Outro resultado importante foi a correlação do valor Cl^-/Ca^{2+} com o valor do potencial de pite. Os autores determinaram que quando a relação Cl^-/Ca^{2+} aumentava com o ciclo de concentração, o potencial de pite decrescia rapidamente no mesmo instante.

A susceptibilidade à corrosão por pite do aço inoxidável tipo 904L foi investigada através de polarização anódica potenciodinâmica, em solução de 0,6 M NaBr, na presença dos ânions molibdato (MoO_4^{2-}), dicromato (CrO_4^{2-}), tetraborato ($B_2O_7^{2-}$) e nitrato (NO_3^-), em diversas concentrações. Segundo os autores, para concentrações $>0,05M$ destes ânions, foram registrados aumentos significantes no potencial de pite do metal. A eficiência de inibição foi encontrada na seguinte ordem decrescente: $NO_3^- > MoO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > B_2O_7^{2-}$ (ABD EL MEGUID e MAHMOUD, 2003).

A maioria dos estudos sobre os efeitos de inibidores na corrosão por pites dos aços inoxidáveis e outros metais concentrou-se no pite estável, que é normalmente quantificado ou descrito pelo potencial de pite. ILEVARE e BURSTEIN (2003), em recente trabalho, mostraram o efeito de inibidores sobre estágios embrionários da corrosão por pite e, conseqüentemente, sobre pites estáveis. O estudo teve como foco a ação de molibdatos na nucleação de pites e desenvolvimento de pites metaestáveis e o efeito da transição para a metaestabilidade. Os métodos experimentais utilizados foram as polarizações potencioestática e potenciodinâmica dos aços inoxidáveis AISI 304 e 316, em solução desaeada de 0,1M HCl com adição de 0,01M Na_2MoO_4 . A temperatura dos ensaios e o pH do meio foram de 17 ± 3 °C e 1, respectivamente. Os experimentos de polarização potencioestática foram realizados a um potencial de 0,2 V_{ECS} com o objetivo de se estudar ambas as ocorrências de nucleação e desenvolvimento de pite metaestável, estando, portanto, associados a correntes muito baixas, que variaram de poucos pico amperes a um máximo de 350 pA. Os resultados indicaram que, na presença do molibdato, a corrente sofreu queda abrupta a valores negativos, diferentemente do

comportamento em solução de 0,1M HCl somente. Isto é creditado à redução de molibdato sobre a superfície do metal, o que não ocorre em meio de HCl puro. Em solução de 0,1M HCl, observa-se um decaimento da corrente com o tempo e muitos picos anódicos intermitentes que estão associados a ocorrências de nucleação de pites e pites metaestáveis, já que durante todo o experimento não foi registrada uma elevação permanente da corrente com o tempo, o que seria uma indicação de se ter excedido o potencial de pite (ILEVBARE e BURSTEIN, 2001). Observou-se ainda que os transientes obtidos para o aço tipo 304 eram similares aos do aço tipo 316, porém com maior número de ocorrências para o primeiro em meio de HCl. A redução no número de ocorrências de nucleações e pites metaestáveis é evidente, conforme se compara nas figuras II.40, II.41 e II.42.

Não foi realizada polarização potencioestática do aço inoxidável AISI 316 em meio de molibdato, para se evitar confundir os efeitos do molibdato solúvel em solução com aquele do molibdênio presente na liga na inibição da nucleação de pites.

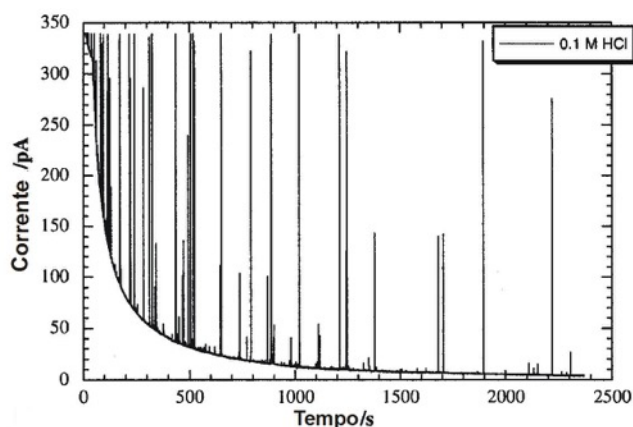


Figura II.40: Transiente de corrente do aço inoxidável AISI 304 polarizado em meio de 0,1M HCl a 0,2 V_{ECS} durante 2370 s.

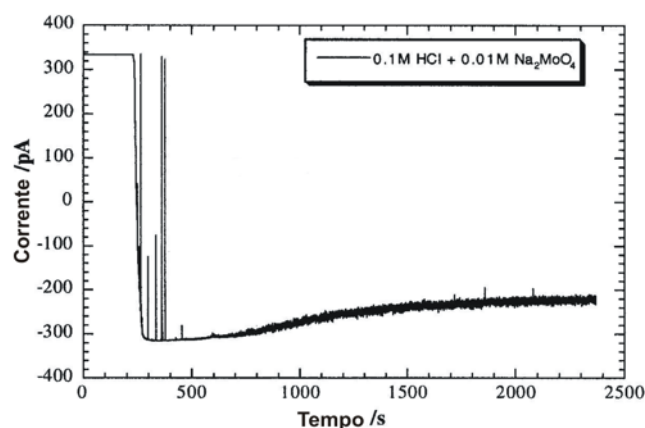


Figura II.41: Transiente de corrente do aço tipo 304 polarizado em meio de 0,1M HCl+0,01M Na₂MoO₄ a 0,2 V_{ECS} durante 2370 s.

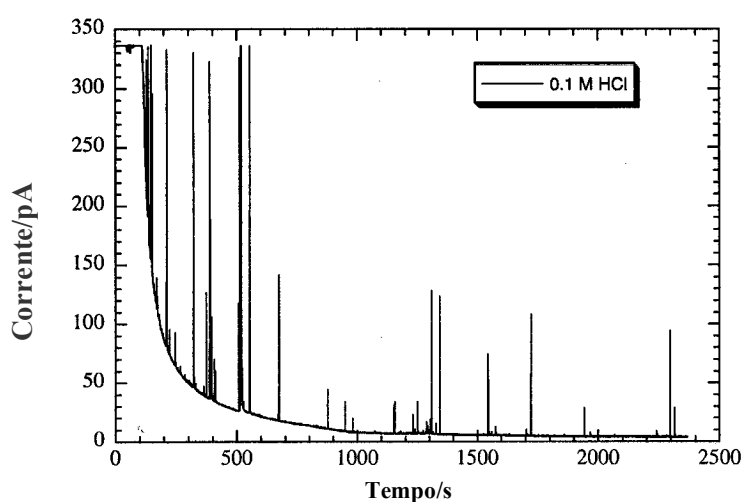


Figura II.42: Transiente de corrente do aço tipo 316 polarizado em meio de 0,1M de HCl a 0,2 V_{ECS} durante 2370 s.

Os experimentos potenciodinâmicos mostraram que o potencial de corrosão para ambos os materiais estudados era maior na presença do molibdato (MoO_4^{2-}) comparativamente à solução de HCl pura. Foi observado igualmente um aumento no potencial de pite na presença do inibidor, o que confirma a sua eficácia em retardar o início do pite estável. Este aumento do potencial foi de 60 e 310 mV para os aços tipo 304 e 316, respectivamente. Estes resultados são consistentes ainda com os resultados anteriores que mostraram que as ocorrências da nucleação e pite metaestáveis são menores na presença do molibdato. Os autores afirmam, a partir dos resultados mostrados, que o molibdato afeta a nucleação de pites pela desativação de sítios nos quais eles ocorrem e pela redução do tamanho dos mesmos. Como resultado, os pites metaestáveis não se desenvolvem

facilmente a partir dessas nucleações, havendo uma redução de suas ocorrências. Isto leva a uma redução na probabilidade de se desenvolver pites estáveis, resultando no aumento do potencial de pite. Apesar da redução da ocorrência de nucleações e pites metaestáveis pela presença do inibidor, os pites estáveis ainda ocorrem, o que significa que nem todas as regiões dos metais estão protegidas contra a geração de pites estáveis. O aumento no potencial de pites dos aços, na presença de inibidores, implica que o potencial, no qual ocorreu a transição de metaestabilidade para a estabilidade, de pites gerados a partir das regiões mais perigosas, aumentou. Esta afirmação é consistente com a noção de que a transição de metaestabilidade para a estabilidade torna-se mais difícil na presença de inibidores. Há, por conseguinte, uma clara correlação entre o número e o tamanho de nucleações, sua habilidade de transferência para a metaestabilidade e pite estável. A maior eficiência do MoO_4^{2-} em reduzir o número de ocorrências de nucleações e metaestabilidade está em concordância com o maior potencial de pite medido na presença do inibidor, e significa uma maior dificuldade dos pites metaestáveis em atingir a estabilidade, comparativamente à solução isenta de inibidor. A menor densidade de corrente de passivação, apresentada pelos aços na presença do MoO_4^{2-} , sugere que a passivação é mais estável na presença do inibidor. Isto implica uma menor frequência de nucleações e pites metaestáveis (que são eventos que tornam a passivação instável sobre esses aços) na presença do inibidor.

As técnicas analíticas de superfície são métodos extremamente úteis para a determinação de mecanismos de inibição da corrosão devido à sua capacidade para examinar camadas extremamente finas da superfície. A espectroscopia por elétron Auger (AES), que é uma técnica de análise de superfície largamente usada para este fim, foi aplicada ao estudo da inibição do aço inoxidável tipo 316 em solução de ácido fosfórico (30% H_3PO_4) contendo 15000 ppm de NaCl na presença de diversos ânions (EL DAHAN, H.A., 1999). O objetivo do trabalho era determinar a natureza e composição dos filmes passivos formados sobre a liga pelos inibidores – nitrato e molibdato – em meio de H_3PO_4 – Cl^- , bem como a distribuição dos elementos ao longo da espessura dos mesmos, de forma a explicar os mecanismos através dos quais a resistência à corrosão é melhorada, em vista do efeito benéfico dos elementos de liga correspondentes: N e Mo. O espectro e perfil de profundidade obtidos através da AES para o aço inoxidável tipo 316, imerso em 30 % H_3PO_4 e 30 % H_3PO_4 + 15000 ppm Cl^- , por 20 h, mostraram a existência de picos mais elevados de Mo e S na presença de íons cloreto, os quais causaram dissolução

preferencial de Fe, Cr e enriquecimento de Cu e Ni do filme. A espessura do filme era ligeiramente menor do que na ausência de cloreto. Observou-se também que os íons cloreto não são significativamente incorporados ao filme, mas, sim, confinados às regiões de contaminação da superfície. Para a análise do efeito dos inibidores na composição e espessura relativa do filme formado sobre a superfície, foram usadas as concentrações ótimas de 1500 ppm NO_3^- e 5800 ppm MoO_4^{2-} , usadas pelos autores em trabalho anterior. A principal característica mostrada pelo espectro e perfil de profundidade da AES, para o filme formado na presença de íons nitrato, são o surgimento de significativo pico de nitrogênio e aumento na concentração de nitrogênio com a profundidade dentro do filme, aliado à maior espessura do filme. A adição deste inibidor evita ataques à liga, e o filme formado normalmente contém altas concentrações de óxido de ferro, cromo e compostos de nitrogênio, além do Ni. A proteção do nitrogênio à corrosão localizada é atribuída aos nitretos intersticiais estáveis. Quando a passividade do aço é quebrada, o nitrogênio inibe a dissolução melhorando o enriquecimento da superfície de elementos benéficos, como o cromo (LU, Y.C., 1983, CLAYTON, C.R., 1986), o que explica o efeito sinérgico entre o nitrogênio e o cromo no aumento da resistência à corrosão. Na presença do molibdato (5800 ppm Na_2MoO_4), o espectro exibiu maiores picos de Cr, Mo e menor pico para o Fe e Ni, comparativamente ao espectro do filme formado na ausência do aditivo. Do perfil de profundidade, observa-se que o Cr é o menor constituinte da superfície do filme e que o molibdênio só pode ser detectado nas camadas de óxido internas, próximas à superfície da liga. O filme formado é menos espesso do que aquele formado na ausência de molibdato. Conclui-se que a presença desse inibidor produz um filme contendo elevada relação Mo/Cr devido à melhor penetração de espécies facilmente adsorvidas ($\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$).

II.3.4.4 . APLICAÇÃO EM CORROSÃO SOB TENSÃO

Uma outra forma de corrosão localizada importante para os aços inoxidáveis austeníticos é a corrosão sob tensão intergranular. É sabido que esses materiais quando sensibilizados sofrem esse tipo de ataque pela água devido aos seus contaminantes. Essa susceptibilidade a essa forma de corrosão é influenciada pela concentração assim como pelo tipo do contaminante presente.

ZHANG, S. et al. (2005) investigaram o efeito de cátions metálicos na inibição da corrosão intergranular sob tensão do aço inoxidável tipo 304 sensitizado, através de técnica de baixa taxa de deformação ($8,3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$) e um sistema dinâmico de observação da trinca. Os testes foram conduzidos em soluções aquosas desaeradas, contendo sulfato de vários metais a uma concentração de 10^{-5}Kmol/m^3 a 95°C . Os cátions selecionados – Na^+ , Ca^{+2} , Mn^{+2} e Zn^{+2} – foram caracterizados com base no conceito de ácidos e bases fortes e fracos. Os resultados mostraram que os cátions mais fortes possuem habilidade de suprimir o processo de iniciação da corrosão aumentando o tempo de nucleação da trinca e diminuindo a frequência média de iniciação da mesma. Foi mostrado também que a propagação da trinca é independente de ser o cátion forte ou fraco, no que concerne o conceito de Lewis, que determinou que cátions e ânions agem como ácidos e bases, respectivamente. Esses resultados experimentais podem ser observados nas figuras II.43, II.44 e II.45.

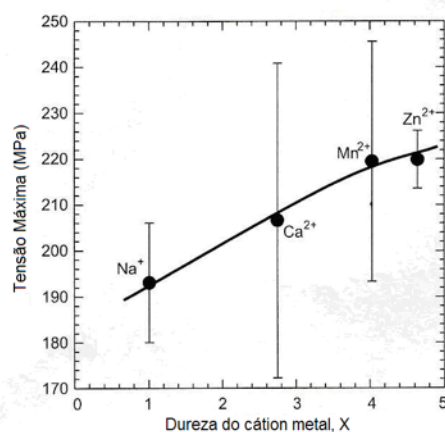


Figura II.43: Efeito dos cátions metálicos na CST (ZHANG, S. et al., 2005).

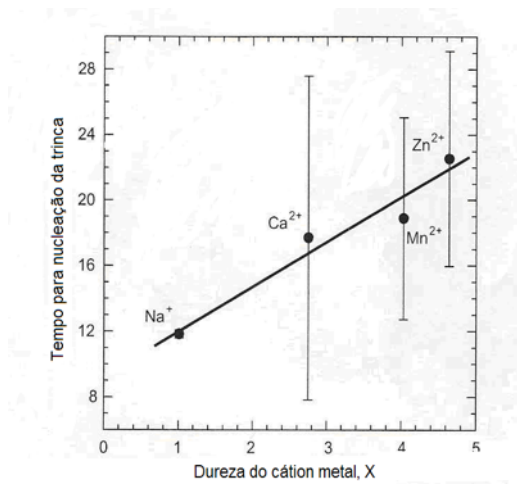


Figura II.44: Efeito dos cátions metálicos sobre o tempo para iniciação da trinca (ZHANG, S. et al., 2005).

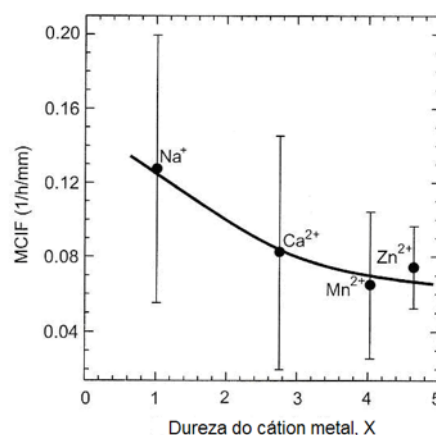


Figura II.45: Efeito dos cátions metálicos sobre a frequência média de iniciação da trinca (ZHANG, S. et al., 2005).

Não existem evidências suficientes que confirmem o efeito dos cátions na estabilidade do filme passivo, conforme previsto pelos autores, à exceção do zinco, para o qual há diversos registros na literatura sobre seu efeito na inibição da CST. ANGELIU e ANDRESEN (1996) investigaram o efeito do íon zinco na reparação do filme passivo formado sobre o aço inoxidável tipo 304 em água à elevada temperatura, e concluíram que os íons de zinco aceleravam a taxa de repassivação, ou seja: melhoravam rapidamente a estabilidade do filme. NIEDRACH e STODDARD (1986) examinaram o filme passivo formado sob essas mesmas condições e determinaram que o zinco era incorporado na camada mais externa do filme, e promovia a estabilidade do filme.

ALFURAIJ e ALALI (2002) analisaram o efeito de três inibidores comerciais (base de zinco, base de zinco-polifosfato e zinco-polifosfato-molibdato) em diversas concentrações na proteção do aço-carbono em meio de água destilada, por meio de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os testes foram realizados à temperatura ambiente para as concentrações de 25, 50 e 100 ppm, para todos os inibidores, e faixas de pH de 6,5 a 7,5, 7,5 a 8,5 e 8 a 9, para os inibidores a base de zinco, zinco-polifosfato e zinco-polifosfato-molibdato, respectivamente. Os resultados de impedância indicaram a seguinte classificação por ordem de eficiência dos inibidores na proteção do aço-carbono em suas concentrações ótimas: base zinco-polifosfato (25ppm) > base zinco-polifosfato-molibdato (25 ppm) > base zinco(50 ppm). Os autores recomendam ainda neste estudo as seguintes dosagens dos inibidores de barreira em referência:

- i- 25 ppm de produto comercial base de zinco: 35 – 45 ppm íons zinco;
- ii- 25 ppm de produto comercial a base de fosfato-zinco: 35 – 45 ppm íons fosfato;
- iii- 50 ppm de produto comercial a base de fosfato-zinco-molibdato: 10 – 20 ppm íons fosfato.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 MATERIAIS

III.1.1 IDENTIFICAÇÃO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os materiais utilizados neste trabalho foram os aços inoxidáveis austeníticos de especificações UNS S30400 e S31600, o aço inoxidável superaustenítico de especificação UNS N08904, o aço inoxidável duplex de especificação UNS S31803 e o aço inoxidável superduplex de especificação UNS S32760. Os números de certificados de corridas e as composições químicas fornecidas pelos fabricantes encontram-se nas tabelas III.1 e III.2 abaixo. Todos os materiais foram fornecidos sob a forma de barra de seção circular e, ainda de acordo com os certificados de qualidade, nas seguintes condições:

- i- UNS S31803 e UNS S32760: solubilizados
- ii- UNS N08904: temperado
- iii- UNS S30400 e UNS S31600: deformados a frio

Tabela III.1: Número do certificado de corrida dos fabricantes das ligas

Designação UNS	Número do certificado	Número da corrida
S30400	BHANSALI / 303	H1486
S31600	D.H.EXPORTS PVT / E49788	RO-4576
N8904	BGH/ 88025	85745
S31803	BGH/ 172863	57078
S32760	BGH/ 137051	759902

Tabela III.2: Composição química pelos fabricantes das ligas utilizadas

ELEMENTOS	Designação UNS				
	(Tipo ou Nome Comercial)				
	S30400	S31600	N08904	S31803	S32760
	(304)	(316)	(904)	(2205)	ZERON 100
C	0,055	0,02	0,01	0,02	0,022
Mn	1,67	1,36	1,85	1,88	0,6
P	0,036	0,028	0,022	0,022	0,025
S	0,025	0,027	0,001	0,002	0,001
Si	0,45	0,37	0,3	0,42	0,41
Cr	18,45	17,10	19,9	22,15	25,7
Ni	8	11,39	24,5	5,65	6,15
Mo	0,05	2,19	4,2	3,24	3,62
Cu	0,11		1,3		0,92
N			0,07	0,175	0,27
W					0,6
V					0,063
Nb					0,002
Ti					0,003
Al					0,004

III.1.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Foi realizada caracterização microestrutural dos materiais conforme recebidos, através de microscopia ótica. As amostras dos aços inoxidáveis UNS S30400, S31600 e N08904 sofreram ataque eletrolítico em solução 10 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (ácido oxálico) com tensão de 3 V e tempo de 1 minuto. Para os aços UNS S31803 e S32760 foi utilizada solução de água régia (20% ácido clorídrico e 10% ácido nítrico) para o ataque químico. As figuras III.1, III.2 e III.5 a III.7 apresentam as micrografias para cada material em estudo.

As microestruturas dos aços inoxidáveis UNS S30400 e S31600 consistem de uma fase austenítica única, onde se observam maclas de recozimento, conforme mostrado nas figuras III.1 e III.2, com aumento de 500 vezes. Nota-se, destas micrografias, a existência de poros na superfície das amostras, que é maior para o aço inoxidável S30400. Para análise elementar, as amostras foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado com uma microsonda eletrônica de dispersão de energia de raios-x (EDS). As figuras III.3 e III.4 apresentam a morfologia dos materiais e os espectros de raios-X por EDS – para os aços inoxidáveis S30400 e S31600, respectivamente.

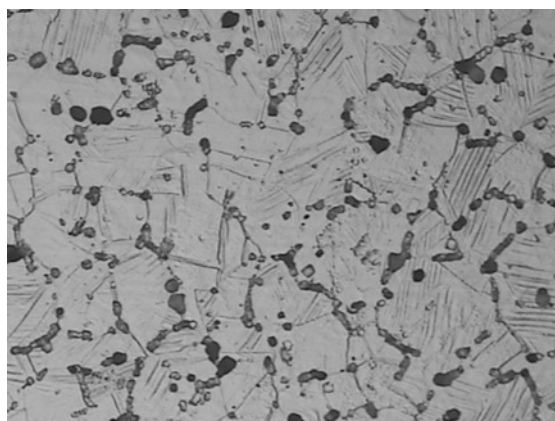


Figura III.1: Micrografia do aço inoxidável S30400. Ataque eletrolítico, solução 10 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 500X.

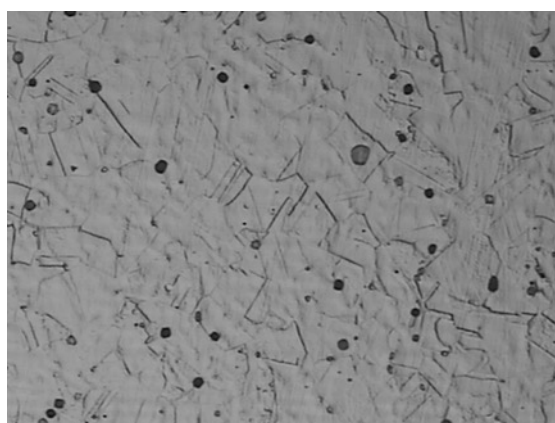


Figura III.2: Micrografia do aço inoxidável S31600. Ataque eletrolítico, solução 10% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 500X.

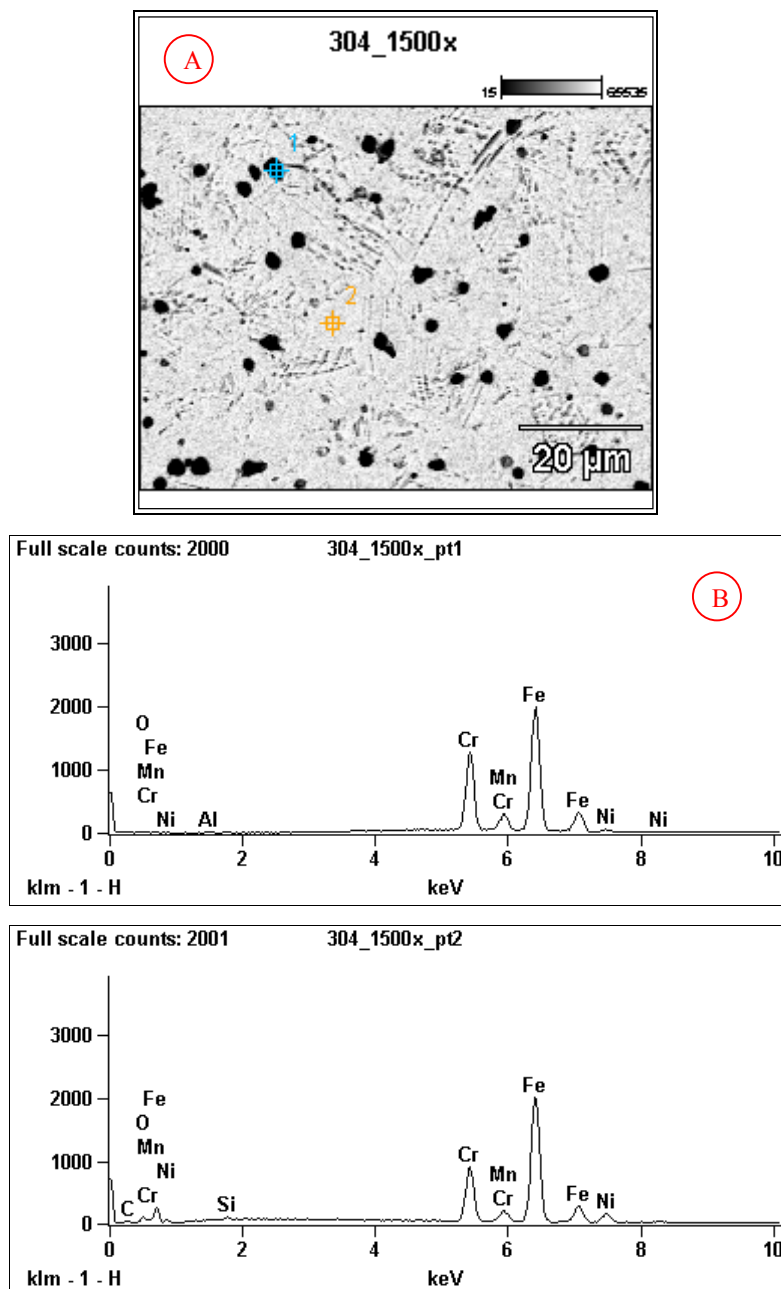


Figura III.3: Microestrutura do aço inoxidável S30400. eletrolítico, solução 10 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. (A) Morfologia, MEV 1500X; (B) espectros característicos, EDS.

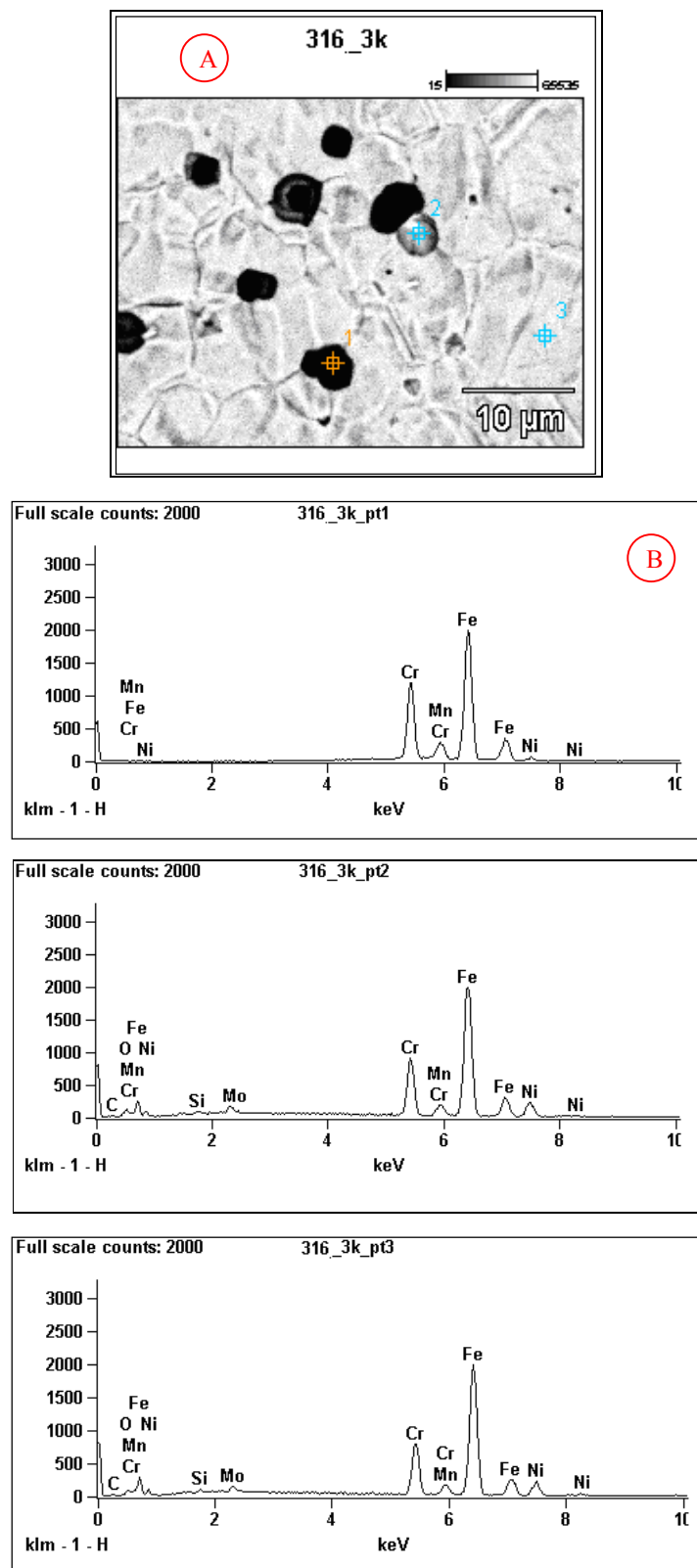


Figura III.4: Microestrutura aço inoxidável S31600. eletrolítico, solução 10 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

(A) Morfologia, MEV, 3000X; (B) Espectro característico, EDS.

Para o aço inoxidável superaustenítico N08904, observam-se, na figura III.5, os grãos austeníticos característicos do material. O aumento empregado foi de 500 vezes.

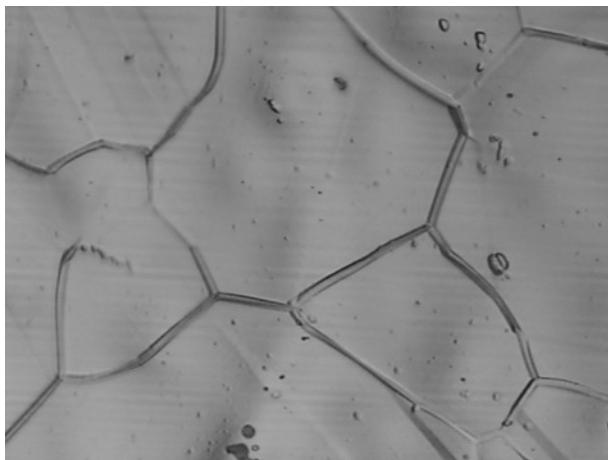


Figura III.5: Micrografia do aço inoxidável N8904. Ataque eletrolítico, solução 10% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 500X.

As figuras III.6 e III.7 mostram as microestruturas dos aços inoxidáveis duplex, UNS S31803, e superduplex, UNS S32760, respectivamente. Em ambas, observam-se, com aumento de 500 vezes, agregados de grãos de austenita em matriz ferrítica. Para a obtenção da imagem da figura III.7, foi usada incidência de luz polarizada. As frações da fase ferrítica são 46% para o aço inoxidável S31803 e 47% para o S32760, conforme indicações nos certificados dos materiais identificados na tabela III.1.

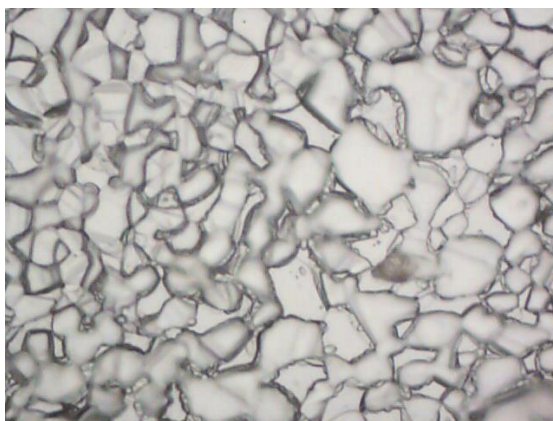


Figura III.6: Micrografia do aço inoxidável duplex UNS S31803. Ataque com solução de água régia, 500X.

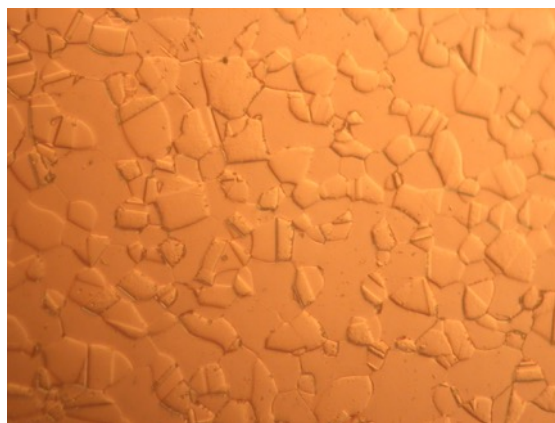


Figura III.7: Micrografia do aço inoxidável superduplex UNS S32760. Ataque com solução de água régia. Luz polarizada, 500X.

A fração volumétrica da ferrita para os aços UNS S31803 e S32760 foi também determinada por meio de um ferritoscópio magnético, modelo Fischer Feritscope MP30E-S, de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM A 800/A 800M – 01, 2006. O equipamento é calibrado de maneira a fornecer o percentual em volume de fase ferromagnética – ferrita – presente na amostra. A tabela III.3 apresenta os valores médios das medições da fase magnética para seis diferentes regiões de cada amostra analisada, ao lado dos valores informados nos certificados emitidos pelos fabricantes dos materiais.

Tabela III.3: Fração da fase ferrítica nos aços inoxidáveis UNS S31803 e S32760

MATERIAL	FRAÇÃO DE FERRITA (%)	
	Ferritoscópio	Certificado
UNS S31803	48	46
UNS S32760	51	47

III.1.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para a caracterização dos materiais, foram realizados ensaios de tração em máquina universal de tração com capacidade de até 100 KN, marca Emic, modelo DL 10000. Os ensaios foram efetuados em temperatura ambiente e de acordo com a norma ASTM-E 8/E 8M, 2008, utilizando-se corpos-de-prova cilíndricos usinados para as dimensões indicadas na figura III.8.

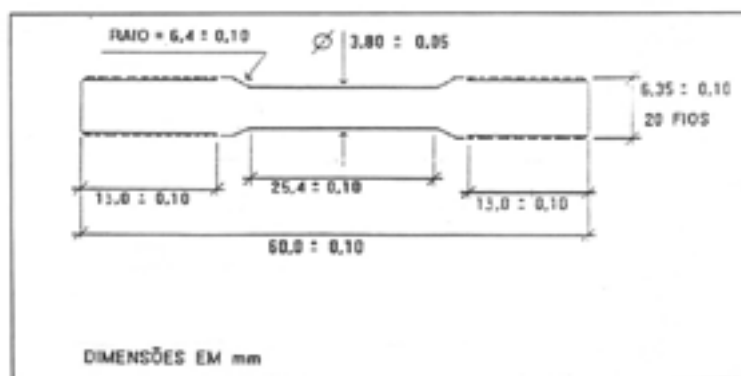


Figura III.8: Corpo-de-prova de tração.

Para cada material foram realizados dois ensaios de tração, sendo os valores das propriedades mecânicas, considerados na tabela III.4, a média dos resultados obtidos. Os ensaios foram realizados à taxa de deformação de 10^{-3}s^{-1} . Nesta mesma tabela, são apresentados os valores das mesmas propriedades mecânicas, transcritos dos certificados de matérias primas emitidos pelos fabricantes das ligas estudadas, conforme identificação dos números de certificados na tabela III.1 .

Tabela III.4: Propriedades mecânicas dos materiais

MATERIAIS	LIMITE DE ESCOAMENTO		LIMITE DE RESISTÊNCIA		DEFORMAÇÃO FINAL	
	(MPa)		(MPa)		(%)	
	Ensaio	Certificado	Ensaio	Certificado	Ensaio	Certificado
UNS S30400	774	682,19	908	823,13	38	37,14
UNS S31600	561	590	727	840	38	20
UNS N08904	411	428	654	648,6	48	41,5
UNS S31803	658	528	814	765	38	45
UNS S32760	684	589	866	852	40	44

III.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.2.1 POLARIZAÇÃO ANÓDICA

Todos os materiais foram analisados quanto ao seu comportamento anódico nas soluções 1 e 2 referenciadas no item III.4. As curvas de polarização anódica foram

levantadas empregando-se um potenciostato AUTOLAB acoplado a um microcomputador. Os ensaios foram realizados em célula eletroquímica convencional, constituída de um recipiente de vidro com capacidade de 500 ml e de uma tampa de acrílico com furos onde foram fixados os corpos-de-prova, o eletrodo de referência (de calomelano saturado) e um contra-eletrodo de platina. Todas as varreduras anódicas, realizadas a taxa de 1 mV/s, foram iniciadas a partir dos potenciais de corrosão nas soluções de ensaio, estabelecidos após uma hora de imersão.

As temperaturas adotadas para os ensaios, de 23°C e 60±1 °C, referem-se às máximas e mínimas temperaturas de operação normalmente empregadas em sistemas de água de refrigeração industrial. O aquecimento das soluções de ensaio foi realizado utilizando-se banho-maria microprocessado marca Quimis, modelo Q215 S2, com controlador eletrônico e indicador digital de temperatura e precisão de ± 0,5 °C. Para as medidas feitas nas soluções de ensaio na condição aquecida, os corpos-de-prova foram imersos em solução na temperatura de ensaio.

Todos os ensaios foram realizados em triplicatas para se garantir a reprodutibilidade dos resultados. A figura III.9 apresenta o aparato de ensaio.



Figura III.9: Aparato de ensaio: célula eletroquímica, banho-maria e AUTOLAB.

A preparação dos corpos-de-prova foi feita utilizando-se pequenas amostras dos materiais embutidas em resina nas quais foram soldados contatos elétricos, conforme mostra a figura III.10. Todos os corpos-de-prova utilizados foram lixados até a lixa de granulometria 600, lavados com água destilada e álcool e secos com jato de ar quente. Os valores das áreas das amostras usadas nos ensaios foram de 0,42 cm, para os corpos-de-

prova dos aços inoxidáveis S30400 e S31600, $0,67 \text{ cm}^2$, para os corpos-de-prova do aço inoxidável N8904 e, $0,74 \text{ cm}^2$, para os corpo-de-prova dos aço inoxidáveis S31803 e S32760.

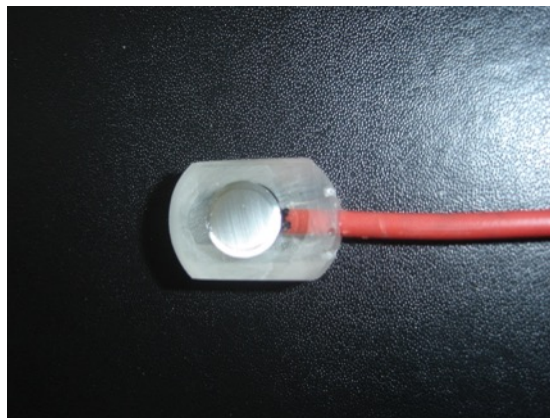


Figura III.10: Corpo-de-prova para ensaios de polarização e impedância eletroquímica.

III.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Da mesma forma que para os ensaios de polarização, todos os corpos-de-prova utilizados para o referido método de ensaio foram igualmente confeccionados e receberam o mesmo acabamento superficial, conforme descrição no item III.2.1 e detalhe na figura III.10. Utilizaram-se ainda os mesmos dispositivos de ensaio, ilustrados na figura III.9, empregando-se, neste caso, o módulo FRA (*Frequency Response Analyser*) do potenciostato AUTOLAB mencionado no item anterior.

Os diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos a uma taxa de aquisição de 10 pontos por década, com amplitude de perturbação de $0,01 \text{ V}$, em dois intervalos de frequência distintos: de 1 KHz a 100 mHz e de 10 KHz a 10 mHz . Todos os ensaios foram realizados nos potenciais de circuito aberto dos materiais após os tempos de imersão de 1 e 48 horas nas soluções de ensaio 1 e 2 descritas no item III.4. A faixa de frequência de 1 KHz a 100 mHz foi empregada nos ensaios realizados após o período de uma hora de imersão. A faixa de frequência de 10 KHz a 10 mHz foi utilizada para os demais ensaios realizados após tempo de exposição de 48 horas. As medidas foram realizadas em regime estático.

As temperaturas de ensaio foram as mesmas adotados para os ensaios de polarização, ou seja: 23°C e 60±1°C. Igualmente para aqueles ensaios, a imersão dos corpos-de-prova nas soluções de ensaio aquecidas foi feita após estabelecida a temperatura de ensaio.

Todas as curvas foram levantadas, no mínimo, três vezes, para cada condição de ensaio adotada.

III.2.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD)

Esta técnica foi empregada com o objetivo de se determinar a susceptibilidade à corrosão sob tensão dos materiais em estudo nas soluções sintéticas de refrigeração industrial. Com este fim, foram utilizadas as três soluções de ensaio, descritas na tabela III.5, através das quais foram avaliadas as influências de um programa de inibidores de corrosão mistos e da adição de um biocida no comportamento de aços inoxidáveis, no que concerne à corrosão, em meio contendo cloreto. A título de comparação, foram realizados ensaios de tração ao ar, usando-se a mesma taxa de deformação para os ensaios realizados em solução.

Os ensaios de tração lenta foram realizados em equipamento existente na COPPE/UFRJ, com o qual é possível se obter taxas de deformação situadas na faixa de $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a $2,9 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, para corpos-de prova de tração com comprimento útil de 25 mm. A carga aplicada pela máquina é medida em uma célula de carga calibrada, marca Kratos, modelo KM, montada no eixo do corpo-de-prova, e o deslocamento, medido por um relógio comparador, modelo Mitutoyo 543-691, com precisão de 0,01 mm. O dispositivo é dotado ainda de sistema de aquisição e registro de sinais da célula de carga baseados em computador tipo Athlon 1,3 GHz. A figura III.11 apresenta o dispositivo utilizado para a realização dos ensaios em referência.



Figura III.11: Máquina de tração para ensaios sob baixa taxa de deformação.

Para a realização dos ensaios de tração lenta em solução, foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro onde foi montado o corpo-de-prova de tração e o eletrodo de referência de calomelano saturado conectados a um voltímetro, com o qual se acompanhou a evolução do potencial de corrosão até a fratura do corpo-de-prova.

Nas medições realizadas em soluções aquecidas, utilizou-se a célula eletroquímica envolta em uma fita de aquecimento marca Fisatom, modelo 5, acoplada a um termopar – imerso na solução – e a um regulador de temperatura digital.

Nestes ensaios, foi utilizado o mesmo tipo de corpo-de-prova usado para caracterização dos materiais em ensaio de tração convencional, já descrito no item III.1.3. Todos os corpos-de-prova, antes de serem utilizados, foram limpos em banho de ultra-som, imersos em acetona PA.

Objetivando determinar a morfologia e, portanto, o tipo de mecanismo de fratura preponderante para todos os materiais e condições de ensaios previstos, foram realizadas análises das superfícies de fratura com auxílio de um microscópio eletrônica de varredura (MEV - JEOL JSM-6460 LV) equipado com EDS (modelo NORAN SYSTEM SIX 200). Para tanto, foram cortadas pequenas amostras de, pelo menos, um corpo-de-prova fraturado em todas as condições de ensaios efetuados, para cada material. Estas amostras foram limpas com acetona em um aparelho de ultra-som pelo tempo de 5 minutos.

Todos os ensaios – ao ar ou em solução – foram realizados à taxa de deformação de aproximadamente $9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Segundo estudos já realizados para o aço inoxidável UNS

S304000 em solução aquosa de 1M NaCl acidificada, a taxa de deformação adotada permite a observação dos efeitos da corrosão sob tensão (Bastos et al., 1999).

Os demais parâmetros estabelecidos para os ensaios em solução foram:

- i- Potencial de circuito aberto;
- ii- Valor de pH ajustado para 7;
- iii- Aeração natural das soluções;
- iv- Temperaturas de 23°C e 60 °C.

Foram realizados, no mínimo, três ensaios de tração lenta para cada condição de ensaio para todos os materiais, garantindo-se, desta maneira, a reprodutibilidade dos resultados.

III.3 REAGENTES

Foram utilizados os seguintes reagentes na preparação das soluções sintéticas de ensaios:

- i- Cloreto de sódio (NaCl);
- ii- Molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- iii- Ortofosfato de sódio ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$);
- iv- Cloreto de zinco (ZnCl_2);
- v- Ácido 1,1 Hidroxi Etilideno Di-fosfônico (HEDP);
- vi- Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M;
- vii- Hipoclorito de sódio (NaClO).

Dos reagentes utilizados acima, o HEDP apresentava 60% de ativos em solução e o NaClO, 10%. Todos os outros eram de pureza absoluta (PA).

III.4 SOLUÇÕES DE ENSAIO

Nesta pesquisa, foram utilizadas quatro soluções de ensaios, conforme descrições na tabela III.5. Para todas as soluções, foi utilizada água destilada, acrescentando-se os reagentes, mencionados no item III.3, nas concentrações indicadas. O pH das soluções foi ajustado no valor de 7, usando-se solução de (NaOH) 0,1M.

A solução 1 foi preparada adicionando-se 1000 ppm de íons cloreto (Cl^-) à água destilada. Acrescentou-se a esta solução de cloreto a mistura de inibidores de corrosão – MoO_4^{2-} ; HEDP; PO_4^{3-} ; Zn^{2+} – indicada na tabela, para o preparo da solução 2. A solução 3 é idêntica à solução 2, à exceção da presença do biocida – NaClO – adicionado em sua formulação. Por último, na elaboração da solução 4, foram empregados apenas hipoclorito de sódio (NaClO) e íons cloreto nas concentrações indicadas.

Tabela III.5 Composição das soluções de ensaio						
	Concentração (ppm)					
	MoO_4^{2-}	HEDP	PO_4^{3-}	Zn^{2+}	NaClO	Cl^-
Solução 1	-	-	-	-	-	1000
Solução 2	27	18	4,5	4,5	-	1000
Solução 3	27	18	4,5	4,5	0,8	1000
Solução 4	-	-	-	-	0,8	1000

IV. RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados dos ensaios realizados para avaliação da **corrosão sob tensão (CST)** e **corrosão por pites**, de acordo com os objetivos desta pesquisa. Na apresentação de cada um destes tópicos, serão consideradas as variáveis de ensaio e seus prováveis efeitos sobre a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em estudo.

IV.1 CORROSÃO SOB TENSÃO

O estudo da susceptibilidade à corrosão sob tensão dos materiais foi efetuado através de ensaios de tração realizados à taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ nas soluções e condições descritas no capítulo III. A técnica de tração sob baixa taxa de deformação (BTD) se comprova um método eficaz no estudo da propagação de trincas por corrosão sob tensão. Conforme visto no capítulo II, o tempo de fratura e a deformação total são dois dos possíveis parâmetros utilizados na análise da susceptibilidade à CST. Estes parâmetros, assim como a análise da morfologia das fraturas, serão apresentados neste item para cada material estudado e servirão como base para comparação do comportamento dos materiais em corrosão nos meios agressivos. Os ensaios de tração realizados ao ar, na mesma taxa de deformação considerada, servirão como padrão de comparação com os resultados obtidos em meio agressivo. Os ensaios de tração lenta em meio de água sintética de refrigeração foram realizados no potencial de circuito aberto, tendo a evolução dos potenciais sido acompanhada durante todo o tempo de duração de cada ensaio. Os registros destes potenciais são apresentados também neste item, fornecendo subsídios para a avaliação do comportamento eletroquímico dos materiais nos meios corrosivos. Para todas as condições de ensaio serão apresentadas as fractografias obtidas através do exame ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) das superfícies de fratura dos corpos-de-prova.

IV.1.1 AÇO INOXIDÁVEL UNS S 30400

IV.1.1.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD)

IV.1.1.1.1 Curvas de tensão x deformação

A figura IV.1 apresenta as curvas tensão x deformação de três corpos-de prova do aço inoxidável UNS S30400 em ensaios de tração realizados ao ar à taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$. Os limites de escoamento a 0,2% e de resistência à tração médios encontrados foram 706 e 811 MPa, respectivamente, em conformidade com os valores da tabela III.5.

Como já dito anteriormente, o objetivo destes ensaios foi o de se obter as propriedades mecânicas do material sob tração lenta ao ar e, assim, gerar subsídios para comparações de resultados gerados nos ensaios em solução.

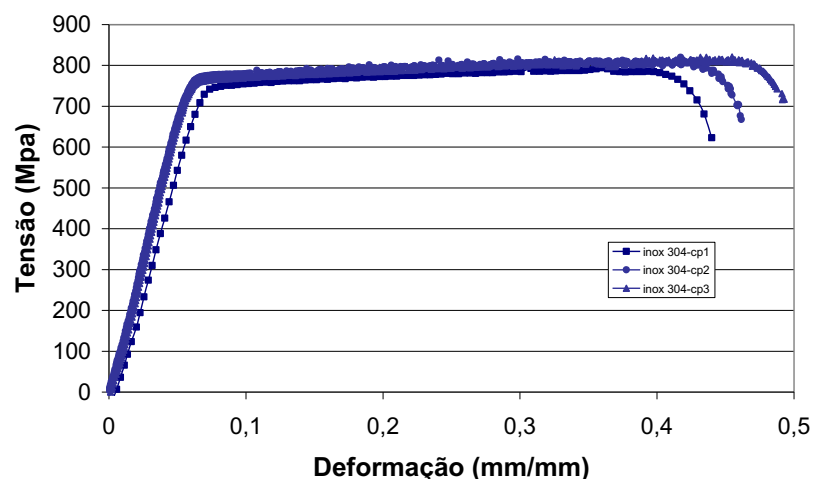


Figura IV.1: Ensaio de tração BTD para o aço inoxidável UNS S30400 realizado ao ar.

Os valores das deformações finais dos corpos-de-prova, bem como os tempos de ruptura dos ensaios encontram-se na tabela IV.1. O material apresentou um valor médio de deformação 22% superior à média dos valores obtidos nos ensaios de tração realizados com taxa de deformação de 10^{-3}s^{-1} , conforme se verifica na tabela III.4.

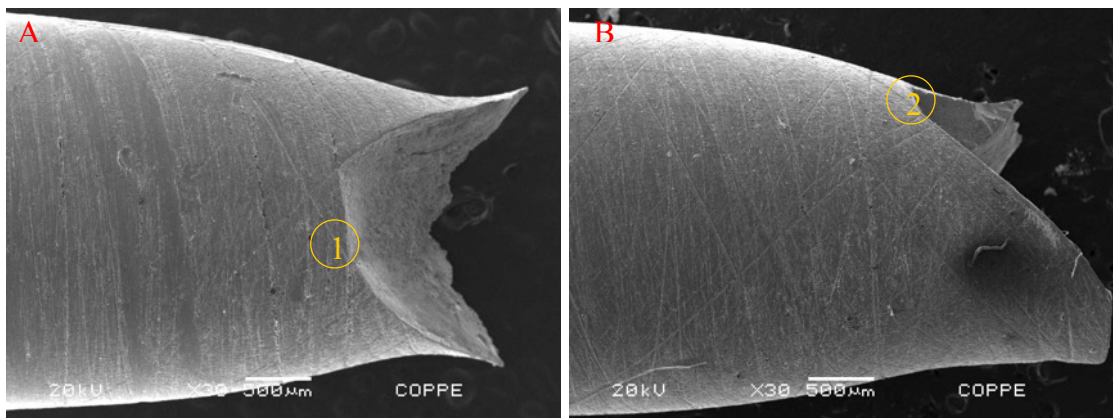
Tabela IV.1: Resultados dos ensaios BTD ao ar do aço inoxidável UNS S30400

UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
S30400	FINAL (%)	(h)
cp1	44	9,5
cp2	46,1	10
cp3	49,2	10,5
Média	46,4	10

IV.1.1.1.2 Fractografia

As figuras IV.2 e IV.3, a seguir, apresentam as imagens das superfícies de fratura e vista lateral do corpo-de-prova de aço inoxidável UNS S30400 com deformação máxima de 46,1%, obtidas por elétrons secundários através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

As fractografias mostram aspectos de fratura dútil, conforme se evidencia, na figura IV.2 A e B, pela presença de estricção na região da fratura e pela ausência de trincas secundárias (figura IV.2 C e D). Observa-se ainda na figura IV.3 C e D, com aumento de 2000 vezes, a presença de cavidades nas superfícies de fratura corroborando, assim, o comportamento dútil do material durante o ensaio.



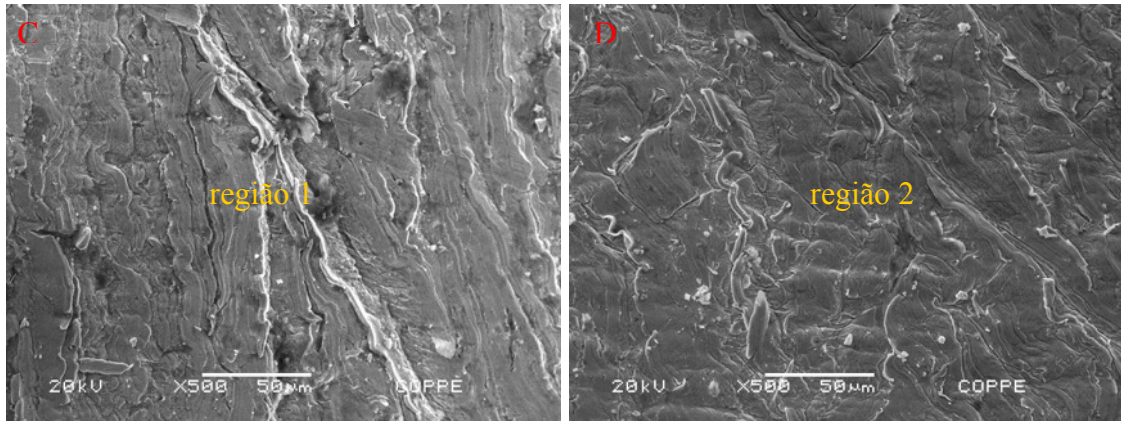


Figura IV.2: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x; (C) e (D) Detalhes das regiões em destaque 1 e 2, MEV, elétrons secundários, 500x.

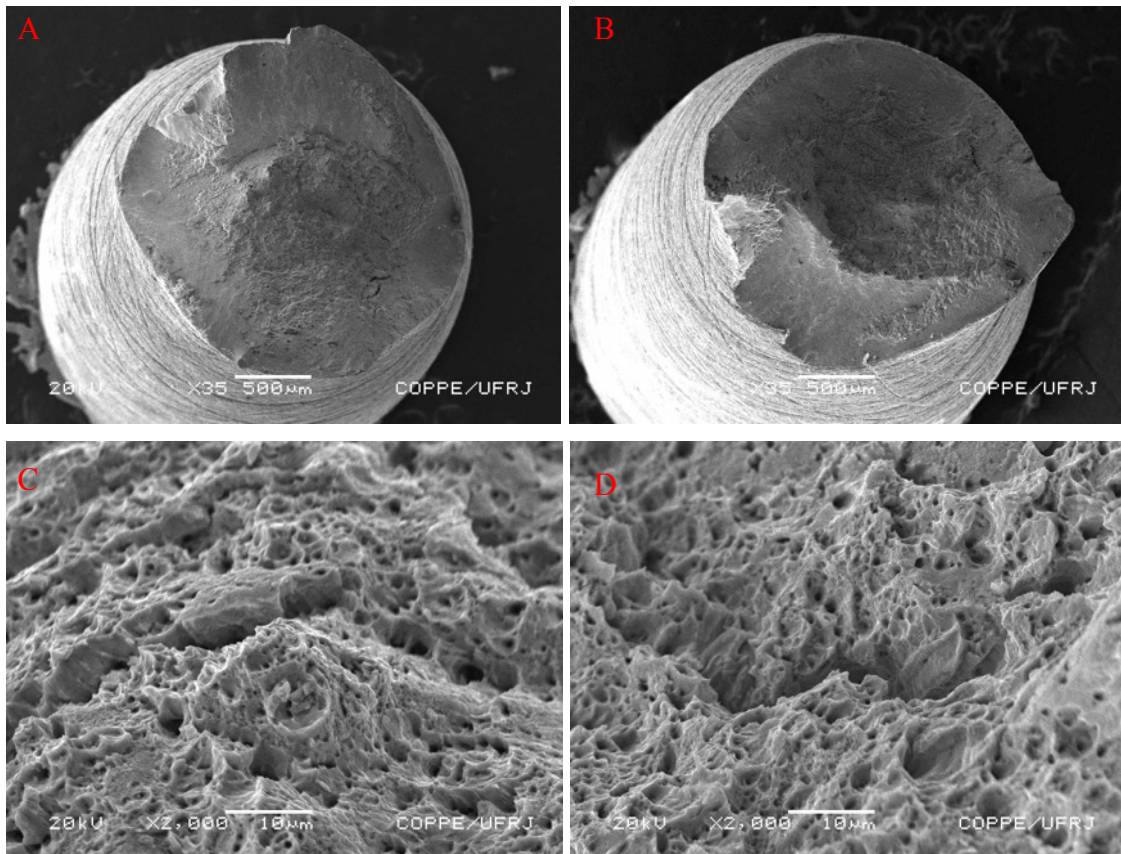


Figura IV.3: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB ao ar. MEV elétrons secundários, 35x; (C) e (D) Detalhes das superfícies de fratura do corpo-de-prova, 2000x.

IV.1.1.2 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA AMBIENTE.

IV.1.1.2.1 Curvas tensão x deformação

O objetivo destes ensaios foi o de determinar a influência dos íons cloreto, usados na concentração indicada, no comportamento em corrosão do material em questão sob tensão e à temperatura ambiente.

Os resultados são mostrados na figura IV.4 onde são apresentadas as curvas tensão versus deformação para o aço inoxidável UNS S304000 em ensaios de tração realizados à taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, na solução de ensaio 1, descrita no item III.4 (1000 ppm Cl^- ; pH 7). Os ensaios foram realizados no potencial de corrosão do material no meio, à temperatura ambiente.

Os valores correspondentes ao limite de escoamento a 0,2% e resistência à tração para os três ensaios foram bastante reprodutíveis, registrando-se para essas propriedades os valores médios de 713 e 793MPa, respectivamente.

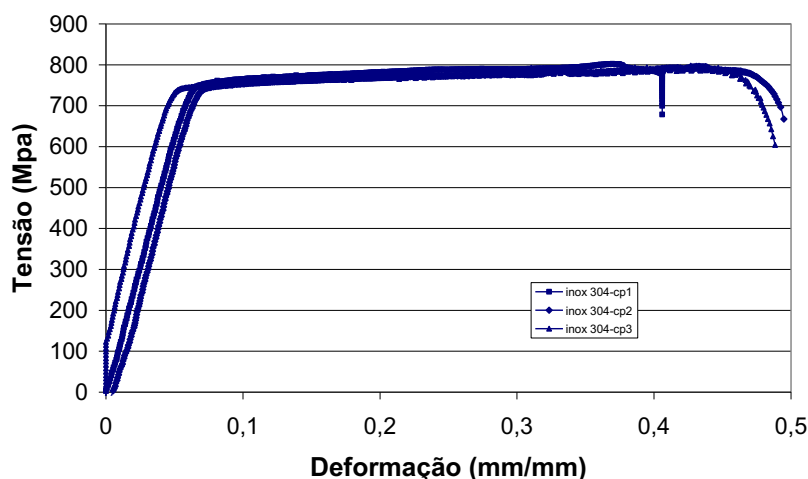


Figura IV.4: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS S30400 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente.

Da mesma forma que para os ensaios realizados ao ar, os tempos de ruptura dos corpos-de-prova nestes ensaios foram medidos, encontrando-se na tabela IV.2 a seguir.

Os valores calculados das deformações finais dos corpos-de-prova são igualmente exibidos nesta tabela. Através destas variáveis, pode-se inferir que não houve alteração na ductilidade do material nas condições de ensaio consideradas, comparativamente aos ensaios realizados ao ar, estando os valores médios de deformação final e tempo de ruptura muito próximos entre si.

Tabela IV.2: Resultados dos ensaios de tração BTD do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl⁻, pH 7 e temperatura ambiente.

UNS S30400	DEFORMAÇÃO FINAL (%)	TEMPO DE RUPTURA (h)
cp 1	40	9,2
cp2	49	10,8
cp3	48	10,6
Média	45,6	10,2

IV.1.1.2.2 Fractografia

Nas figuras IV.5 e IV.6, são apresentadas as fractografias do corpo-de-prova de aço inoxidável UNS S30400 que sofreu deformação máxima de 49% no ensaio referenciado acima, obtidas por elétrons secundários através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Pode-se constatar da vista longitudinal do corpo-de-prova, nas figura IV.5 (A) e (B) com aumento de 30 vezes, a redução da seção transversal na região da fratura, caracterizando o comportamento dútil do material no meio considerado. As regiões 1 e 2 destacadas são mostradas com aumento de 500 vezes nas figuras IV.5 (C) e (D), respectivamente, onde se observa o aspecto das trincas, originárias da fratura, inclinadas com relação ao eixo de carregamento.

Nas figuras IV.6 A e B, são vistas as imagens das superfícies de fratura do corpo-de prova com aumento de 40 vezes. As regiões 1 e 2 são mostradas com aumento de 1000 e 2000 vezes nas figuras IV.6 C e D, respectivamente, revelando os efeitos dos micro-mecanismos de fratura dútil, por coalescência de microcavidades.

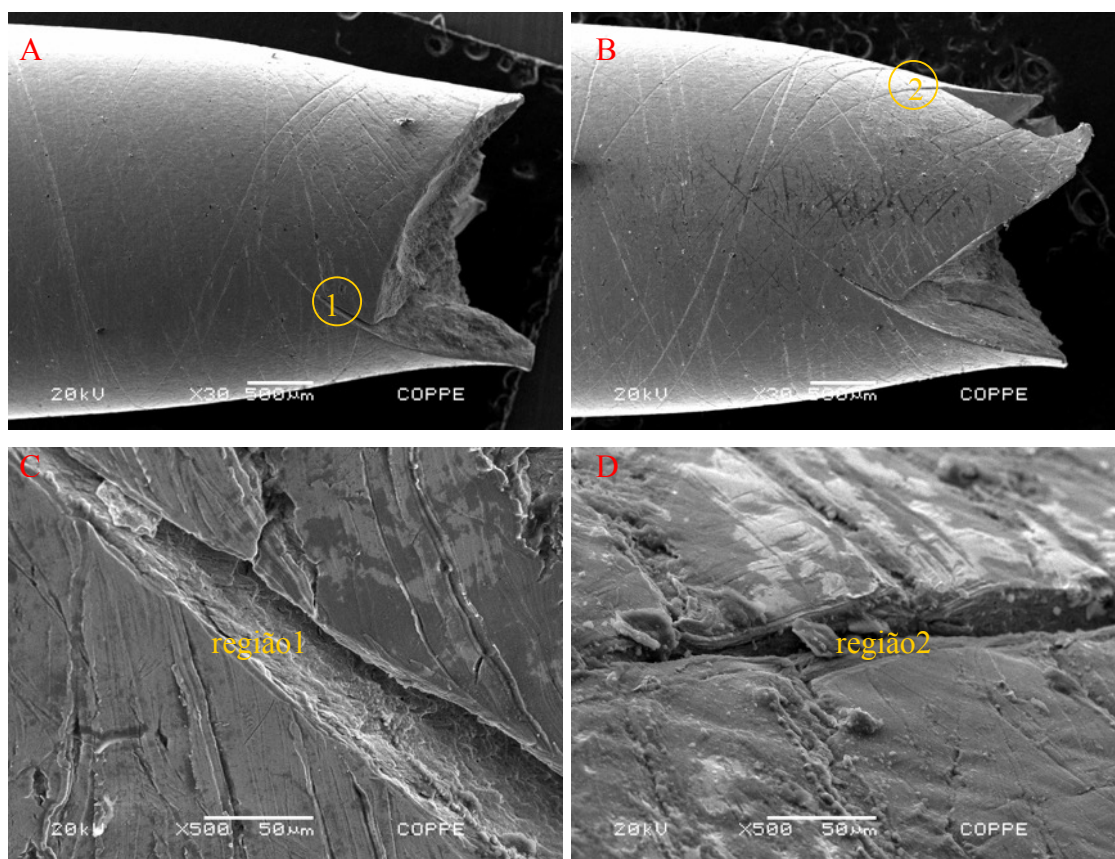
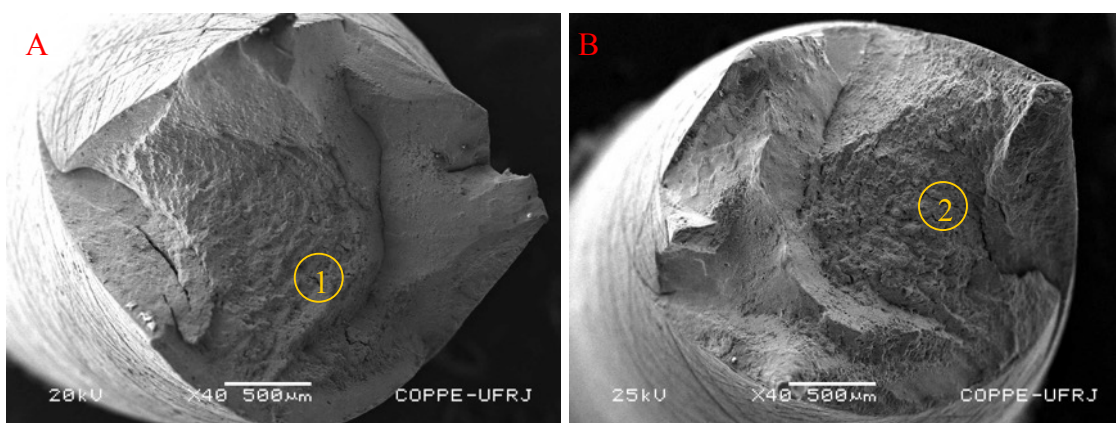


Figura IV.5: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7, à temperatura ambiente MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Detalhes das regiões em destaque 1 e 2. MEV, elétrons secundários, 500x.



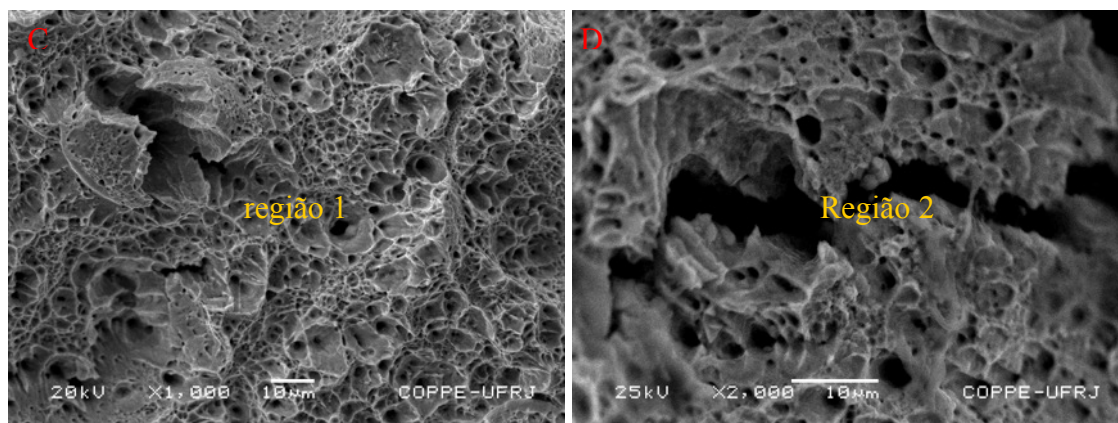


Figura IV.6: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente.

MEV, elétrons secundários, 40x. Detalhes das superfícies de fratura;

(C) região 1, 1000x e (D) região 2, 2000x.

IV.1.1.2.3 Curvas Potencial x Tempo

A evolução do potencial a circuito aberto com o tempo no meio considerado foi acompanhada durante o ensaio de tração lenta do aço inoxidável UNS S30400, na solução e condições de ensaios consideradas.

Na figura IV.7, encontram-se as curvas potencial de corrosão versus tempo, registradas para os três corpos-de-prova ensaiados. Observa-se um comportamento semelhante e reproduzível para os três ensaios realizados. Os potenciais de corrosão do material nos três ensaios realizados mantiveram-se estáveis durante quase toda a duração dos ensaios, após queda registrada nos 150 primeiros minutos, situando-se no momento da fratura nos valores de $-249 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, $-282 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ e $-271 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3, respectivamente. As durações dos ensaios registradas nos gráficos em referência são as mesma já transcritas na tabela IV.2.

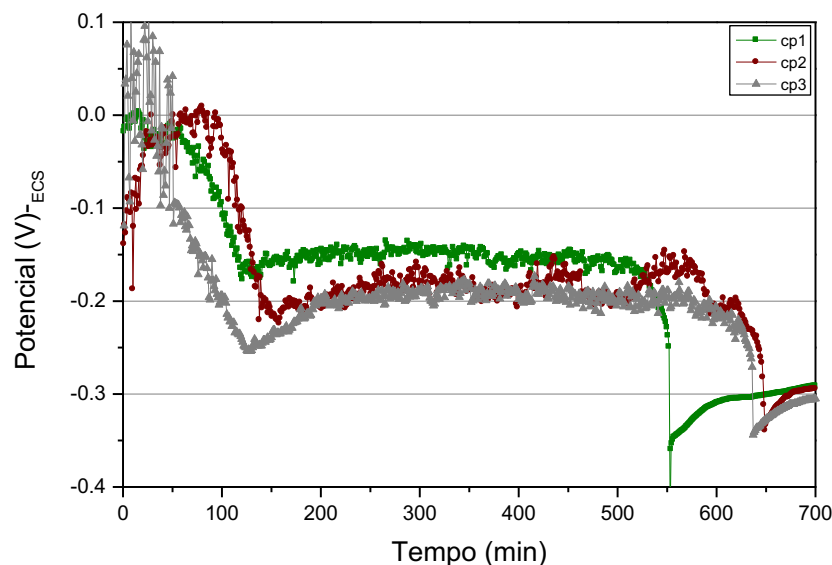


Figura IV.7: Aço UNS S30400 - Curvas potencial de corrosão x tempo dos três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente.

IV.1.1.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA DE 60 °C.

IV.1.1.3.1 Curvas tensão x deformação

Igualmente aos ensaios anteriores realizados à temperatura ambiente, objetivou-se determinar o comportamento do material quanto à corrosão sob tensão, neste caso, sob efeito adicional da temperatura, utilizando-se a mesma solução de cloreto usada nos ensaios descritos no item IV.1.1.2.

A figura IV.8 apresenta as curvas tensão x deformação para aço inoxidável UNS S30400, obtidas em ensaios de tração realizados à taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, na solução de ensaio 1, descrita no item III.4 (1000 ppm Cl^- ; pH 7), no potencial a circuito aberto e temperatura de 60 °C. É evidente, nos resultados destes ensaios, a diferença na resposta do material quando exposto à temperatura de 60 °C, relativamente ao comportamento observado na mesma solução de ensaio, porém à temperatura ambiente, conforme se verifica na descrição do item IV.1.1.2.

Os registros dos ensaios indicaram para o limite de escoamento a 0,2% e resistência à tração os valores médios de 697 e 739 MPa, respectivamente.

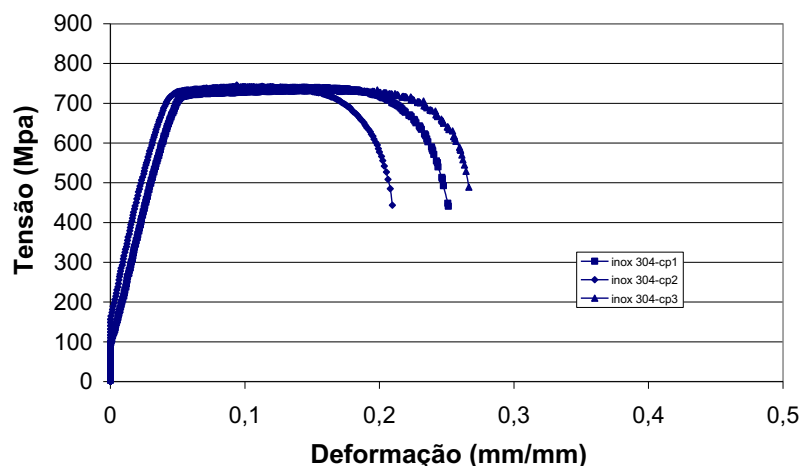


Figura IV.8: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S30400 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e 60 °C.

Os registros dos tempos totais até a ruptura dos três corpos-de-prova ensaiados nas condições supracitadas foram transcritos para a tabela IV.3, assim como os valores das deformações finais equivalentes.

Tomando-se os resultados obtidos nos ensaios realizados à temperatura ambiente, verifica-se uma expressiva redução nos valores médios da deformação final e tempo de ruptura alcançados nos ensaios realizados à temperatura de 60 °C. A deformação dos corpos-de-prova nesta condição mais agressiva de ensaio foi em média 47% menor que a média obtida para os ensaios realizados à temperatura ambiente, enquanto o tempo médio até a fratura registrou uma queda de aproximadamente 44%, conforme se verifica na comparação com a tabela IV.2 .

Tabela IV.3: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl⁻, pH 7 e 60 °C.

UNS S30400	DEFORMAÇÃO FINAL(%)	TEMPO DE RUPTURA (h)
cp 1	25	5,7
cp2	21	5,4
cp3	26	6,1
Média	24	5,7

IV.1.1.3.2 Fractografia

Nas figuras IV.9 e IV.10 são apresentadas as fractografias do corpo-de-prova de aço inoxidável UNS S30400 fraturado que sofreu deformação máxima de 21% (cp2) no ensaio referenciado acima. As imagens foram obtidas por elétrons secundários através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Embora o aço inoxidável UNS S30400 tenha sofrido uma perda de ductilidade nos ensaios realizados à temperatura de 60 °C, relativamente aos ensaios realizados tanto à temperatura ambiente quanto ao ar, nota-se ainda a característica de fratura dútil no corpo-de-prova fraturado, apresentado na figura IV.9 A e B, observado com aumento de 30 vezes. Nas figuras IV.9 C e D, observam-se microtrincas secundárias – inclinadas e perpendiculares com relação ao eixo de carregamento – incidentes nas respectivas regiões 1 e 2 delimitadas nas figuras IV.9 A e B, com aumentos de 150 e 300 vezes, respectivamente. As figuras IV.9 E e F mostram, com aumento de 1000 vezes, focos em duas trincas existentes.

Nas figuras IV.10 A e B, observa-se o aspecto das superfícies de fratura do corpo-de-prova com aumentos de 40 e 50 vezes, respectivamente. As figuras IV.10 C e D mostram a presença de microcavidades nas regiões 1 e 2, indicadas nas figuras IV.10 A e B, com aumento de 1000 e 500 vezes, respectivamente. Este aspecto confirma a predominância do comportamento dútil do material no meio considerado. Observou-se ainda que a estrutura alveolar mostrada nas fractografias está presente em toda a superfície de fratura.

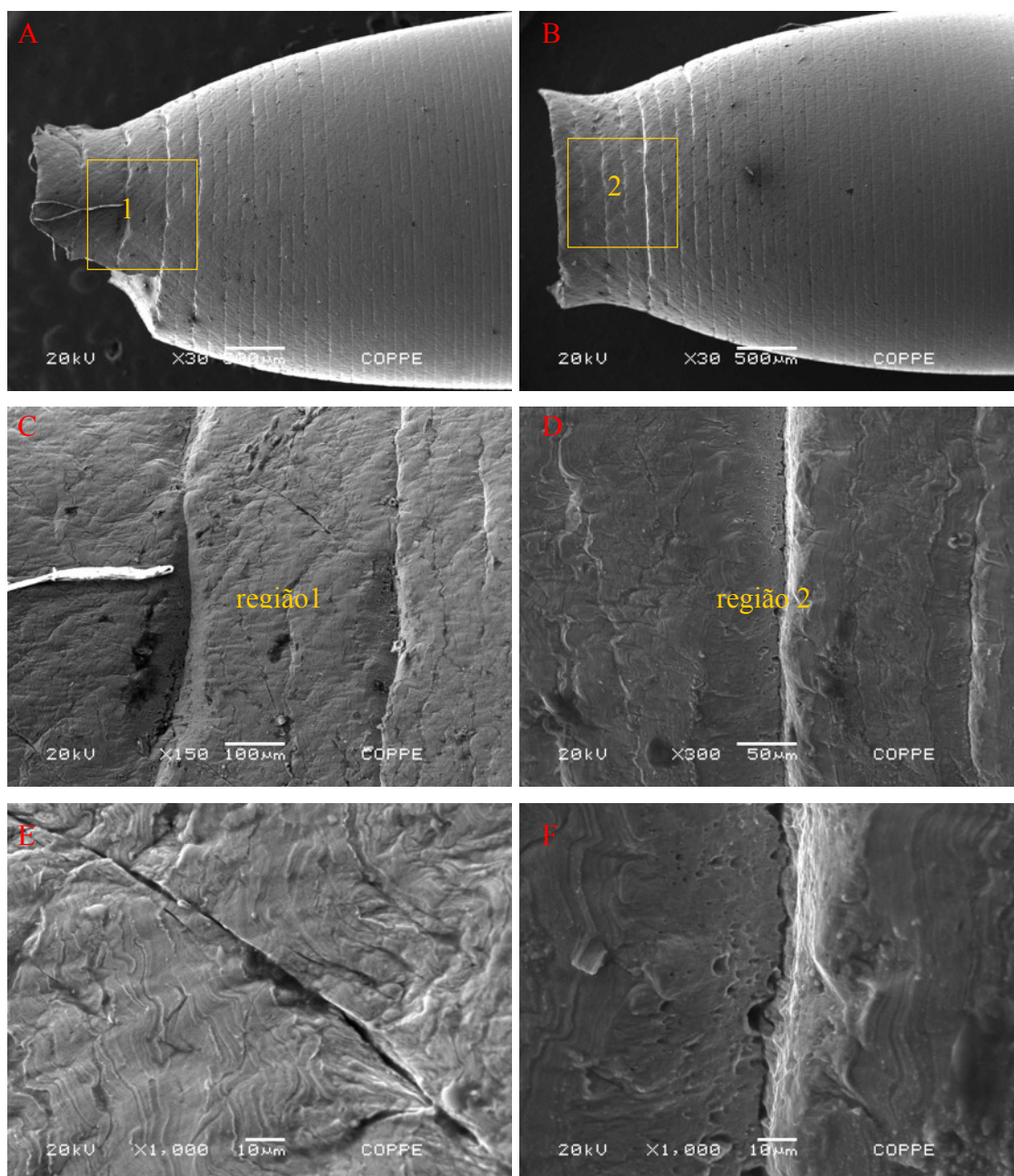


Figura IV.9: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e 60 °C. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Regiões 1 e 2, 150 e 300x. (E) e (F) Foco nas trincas, 1000x.

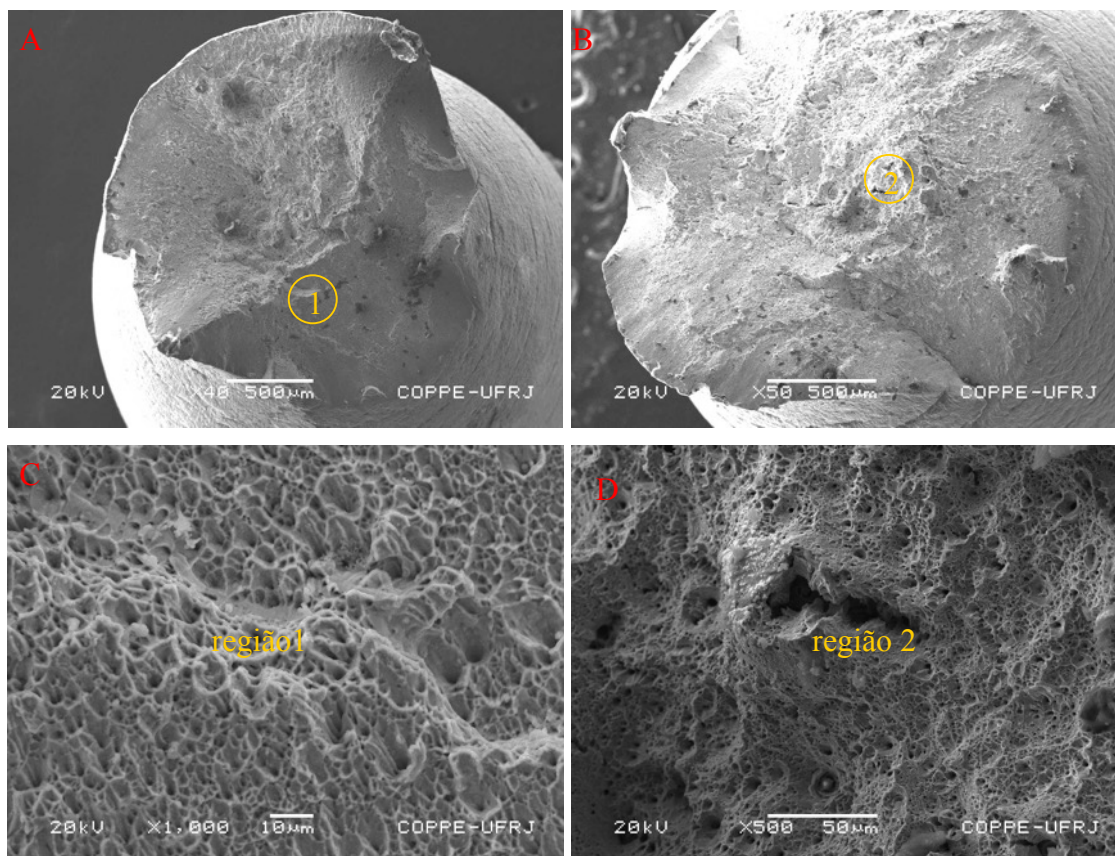


Figura IV.10: Aço UNS S30400 – (A) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e 60 °C. MEV, elétrons secundários, 40x e (B) 50x. (C) Detalhe da região 1, 1000x e (D) região 2, 500x.

IV.1.1.3.3 Curvas Potencial x Tempo

A evolução do potencial de corrosão com o tempo foi registrada durante o ensaio de tração BTB do aço inoxidável UNS S30400, na solução e condições de ensaios consideradas, ou seja: solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C.

A figura IV.11 mostra as curvas potencial de corrosão versus tempo obtidas para os três corpos-de-prova ensaiados. Observa-se um comportamento semelhante e reprodutível para os três ensaios realizados. Os potenciais de corrosão do material nos três ensaios realizados mantiveram-se estáveis durante quase toda a duração dos ensaios, situando-se no momento da fratura nos valores de -234 mV_(ECS), -267 mV_(ECS) e -249 mV_(ECS), para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3, respectivamente. As durações dos ensaios registradas nos gráficos em referência são aquelas transcritas na tabela IV.3.

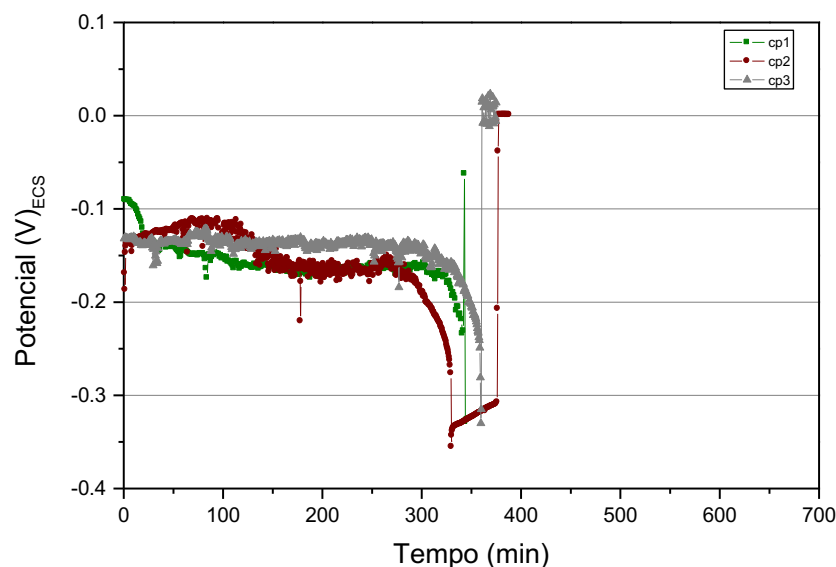


Figura IV.11: Aço UNS S30400 - Curvas potencial de corrosão x tempo dos três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C.

IV.1.1.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO E 0,8 ppm DE NaClO À TEMPERATURA DE 60 °C.

IV.1.1.4.1 Curvas tensão x deformação

Os ensaios de tração lenta realizados na solução 4, preparada com cloreto e hipoclorito de sódio (NaClO), objetivaram determinar o efeito adicional da cloração, normalmente empregada como biocida nos tratamentos de água industriais, no processo de corrosão sob tensão do aço inoxidável UNS S30400. A concentração de NaClO indicada, usada em tratamentos de água em escala industrial, foi utilizada por LEÃO (2003), em estudo sobre a susceptibilidade à corrosão por pites do aço-carbono e liga de monel 400 em meio de água de refrigeração industrial.

Os resultados dos ensaios podem ser vistos na apresentação das curvas tensão versus deformação da figura IV.12, obtidas em ensaios de tração realizados à taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, na solução de ensaio 4, descrita no item III.4, com potencial a circuito aberto e temperatura de 60 °C. Os valores do limite de escoamento (0,2%) e

resistência à tração médios, para os três ensaios, foram de 691 Mpa e 738 Mpa, respectivamente.

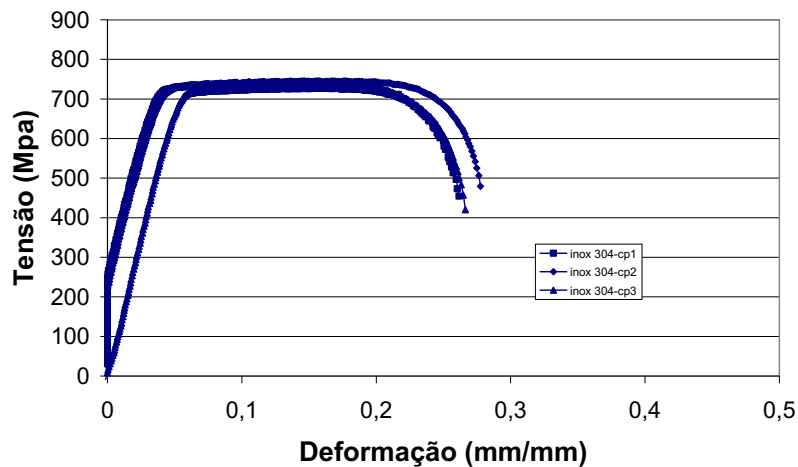


Figura IV.12: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS S30400 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , 0,8 ppm NaClO , pH 7 e 60 °C.

Os tempos de ensaios até a ruptura para os três corpos-de-prova em ensaio de tração lenta foram medidos e transcritos para a tabela IV.4. Nesta mesma tabela, encontram-se os valores das deformações finais calculadas.

Da mesma maneira que para os resultados obtidos em meio de cloreto isento de hipoclorito de sódio (solução 1), observa-se uma redução nos valores médios da deformação final e tempo de ruptura comparativamente aos ensaios realizados ao ar e em solução à temperatura ambiente. Com relação aos ensaios realizados a 60 °C, na solução 1, detecta-se um discreto aumento na deformação total e no tempo de ruptura dos corpos-de-prova de, aproximadamente, 9,6% e 5,3%.

Tabela IV.4: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl⁻, 0,8 ppm NaClO, pH 7 e 60 °C.

UNS S30400	DEFORMAÇÃO FINAL (%)	TEMPO DE RUPTURA (h)
cp 1	26	6,1
cp2	27	6,2
cp3	26	5,8
Média	26,3	6,0

IV.1.1.4.2 Fractografia

As figuras IV.13 A e B apresentam as vistas longitudinais do corpo-de-prova cp2 fraturado, com aumento de 45 vezes. Pode-se inferir que o material sofreu fratura dútil, em razão da ocorrência de estrição. Nota-se ainda a incidência de trincas secundárias inclinadas e perpendiculares em relação ao eixo de carregamento, melhor visualizadas nas figuras IV.13 C a F, com aumentos de 160 e 500 vezes.

As figuras IV.14 A e B mostram as superfícies de fratura do mesmo corpo-de-prova, visualizadas ao MEV, com elétrons secundários e aumento de 50 vezes. As características apresentadas são nitidamente de uma fratura dútil, observando-se a formação de geometria tipo "taça e cone". As imagens das figuras IV.14 C e D, obtidas com aumento de 1000 vezes, exibem os micromecanismos dúcteis de coalescência de microcavidades, confirmando o modo de fratura revelado nas figuras anteriores.

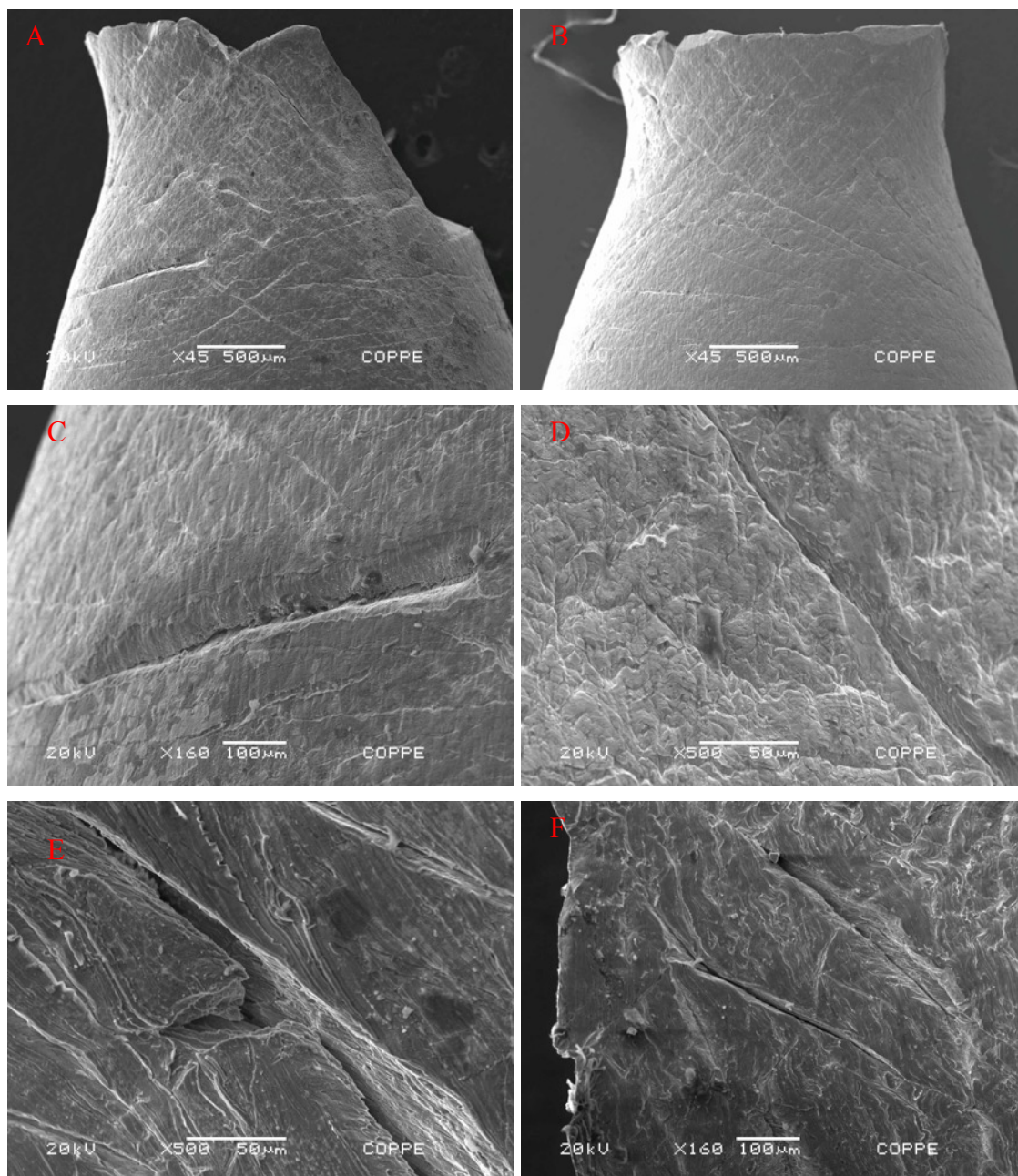


Figura IV.13: Aço UNS S30400 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , 0,8 ppm NaClO , pH 7 e 60 °C. MEV, elétrons secundários, 45x. (C) Idem, 160x. (D) Idem, 500x.

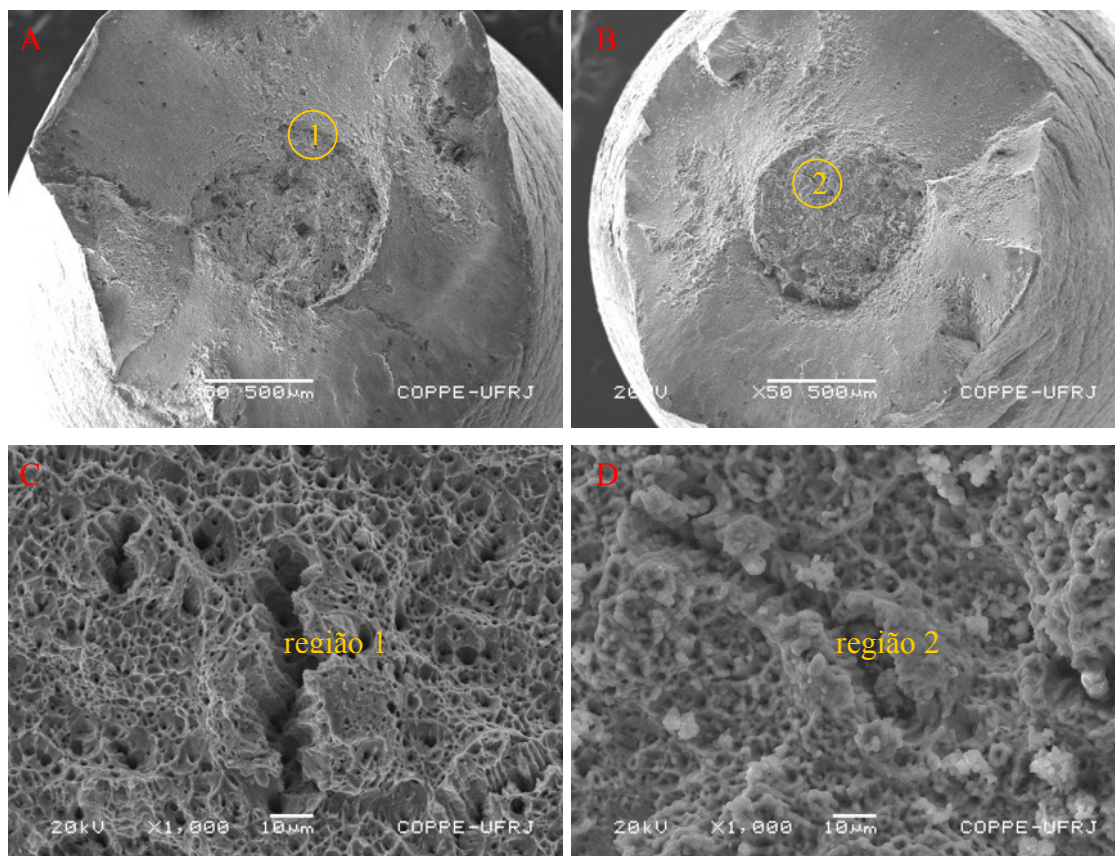


Figura IV.14: Aço UNS S30400 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e 0,8 ppm NaClO . Temperatura de 60 °C. MEV, elétrons secundários, 50x. (C) e (D) regiões 1 e 2, 1000x .

IV.1.1.4.3 Curvas Potencial x Tempo

Na figura IV.15, tem-se as curvas potencial de corrosão versus tempo obtidas para os três ensaios de tração BTB, nas condições de ensaios referenciadas acima. Os potenciais de corrosão do material nos três ensaios realizados apresentaram oscilações, que foram mais intensas na primeira hora de ensaio, sendo os valores encontrados próximos entre si. Os menores valores, registrados no momento da fratura, foram de -229 $\text{mV}_{(\text{ECS})}$, -233 $\text{mV}_{(\text{ECS})}$ e -231 $\text{mV}_{(\text{ECS})}$, para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3, respectivamente. As durações dos ensaios, registradas nos gráficos em referência, encontram-se na tabela IV.4.

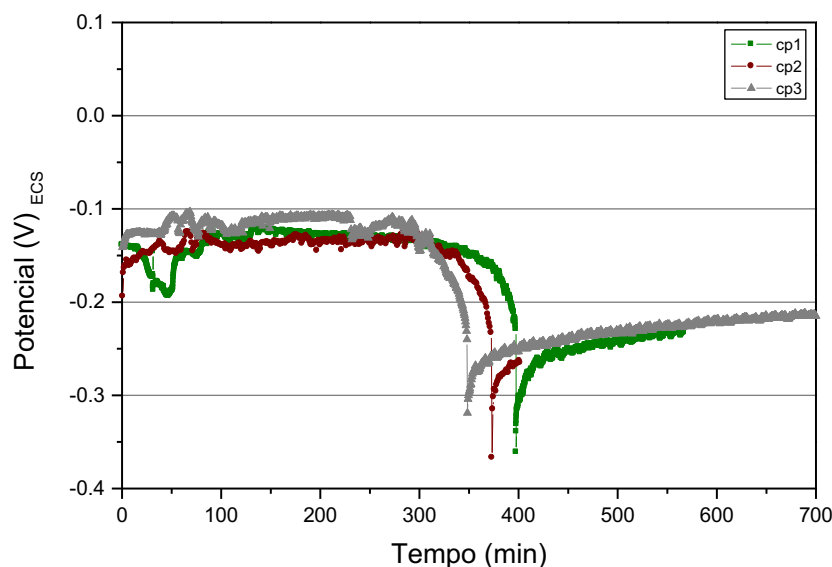


Figura IV.15: Aço UNS S30400 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , 0,8 ppm NaClO , pH 7 e 60 °C

IV.1.1.5 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS NA SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO E 0,8 ppm DE NaClO E INIBIDORES DE CORROSÃO À TEMPERATURA DE 60 °C.

IV.1.1.5.1 Curvas tensão x deformação

A solução 3 de ensaio, preparada com cloreto, hipoclorito de sódio e uma mistura de inibidores de corrosão, nas concentrações descritas na tabela III.5, teve como objetivo avaliar a ação do programa de tratamento químico, composto de inibidores de corrosão e biocida, na proteção à corrosão sob tensão do aço inoxidável UNS S30400 em meio de cloreto, simulando-se assim os efeitos da água de refrigeração industrial.

Os ensaios de tração lenta, em solução com pH ajustado para 7, foram realizados à taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, com potencial a circuito aberto e temperatura de 60 °C. Os resultados obtidos para os três corpos-de-prova testados encontram-se na figura IV.16. Os valores do limite de escoamento (0,2%) e resistência à tração médios para os três ensaios foram de 699 Mpa e 742 Mpa, respectivamente.

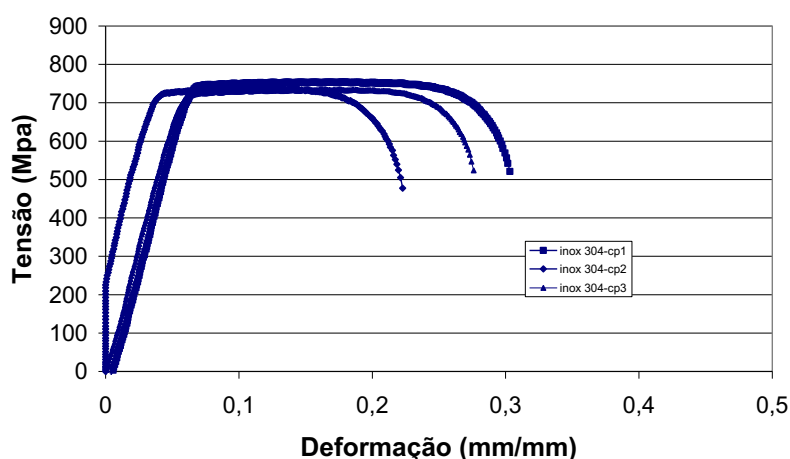


Figura IV.16: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S30400 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , 0,8 ppm NaClO e inibidores de corrosão, pH 7 e 60 °C.

A tabela IV.5 mostra os tempos de ensaios até a ruptura e os valores das deformações finais calculadas para os três corpos-de-prova em ensaio de tração lenta, nas condições de ensaio citadas acima.

Com relação aos ensaios realizados ao ar e em solução de cloreto à temperatura ambiente, observou-se uma redução nas duas variáveis consideradas. Pode-se observar, entretanto, que os valores médios obtidos para estas variáveis, comparativamente aos ensaios apresentados no item IV.1.1.4 (realizados na solução de ensaio 4), foram muito próximos entre si, registrando-se um aumento irrelevante na deformação total dos corpos-de-prova de 1,5%, para idêntico tempo médio de ruptura.

Tabela IV.5: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl^- , 0,8 ppm NaClO e inibidores de corrosão, pH 7 e 60 °C.

UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
S30400	FINAL (%)	(h)
cp 1	30,3	6,7
cp 2	22,2	5,3
cp 3	27,6	6,0
Média	26,7	6,0

IV.1.1.5.2 Fractografia

As figuras IV.17 A e B mostram a vista longitudinal da região próxima à fratura do corpo-de-prova cp1, com deformação final de 22,2%, visualizada ao MEV, com elétrons secundários e aumentos de 60 e 30 vezes. O material apresentou estricção, durante o ensaio de tração, conforme pode ser verificado nas figuras. Observa-se ainda a existência de microtrincas inclinadas em relação ao eixo de carregamento – vistas com aumento de 1000 e 700 vezes, nas figuras IV.17 C e D, respectivamente.

Nas figuras IV.18 A e B, observam-se as superfícies de fratura do mesmo corpo-de-prova, com aumento de 50 vezes. As características apresentadas são nitidamente de uma fratura dútil, observando-se a existência de geometria tipo "taça e cone". As imagens das figuras IV.18 C e D, obtidas com aumento de 1000 exibem microcavidades, confirmando comportamento dútil revelado nas figuras anteriores.

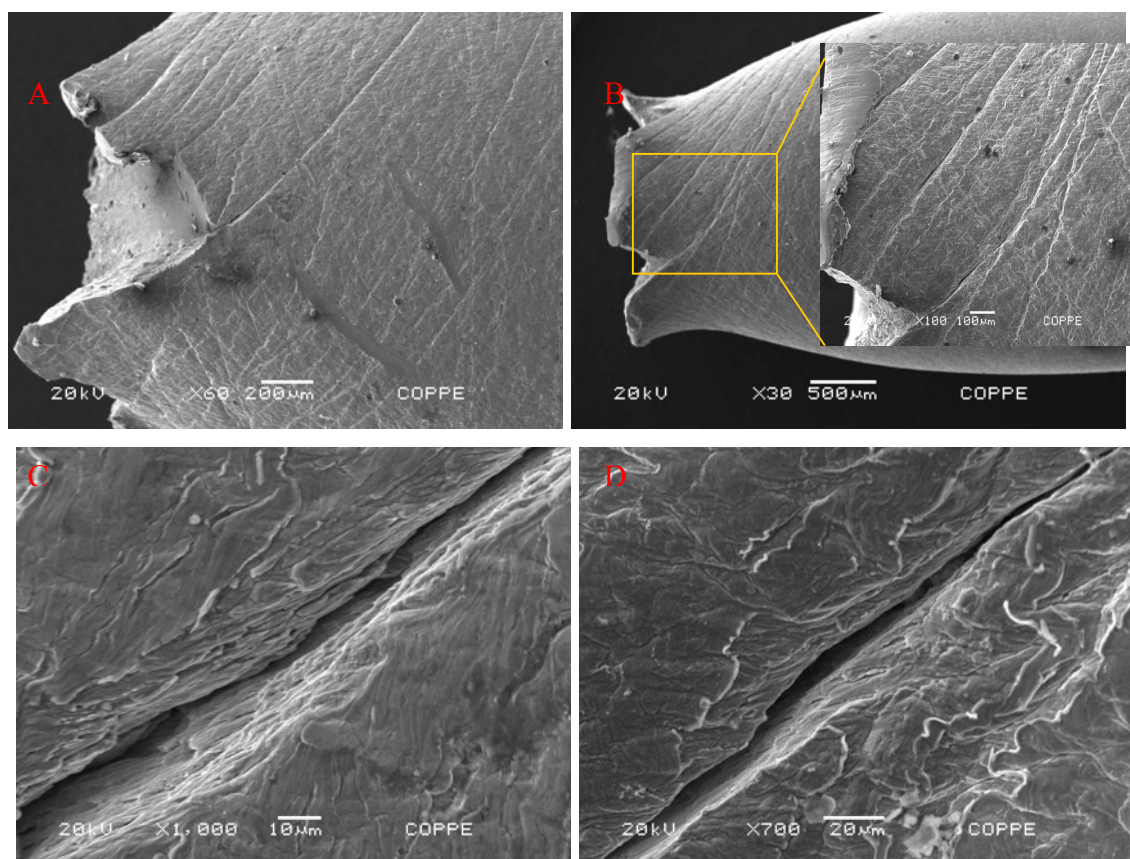


Figura IV.17: Aço UNS S30400 - (A) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , 0,8 ppm NaClO e inibidores de corrosão, pH 7 e Temperatura de 60 °C. MEV, elétrons secundários, 60x. (B) 30x. (C) Foco nas microtrincas, 1000x e (D) Idem, 700x.

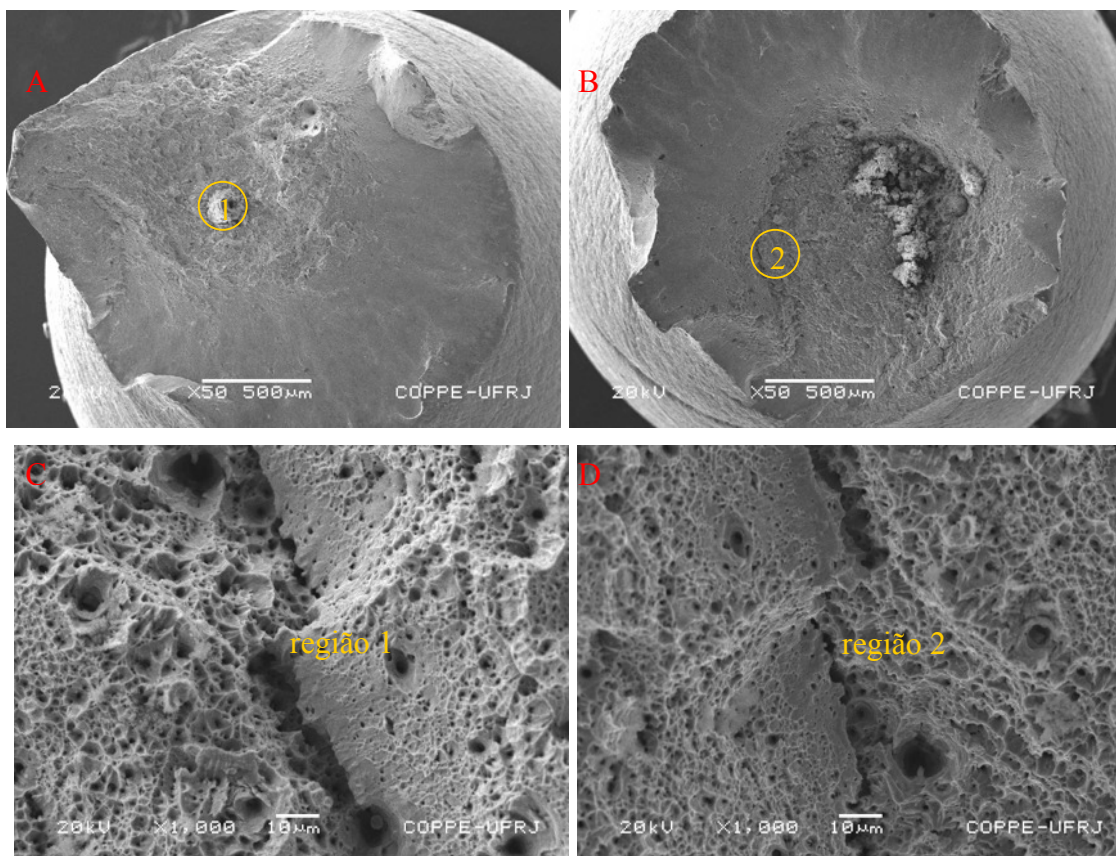


Figura IV.18: Aço UNS S30400 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7, 0,8 ppm NaClO e inibidores de corrosão. Temperatura de 60 °C. MEV, elétrons secundários, 50x. (C) e (D) regiões 1 e 2, 1000x .

IV.1.1.5.3 Curvas Potencial x Tempo

A figura IV.19 apresentam as curvas potencial de corrosão versus tempo obtidas para os três corpos-de-prova em ensaios de tração lenta referidos no item IV.1.1.5.1. Os potenciais de corrosão registrados para o material apresentaram valores diferentes ao longo dos ensaios, registrando-se uma diferença máxima de 66 mV, entre os três corpos-de-prova, no momento da fratura. No momento da fratura, foram encontrados os valores de $-254 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, $-292 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ e $-320 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3, respectivamente. As durações dos ensaios, registradas nos três gráficos em referência, encontram-se na tabela IV.5.

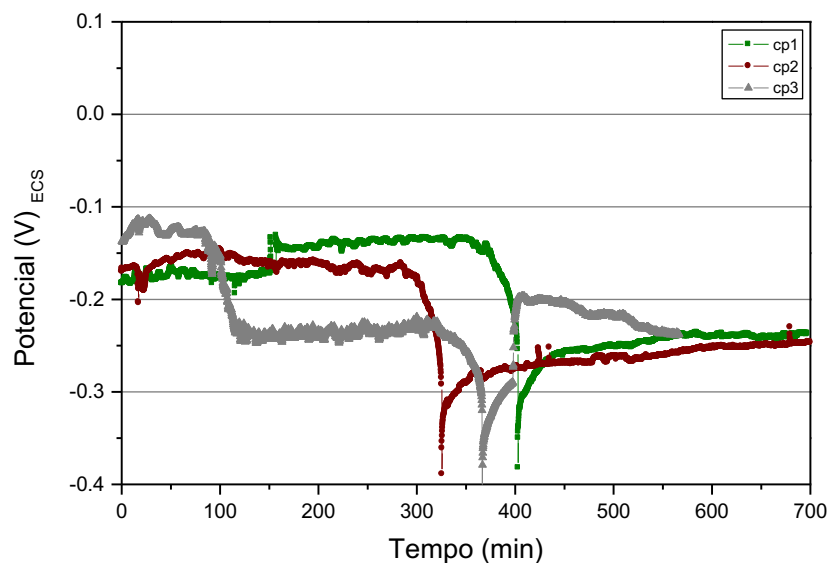


Figura IV.19: Aço UNS S30400 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTD em solução de 1000 ppm Cl^- , 0,8 ppm NaClO e inibidores . Temperatura 60 °C e pH 7.

IV.1.2 AÇO INOXIDÁVEL UNS S 31600

IV.1.2.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD)

IV.1.2.1.1 Curvas de tensão x deformação

Da mesma forma que para o aço inoxidável UNS S30400, foram realizados ensaios de tração lenta – taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ – do aço inoxidável UNS S31600, ao ar, com o objetivo de se determinar as propriedades mecânicas do material nesta condição específica.

A figura IV.20 apresenta as curvas tensão versus deformação, para os três corpos-de prova do aço inoxidável UNS S31600, obtidas nos ensaios em referência. Os limites de escoamento (0,2%) e de resistência à tração registrados para os três ensaios foram muito próximos entre si, obtendo-se para estas propriedades os valores médios de 465 e 611 MPa.

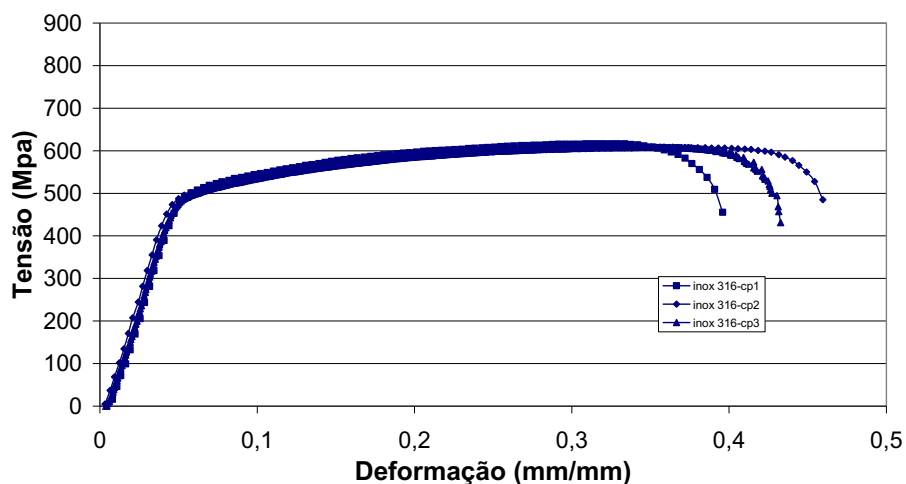


Figura IV.20: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S31600 realizado ao ar.

Os valores das deformações finais e os tempos totais até a ruptura dos corpos-de-prova durante os ensaios em referência encontram-se na tabela IV.6. O material apresentou um valor médio de deformação final aproximadamente 13% superior à média dos valores obtidos nos ensaios de tração realizados com taxa de deformação de 10^{-3} s^{-1} , conforme se verifica da comparação com a tabela III.4.

Tabela IV.6: Resultados dos ensaios BTB ao ar do aço inoxidável UNS S31600

UNS S31600	DEFORMAÇÃO FINAL (%)	TEMPO DE RUPTURA (h)
cp 1	40	8,5
cp 2	46	9,5
cp 3	43	9,1
Média	43	9,0

IV.1.2.1.2 Fractografia

As figuras IV.21 e IV.22, a seguir, apresentam as imagens das superfícies de fratura e vista lateral do corpo-de-prova de aço inoxidável UNS S31600 com deformação máxima de 40%, obtidas por elétrons secundários através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), com aumento de 30 vezes.

As fractografias mostram aspectos de fratura dútil, conforme pode-se evidenciar nas figuras IV.21 A e B, pela presença de estrição na região da fratura. As figuras IV.21 C e D apresentam detalhes da superfície lateral com aumentos de 2000 e 500 vezes, respectivamente. Nas figuras IV.22 A e B, observam-se superfícies de aparência fibrosa e irregular, a qual é indicativa de deformação plástica. O micromecanismo de fratura encontrado no corpo-de-prova, como é mostrado na figura IV.22 C e D, é o de fratura alveolar, que envolve a nucleação, crescimento e coalescência de vazios.

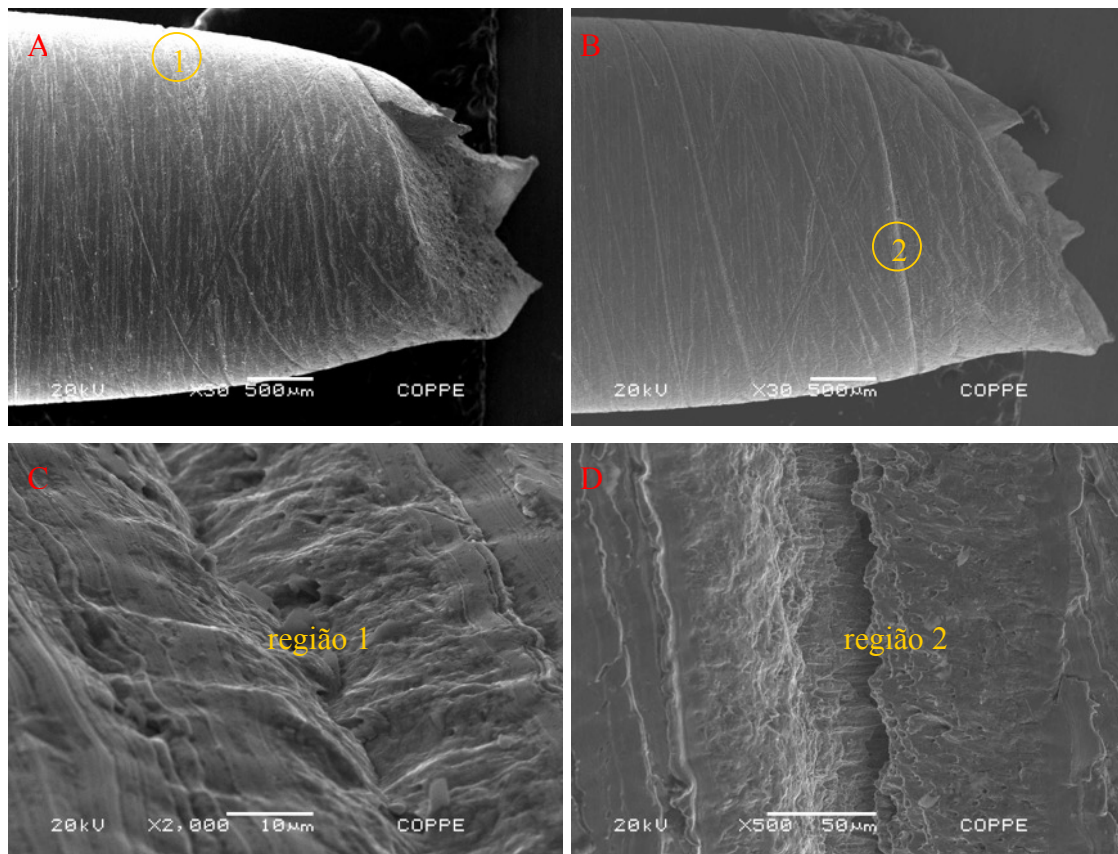


Figura IV.21: Aço UNS S31600 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) Detalhe das regiões em destaque 1, 2000x (D) Detalhe das regiões em destaque 2, elétrons secundários, 500x.

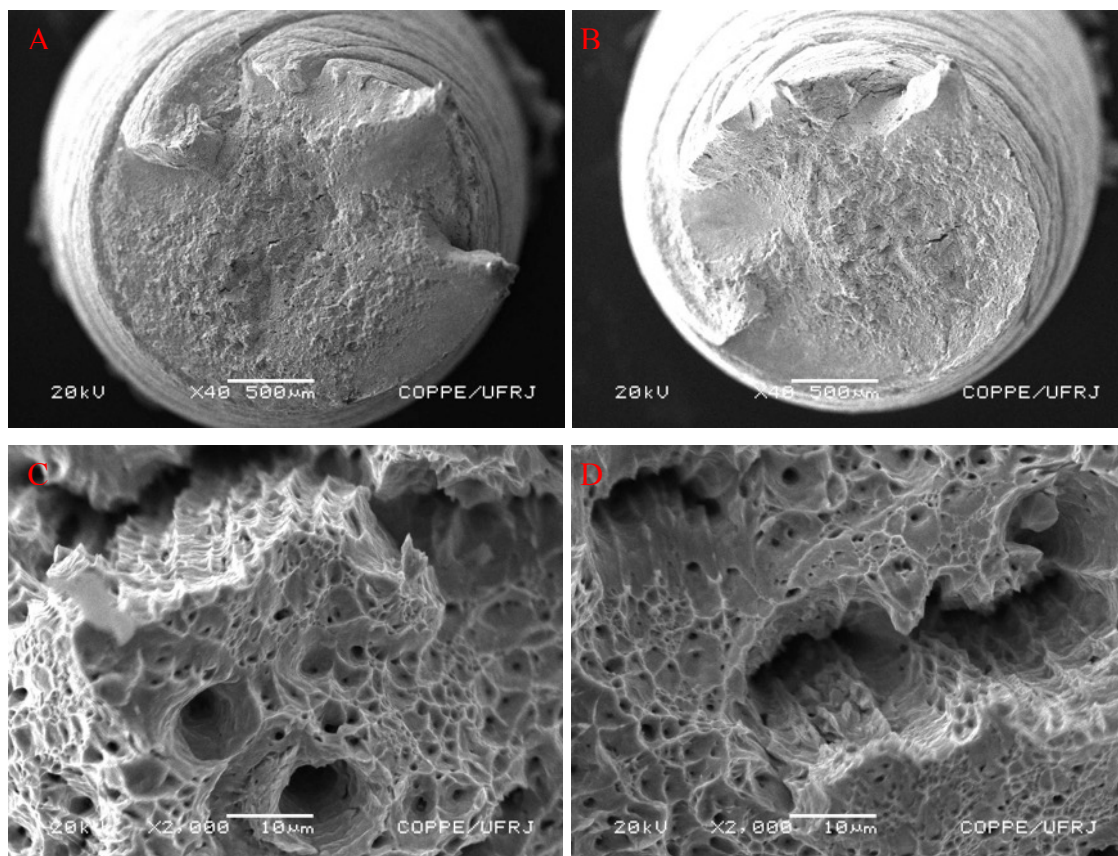


Figura IV.22: Aço UNS S31600 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB ao ar. MEV, elétrons secundários, 40x. (C) e (D) Detalhes das superfícies de fratura do corpo-de-prova, 2000x.

IV.1.2.2 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA AMBIENTE.

IV.1.2.2.1 Curvas tensão x deformação

A figura IV.23 apresenta o resultado dos ensaios de tração, realizados com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, para três corpos-de-prova de aço inoxidável UNS S31600, imersos em solução de 1000 ppm de cloreto e pH 7. Os ensaios foram realizados no potencial de corrosão do material no meio à temperatura ambiente.

Os resultados foram bem reproduzíveis, com curvas tensão versus deformação quase superpostas, mostrando pequena diferença na deformação sofrida pelos corpos-de-prova. Os valores dos limites de escoamento a 0,2% e de resistência à tração para os três

ensaios foram muito aproximados, registrando-se, respectivamente, os valores médios de 484 e 626 MPa.

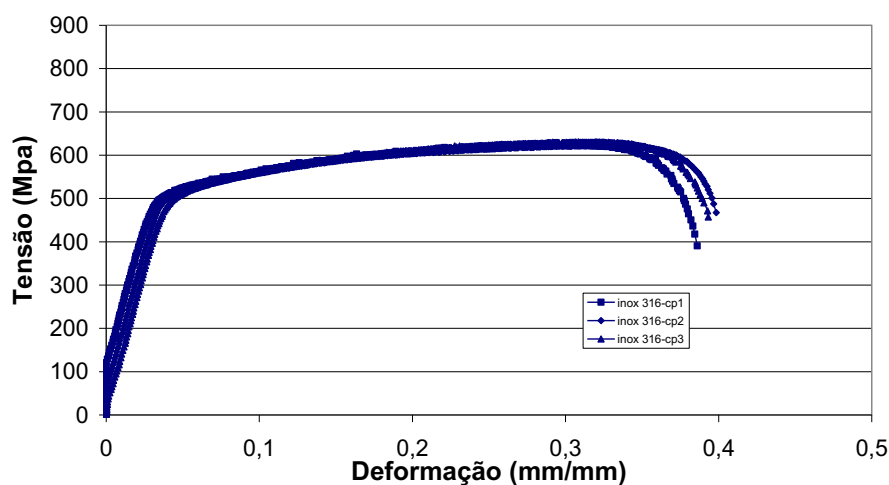


Figura IV.23: Ensaio de tração BTM para o aço inoxidável UNS S31600 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente.

Na tabela IV.7, encontram-se os valores das deformações finais e os tempos totais até a ruptura dos corpos-de-prova durante os ensaios em referência. Nota-se, da comparação entre as figuras IV.23 e IV.20, uma redução nos valores da deformação final nos ensaios realizados em solução. O valor médio de deformação foi 8,8% inferior à média dos valores obtidos nos ensaios de tração lenta ao ar, enquanto o tempo de ruptura sofreu uma redução de 7,7%. Estes valores encontram-se na tabela III.6.

Tabela IV.7: Resultados dos ensaios de tração BTM do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente

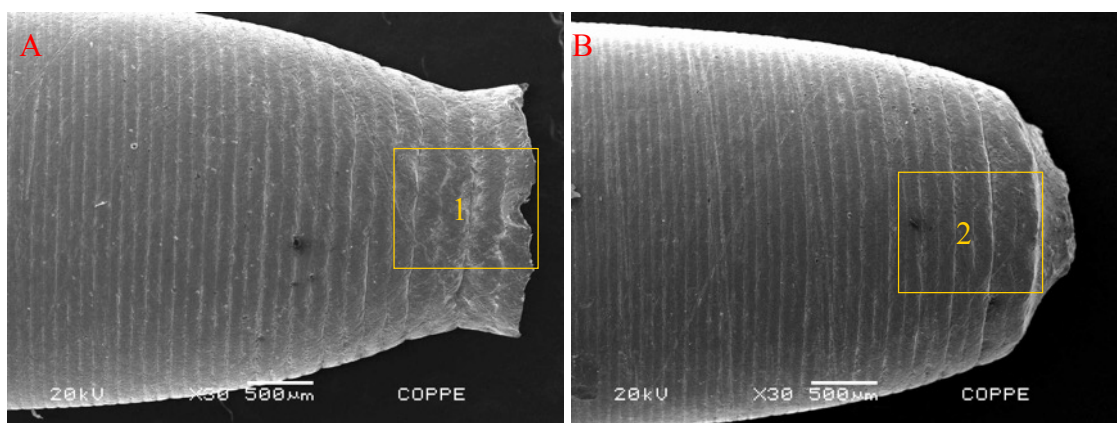
UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
S31600	FINAL (%)	(h)
cp 1	38,6	8,2
cp 2	39,8	8,3
cp 3	39,3	8,3
Média	39,2	8,3

IV.1.2.2.2 Fractografia

Nas figuras IV.24 e IV.25, são apresentadas as fractografias do corpo-de-prova de aço inoxidável UNS S31600 fraturado que sofreu deformação máxima de 38,6% (cp1) no ensaio referenciado acima. As imagens foram obtidas por elétrons secundários através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Nas figuras IV.24 A e B tem-se as imagens da superfície lateral do corpo-de-prova em referência, onde se observa a presença de estrição. As figuras IV.24 C e D mostram as regiões 1 e 2 das figuras anteriores, ambas com aumento de 140 vezes. A figura IV.24 E, visualizam-se detalhes da deformação sofrida pelo material, com aumento de 500 vezes.

Na figura IV.25 A, observa-se o aspecto de fratura dútil sofrida pelo corpo-de-prova, associada à deformação plástica sofrida pelo mesmo. O detalhe 1 da região central da superfície de fratura do corpo-de-prova, apresentado na figura IV.25 B com aumento de 500 vezes, evidencia a existência de micromecanismo de fratura dútil, devido à grande quantidade de microcavidades nucleadas. O detalhe 2 indica a existência de uma região de cisalhamento nas bordas do corpo-de-prova em destaque na figura IV.25 C, com aumento de 500 vezes.



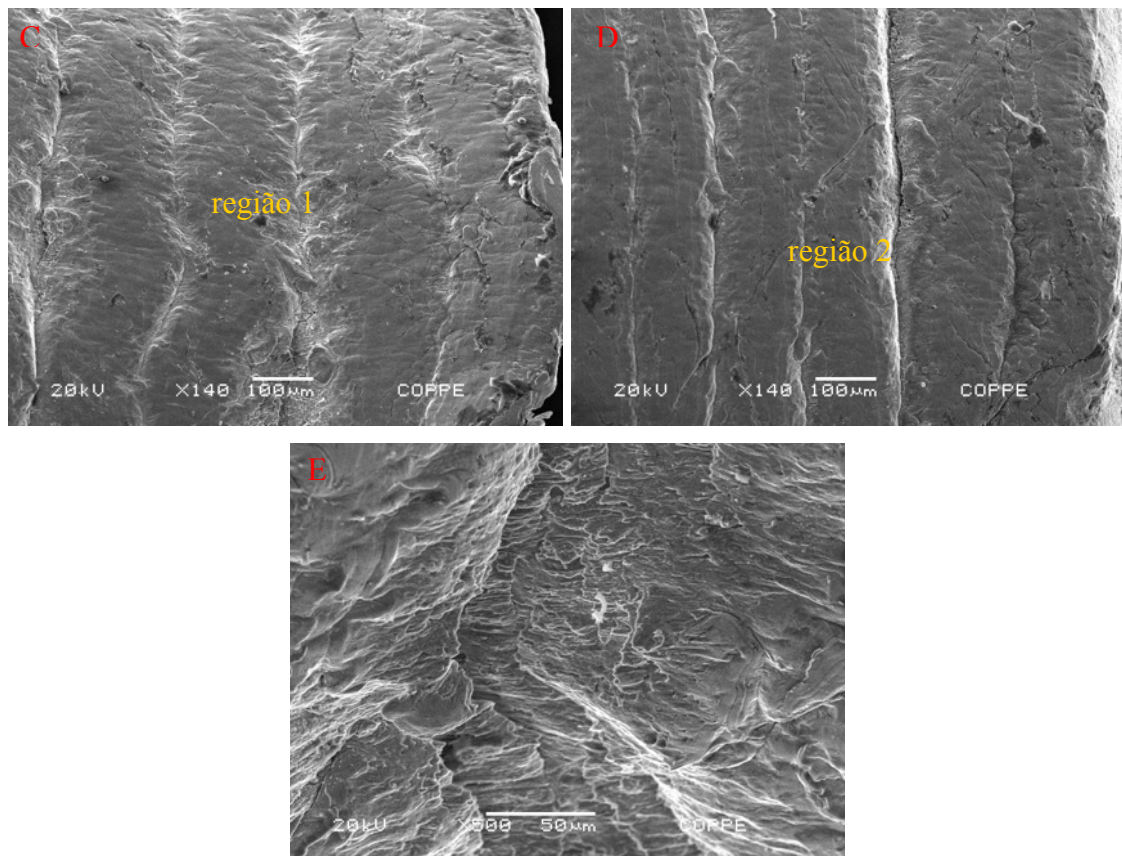


Figura IV.24: Aço UNS S31600 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Regiões em destaque 1 e 2, 140x (E) 2000x.

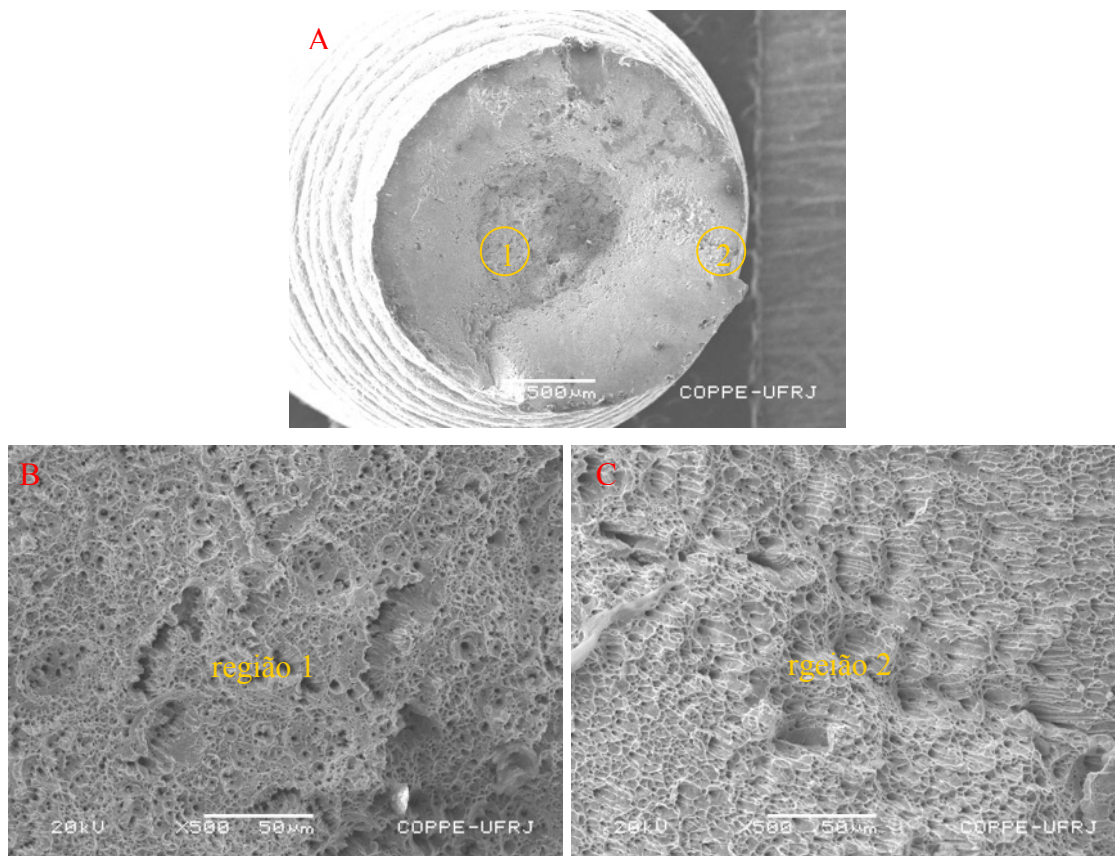


Figura IV.25: Aço UNS S31600 – (A) Superfície de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 43x. (B) e (C) Detalhes das regiões 1 e 2, 500x.

IV.1.2.2.3 Curvas Potencial x Tempo

A evolução dos potenciais de corrosão com o tempo, registradas durante os ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S31600, nas condições de ensaios consideradas, são apresentadas nas figuras IV.26, para os três corpos-de-prova ensaiados. O aspecto das curvas é semelhante ao obtido para o aço tipo 304, ou seja, as curvas mostram queda do potencial seguida de valores aproximadamente constantes até o final dos ensaios. Além disso, os ensaios foram bastante reprodutíveis, resultando em curvas quase superpostas. Os potenciais de corrosão do material, nos três ensaios realizados, no momento da fratura foram de $-213 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, $-178 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ e $-182 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3, respectivamente. As durações dos ensaios são aquelas já transcritas na tabela IV.7.

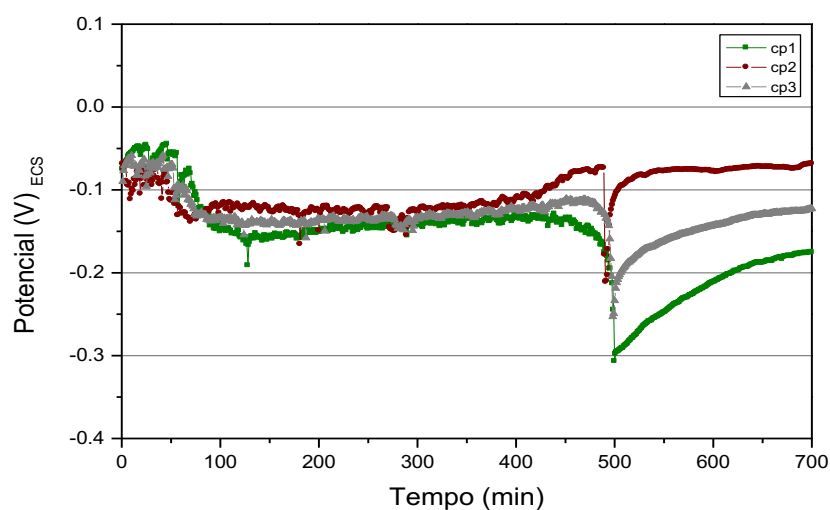


Figura IV.26: Aço UNS S31600 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTd em solução de 1000 ppm Cl^- , temperatura ambiente e pH 7.

IV.1.2.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTd REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA DE 60 °C.

IV.1.2.3.1 Curvas tensão x deformação

A figura IV.27 apresenta o resultado dos ensaios de tração, realizados com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, para três corpos-de-prova de aço inoxidável UNS S31600, imersos em solução de 1000 ppm de cloreto e pH 7, à temperatura de 60 °C. Os ensaios foram realizados no potencial de corrosão do material no meio considerado.

Os valores dos limites de escoamento a 0,2% foram quase idênticos, obtendo-se o valor médio de 452 Mpa. Para a resistência à tração, foi registrado, nos três ensaios realizados, o valor médio de 556 MPa.

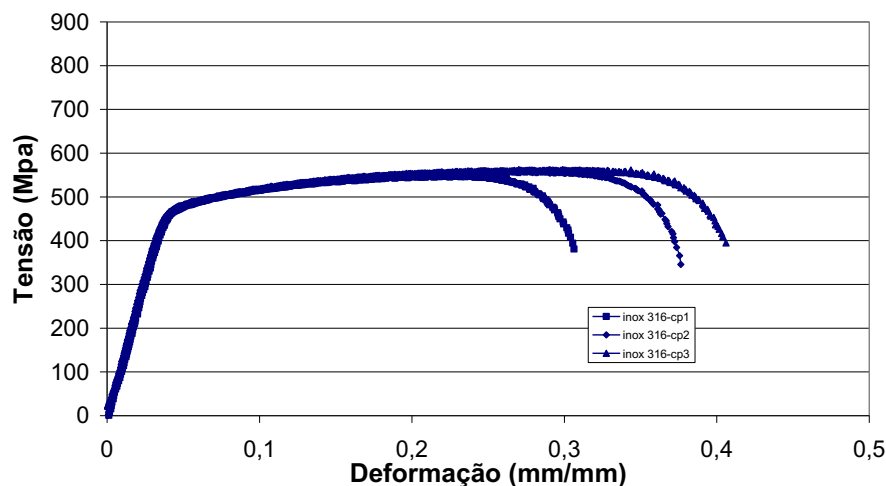


Figura IV.27: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S31600 realizados em solução de 1000 ppm Cl⁻, pH 7 e 60 °C.

Os valores das deformações finais e os tempos totais até a ruptura dos corpos-de-prova durante os ensaios são apresentados na tabela IV.8. Apesar da dispersão nos resultados obtidos em cada ensaio, pode-se observar uma redução na média dos valores obtidos para as duas variáveis, comparativamente aos valores médios alcançados nos ensaios realizados à temperatura ambiente. O valor médio da deformação foi aproximadamente 7,6% inferior à média dos valores obtidos nos ensaios realizados à temperatura ambiente. O valor do tempo de ruptura médio, registrado na condição de ensaio em referência, foi aproximadamente 6% menor relativamente aos ensaios realizados à temperatura ambiente, conforme se verifica da comparação com a tabela IV.7.

Tabela IV.8: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl⁻, pH 7 e 60 °C.

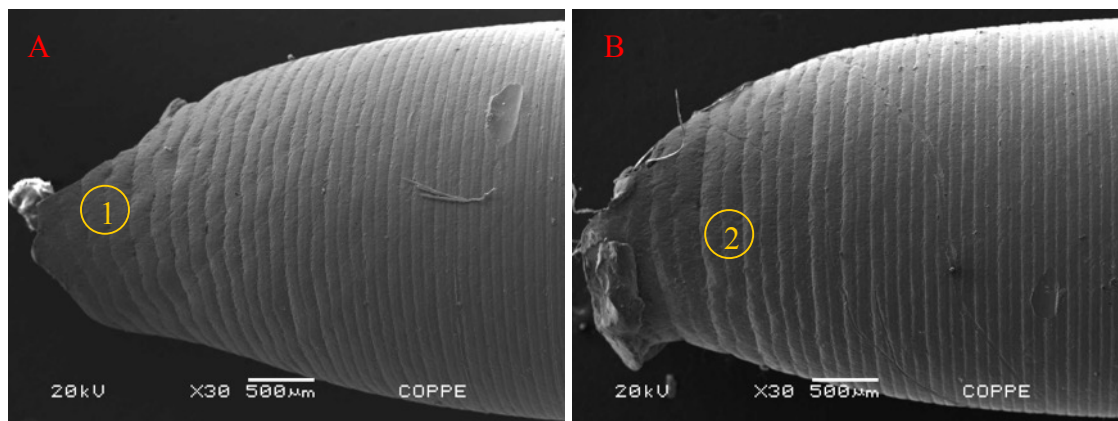
UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
S31600	FINAL (%)	(h)
cp 1	30,6	6,8
cp 2	37,6	8,2
cp 3	40,6	8,6
Média	36,2	7,8

IV.1.2.3.2 Fractografia

As figuras IV.28 e IV.29 apresentam as fractografias do corpo-de-prova de aço inoxidável UNS S31600 que sofreu deformação máxima de 30,6% (cp1) no ensaio em referência. As imagens foram obtidas por elétrons secundários através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Nas figuras IV.28 A e B, observam-se, nas imagens da superfície circunferencial do corpo-de-prova, com aumento de 30 vezes, a presença de estricção. As regiões 1 e 2 em destaque são vistas em detalhes com aumentos de 500 e 1000 vezes, respectivamente, nas figuras IV.29 C e D, respectivamente.

Apesar da redução dos parâmetros reportados na tabela IV.8, com relação aos ensaios realizados à temperatura ambiente, o material apresentou características de fratura dútil, visualizadas pela geometria do tipo taça e cone nas figuras IV.29 A e B e pela grande quantidade de microcavidades evidenciadas nos detalhes das figuras IV.29 C e D, com aumento de 1000 vezes.



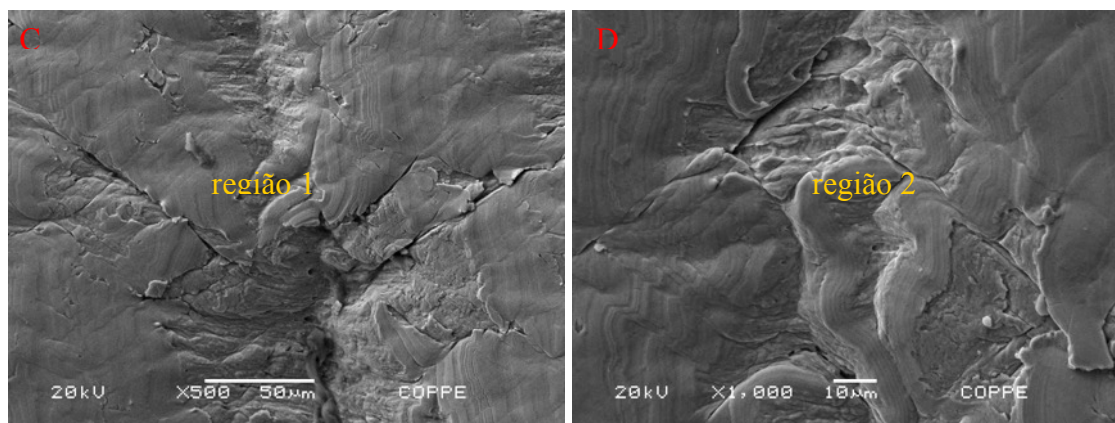


Figura IV.28: Aço UNS S31600 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de BTB em solução de 1000 ppm Cl^- e pH 7, a temperatura de 60 °C. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) Região 1, 500x (D) Região 2, 1000x.

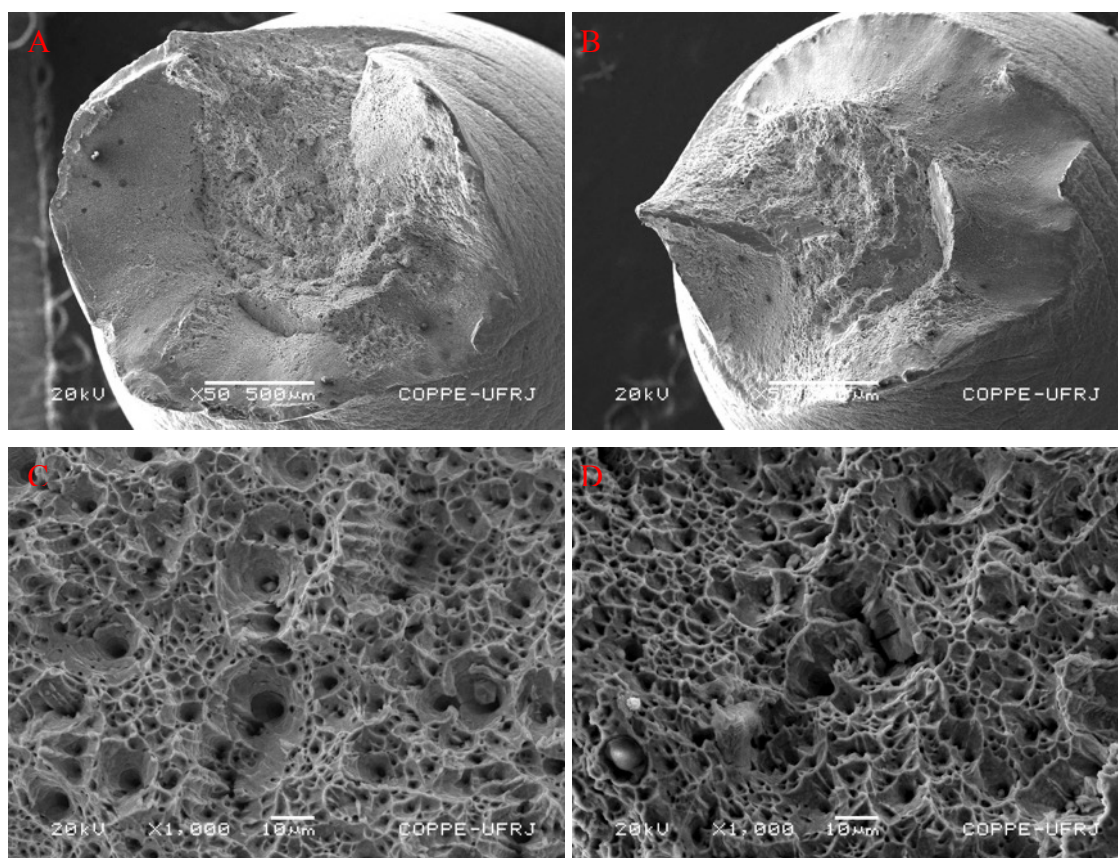


Figura IV.29: Aço UNS S31600 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7, a temperatura 60 °C. MEV, elétrons secundários, 50x. (B) e (C) Detalhes das regiões centrais , 1000x.

IV.1.2.3.3 Curvas Potencial x Tempo

Os registros dos potenciais de corrosão do material no meio com o tempo, durante os ensaios BTM nas condições especificadas, mostram uma semelhança nas curvas obtidas nos três ensaios realizados, conforme apresentação na figura IV.30. Os valores dos potenciais a circuito aberto mantiveram-se estáveis e muito próximos, nos três ensaios, durante a maior parte do tempo, situando-se em torno de $-130 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Este valor evoluiu para -233 mV , -221 mV e -161 mV para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3, respectivamente, no momento da fratura. Observou-se inicialmente uma redução dos valores do potencial, que foi, entretanto, menos pronunciada do que nos ensaios realizados à temperatura ambiente. Os tempos de ensaios estão registrados na tabela IV.8.

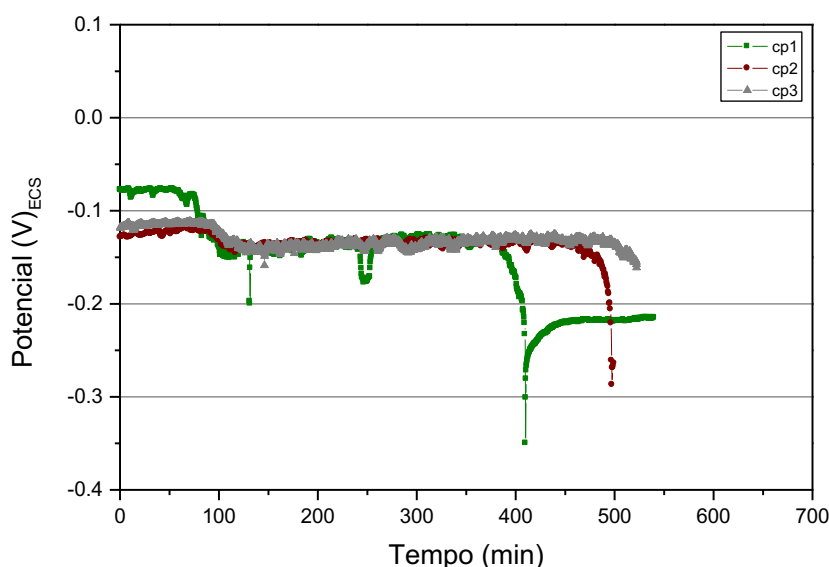


Figura IV.30: Aço UNS S31600 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTM em solução de 1000 ppm Cl^- . Temperatura de 60°C e pH 7.

IV.1.3 AÇO INOXIDÁVEL UNS N 08904

IV.1.3.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTD)

IV.1.3.1.1 Curvas de tensão x deformação

A figura IV.31 apresenta as curvas tensão versus deformação obtidas nos ensaios de tração, realizados ao ar com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, para três corpos-de-prova de aço inoxidável superaustenítico UNS N089040. Os valores médios de limite de escoamento (0,2%) e de resistência à tração registrados para os três ensaios foram de 254 e 502 MPa.

Conforme se pode observar na figura, o aço inoxidável superaustenítico apresentou grande capacidade de se deformar plasticamente, relativamente aos aços inoxidáveis austeníticos UNS S30400 e S31600, vistos nos itens anteriores.

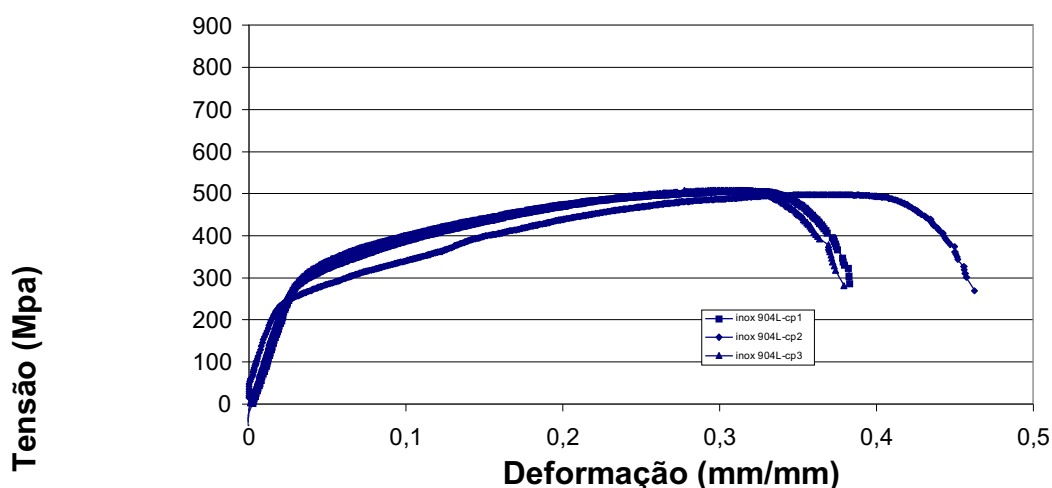


Figura IV.31: Ensaio de tração BTD para o aço inoxidável UNS N08904 realizado ao ar.

A tabela IV.9 apresenta os valores das deformações finais calculadas e os tempos de ruptura dos corpos-de-prova registrados nos ensaios de tração lenta ao ar. Comparativamente aos ensaios de tração realizados à taxa de deformação de 10^{-3}s^{-1} , o valor médio da deformação final encontrado foi 15% inferior ao valor médio obtido para aquela condição.

Tabela IV.9: Resultados dos ensaios BTD ao ar do aço inoxidável UNS N08904

UNS N08904	DEFORMAÇÃO FINAL (%)	TEMPO DE RUPTURA (h)
cp 1	38,3	8,3
cp 2	46,2	9,6
cp 3	38	8
Média	40,8	8,6

IV.1.3.1.2 Fractografia

As figuras IV.32 e IV.33 apresentam as fractografias do corpo-de-prova de aço inoxidável superaustenítico UNS N08904 que sofreu deformação máxima de 38,3% (cp1) no ensaio de tração BTB ao ar. As imagens foram obtidas por elétrons secundários através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O material apresentou características de fratura dútil, conforme pode ser observado nas figuras IV.32 A e B, com aumento de 30 vezes, pela estrição sofrida pelo corpo-de-prova. Nas figuras IV.30 C e D são exibidos detalhes da superfície de fratura do corpo-de-prova, com aumento de 500 vezes, constatando-se a existência de grande deformação plástica do material.

As figuras IV.33 A e B, obtidas com aumento de 35 vezes, evidenciam o caráter dútil da fratura pela geometria típica apresentada. Detalhes das regiões centrais das duas partes do corpo-de-prova fraturado são mostrados nas figuras IV.33 C e D, com aumentos de 2000 e 1000 vezes, respectivamente, onde observa-se a existência de inúmeras microcavidades formadas por crescimento e coalescência de vazios, confirmando-se a hipótese inicial de fratura dútil.

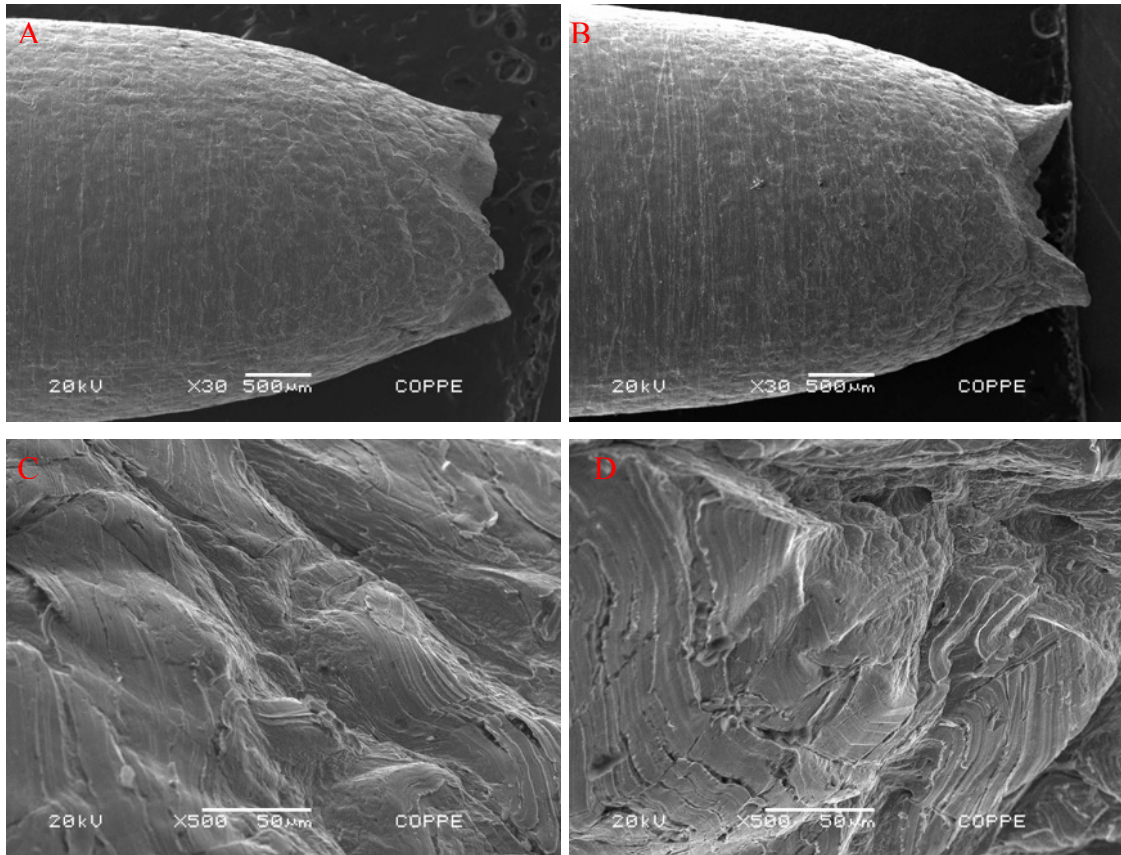
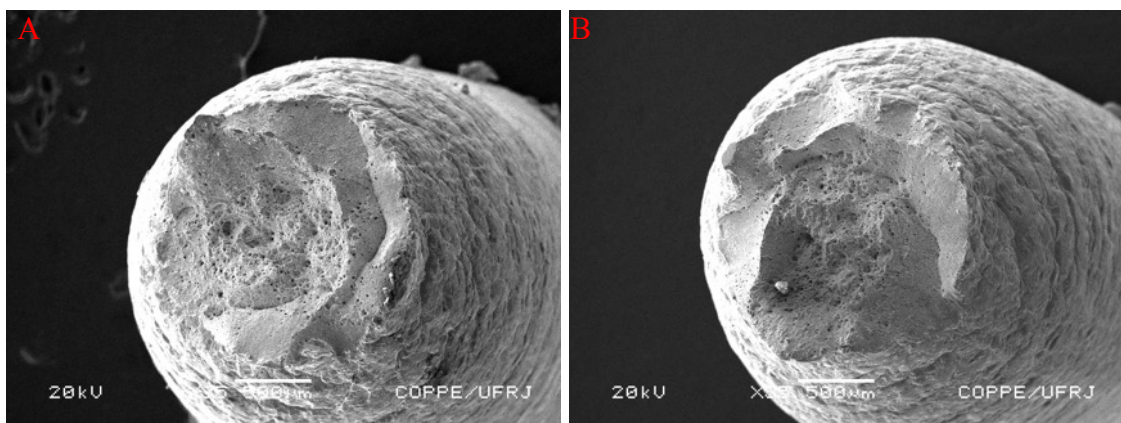


Figura IV.32: Aço UNS N08904 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x.
(C) e (D) Idem, com aumento de 500x.



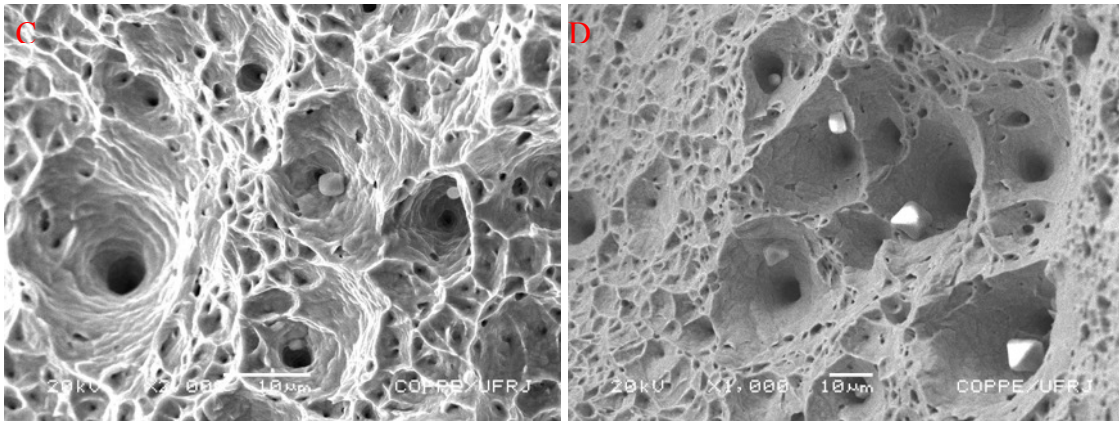


Figura IV.33: Aço UNS N089040 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTM ao ar. MEV, elétrons secundários, 35x. (B) e (C) Detalhes das regiões centrais, 2000x e 1000x, respectivamente.

IV.1.3.2 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTM REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA AMBIENTE.

IV.1.3.2.1 Curvas tensão x deformação

A figura IV.34 apresenta as curvas tensão versus deformação obtidas nos ensaios de tração, realizados com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, para três corpos-de-prova de aço inoxidável superaustenítico UNS N 08904. Os ensaios foram realizados em meio de 1000 ppm cloreto (solução 1), no potencial a circuito aberto do material no meio, à temperatura ambiente. Os valores médios do limite de escoamento (0,2%) e resistência à tração alcançados nos ensaios foram 227 Mpa e 498 Mpa, respectivamente. Conforme se evidencia na figura em referência, estes ensaios foram bastante reprodutíveis, gerando valores de tensões muito aproximados e uma diferença desprezível entre os valores de deformação final dos corpos-de-prova de ensaio.

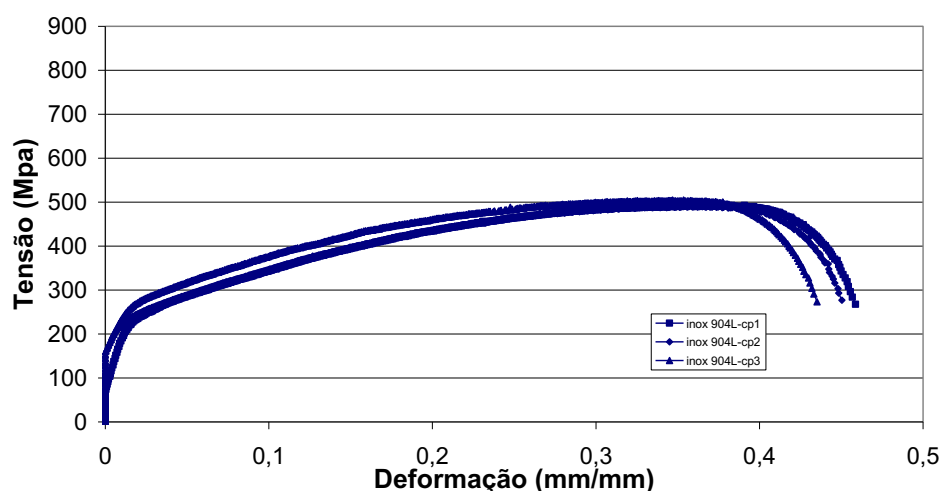


Figura IV.34: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS N08904 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente.

Os valores das deformações finais calculadas e os tempos de ruptura dos corpos-de-prova, registrados nos ensaios BTB nas condições especificadas, encontram-se na tabela IV.10. O valor médio das deformações totais encontradas nos três ensaios foi aproximadamente 8,7% maior que o valor médio obtido nos ensaios de tração lenta realizados ao ar.

Tabela IV.10: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS N08904 em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente

UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
N08904	FINAL (%)	(h)
cp 1	45,5	9,4
cp 2	45	9,5
cp 3	43,5	9,3
Média	44,7	9,4

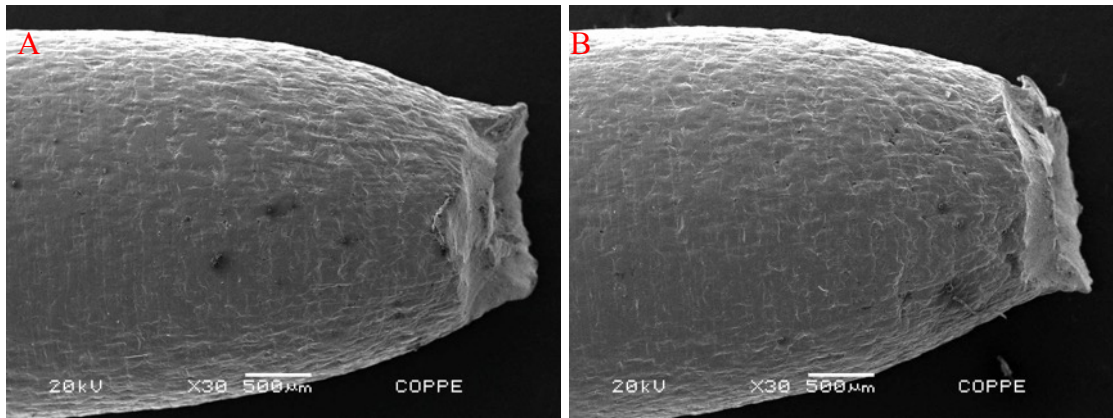
IV.1.3.2.2 Fractografia

As figuras IV.35 e IV.36 apresentam as imagens do corpo-de-prova de aço inoxidável superaustenítico UNS N08904 que sofreu deformação máxima de 43,5% (cp3) em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm de cloreto à temperatura ambiente. As

imagens foram obtidas por elétrons secundários através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Do aspecto das superfícies circunferenciais, vistas nas figuras IV.35 A e B, com aumento de 30 vezes, pode-se inferir que o material sofreu fratura dútil no ensaio de tração. Nas figuras IV.35 C e D, são mostrados, com aumento de 500 vezes, detalhes da deformação resultante.

As superfícies de fratura do corpo-de-prova, vistas nas figuras IV.36 A e B com aumento de 50 vezes, evidenciam a existência de uma região central mais porosa, decorrente da deformação plástica. A figura IV.36 C mostra o detalhe "1" desta região – em destaque na figura IV.36 A – com aumento de 1000 vezes. Observa-se a grande quantidade de cavidades de diferentes diâmetros oriundas do processo de fratura dútil. A região periférica se distingue da região central pela existência de cavidades elípticas resultantes do cisalhamento nas bordas. A figura IV.36 D mostra o detalhe "2" desta região com aumento de 1000 vezes.



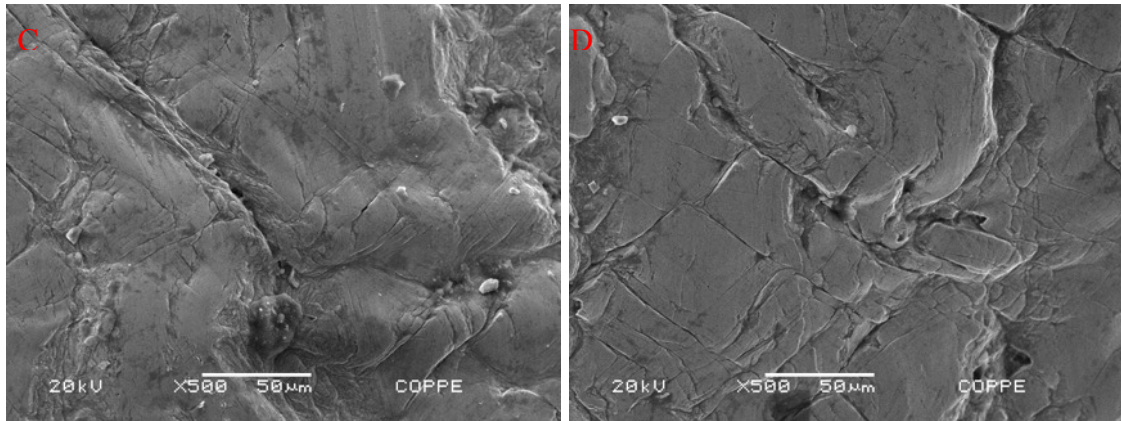


Figura IV.35: Aço UNS S8904 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de BTB em solução de 1000 ppm Cl^- e pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Regiões 1 e 2, 500x.

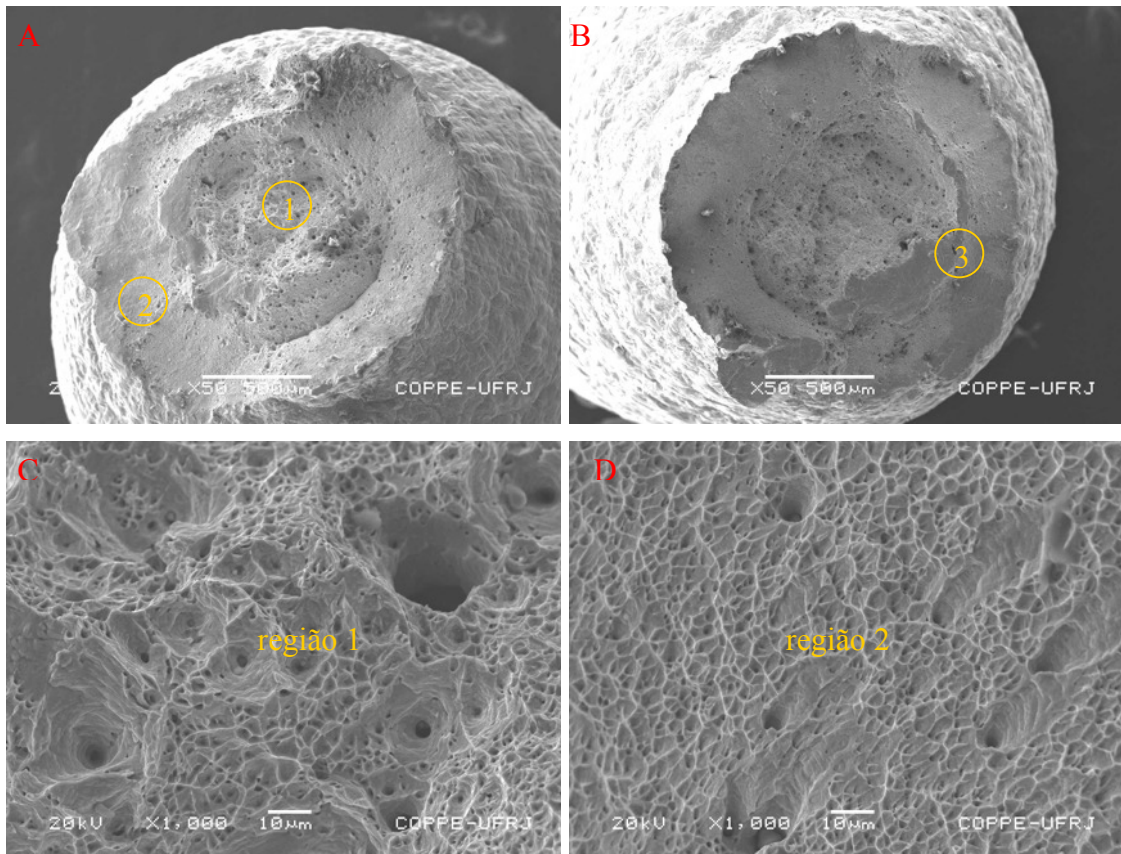


Figura IV.36: Aço UNS N08904 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 50x. (C) Região 1, 500x. (D) Região 2, 1000x.

IV.1.3.2.3 Curvas Potencial x Tempo

As evoluções dos potenciais de corrosão do material durante os ensaios foram registradas, para os três corpos-de-prova considerados, e apresentadas aqui nas curvas potencial versus tempo da figura IV.37. Nos três ensaios realizados, o material apresentou um valor médio de potencial de corrosão de aproximadamente -100 mV após queda inicial associada à deformação plástica. No momento da fratura os valores dos potenciais de corrosão eram de -154 mV, -147 mV e -152 mV, respectivamente para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3. Os tempos totais até a fratura encontram-se na tabela IV.10.

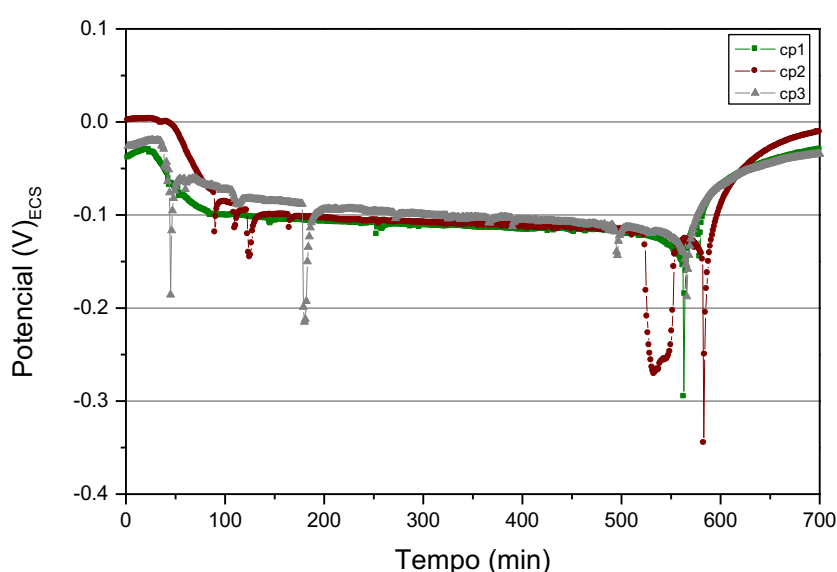


Figura IV.37: Aço UNS N08904 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , à temperatura ambiente e pH 7.

IV.1.3.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA DE 60 °C

IV.1.3.3.1 Curvas tensão x deformação

A figura IV.38 apresenta os resultados dos ensaios de tração, realizados com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} s^{-1}$, para três corpos-de-prova de aço inoxidável superaustenítico UNS N 08904, em solução de 1000 ppm cloreto e pH 7, à temperatura de 60 °C. Os resultados foram muito semelhantes àqueles obtidos à temperatura ambiente na mesma solução de ensaio, a menos de uma ligeira redução nos valores dos limites de escoamento

e de resistência à tração. Os ensaios foram realizados no potencial de corrosão do material com o meio considerado. As curvas tensão versus deformação obtidas para os três ensaios foram quase superpostas, registrando-se para os limite de escoamento (0,2%) e resistência à tração os valores médios de 196 Mpa e 462 Mpa, respectivamente.

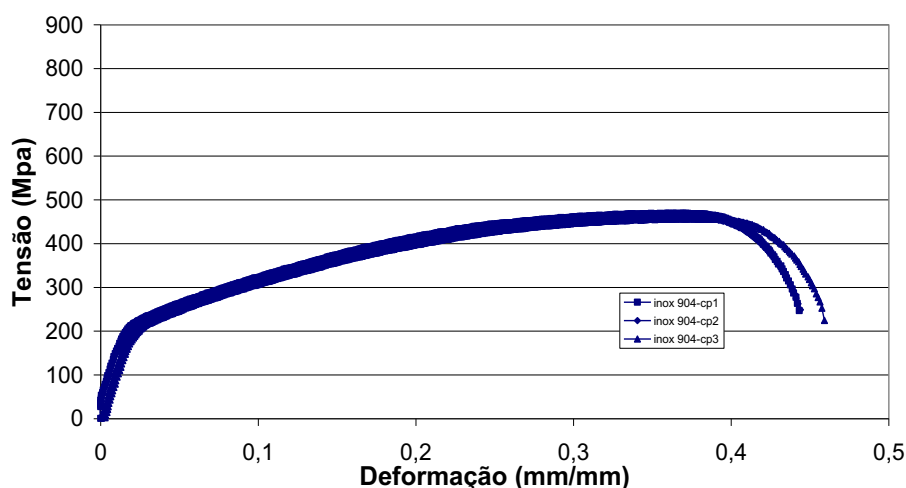


Figura IV.38: Ensaios de tração BTB para o aço inoxidável UNS N08904 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C.

A tabela IV.11 apresenta os valores das deformações finais calculadas e os tempos totais até a ruptura para os três ensaios de tração BTB realizados nas condições citadas. Conforme comentado anteriormente, não houve diferença entre estes valores e aqueles obtidos nos ensaios realizados à temperatura ambiente.

Tabela IV.11 Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS N08904 em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C

UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
N08904	FINAL (%)	(h)
cp 1	44,3	9,5
cp 2	44,4	9,2
cp 3	45,9	9,7
Média	44,8	9,5

IV.1.3.3.2 Fractografia

Nas figuras IV.39 A e B tem-se as imagens do corpo-de-prova cp1, que sofreu deformação de 44,3% no ensaio de tração BTB descrito no item anterior. As imagens foram obtidas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV), por elétrons secundários, com aumento de 45 vezes. Pode-se inferir, pela aparente redução de diâmetro apresentada, que o material sofreu fratura dútil no ensaio em questão. As figuras IV.39 C e D mostram detalhes da superfície lateral com aumento de 1000 vezes.

As superfícies de fratura do mesmo corpo-de-prova podem ser vistas nas figuras IV.40 A e B com aumento de 55 vezes. Observam-se aspectos semelhantes na morfologia da fratura do material nos ensaios realizados à temperatura ambiente e a 60 °C. Da mesma forma que nos ensaios realizados à temperatura ambiente, as superfícies de fratura apresentaram aspecto de fratura dútil, com grande quantidade de micro cavidades de diferentes diâmetros, vistas nas figuras IV.40 C e D, com aumento de 1000 vezes.

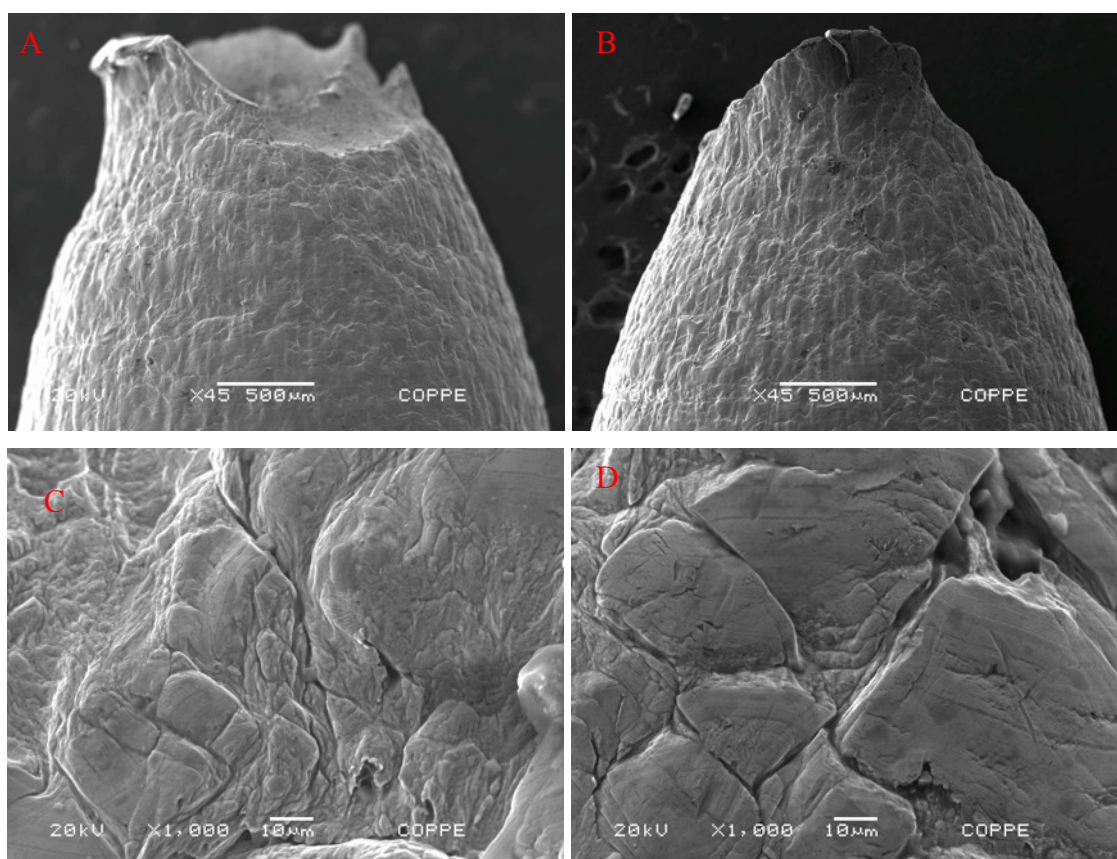


Figura IV.39: Aço UNS N08904 - (A) e (B) Vista lateral das duas partes do corpo-de-prova fraturado em ensaio de BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C. MEV, elétrons secundários, 45x. (C) e (D) Idem, com aumento de 1000x.

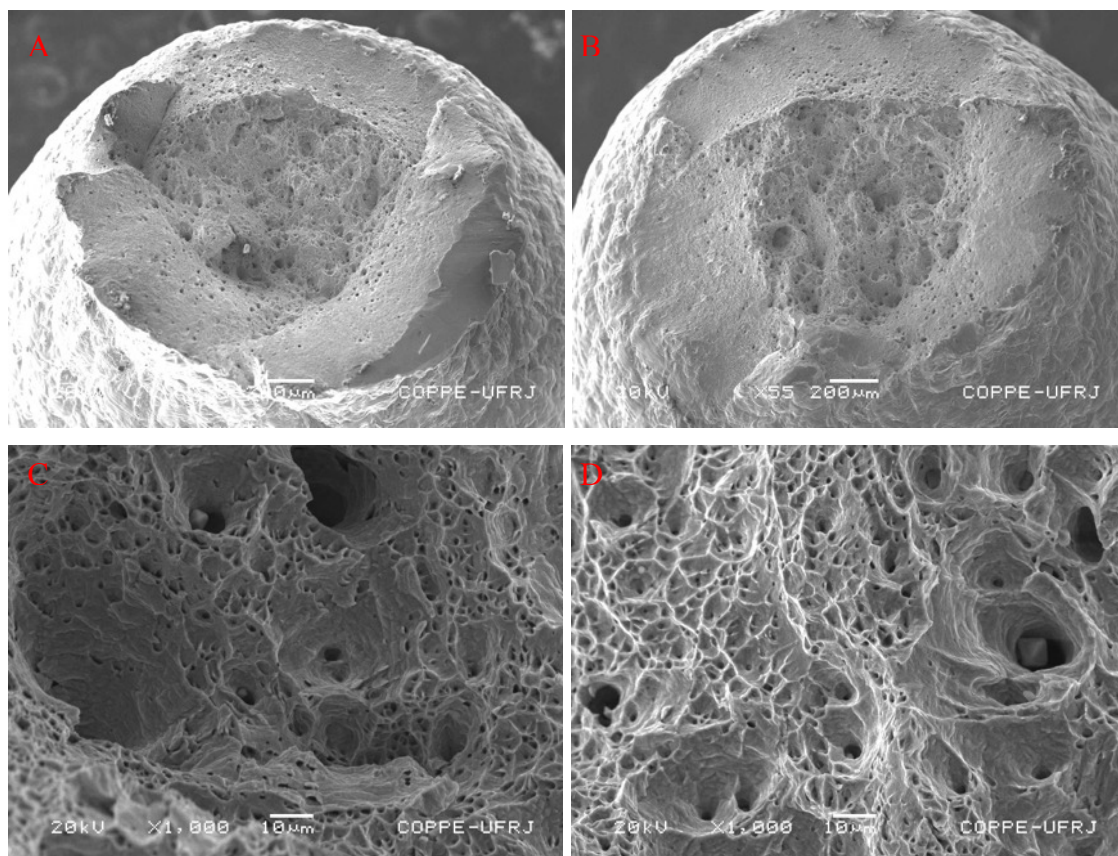


Figura IV.40: Aço UNS N08904 – (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C. MEV, elétrons secundários, 55x. (C) e (D) Região central, 1000x.

IV.1.3.3.3 Curvas Potencial x Tempo

A figura IV.41 mostra a evolução do potencial de corrosão com o tempo para o aço inoxidável UNS N08904 em ensaios de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- e temperatura de 60 °C. Nos três ensaios realizados, o material apresentou um valor médio de potencial de corrosão de aproximadamente -120 mV_{ECS} e, assim como nos ensaios à temperatura ambiente, as curvas exibem quedas esporádicas e momentâneas nos valores de potencial de corrosão. No momento da fratura os valores dos potenciais de corrosão eram de -157, -153 e -157 mV_{ECS}, respectivamente para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3. Os tempos totais até a fratura encontram-se na tabela IV.11.

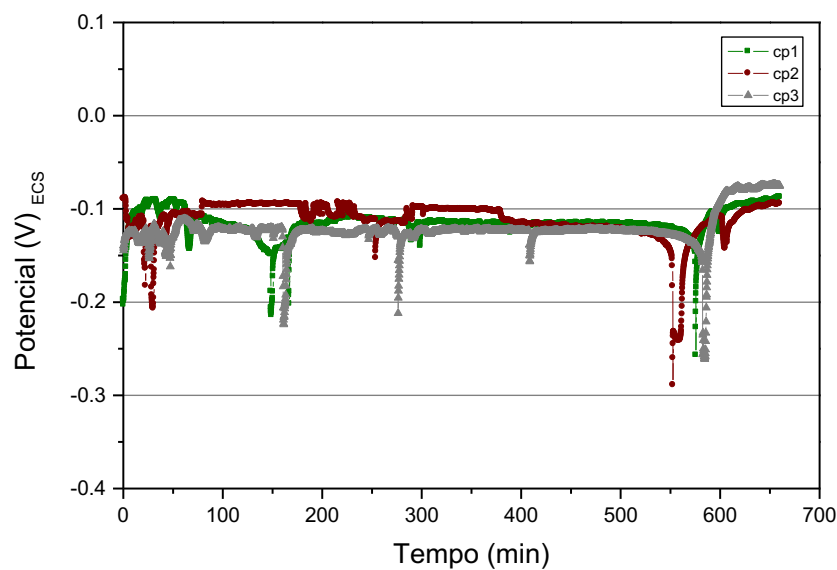


Figura IV.41: Aço UNS N08904 - Curvas Potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , Temperatura de 60 °C e pH 7.

IV.1.4 AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803

IV.1.4.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTB)

IV.1.4.1.1 Curvas de tensão x deformação

Os resultados dos ensaios de tração do aço inoxidável duplex UNS S31803, realizados ao ar com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, encontram-se na figura IV.42. As curvas tensão versus deformação obtidas tiveram valores muito aproximados entre si, registrando-se valores médios de limite de escoamento (0,2%) e de resistência à tração de 455 Mpa e 639 Mpa, respectivamente.

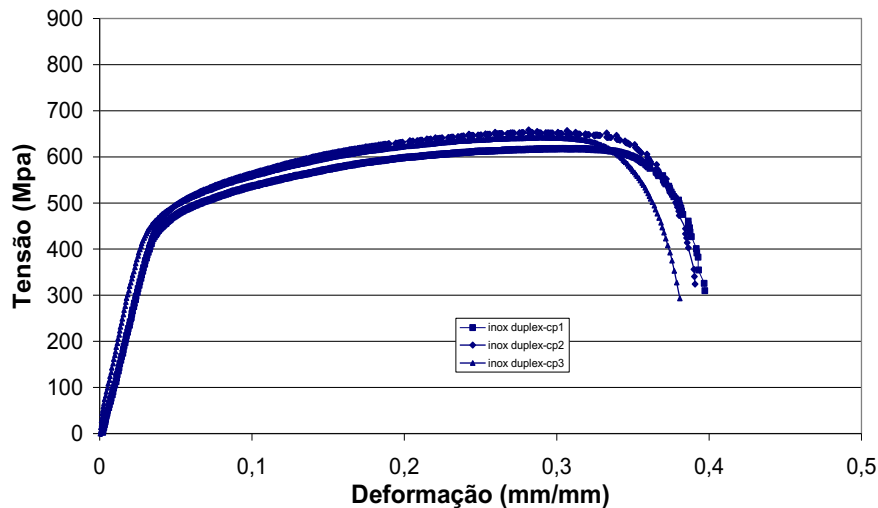


Figura IV.42: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S31803 realizado ao ar.

Na tabela IV.12, encontram-se os valores das deformações finais calculadas e os tempos totais até a ruptura dos corpos-de-prova nos ensaios em referência. Verifica-se que não houve alteração significativa nos valores de deformação obtidos, comparativamente ao valor médio alcançado nos ensaios de tração realizados à taxa de deformação de 10^{-3}s^{-1} , conforme apresentação da tabela III.4.

Tabela IV.12: Resultados dos ensaios BTB ao ar do aço inoxidável UNS S31803

UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
N08904	FINAL (%)	(h)
cp 1	39,7	8,2
cp 2	39	8,1
cp 3	38	8,1
Média	39	8,1

IV.1.4.1.2 Fractografia

As figuras IV.43 e IV.44 mostram as fractografias do corpo-de-prova de aço inoxidável duplex UNS S31803 que sofreu deformação máxima de 39,7% (cp1) no ensaio de tração lenta ao ar. As imagens foram obtidas por elétrons secundários através do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O material sofreu redução de diâmetro, caracterizando uma fratura dútil, conforme se observa nas figuras IV.43 A e B, com aumento de 30 vezes. Nas figuras IV.43 C e D são apresentadas duas regiões do corpo-de-prova, com aumento de 2000 vezes, podendo-se identificar os efeitos do carregamento em tração no material.

As superfícies de fratura do corpo-de-prova são vistas nas figuras IV.44 A e B com aumento de 60 vezes. Observa-se a existência de uma região central mais porosa, resultante da fratura dútil. Esta região é visualizada nas figuras IV.44 C e D, com aumento de 2000 vezes. Nota-se a grande quantidade de cavidades de diferentes diâmetros características do modo de fratura indicado.

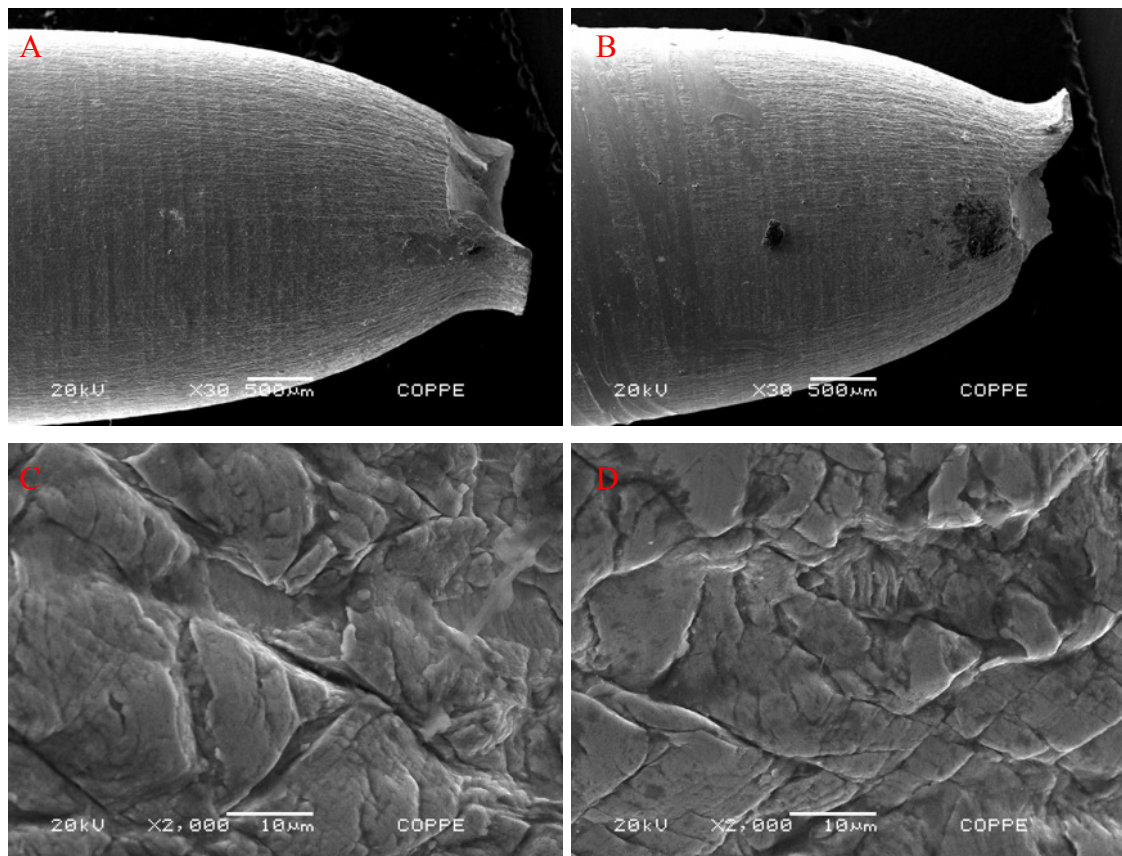


Figura IV.43: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x.
(C) e (D) Idem, com aumento de 2000x.

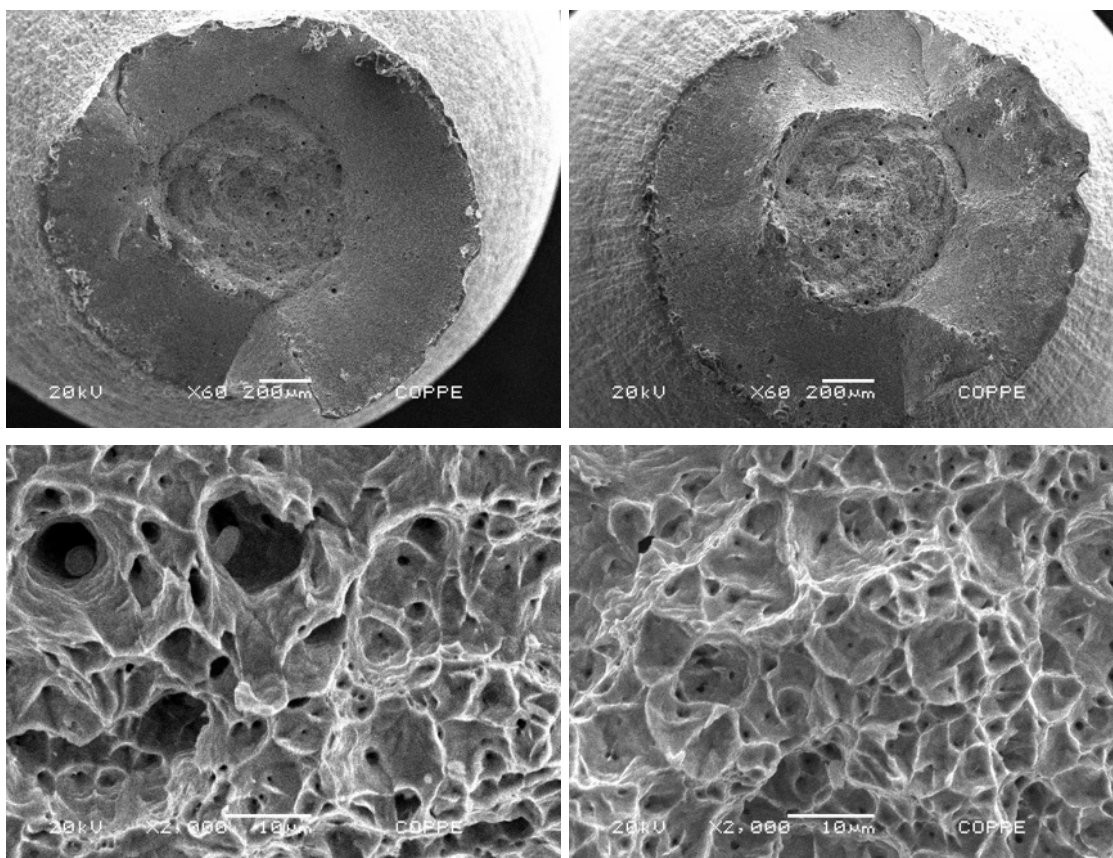


Figura IV.44: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB ao ar . MEV, elétrons secundários, 60x. (C) e (D) Região central, 2000x.

IV.1.4.2 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO (SOLUÇÃO 1) À TEMPERATURA AMBIENTE

IV.1.4.2.1 Curvas tensão x deformação

Os ensaios de tração do aço inoxidável duplex UNS S31803, realizados em solução de 1000 ppm de cloreto, com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, resultaram nas curvas tensão versus deformação mostradas na figura IV.45. Os valores médios obtidos para os limites de escoamento (0,2%) e de resistência à tração foram, respectivamente, 445 Mpa e 653 Mpa. Comparativamente aos ensaios realizados ao ar, não houve variação apreciável nos valores destas duas variáveis.

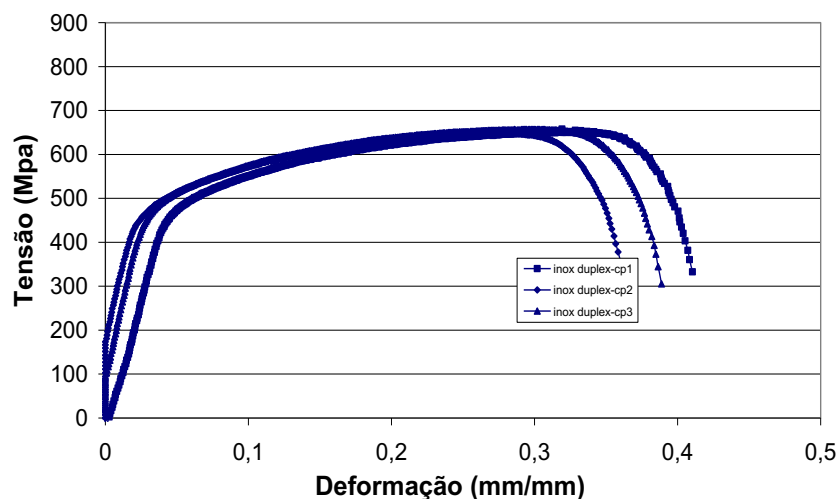


Figura IV.45: Ensaio de tração BTD para o aço inoxidável UNS S31803 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente.

Os valores das deformações finais calculadas e os tempos totais até a ruptura dos corpos-de-prova nos ensaios em referência encontram-se na tabela IV.13. Observa-se que estes valores foram próximos daqueles obtidos nos ensaios realizados ao ar, nesta mesma taxa de deformação, conforme apresentação da tabela III.12.

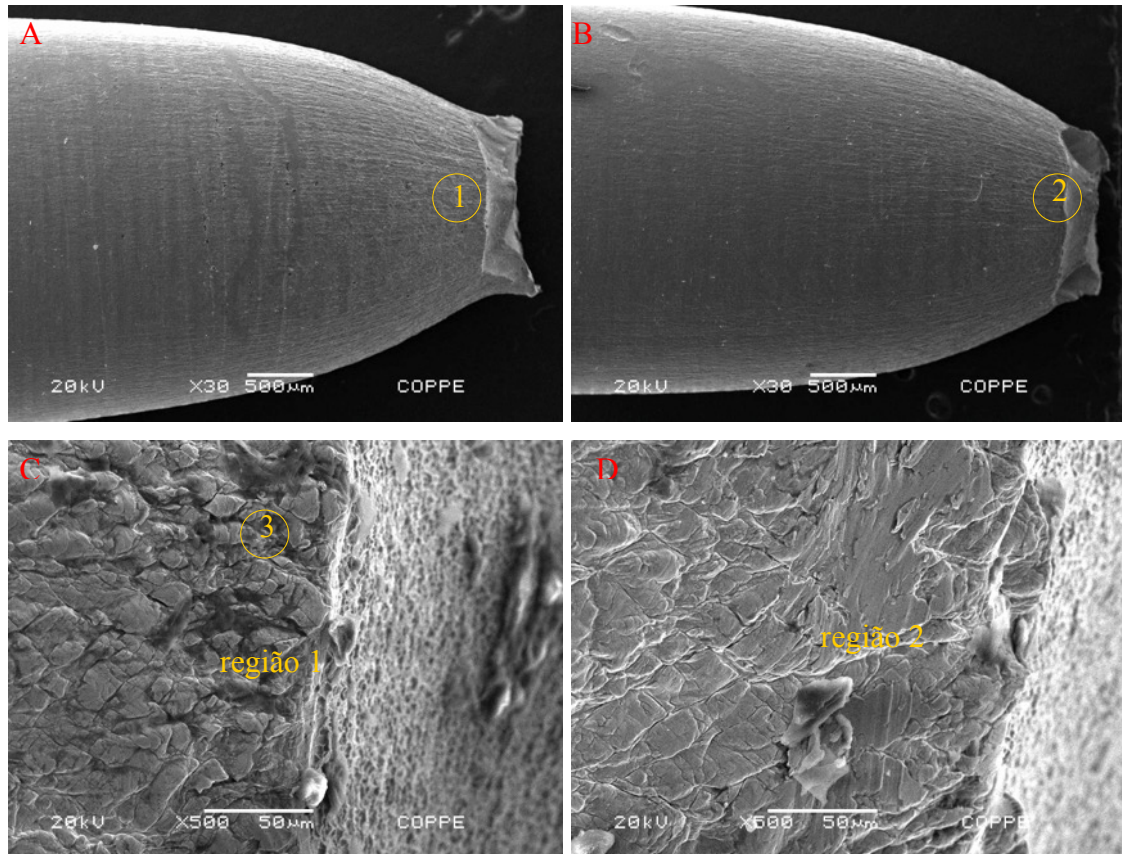
Tabela IV.13: Resultados dos ensaios de tração BTD do aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente

UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
S31803	FINAL (%)	(h)
cp 1	41	8,5
cp 2	36,2	8
cp 3	38,8	8,3
Média	38,6	8,3

IV.1.4.2.2 Fractografia

As figuras IV.46 A e B apresentam o corpo-de-prova que sofreu deformação de 41% (cp1) no ensaio de tração lenta em referência, com aumento de 30 vezes. Conforme se pode observar, o material sofreu elevada redução de área, o que lhe confere uma característica de fratura dútil. As regiões "1" e "2", destacadas, são mostradas nas figuras IV.46 C e D, respectivamente, ambas com aumento de 500 vezes. Assim como nos ensaios de tração lenta realizados ao ar, pode-se observar a aparência quebradiça do material na superfície, que exibe, nestas condições de ensaio em solução, um grau de severidade maior, conforme se comprova no detalhe "3" da figura IV.46 C, visto com aumento de 2000 vezes na figura IV.46 E.

As figuras IV.47 A e B mostram a superfície de fratura do mesmo corpo-de-prova com aumento de 50 vezes. Observa-se o aspecto de fratura dútil na geometria resultante nas superfícies fraturadas. Nas figuras seguintes observa-se, com aumento de 2000 vezes, a incidência de microcavidades de diâmetros variados, tanto na região central do corpo-de-prova, mostrada na figura IV.47 C, como na região periférica, vista na figura IV.47 D.



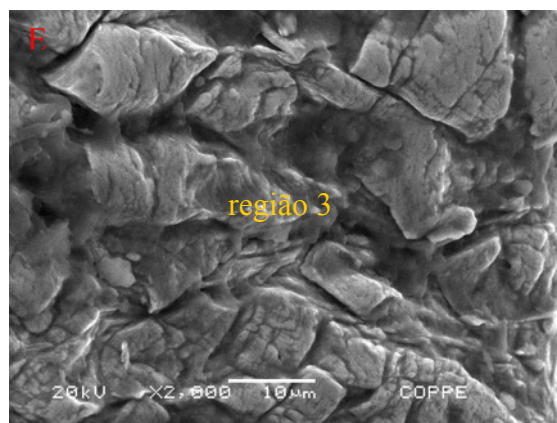


Figura IV.46: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl⁻, pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Vista dos detalhes 1 e 2 , com aumento de 500x. (E) Vista do detalhe 3, 2000x.

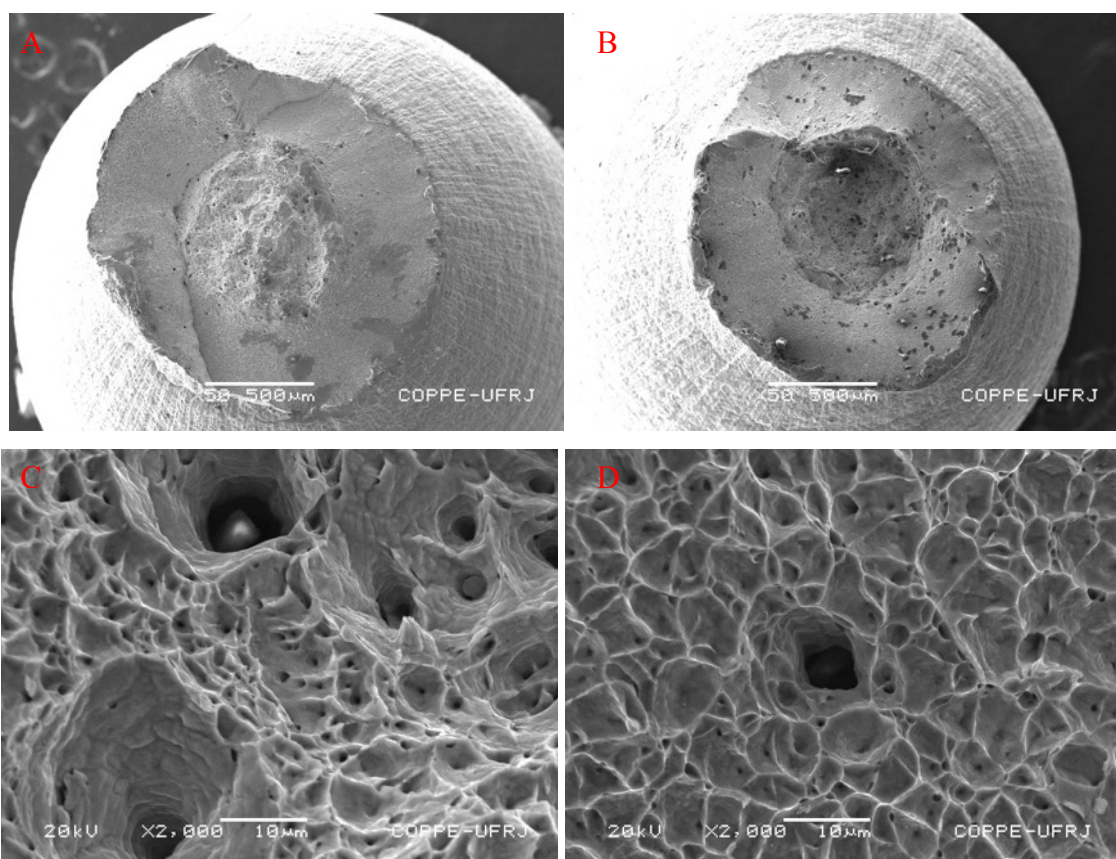


Figura IV.47: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl⁻ e pH 7 à temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 50x. (C) Região do centro, 2000x. (D) Região da borda, 2000x.

IV.1.4.2.3 Curvas Potencial x Tempo

A evolução do potencial de corrosão do material com o tempo foi registrada para cada ensaio realizado nas condições já citadas acima. Estes registros encontram-se na figura IV.48. Para os três corpos-de-prova de ensaio nota-se uma grande oscilação do potencial, com maiores amplitudes nas primeiras 3 horas de ensaios. No momento da fratura, os valores dos potenciais foram de -176 mV, -182 mV e -186 mV_{ECS}, para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3, respectivamente. Os tempos de fratura encontram-se registrados na tabela IV.13.

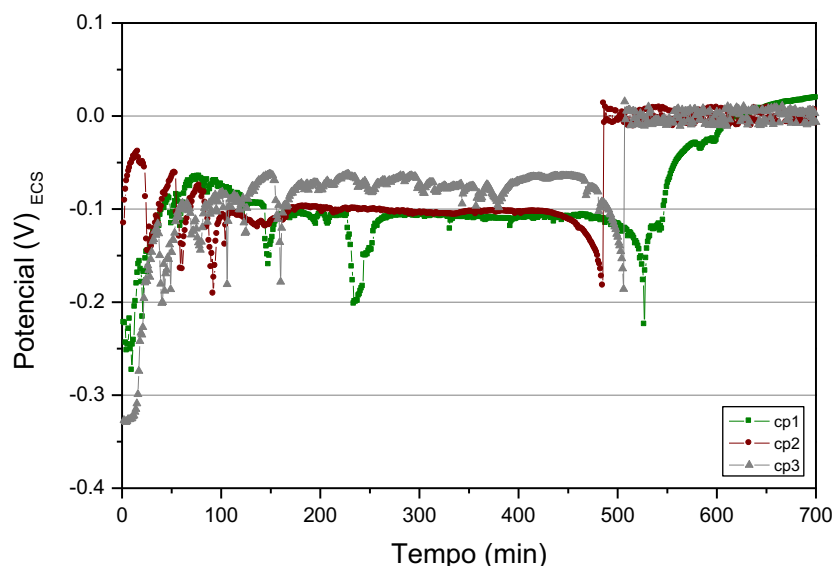


Figura IV.48: Aço UNS S31803 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl⁻, à temperatura ambiente e pH 7.

IV.1.4.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA DE 60 °C

IV.1.4.3.1 Curvas tensão x deformação

A figura IV.49 apresenta as curvas tensão versus deformação, obtidas para o aço inoxidável UNS S31803 em ensaios de tração, realizados com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, em solução de 1000 ppm de cloreto à temperatura de 60 °C. Os valores médios

obtidos de limite de escoamento (0,2%) e de resistência à tração nestes ensaios foram 431 Mpa e 620 Mpa, respectivamente. Observa-se uma pequena redução na ductilidade do material relativamente aos resultados obtidos para os ensaios realizados à temperatura ambiente. Os valores de deformação total encontram-se na tabela IV.14.

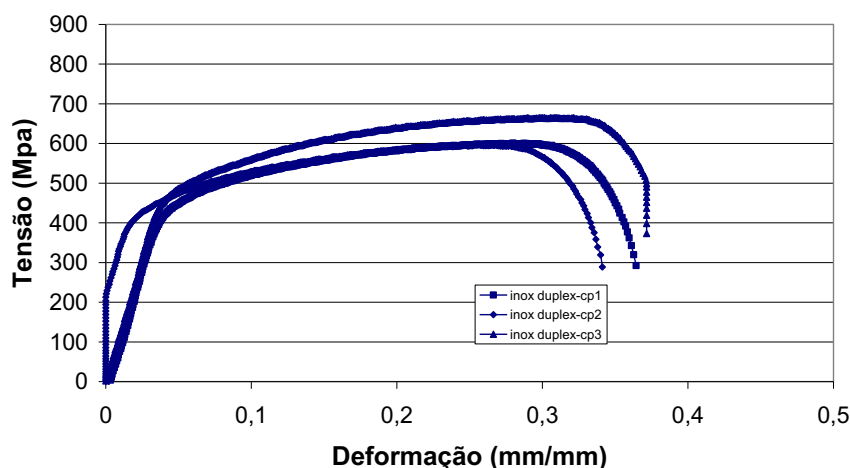


Figura IV.49: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S31803 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C .

Os valores das deformações totais sofridas pelos corpos-de-prova e a duração dos ensaios em referência encontram-se na tabela IV.14. Conforme pode-se verificar, o material sofreu uma redução no valor da deformação total da ordem de 7,3% com relação aos valores registrados nos ensaios à temperatura ambiente. O tempo médio de ensaio até a ruptura dos corpos-de-prova foi 6% inferior nos ensaios de tração realizados à temperatura de 60 °C .

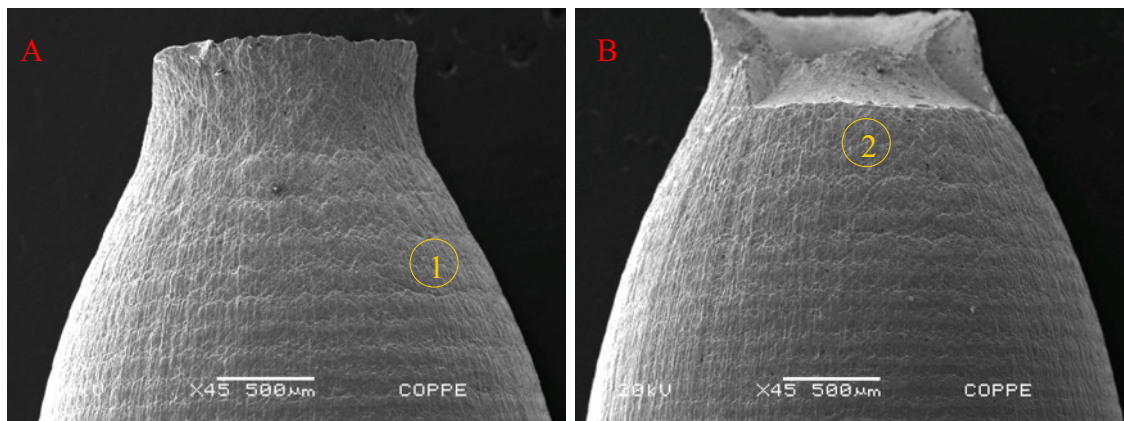
Tabela IV.14: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C

UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
S31803	FINAL (%)	(h)
cp 1	36,4	7,6
cp 2	34	7,5
cp 3	37	8,1
Média	35,8	7,7

IV.1.4.3.2 Fractografia

As figuras IV.50 A e B mostram imagens do corpo-de-prova com deformação final de 37% (cp3), fraturado no ensaio de tração em referência, com aumento de 45 vezes. Assim como nas condições de ensaio anteriores, o material sofreu estricção, indicando um caráter dútil de fratura. As regiões “1” e “2”, em destaque nestas figuras, são mostradas com aumentos de 1000 e 2000 vezes, respectivamente, nas figuras IV.50 C e D. Nota-se que a superfície do material apresenta aspecto quebradiço em decorrência da deformação e do ataque do meio.

Da mesma maneira que as imagens anteriores, as figuras IV.51 A e B mostram, com aumento de 60 vezes, características de fratura dútil. Nas figuras IV.51 C e D observa-se, com aumento de 2000 e 500 vezes, respectivamente, a incidência de microcavidades de diâmetros variados, na região central do corpo-de-prova. Na figura IV.51 E, é apresentada imagem da região periférica, com aumento de 2000 vezes.



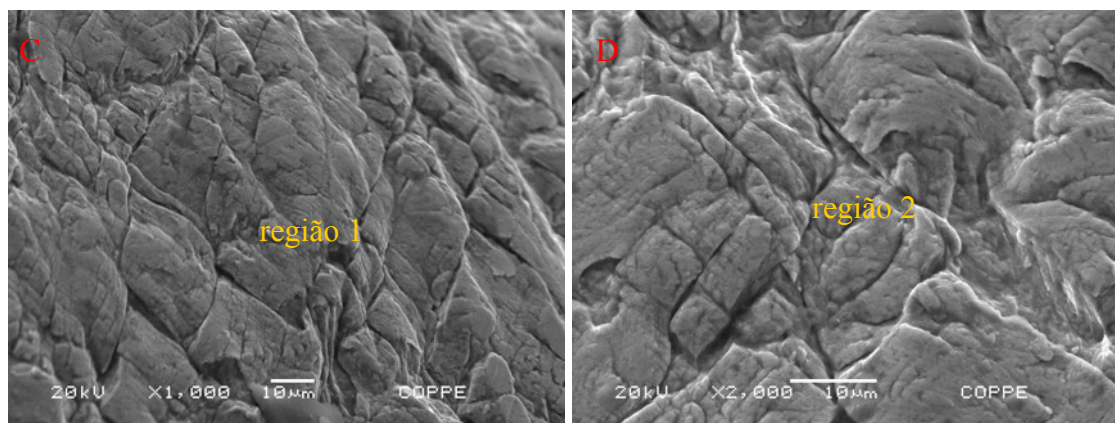
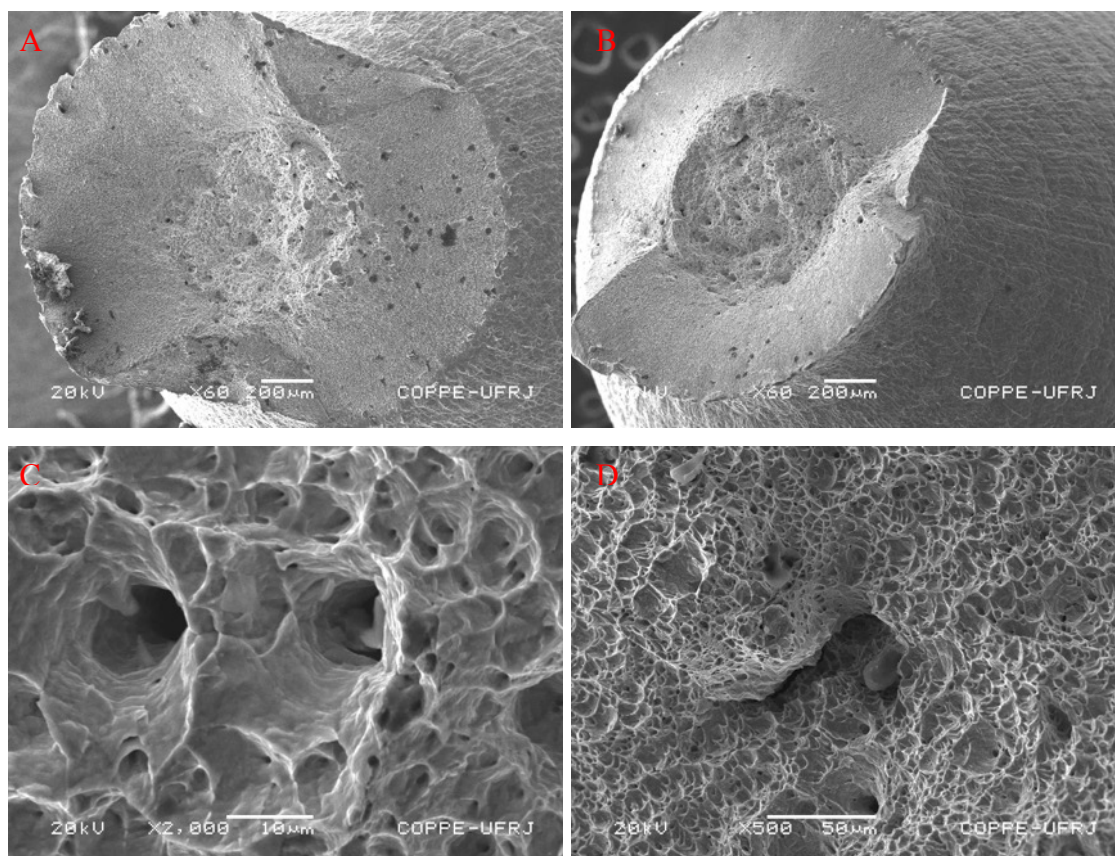


Figura IV.50: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl⁻, pH 7 e temperatura 60 °C. MEV, elétrons secundários, 45x. (C) e (D) Detalhes 1,1000x, e 2, 2000x.



E

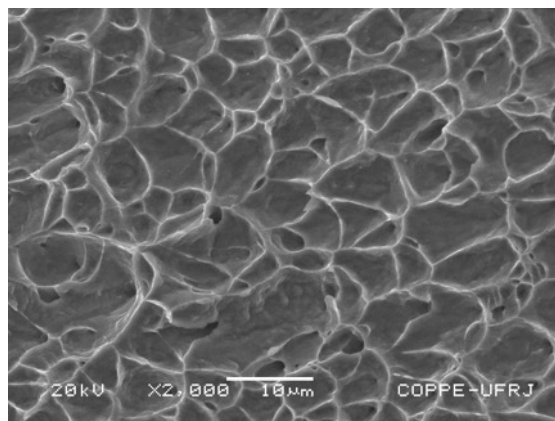


Figura IV.51: Aço UNS S31803 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura 60 °C. MEV, elétrons secundários, 60x. (C) Região do centro, 2000x. (D) Idem, 500x (E) Região da borda, 2000x.

IV.1.4.3.3 Curvas Potencial x Tempo

Registros do acompanhamento do potencial de corrosão com tempo para os ensaios relacionados encontram-se na figura IV.52. As curvas obtidas nos três ensaios são muito similares, estabilizando-se o potencial a circuito aberto no valor aproximado de -140 mV_{ECS}, após intensa oscilação nos primeiros 150 minutos. No momento da fratura os valores dos potenciais foram de -207 mV, -186 mV e -219 mV_{ECS}, para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3, respectivamente. Os tempos de fratura encontram-se registrados na tabela IV.14.

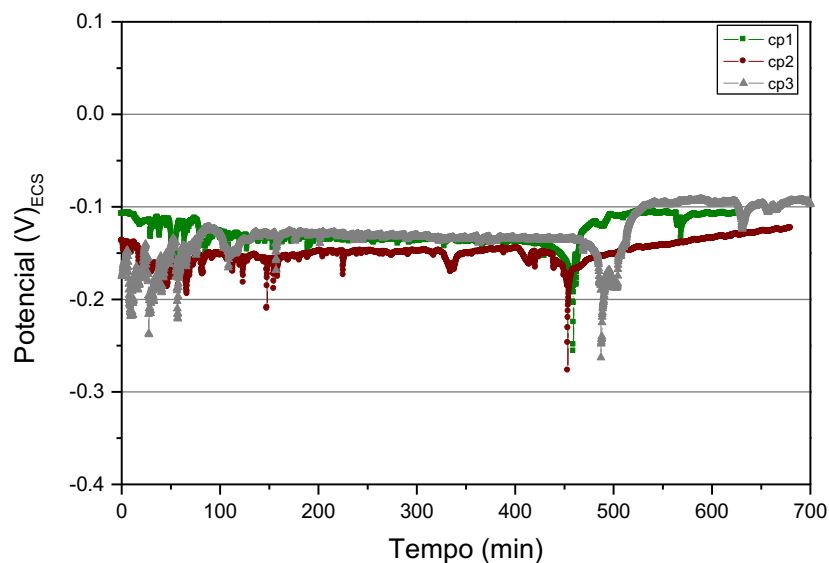


Figura IV.52: Aço UNS S31803 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTd em solução de 1000 ppm Cl^- , temperatura de 60 °C e pH 7.

IV.1.5 AÇO INOXIDÁVEL UNS S32760

IV.1.5.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO AO AR SOB BAIXA TAXA DE DEFORMAÇÃO (BTd)

IV.1.5.1.1 Curvas de tensão x deformação

As curvas tensão versus deformação do aço inoxidável UNS S32760, obtidas em ensaios de tração realizados ao ar, com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, são apresentadas na figura IV.53. Os ensaios foram muito reprodutíveis, originando curvas quase superpostas. Os valores médios de limite de escoamento (0,2%) e de resistência à tração obtidos foram de 494 MPa e 712 MPa, respectivamente.

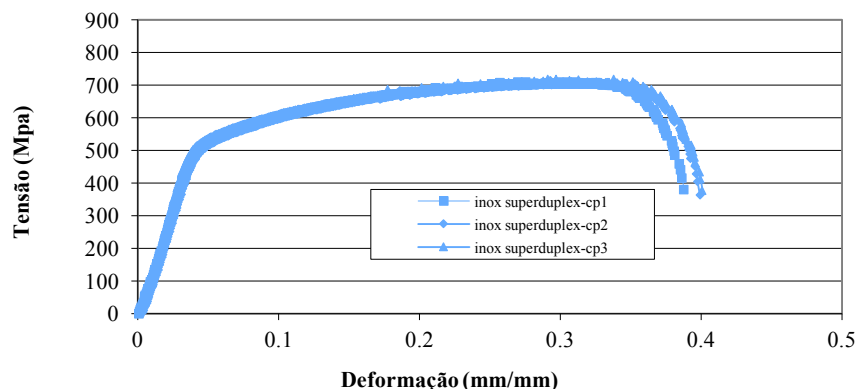


Figura IV.53: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S32760 realizado ao ar.

Na tabela IV.15, encontram-se os valores das deformações finais calculadas e os tempos totais medidos até a ruptura dos corpos-de-prova nos ensaios acima citados. Observa-se que os valores de deformação são aproximadamente iguais ao valor médio alcançado nos ensaios de tração realizados à taxa de deformação de 10^{-3}s^{-1} , conforme apresentação da tabela III.4.

Tabela IV.15: Resultados dos ensaios BTB ao ar do aço inoxidável UNS S32760

UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
S32760	FINAL (%)	(h)
cp 1	38,7	8,3
cp 2	39,9	8,3
cp 3	40	8,6
Média	39,5	8,4

IV.1.5.1.2 Fractografia

Nas figuras IV.54 A e B, obtidas com aumento de 30 vezes por microscópio eletrônico de varredura (MEV), tem-se imagens do corpo-de-prova, que apresentou deformação total de 39,9% (cp2) no ensaio de tração ao ar com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$. Nota-se, da geometria exibida, o aspecto dútil da fratura do material. Nas

figuras IV.54 C e D mostra-se, com aumentos de 2000 e 500 vezes, respectivamente, o aspecto da superfície do material após a fratura.

A figura IV.55 A mostra, com aumento de 50 vezes, características típicas de fratura dútil, como a forma de taça apresentada pela fratura e o aspecto rugoso da superfície fraturada. Nas figuras IV.55 B e C observa-se, com aumento de 2000 vezes, a incidência de microcavidades de diâmetros variados, nas regiões central e periférica do corpo-de-prova, ratificando o mecanismo de fratura exibido nas figuras anteriores.

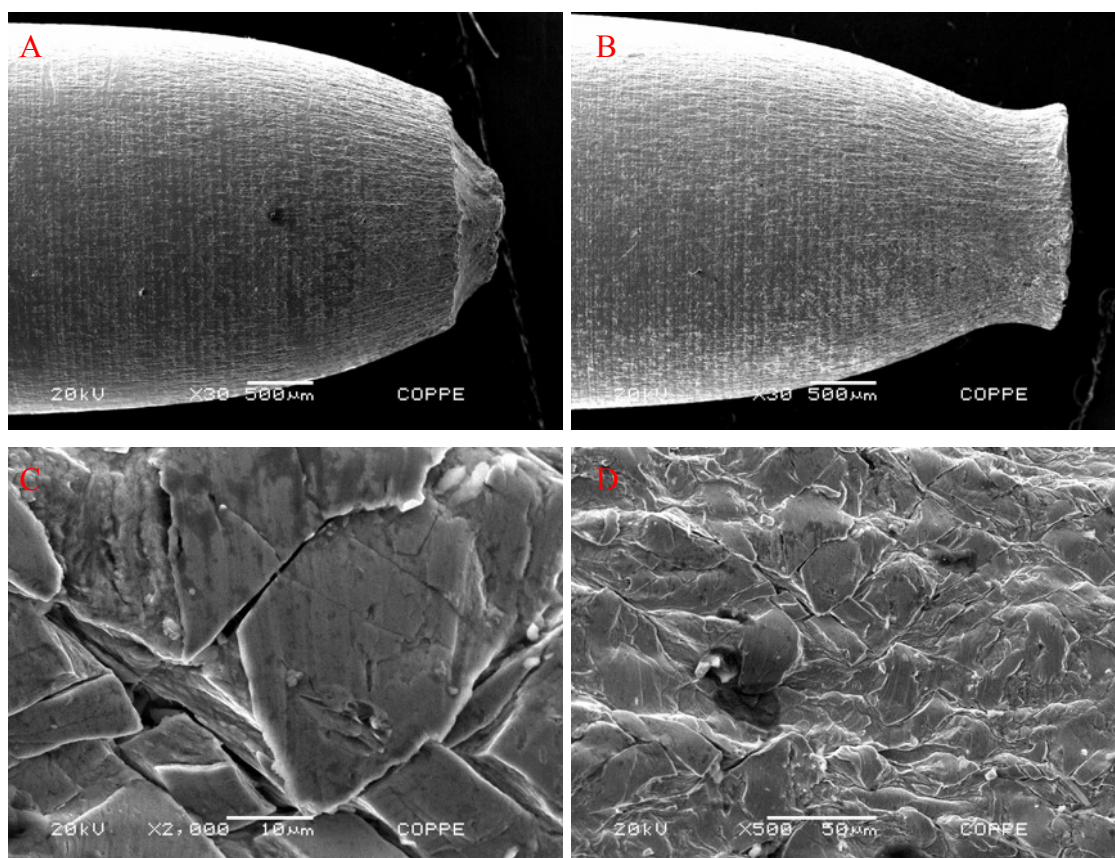


Figura IV.54: Aço UNS S32760 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB ao ar. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) Idem, com aumento de 2000x. (D) Idem, 5000x.

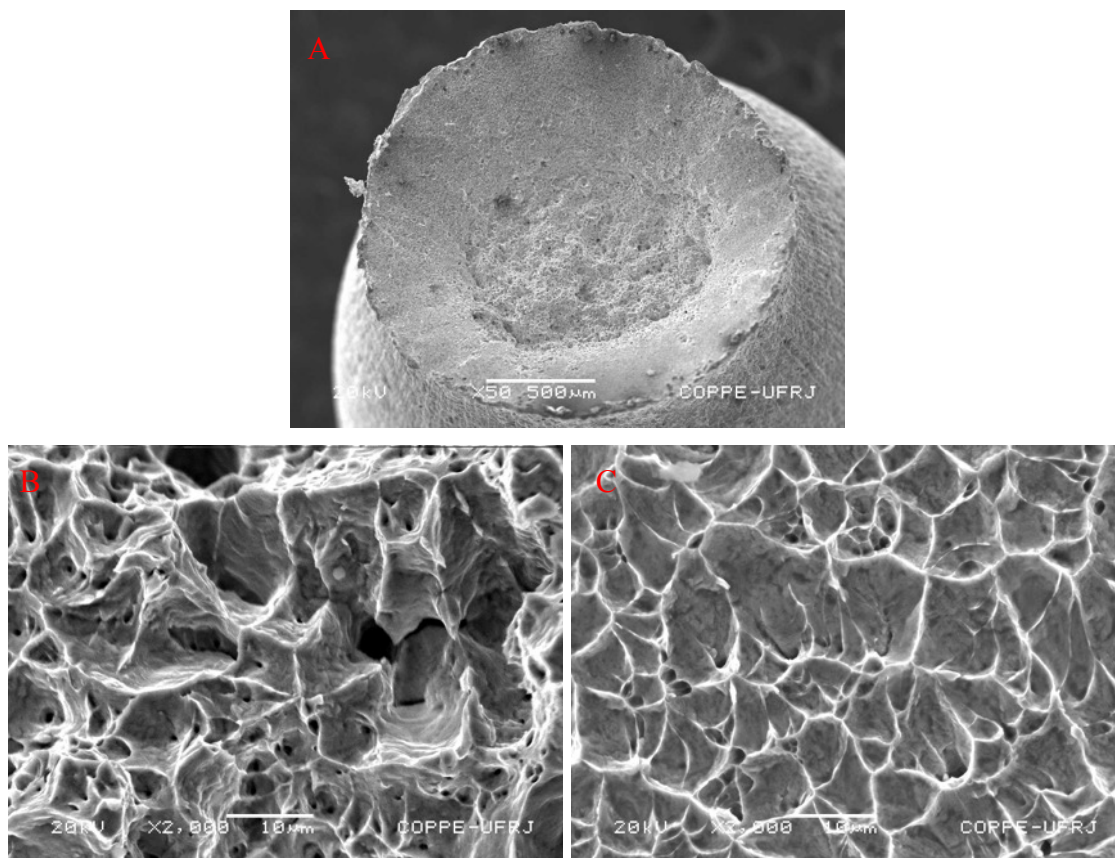


Figura IV.55: Aço UNS S32760 - (A) Superfície de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB ao ar. MEV, elétrons secundários, 50x. (B) Região central, 2000x. (C) Região da borda, 2000x.

IV.1.5.2 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO À TEMPERATURA AMBIENTE

IV.1.5.2.1 Curvas tensão x deformação

Na figura IV.56, são apresentadas as curvas tensão versus deformação do aço inoxidável UNS S32760, obtidas em ensaios de tração lenta (taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), em solução de 1000 ppm de cloreto (solução 1), à temperatura ambiente. Da mesma forma que nos ensaios ao ar, os resultados foram muito reprodutíveis, gerando curvas bastante próximas entre si. Os valores médios de limite de escoamento (0,2%) e de resistência à tração obtidos foram de 502 Mpa e 708 Mpa, respectivamente.

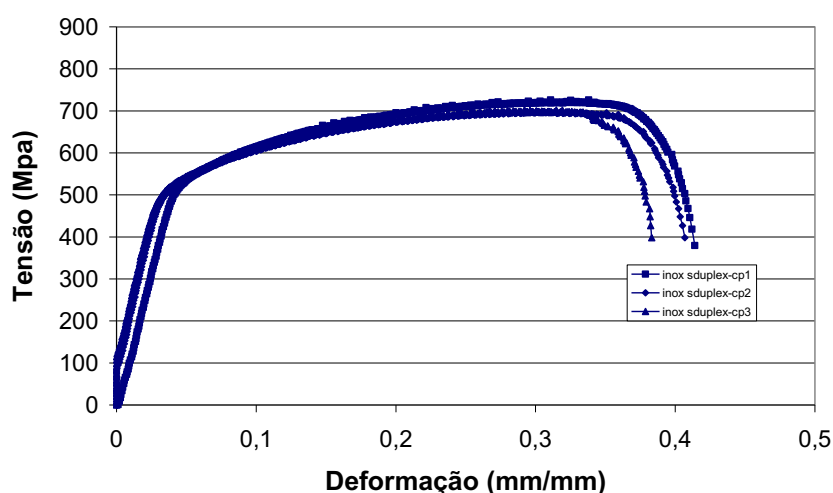


Figura IV.56: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S32760 realizados em solução de 1000 ppm Cl⁻, pH 7 e temperatura ambiente.

Os valores das deformações finais calculadas e os tempos totais medidos até a ruptura dos três corpos-de-prova de ensaio encontram-se na tabela IV.16. Comparados aos resultados alcançados nos ensaios ao ar, nota-se um aumento de 1,6% e 3,6% nos valores médios da deformação e tempo de ruptura, respectivamente.

Tabela IV.16: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm Cl⁻, pH 7 e temperatura ambiente

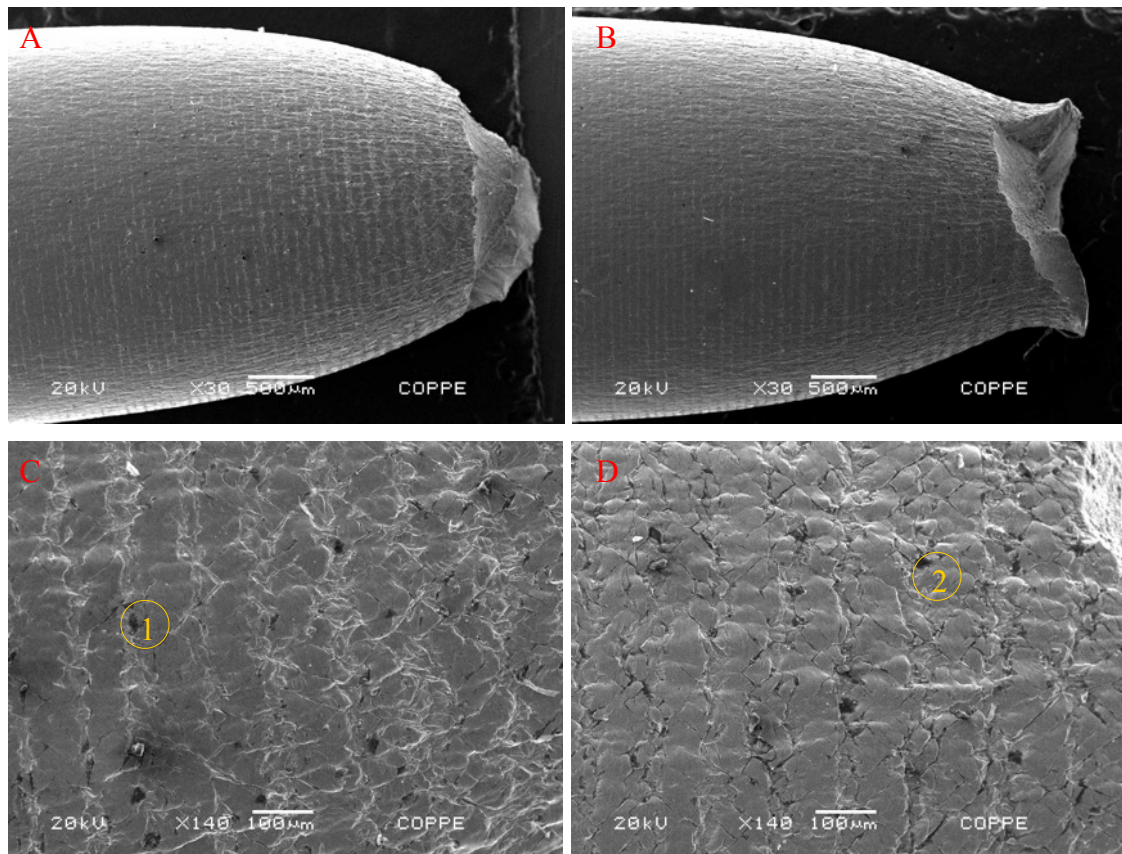
UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
S32760	FINAL (%)	(h)
cp 1	41,4	8,6
cp 2	40,7	8,6
cp 3	38,3	9,0
Média	40,7	8,7

IV.1.5.2.2 Fractografia

A sequência de imagens da figura IV.57 mostra o corpo-de-prova que sofreu deformação de 38,3% (cp3) após ruptura. O modo da fratura é tipicamente dútil, conforme forma clássica de cone e taça exibida nas figuras IV.57 A e B, com aumento de 30 vezes.

As figuras IV.57 C e D mostram regiões das superfícies circunferenciais com aumento de 140 vezes. Nota-se o aspecto quebradiço, visualizado em toda a superfície de fratura. Com um aumento de 500 vezes, foram esquadrinhadas duas pequenas regiões, sendo possível visualizar o ataque sofrido pelo material no meio em referência, originando dissolução da superfície metálica.

As imagens da figura IV.58 A e B , que têm aumento de 50 vezes, confirmam o modo de fratura dútil. Observa-se a geometria de taça e cone exibida pela fratura e o aspecto rugoso da superfície fraturada. Nas figuras IV.58 C e D, são visualizadas, com aumentos de 1000 e 250 vezes, respectivamente, microcavidades de diâmetros variados, na região central do corpo-de-prova.



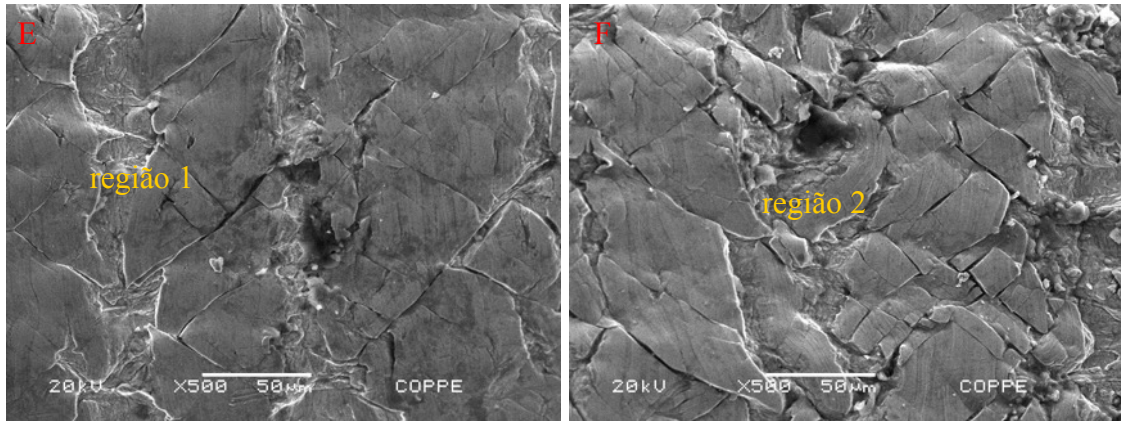


Figura IV.57: Aço UNS S32760 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 30x. (C) e (D) Idem, 140x.

(E) e (F) Detalhes 1 e 2, 500x

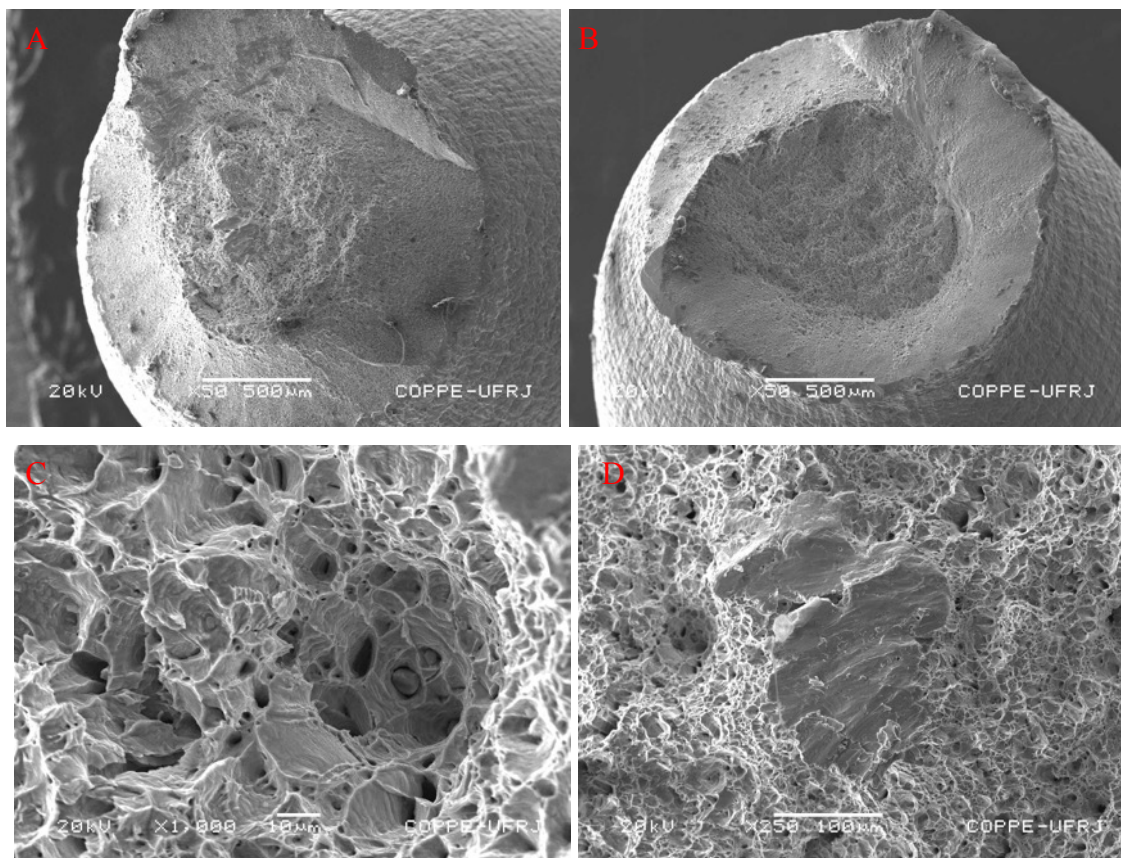


Figura IV.58: Aço UNS S32760 - (A) e (B) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- e pH 7, a temperatura ambiente. MEV, elétrons secundários, 50x. (C) Região central, 1000x. (D) Idem, 250x.

IV.1.5.2.3 Curvas Potencial x Tempo

Os registros do potencial de corrosão versus tempo para os corpos-de-prova cp1 e cp2 encontram-se na figura IV.59. O potencial a circuito aberto manteve-se em torno do valor de $-110 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ durante grande parte dos ensaios, apresentando, entretanto, oscilações não regulares para os dois corpos-de-prova. Devido à falha na aquisição de dados, a curva potencial versus tempo para o ensaio do terceiro corpo-de-prova, cp3, não pode ser traçada. No momento da fratura, os valores dos potenciais foram de -122 mV e $-172 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para os corpos-de-prova cp1 e cp2, respectivamente. Os tempos de fratura encontram-se registrados na tabela IV.16.

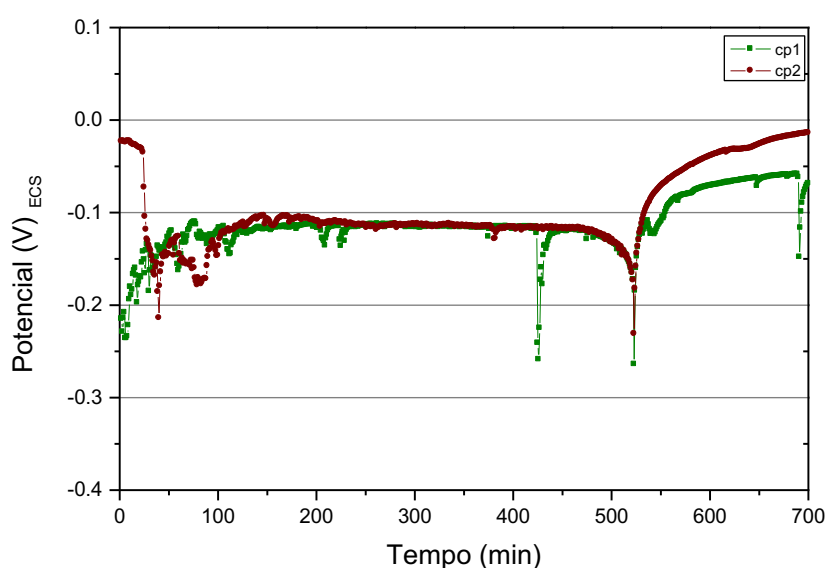


Figura IV.59: Aço UNS S32760 - Curvas potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , temperatura ambiente e pH 7.

IV.1.5.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO BTB REALIZADOS EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO (SOLUÇÃO 1) À TEMPERATURA DE 60 °C

IV.1.5.3.1 Curvas tensão x deformação

Ensaio idêntico aos tratados no item IV.1.5.2 foram realizados, porém à temperatura de 60 °C. Na figura IV.60, são apresentadas as curvas tensão versus deformação obtidas. O limite de escoamento a 0,2% e de resistência à tração foram

ligeiramente menores do que os alcançados à temperatura ambiente, registrando-se os valores médios de 447 Mpa e 663 Mpa, respectivamente.

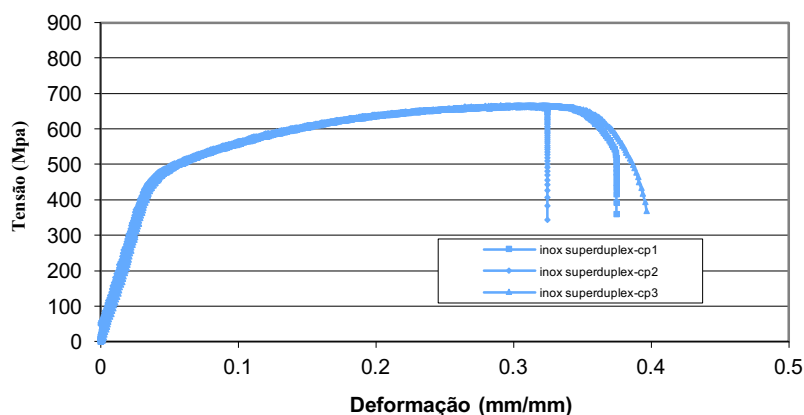


Figura IV.60: Ensaio de tração BTB para o aço inoxidável UNS S32760 realizados em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C.

Os valores das deformações finais calculadas e os tempos totais medidos até a ruptura dos três corpos-de-prova nos ensaios em referência tiveram uma redução de 8,9% e 5,7%, respectivamente, com relação aos valores obtidos nos ensaios realizados à temperatura ambiente. Os resultados encontram-se na tabela IV.17.

Tabela IV.17: Resultados dos ensaios de tração BTB do aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C

UNS	DEFORMAÇÃO	TEMPO DE RUPTURA
S32760	FINAL (%)	(h)
cp 1	37,5	8,2
cp 2	32,4	7,9
cp 3	39,6	8,4
Média	36,5	8,2

IV.1.5.3.2 Fractografia

As figuras a seguir mostram o corpo-de-prova, que sofreu deformação de 32,4% (cp2) durante ensaio. O material sofreu estrição, conforme observado nas figuras IV.61

A e B, com aumento de 45 vezes, indicando a ocorrência de fratura dútil. As figuras IV.61 C e D mostram regiões das superfícies circunferenciais, com aumento de 1000 vezes. O aspecto quebradiço, que se repetiu por toda a superfície, assemelha-se aquele apresentado nos ensaios à temperatura ambiente.

Nas figuras IV.62 A e B observa-se, com aumentos de 60 e 50 vezes, respectivamente, a geometria de taça e cone e aspecto rugoso apresentado pela superfície fraturada. As figuras IV.62 C e D mostram, com aumento de 1000 vezes, detalhes das regiões da borda e central, respectivamente. Os micromecanismos apresentados revelam aspectos condizentes com fratura dútil na região central e cisalhamento nas bordas.

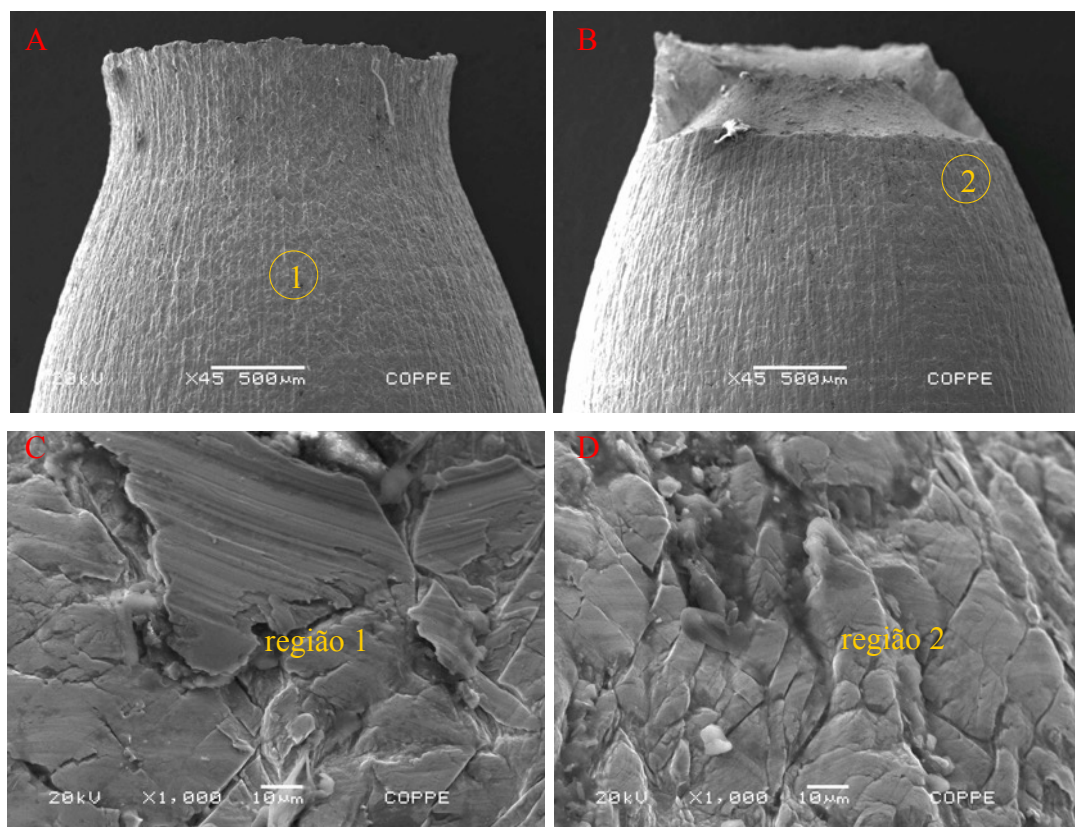


Figura IV.61: Aço UNS S32760 - (A) e (B) Vista longitudinal do corpo-de-prova fraturado em ensaio de tração BTD em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7 e temperatura de 60 °C , MEV, elétrons secundários, 45x. (C) e (D) Detalhes 1 e 2, 1000x.

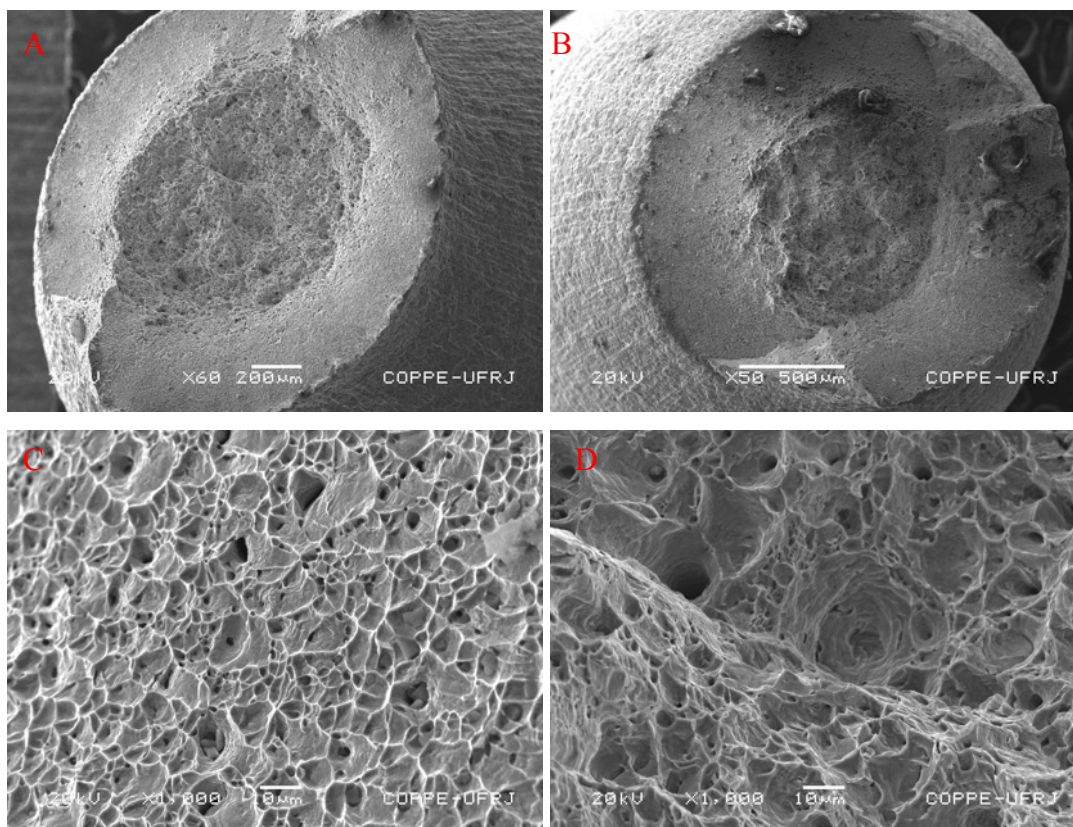


Figura IV.62: Aço UNS S32760 - (A) Superfícies de fratura do corpo-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- , pH 7, temperatura de 60 °C. MEV, elétrons secundários, 60x. (B) Idem, 50x. (C) Região da borda, 1000x. (D) Região central, 1000x.

IV.1.5.3.3 Curvas Potencial x Tempo

Os registros do potencial de corrosão com tempo para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3 encontram-se na figura IV.63. O potencial a circuito aberto registrou um valor médio nos três ensaios de $-120 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ durante grande parte do ensaio, apresentando, entretanto, muitas oscilações durante os 100 primeiros minutos de ensaio. No momento da fratura os valores dos potenciais foram de -159 mV , -160 mV e $-163 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, para os corpos-de-prova cp1, cp2 e cp3, respectivamente. Os tempos de fratura encontram-se registrados na tabela IV.17.

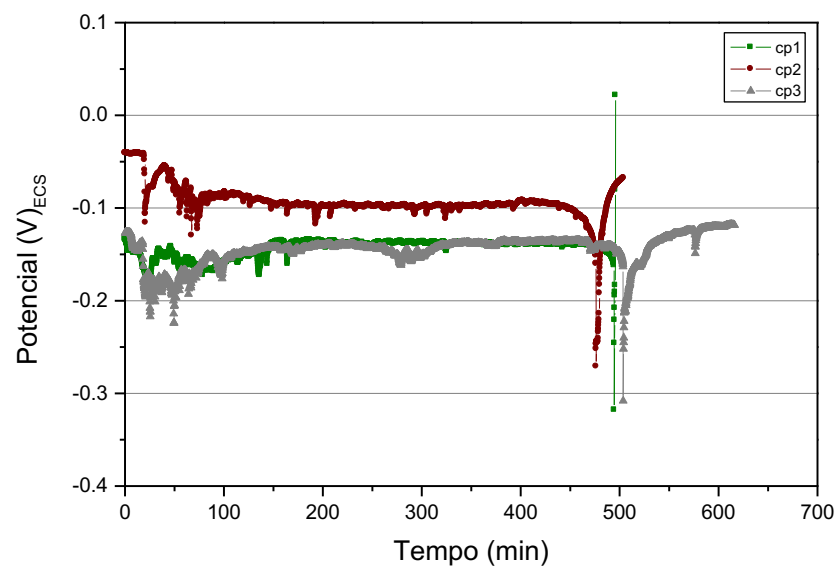


Figura IV.63: Aço UNS S32760 - Curvas Potencial de corrosão x tempo para os três corpos-de-prova em ensaio de tração BTB em solução de 1000 ppm Cl^- . Temperatura de 60 °C e pH 7.

IV.2 CORROSÃO POR PITES

O estudo da interface metal-solução, para os materiais em estudo e soluções descritas no capítulo III, foi realizado através dos métodos complementares de análise das curvas de polarização dos sistemas em condição estacionária e da técnica não estacionária de impedância eletroquímica. O objetivo dos experimentos foi o de determinar as características de passivação, de corrosão por pites e da influência da aplicação de inibidores de corrosão e do aumento da temperatura sobre as mesmas. Os resultados são mostrados nos tópicos a seguir.

Em função da composição química de cada material, foram determinados, ainda, os índice equivalentes de resistência ao pite (PREN ou PREW), para todos os materiais em estudo, conforme expressões existentes. O objetivo da determinação deste índice é a comparação com os valores de potencial de pite obtidos experimentalmente e apresentados em tabelas específicas para cada material, quando pertinente.

Tabela IV.18: Índice de resistência equivalente ao pite

Material	PREN	PREW
	Cr + 3,3Mo + 16N	Cr + 3,3(Mo + 0,5W) + 16N
S30400	18,6	18,6
S31600	24,3	24,3
N08904	34,88	34,88
S31803	35,64	35,64
S32760	41,96	42,95

IV.2.1 POLARIZAÇÃO ANÓDICA

O estudo da susceptibilidade à corrosão por pites, efetuado através dos ensaios de polarização anódica, objetivou analisar a resposta dos materiais em estudo em meio de cloreto e de inibidores de corrosão (soluções 1 e 2 da tabela III.5, respectivamente), de acordo com o método descrito no item III.2.1. Foram determinados os potenciais de pite dos materiais, nos meios e condições de ensaio considerados. Devido à já conhecida elevada resistência à corrosão por pite exibida pelos aços inoxidáveis duplex e superduplex - conforme se demonstrará nos subítens que se seguem -, não foram realizados ensaios de polarização anódica em meio de inibidores de corrosão dos aços inoxidáveis UNS S31803 e UNS S32760.

IV.2.1.1 EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO NAS TEMPERATURAS AMBIENTE E 60 °C

Foram realizados ensaios de polarização anódica em solução de 1000 ppm de Cl^- (solução 1), com pH ajustado para 7, nas temperaturas ambiente e de 60 °C. As respostas dos materiais são apresentadas nas curvas potencial versus corrente apresentadas a seguir.

I. AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400

Na figura IV.64, encontram-se as curvas de polarização anódica (potencial versus densidade de corrente) do aço inoxidável UNS S30400 em meio de cloreto isento de inibidores de corrosão (solução 1), obtidas nas temperaturas ambiente e de 60 °C. Observa-se a tendência à redução dos valores de potencial de pite nos ensaios realizados à temperatura mais elevada, que variaram de 236 a 299 mV_{ECS}, enquanto a variação registrada nos ensaios realizados à temperatura ambiente foi de 368 a 558 mV_{ECS}. A elevação da temperatura causou ainda aumento na densidade de corrente de passivação média de aproximadamente uma ordem, conforme se verifica na tabela IV.19. Os potenciais a circuito aberto sofreram deslocamento para regiões mais negativas da ordem de 100 mV, nos ensaios à temperatura de 60 °C.

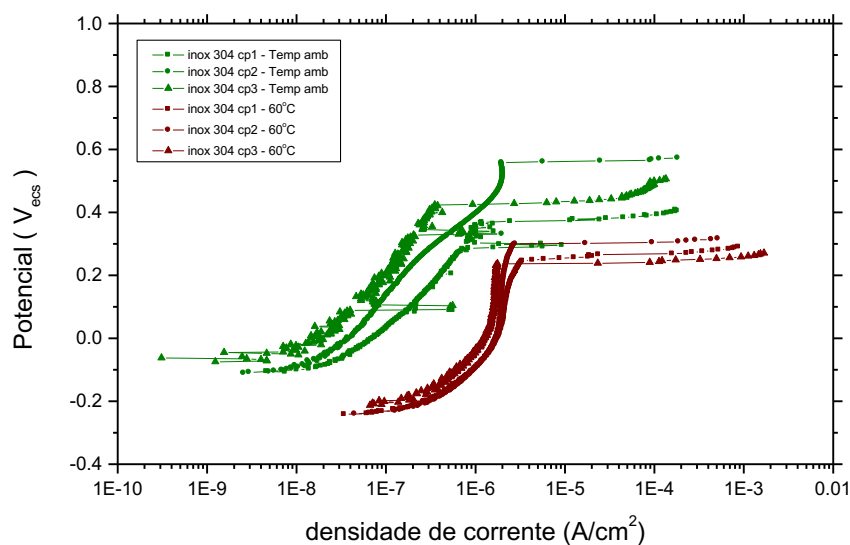


Figura IV.64: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor, a temperatura ambiente e de 60 °C

Na tabela IV.19,2 encontram-se todos os valores de potencial de pite, densidade de corrente de passivação e faixa de potencial de passivação obtidos das curvas de polarização da figura IV.64 .

Tabela IV.19: Valores de E_{PITE} , I_{pass} médio e ΔE do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl^- à temperatura ambiente e de 60 °C

UNS S30400		E_{PITE} (mV _{ecs})	I_{pass} médio (A/cm ²)	ΔE (mV _{ecs})
Temperatura ambiente	cp 1	368	$5,1 \times 10^{-7}$	458
	cp 2	558	$6,1 \times 10^{-7}$	642
	cp 3	423	$1,5 \times 10^{-7}$	464
	Média	449	$4,2 \times 10^{-7}$	521
Temperatura de 60 °C	cp1	244	$1,7 \times 10^{-6}$	459
	cp2	299	$1,6 \times 10^{-6}$	512
	cp3	236	$1,2 \times 10^{-6}$	412
	Média	259	$1,5 \times 10^{-6}$	461

II. AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600

A figura IV.65 apresenta as curvas de polarização anódica do aço inoxidável UNS S31600 em meio de cloreto isento de inibidores de corrosão (solução 1), obtidas nas temperaturas ambiente e de 60 °C. Assim como para o aço inoxidável tipo 304, observa-se uma queda nos valores de potencial de pite nos ensaios realizados à temperatura mais elevada. Os potenciais variaram entre 304 a 431 mV_{ECS}, para os ensaios realizados à temperatura ambiente, e 153 e 304 mV_{ECS}, para os ensaios realizados a 60°C.

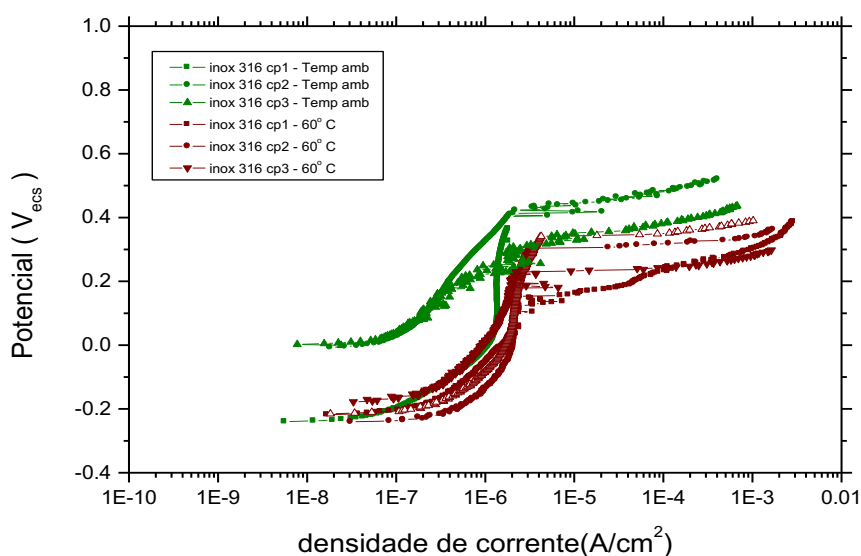


Figura IV.65: Polarização anódica do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temperatura ambiente e de 60 °C.

Os valores de potencial de pite, densidade de corrente de passivação e faixa de potencial de passivação, para todos os corpos-de-prova referenciados na figura IV.65, encontram-se na tabela IV.20. Observam-se os menores valores de potencial de pite, aliados a um pequeno acréscimo nos valores de densidade de corrente de passivação média, nos ensaios realizados à temperatura de 60 °C.

Tabela IV.20: Valores de E_{PITE} , $I_{pass \text{ médio}}$ e ΔE do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl^- à temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS S31600	E_{PITE} (mV _{ecs})	$I_{pass \text{ médio}}$ (A/cm ²)	ΔE (mV _{ecs})
Temperatura ambiente	cp 1	431	1×10^{-6}	579
	cp 2	422	$7,9 \times 10^{-7}$	405
	cp 3	304	$9,2 \times 10^{-7}$	322
	Média	385	$9,2 \times 10^{-7}$	435
Temperatura de 60 °C	cp1	153	$1,5 \times 10^{-6}$	341
	cp2	304	$1,8 \times 10^{-6}$	503
	cp3	229	$1,2 \times 10^{-6}$	378
	Média	256	$1,6 \times 10^{-6}$	407

III. AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904

As curvas de polarização anódica do aço inoxidável UNS N08904 em meio de cloreto (solução 1) nas temperaturas ambiente e de 60 °C mostraram um comportamento idêntico do material nas duas temperaturas de ensaio, conforme se observa na figura IV.66 abaixo. A menos de uma pequena elevação no potencial de corrosão nos ensaios realizados à temperatura ambiente – da ordem de 100 mV –, os perfis das curvas obtidos são muito semelhantes, registrando-se extensa faixa de passivação do material no meio. Os valores das densidades de passivação médias foram de $1,44 \times 10^{-6}$ e $2,8 \times 10^{-6}$ A/cm², para as temperaturas ambiente e de 60 °C, respectivamente. Esta resposta do material ao meio é nitidamente superior àquela oferecida pelos aços inoxidáveis austeníticos tipo 304 e 316 apresentados nos itens I e II acima, respectivamente.

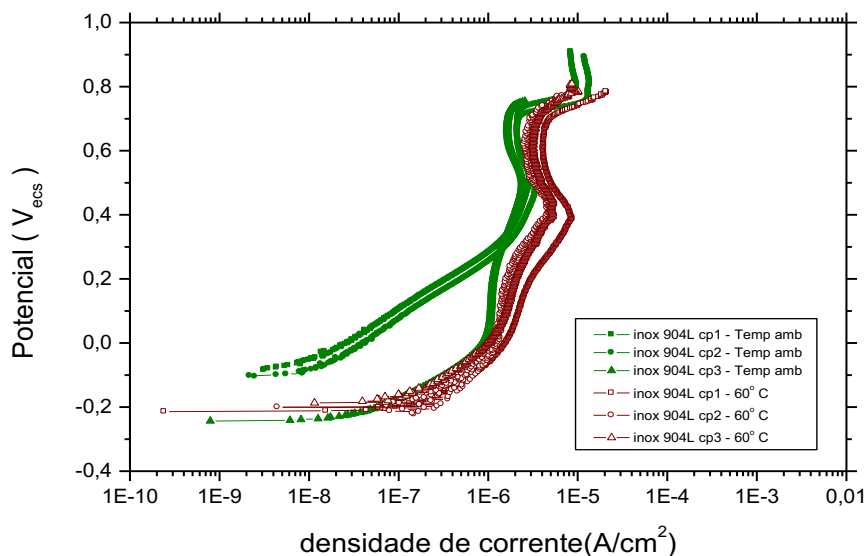


Figura IV.66: Polarização anódica do aço inoxidável UNS N08904 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temperatura ambiente e de 60 °C.

IV. AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803

O comportamento do aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução de 1000 ppm de cloreto é similar aquele apresentado pelo aço inoxidável UNS N08904, em ambas as temperaturas de ensaio. A figura IV.67 mostra as curvas de polarização anódica obtidas no meio considerado. Observa-se a ampla faixa de potencial de passivação do material – da ordem de 800 mV_{ECS} – obtida para densidades de corrente de passivação média de $1,4 \times 10^{-6}$ A/cm² e $2,7 \times 10^{-6}$ A/cm², para os ensaios realizados à temperatura ambiente e de 60 °C, respectivamente. Assim como nos ensaios do aço inoxidável superaustenítico UNS N08904, houve uma pequena elevação no potencial de corrosão do material para os ensaios realizados à temperatura ambiente. O potencial de pite do material não foi atingido para a faixa de potenciais de polarização explorada.

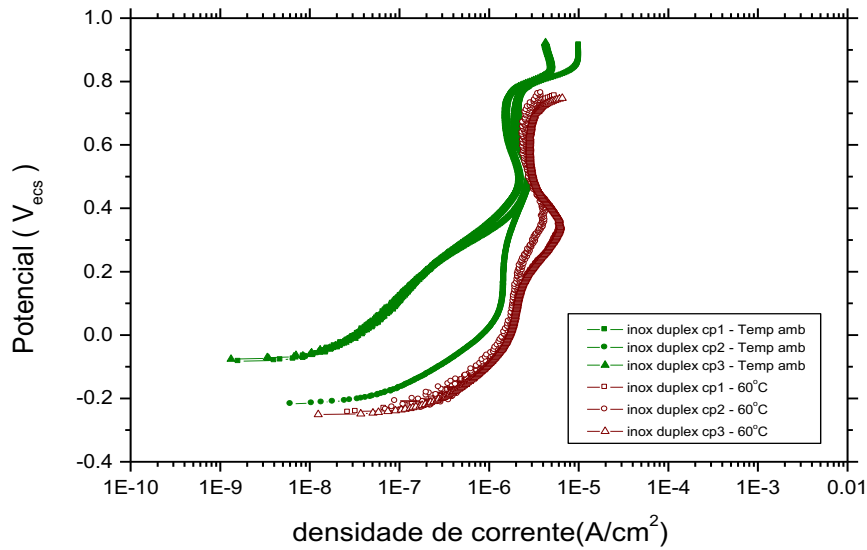


Figura IV.67: Polarização anódica do aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temperatura ambiente e de 60°.

V. AÇO INOXIDÁVEL UNS S32760

Os ensaios de polarização anódica do aço inoxidável superduplex UNS S32760 em solução de 1000 ppm de cloreto não mostraram diferença na resposta do material com relação ao aço inoxidável duplex UNS S31803, nas duas temperaturas estudadas. O material apresentou uma extensa faixa de passivação, da ordem de 800 mV_{ECS}, para para densidades de corrente de passivação média de $1,85 \times 10^{-6}$ A/cm² e $2,85 \times 10^{-6}$ A/cm², para os ensaios realizados à temperatura ambiente e de 60 °C, respectivamente. Os resultados dos ensaios encontram-se na figura IV.68.

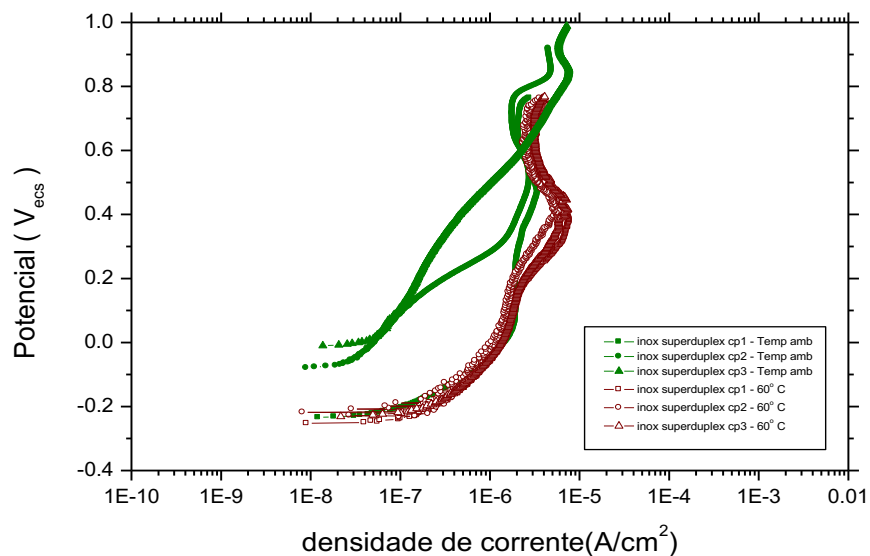


Figura IV.68: Polarização anódica do aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm de cloreto isenta de inibidor. Temperatura ambiente e 60 °C.

IV.2.1.2 EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO E INIBIDORES DE CORROSÃO NAS TEMPERATURAS AMBIENTE E 60 °C .

I. AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400

A figura IV.69 apresenta as curvas de polarização obtidas em meio contendo inibidores de corrosão à temperatura ambiente e de 60 °C. Comparando-se com a figura IV.64, verifica-se mais claramente o efeito prejudicial da adição dos inibidores mistos na proteção contra a corrosão por pites do material, em ambas as temperaturas de estudo. Os valores dos potenciais de pite restringiram-se à faixa entre 115 a 230 mV_{ECS} e -29 a 28 mV_{ECS}, para os ensaios realizados à temperatura ambiente e de 60 °C, respectivamente.

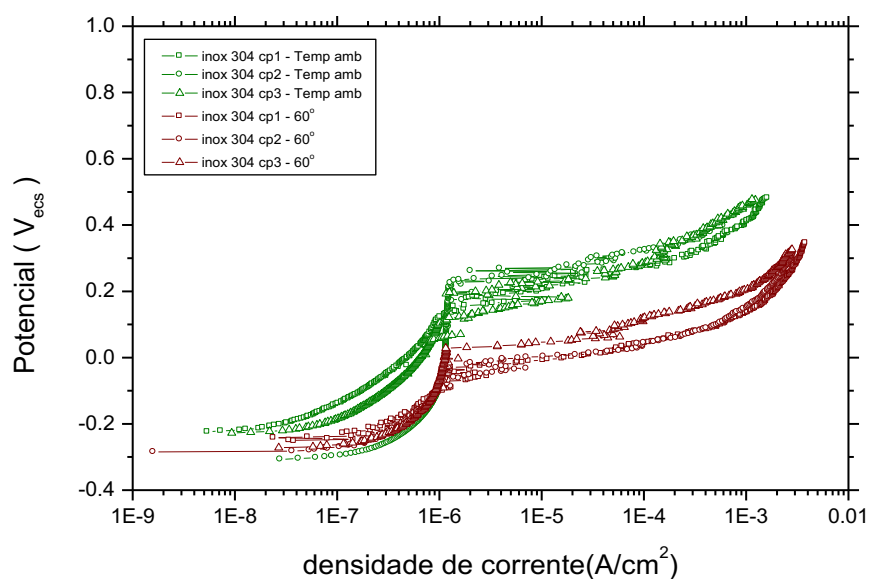


Figura IV.69: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de cloreto e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C.

Os valores de todos os potenciais de pite, densidades de corrente de passivação e faixas de potencial de passivação, obtidos das curvas da figura IV.69, encontram-se na tabela IV.21. Nota-se o efeito negativo da associação das duas variáveis de estudo, que são a temperatura e a adição de inibidores mistos, nos menores valores de potencial de pite obtidos para o material, quando comparado com os valores apresentados na tabela IV.19.

Tabela IV.21: Valores de E_{PITE} , $I_{\text{pass médio}}$ e ΔE do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl^- e inibidores de corrosão à temperatura ambiente e de 60 °C

UNS S30400		E_{PITE} (mV _{ecs})	$I_{\text{pass médio}}$ (A/cm ²)	ΔE (mV _{ecs})
Temperatura ambiente	cp 1	154	$5,2 \times 10^{-7}$	344
	cp 2	235	1×10^{-6}	508
	cp 3	121	$5,4 \times 10^{-7}$	391
	Média	170	$6,9 \times 10^{-7}$	415
Temperatura de 60 °C	cp1	-29	$8,9 \times 10^{-7}$	188
	cp2	-64	$6,7 \times 10^{-7}$	178
	cp3	28	$8,3 \times 10^{-7}$	254
	Média	-21	8×10^{-7}	206

II. AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600

Da mesma forma que para o aço inoxidável tipo 304, na figura IV.70 encontra-se a comparação entre os resultados dos ensaios de polarização anódica realizados para o aço inoxidável tipo 316 em solução de inibidores de corrosão nas duas temperaturas de estudo. Observa-se, das curvas de polarização, a clara influência da temperatura na redução do potencial de pite do material no meio.

Comparativamente aos resultados apresentados na figura IV.65, verifica-se, para os ensaios realizados à temperatura ambiente, que não houve alteração no comportamento do material quanto à corrosão por pite na presença dos inibidores estudados, situando-se todos os valores de potencial de pite muito próximos entre si.

Para os ensaios de polarização realizados a 60 °C, observa-se, contudo, para as mesmas soluções utilizadas nos ensaios realizados à temperatura ambiente, uma queda nos valores de potencial de pite na presença de inibidores de corrosão, comparativamente aos ensaios realizados em solução isenta de inibidores.

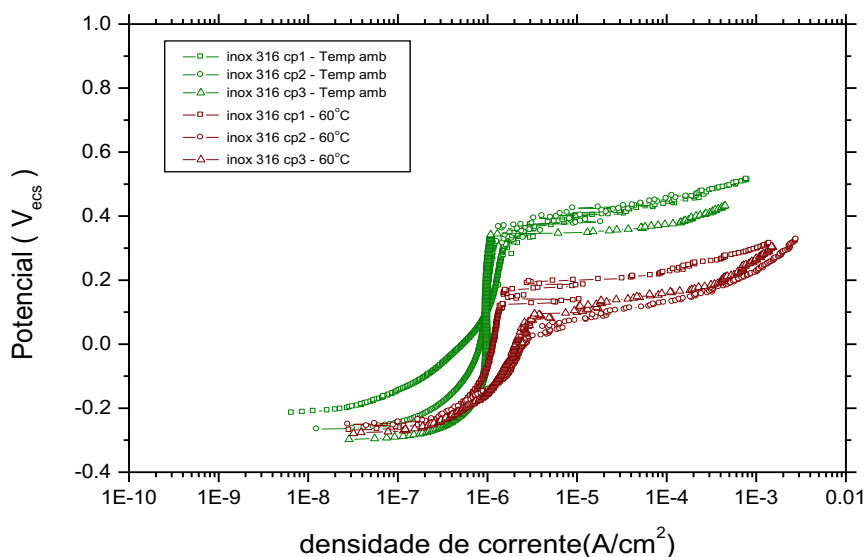


Figura IV.70: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de cloreto e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C.

Os valores dos potenciais de pite, das densidades de corrente de passivação e das faixas de potencial de passivação, referentes às curvas de polarização anódica da figura

IV.70, podem ser conferidos na tabela IV.22. Os resultados comprovam o efeito mais negativo da aplicação dos inibidores em estudo quando associados à temperatura mais elevada. Em ambas as temperaturas de ensaios, o valor médio do potencial de pite encontrado é menor do que aquele registrado em meio isento de inibidores, conforme se constata da comparação com a tabela IV.20.

Tabela IV.22: Valores de E_{PITE} , I_{pass} médio e ΔE do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl^- e inibidores de corrosão à temperatura ambiente e de 60 °C

UNS S31600		E_{PITE} (mV _{ecs})	I_{pass} médio (A/cm ²)	ΔE (mV _{ecs})
Temperatura ambiente	cp 1	373	9×10^{-7}	515
	cp 2	320	$8,2 \times 10^{-7}$	600
	cp 3	342	9×10^{-7}	606
	Média	345	$8,7 \times 10^{-7}$	574
Temperatura de 60 °C	cp1	124	1×10^{-6}	391
	cp2	24	1.6×10^{-6}	234
	cp3	95	$1,7 \times 10^{-6}$	327
	Média	81	$1,4 \times 10^{-6}$	317

III. AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904

A figura IV.71 apresenta as curvas de polarização anódica do aço inoxidável superaustenítico UNS N08904 em solução de 1000 ppm de cloreto e inibidores de corrosão, obtidas à temperatura ambiente e 60 °C. Comparando-se com a figura IV.66, observa-se que a adição da mistura de inibidores não causou nenhum efeito benéfico para a resistência à corrosão por pites do material nos ensaios realizados à temperatura ambiente. O comportamento do material no meio, nas duas temperaturas de estudo, é semelhante àquele registrado em meio isento de inibidores. Para todos os corpos-de-prova de ensaio, o material apresentou-se passivado por uma extensa faixa de potencial – de aproximadamente 800 mV_{ECS} –, registrando-se, nos potenciais mais elevados, aumento irrelevante na densidade de corrente para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C. Os valores das densidades de corrente de passivação médios foram $2,3 \times 10^{-6}$ e $2,4 \times 10^{-6}$ A/cm², para as temperaturas ambiente e de 60 °C, respectivamente.

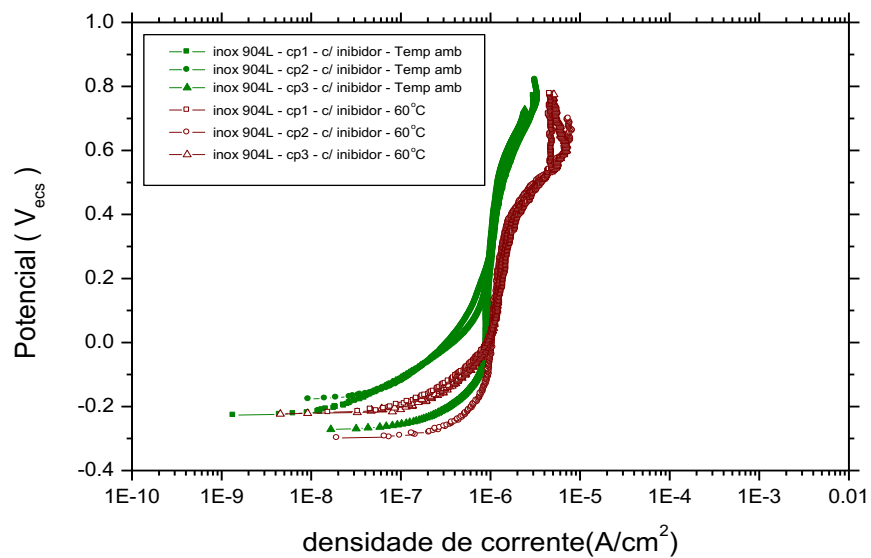


Figura IV.71: Polarização anódica do aço inoxidável tipo 904L em solução de 1000 ppm de cloreto e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C.

IV.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A resistência à corrosão dos materiais de interesse desta pesquisa, em meio de cloreto e de inibidores de corrosão – soluções 1 e 2 da tabela III.5, respectivamente –, foi também estudada através de ensaios de impedância eletroquímica, realizados de acordo com o método descrito no item III.2.2.

Nesta técnica não estacionária, estuda-se a resposta da interface metal-solução a uma perturbação em potencial, através da variação de corrente com o tempo. Esta variação se dá em função dos diferentes processos que ocorrem na interface. Os dados obtidos nestes ensaios são apresentados na forma dos diagramas de Nyquist e de Bode.

As medidas foram feitas em duas séries para todos os materiais: a primeira após um período de uma hora de imersão dos eletrodos para estabilização dos potenciais de corrosão nas soluções de ensaio; a segunda, seguindo-se a um período mínimo de 48 horas de imersão dos eletrodos em solução. Este procedimento visa a determinar a influência do tempo de exposição ao eletrólito na resistência do filme passivo formado na superfície dos metais.

IV.2.2.1 EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO NAS TEMPERATURAS AMBIENTE E 60 °C

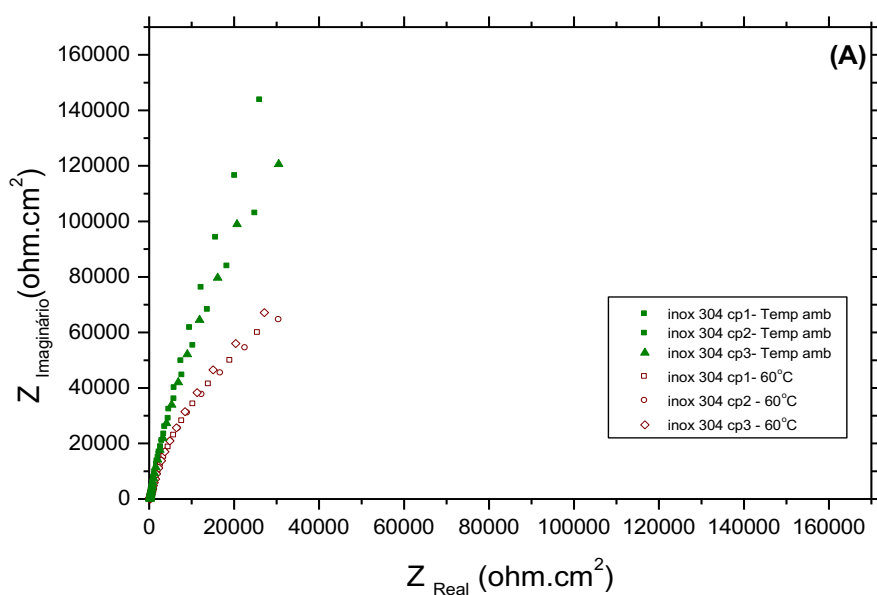
IV.2.2.1.1 TEMPO DE IMERSAO DE 1 HORA

(i) AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400

As figuras IV.72 A e B apresentam os diagramas de Nyquist e de Bode relativos aos ensaios de impedância eletroquímica do aço inoxidável tipo 304, em meio de cloreto (solução 1), realizados nas duas temperaturas de estudo. Como pode ser observado nos diagramas de Nyquist, todos os espectros de impedância mostram arcos capacitivos únicos que não interceptam a abscissa em nenhum ponto no intervalo de frequência avaliado. Estes resultados sugerem que o material apresenta elevados valores de resistência de polarização, característicos de superfícies passivadas.

Observa-se, contudo, que o filme passivo se torna mais protetor para os ensaios realizados à temperatura ambiente. Para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C, os diagramas de Nyquist apresentam maior tendência ao fechamento de arco, com diminuição dos valores de impedância, tanto da parte real quanto da imaginária, comparativamente aos ensaios realizados à temperatura ambiente. Os perfis dos diagramas de Bode correspondentes confirmam os menores valores de impedância obtidos para os ensaios realizados à temperatura mais elevada, para toda a faixa de frequência estudada.

Estes resultados são coerentes com aqueles obtidos nos ensaios de polarização anódica, que indicaram a menor resistência à corrosão por pite do material, no meio considerado, à temperatura de 60 °C, conforme já visto no item IV.2.1.1-I.



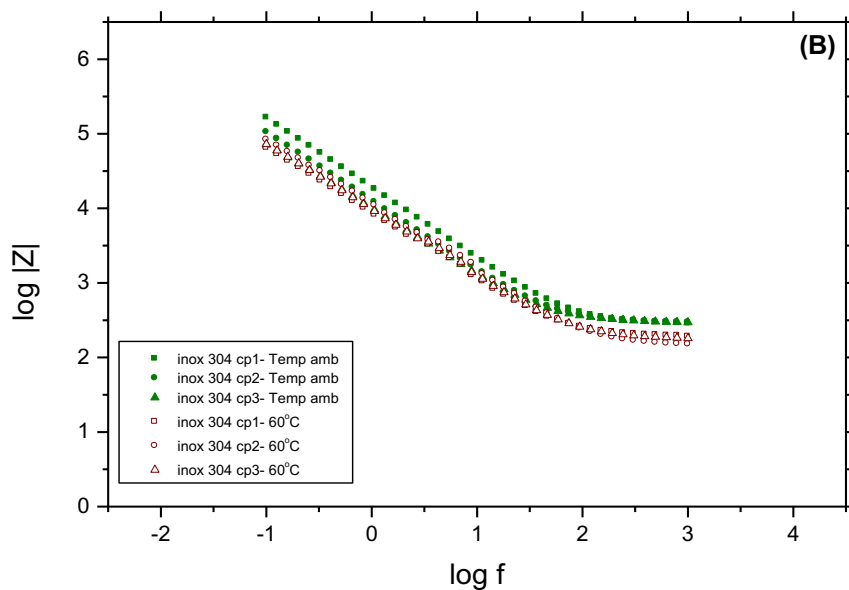


Figura IV.72: Aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de Cl^- . Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.

Os potenciais de corrosão do material, após estabilização durante uma hora na solução de ensaio, para ambas as temperaturas, encontram-se na tabela IV.23. Observa-se o menor valor médio obtido para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C.

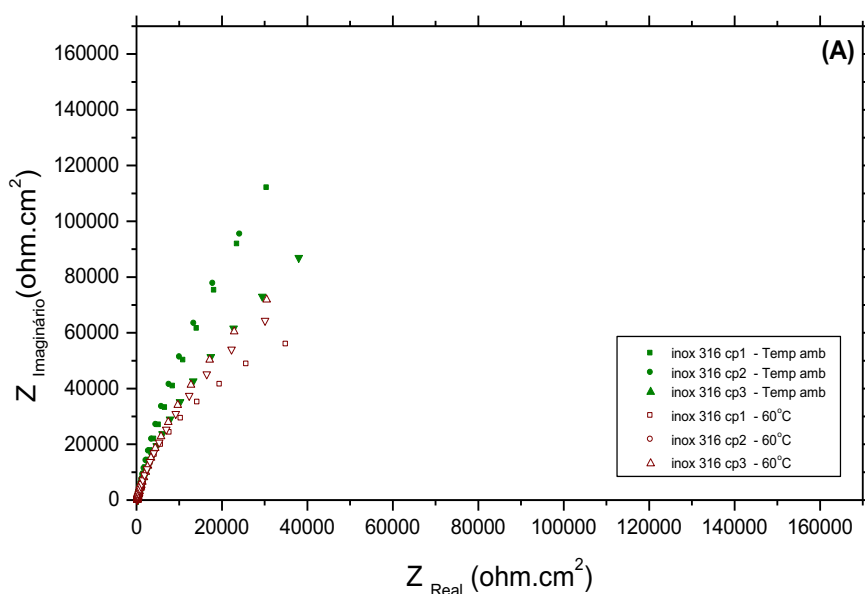
Tabela IV.23: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl^- à temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS S30400	POTENCIAL DE CORROSÃO (mV_{ECS})
Temperatura ambiente	cp1	-256
	cp 2	-117
	cp3	-99
Temperatura de 60 °C	cp1	-234
	cp2	-245
	cp3	-248

(ii) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600

Os diagramas de Nyquist e de Bode obtidos dos ensaios de impedância eletroquímica do aço inoxidável UNS S31600 em meio de cloreto, nas duas temperaturas de estudo, encontram-se na figura IV.73 A e B. Os diagramas de Nyquist exibem aspecto típico para superfícies em estado passivo, com elevados valores de impedância. Os ensaios realizados à temperatura de 60 °C mostram redução nestes valores que, entretanto, não foi acentuada. Na representação de Bode verificam-se valores de impedância ligeiramente superiores para os ensaios realizados à temperatura ambiente em toda a faixa de frequências estudada.

Estes resultados são semelhantes àqueles obtidos nos ensaios de polarização anódica apresentados no item IV.2.1.1-II, nos quais registraram-se valores de potenciais de pite médios mais elevados à temperatura ambiente.



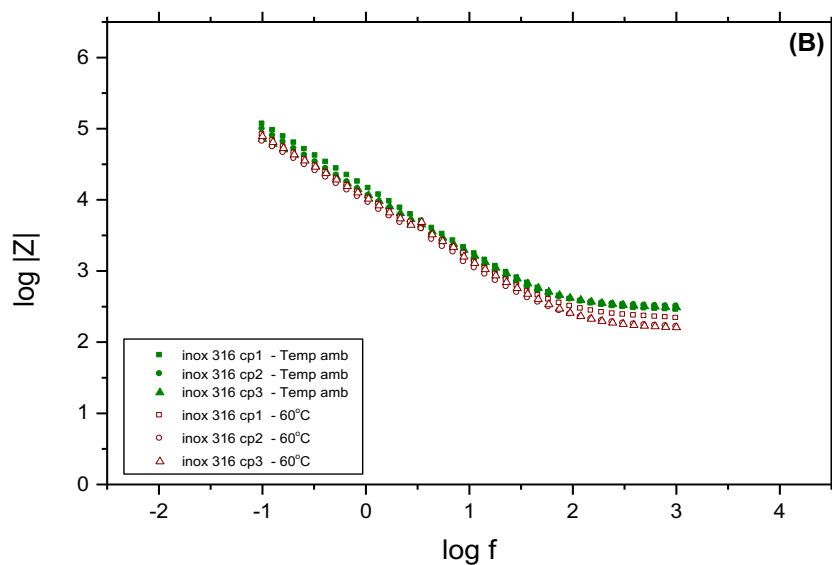


Figura IV.73: Aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de Cl^- . Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.

Os potenciais de corrosão do material no meio, estabilizado após uma hora de imersão, para ambas as temperaturas de ensaio, encontram-se na tabela IV.24. Notam-se os valores aproximados dos potenciais registrados, para todos os corpos-de-prova, nas duas temperaturas de ensaio.

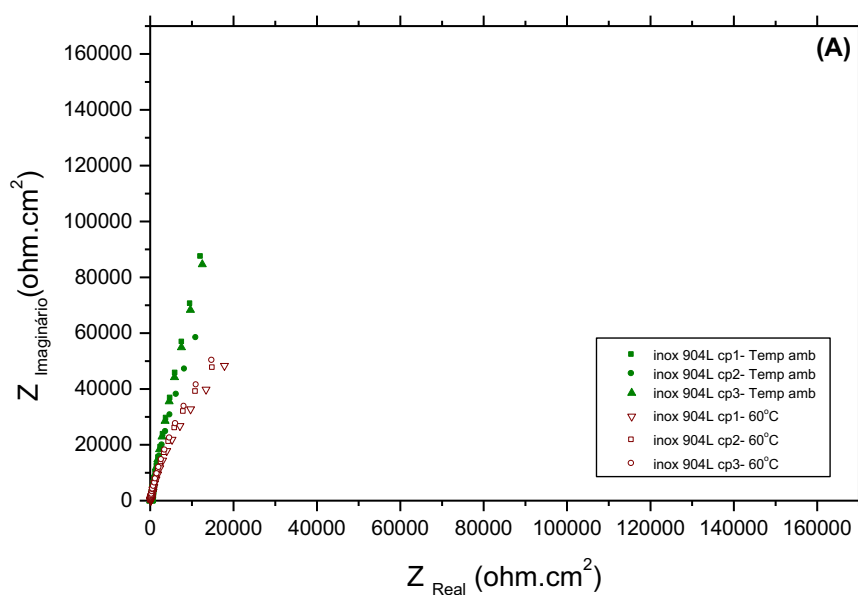
Tabela IV.24: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl^- à temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS S31600	POTENCIAL DE CORROSÃO (mV_{ECS})
Temperatura ambiente	cp1	-250
	cp2	-210
	cp3	-207
Temperatura de 60 °C	cp1	-247
	cp2	-217
	cp3	-221

(iii) AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904

Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica obtidos para o aço inoxidável UNS N8904 em solução de 1000 ppm de cloreto, nas temperaturas ambiente e de 60 °C podem ser vistos na figura IV.74 A e B. Os diagramas de Nyquist mostram somente um arco capacitivo com elevados valores de resistência de polarização, sugerindo um estado passivo das superfícies dos materiais. Os menores valores de impedância, observados para os ensaios realizados à temperatura mais elevada, foram obtidos para toda a faixa de frequência pesquisada, conforme apresentação nos diagramas de Bode da figura IV.74 B.

Apesar dos ensaios de polarização anódica, apresentados no item IV.2.1.1-III, mostrarem pequenas diferenças no comportamento do material nas duas temperaturas de ensaio, os resultados dos ensaios de impedância indicam a existência de um efeito negativo da temperatura para a resistência à corrosão por pite do material no meio considerado. Isto se dá em razão das limitações da análise em condição estacionária, do ponto de vista cinético. Com efeito, os métodos estacionários, ainda que essenciais, são insuficientes para a caracterização dos processos que ocorrem em uma interface metal-eletrólito.



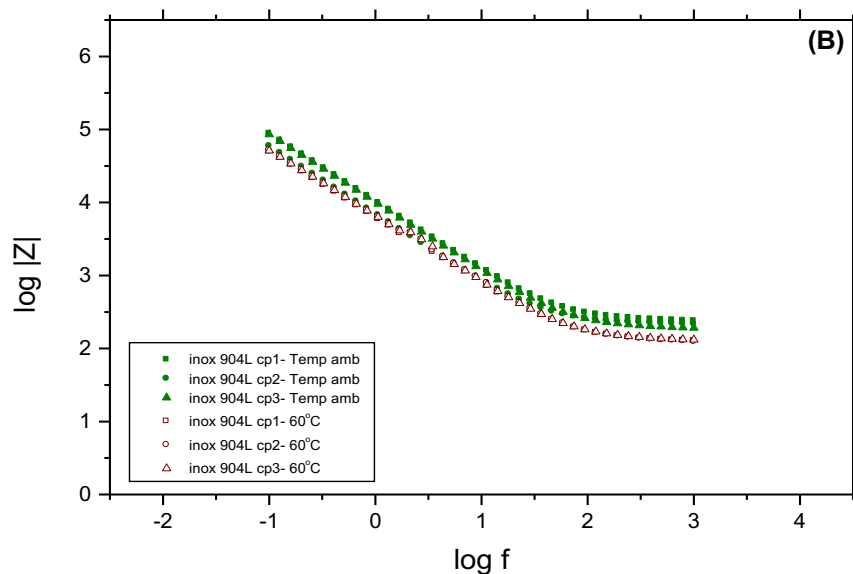


Figura IV.74: Aço inoxidável tipo 904L em solução de 1000 ppm de Cl^- . Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.

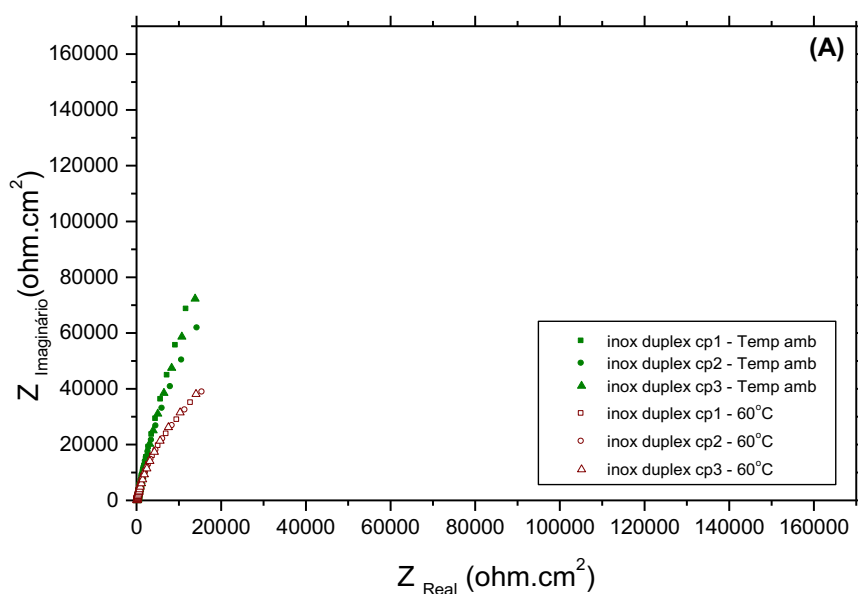
A tabela IV.25 apresenta os potenciais de corrosão do material, após imersão em solução durante uma hora, em ambas as temperaturas de ensaio. Observa-se o menor valor médio registrado para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C.

Tabela IV.25: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS N8904 em solução de 1000 ppm Cl^- à temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS N8904	POTENCIAL DE CORROSÃO (mV_{ECS})
Temperatura ambiente	cp1	-94
	cp 2	-250
	cp3	-110
Temperatura de 60 °C	cp1	-230
	cp2	-221
	cp3	-196

(iv) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803

As medidas de impedância eletroquímica realizadas no aço inoxidável duplex UNS S31803 no meio indicado, para as duas temperaturas de estudo, resultaram, para a faixa de frequência investigada, em arcos capacitivos no diagrama de Nyquist, conforme apresentação na figura IV.75. Observa-se uma redução nos valores de impedância para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C, comparativamente aos valores atingidos à temperatura ambiente, exibindo, o material, contudo, o mesmo comportamento passivo em ambas as temperaturas de ensaio. Na Figura IV.75, B tem-se os respectivos diagramas de Bode, que exibem maiores valores do módulo da impedância para os ensaios realizados à temperatura ambiente, em todo intervalo de frequência estudado. Esses resultados diferem daqueles obtidos nos ensaios de polarização anódica do material no meio. Conforme visto no item IV.2.1.1-IV, as curvas de polarização do sistema não revelaram alterações na resistência à corrosão por pite do material nas duas temperaturas de estudo. A razão se deve à impossibilidade de se determinar os processos de interface com técnicas estacionárias, conforme explicação no item IV.2.2.1-III.



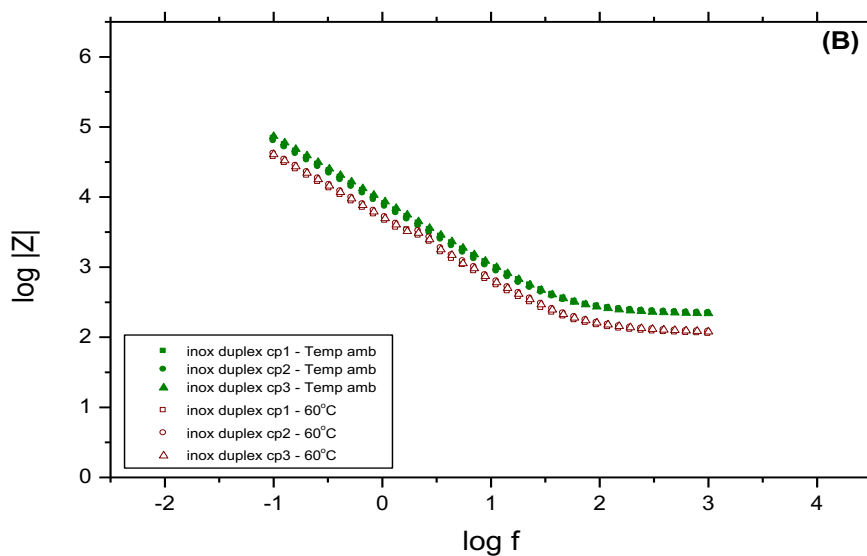


Figura IV.75: Aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução de 1000 ppm de cloreto. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.

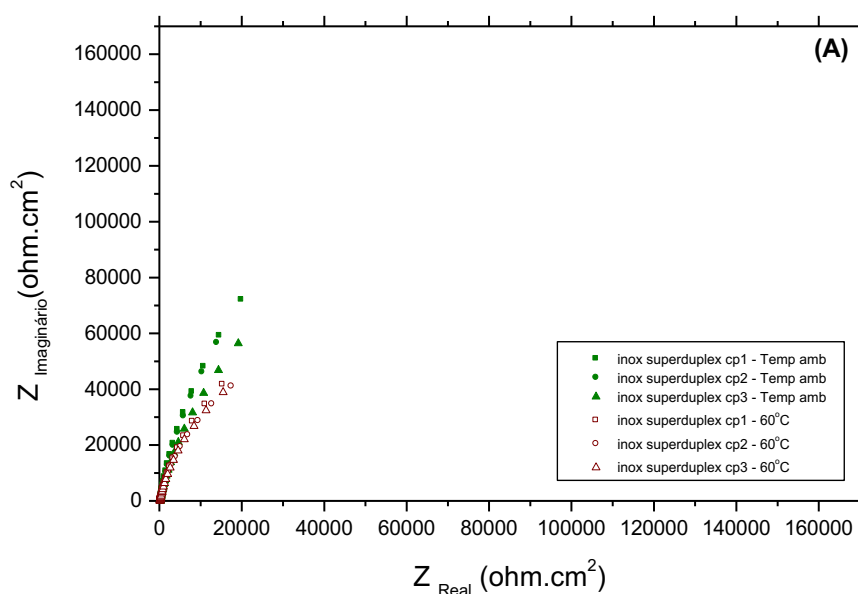
A tabela IV.26 apresenta os potenciais de corrosão do material, após imersão em solução durante uma hora, em ambas as temperaturas de ensaio. Os menores valores médios foram registrados, coerentemente, para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C.

Tabela IV.26: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm Cl⁻ à temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS S31803	POTENCIAL DE CORROSÃO (mV _{ECS})
Temperatura ambiente	cp1	-93
	cp2	-221
	cp3	-85
Temperatura de 60 °C	cp1	-249
	cp2	-241
	cp3	-256

(v) AÇO INOXIDÁVEL UNS S32760

À semelhança dos resultados exibidos para os aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e superaustenítico UNS N8904, os diagramas de Nyquist, obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica do aço inoxidável superduplex UNS S32760, apresentam arcos capacitivos para as duas temperaturas de ensaio, como se pode ver nos diagramas de Nyquist da figura IV.76 A. Nota-se uma pequena redução nos valores de impedância para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C. O aspecto das curvas de Nyquist indica, entretanto, que o material apresenta comportamento passivo em ambas as temperaturas de ensaio. Nos diagramas de Bode da figura IV.76 B, notam-se os mais elevados valores do módulo de impedância, em todas as faixas de frequências avaliadas, para os ensaios realizados à temperatura ambiente, confirmando-se a tendência indicada nos diagramas de Nyquist. Contudo, da mesma forma que para o aço inoxidável duplex, as curvas de polarização do sistema não apresentaram alterações na resistência à corrosão por pite do material nas duas temperaturas de estudo, conforme se vê na figura IV.68. As razões são aquelas apresentadas no item IV.2.2.1-III.6.



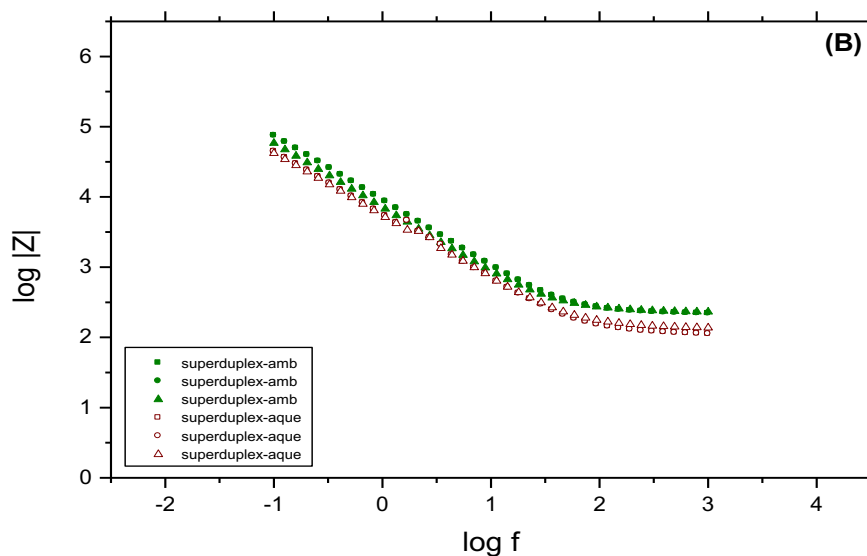


Figura IV.76: Aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm de Cl^- . Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.

A tabela IV.27 apresenta os potenciais de corrosão do material, estáveis após imersão em solução durante uma hora, para ambas as temperaturas de ensaio. O menor potencial médio foi encontrado para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C. Os valores foram muito próximos daqueles obtidos para o aço inoxidável duplex.

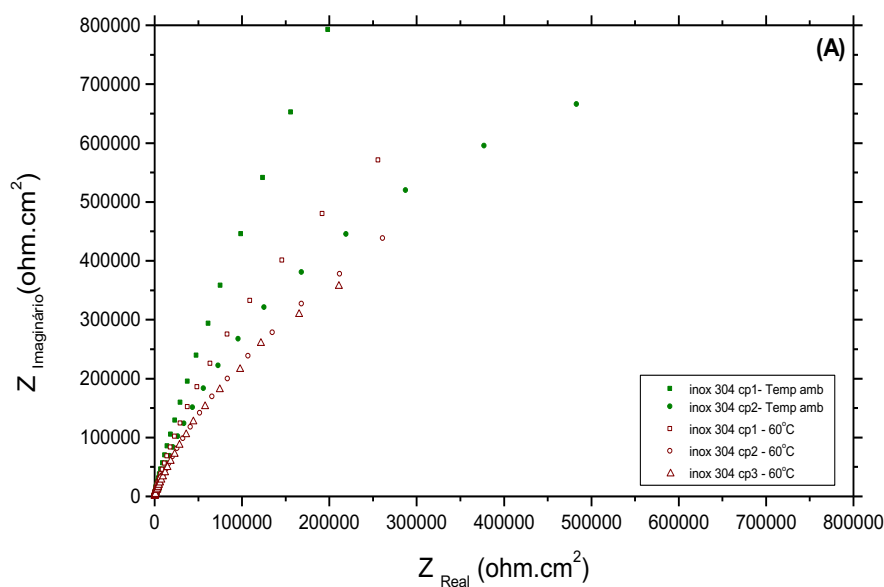
Tabela IV.27: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm Cl^- à temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS S32760	POTENCIAL DE CORROSÃO (mV_{ECS})
Temperatura ambiente	cp1	-57
	cp2	-243
	cp3	-82
Temperatura de 60 °C	cp1	-258
	cp2	-244
	cp3	-238

IV.2.2.1.2 TEMPO DE IMERSÃO SUPERIOR A 48 HORAS

(i) AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400

A evolução da interface metal-eletrólito foi analisada, através de ensaios de impedância eletroquímica, após um período de 48 horas de imersão dos eletrodos do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm de cloreto, nas temperaturas ambiente e de 60 °C. Observa-se, nos diagramas de Nyquist exibidos na figura IV.77, um aumento significativo dos valores de impedância relativamente aos resultados apresentados nos diagramas da figura IV.72, para as duas temperaturas de ensaio. Este resultado se deve, provavelmente, à maior estabilidade e uniformidade do filme passivo formado sobre a superfície do material devido ao processo de envelhecimento do mesmo. Para os ensaios referentes a este item, nota-se ainda, de acordo com a figura IV.77, que o aumento na temperatura causou discreta redução nos valores de impedância.



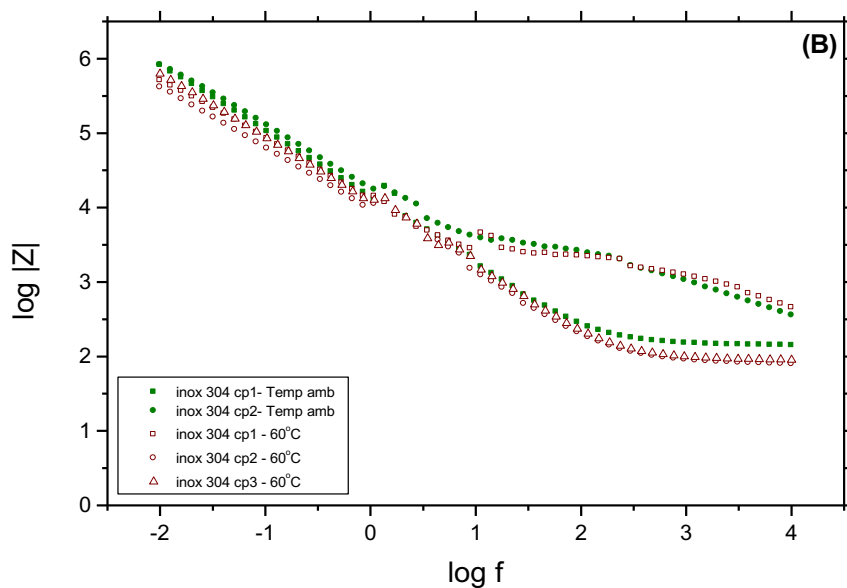


Figura IV.77: Aço inoxidável tipo 304 em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição de 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.

Na tabela IV.28 encontram-se os potenciais de corrosão do material após o período de 48 horas de imersão na solução de ensaio. Observam-se os valores mais nobres de potencial de corrosão registrados à temperatura ambiente. Comparando-se com os valores da tabela IV.23, de potenciais de corrosão obtidos após período de uma hora de imersão em solução, nota-se um deslocamento dos potenciais para valores mais negativos em ambas temperaturas de ensaio.

Tabela IV.28: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl⁻ e exposição de 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS S30400	POTENCIAL DE CORROSÃO (mV _{ECS})
Temperatura ambiente	cp 1	-52
	cp 2	-31
Temperatura de 60 °C	cp1	-132
	cp2	-70
	cp3	-140

(ii) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600

O estudo da evolução temporal da interface aço inoxidável UNS S31600/ solução 1000 ppm Cl⁻, empregando-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, no potencial de corrosão, mostrou que o filme passivo se torna mais protetor com o decorrer do tempo, conforme se comprova da comparação da figura IV.78A, abaixo, com a figura IV.73A. Após 48 horas de imersão, observa-se, nos diagramas de Nyquist, que o material exibe valores de impedância muito superiores àqueles apresentados nos diagramas correspondentes a uma hora de imersão (figura IV.73). Este comportamento é idêntico para as duas temperaturas de estudo, notando-se, contudo, uma tendência maior ao fechamento do arco capacitivo, com a diminuição dos valores de impedância, para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C, comparativamente aos ensaios realizados à temperatura ambiente.

Nos diagramas de Bode da figura IV.78 B, não se observam diferenças nos valores de impedância para as baixas frequências, notando-se, entretanto, um discreto aumento desta variável, em todas as faixas de frequências investigadas, para os ensaios realizados à temperatura ambiente.

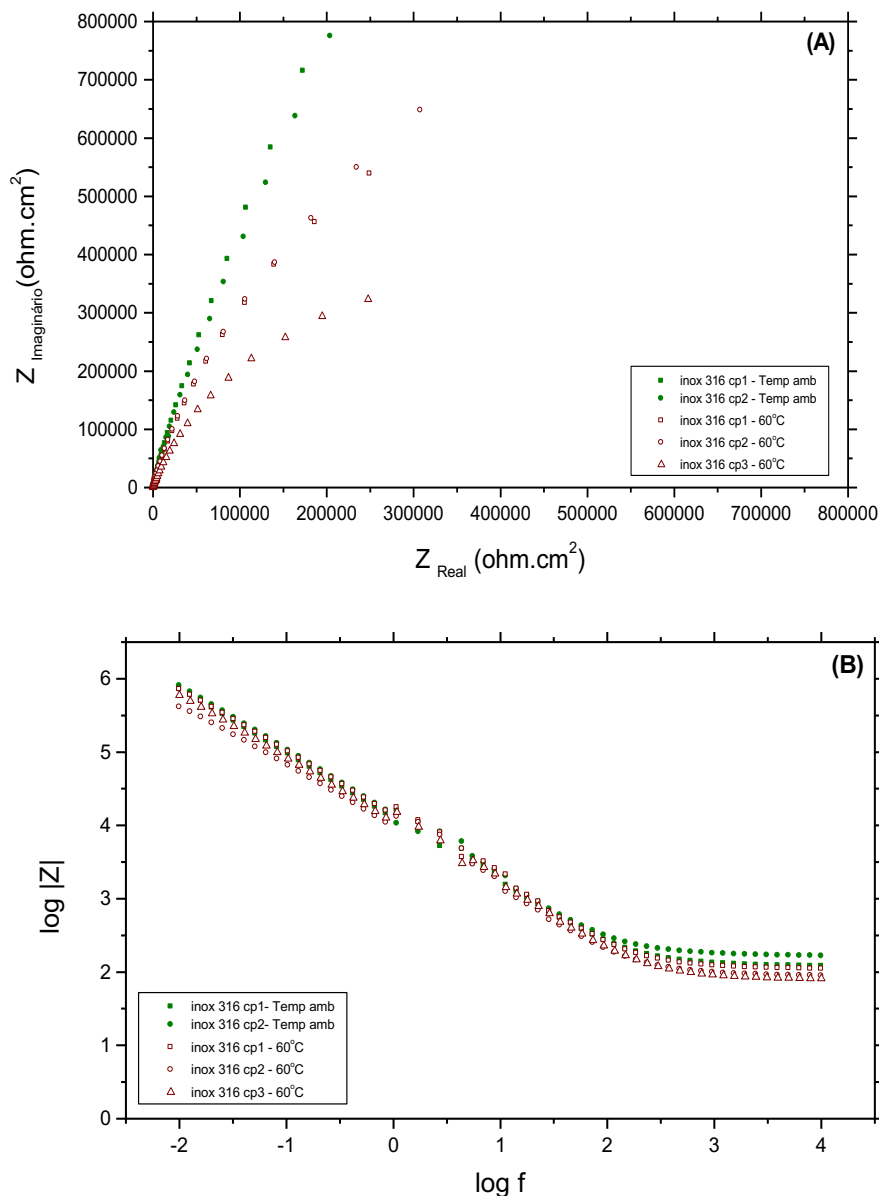


Figura IV.78: Aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist. (B) Diagrama de Bode.

Na tabela IV.29, a seguir, não se observam diferenças significativas entre os valores de potenciais de corrosão obtidos nas duas temperaturas de ensaio, após 48 horas de imersão dos eletrodos em solução. Este comportamento é substancialmente distinto daquele exibido pelo material após tempo de imersão de apenas uma hora na mesma solução de ensaio, de acordo com os dados da tabela IV.24. Naquela condição, a diferença entre os valores de potencial obtidos à temperatura ambiente e a 60 °C é de até 240 mV_{ECS}.

Tabela IV.29: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl⁻ e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS S31600	POTENCIAL DE CORROSÃO (mV _{ecs})
Temperatura ambiente	cp 1	-94
	cp 2	-138
Temperatura de 60 °C	cp1	-133
	cp2	-86
	cp3	-188

(iii) AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904

As figuras IV.79A e B mostram os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica do aço inoxidável superaustenítico UNS N8904, após o período de imersão por 48 horas em solução de 1000 ppm de cloreto, realizados à temperatura ambiente e de 60 °C. O comportamento do material se mostrou idêntico àquele apresentado pelos aços inoxidáveis austeníticos nos itens anteriores. Ou seja, para um maior tempo de imersão observam-se mais altos valores de impedância.

Nas condições analisadas neste item não se distingue, entretanto, diferença nos resultados obtidos nas duas temperaturas de ensaio para as mais baixas frequências analisadas, conforme se observa nos diagramas de Bode da figura IV.79 B. Na faixa de frequência onde o material exhibe comportamento puramente capacitivo, observa-se discreta elevação dos valores de impedância eletroquímica para os ensaios realizados à temperatura ambiente.

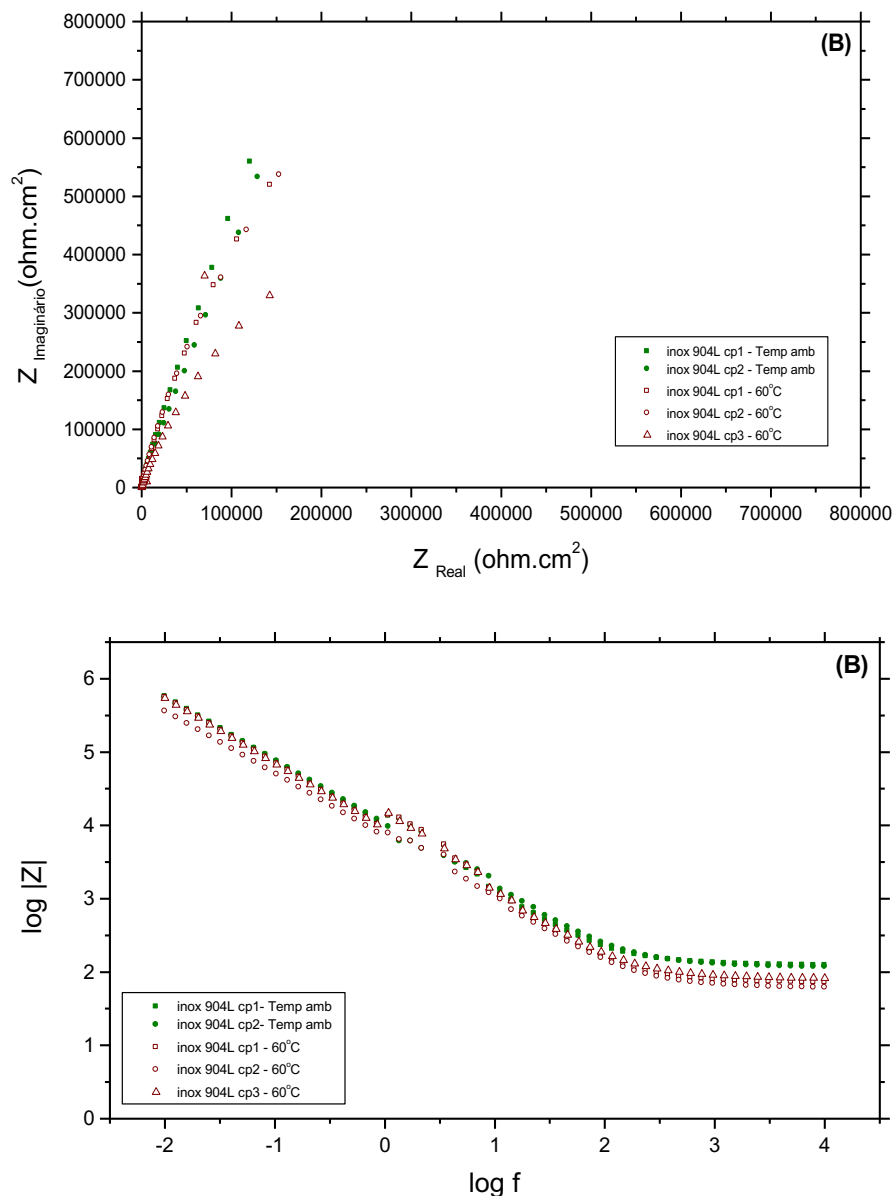


Figura IV.79: Aço inoxidável tipo 904L em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist.
(B) Diagrama de Bode.

Os valores dos potenciais de corrosão do material após o período de 48 horas de imersão na solução de ensaio encontram-se na tabela IV.30. Todos os valores são muito próximos entre si, não se observando diferenças significativas associadas às temperaturas de ensaio. Em comparação à tabela IV.25, nota-se um aumento nos valores de potencial registrados à temperatura de 60 °C.

Tabela IV.30: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS N8904 em solução de 1000 ppm Cl⁻ e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS N8904	POTENCIAL DE CORROSÃO (mVECS)
Temperatura ambiente	cp 1	-100
	cp 2	-92
Temperatura de 60 °C	cp1	-117
	cp2	-86
	cp3	-141

(iv) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803

De acordo com os diagramas de Nyquist e as reapresentações de Bode nas figuras IV.80 A e B, verifica-se a melhor resposta do material no meio, em todo o intervalo de frequências estudado, nos ensaios realizados à temperatura ambiente, para os quais foram registrados maiores valores de impedância.

Comparativamente aos resultados obtidos após uma hora de imersão, o aço inoxidável duplex UNS S31803 exibe aumento dos valores de impedância após período de 48 horas de imersão em solução de 1000 ppm de cloreto, para as duas temperaturas de ensaio, Este resultado é idêntico àqueles obtidos para os materiais apresentados nos itens I, II e III acima.

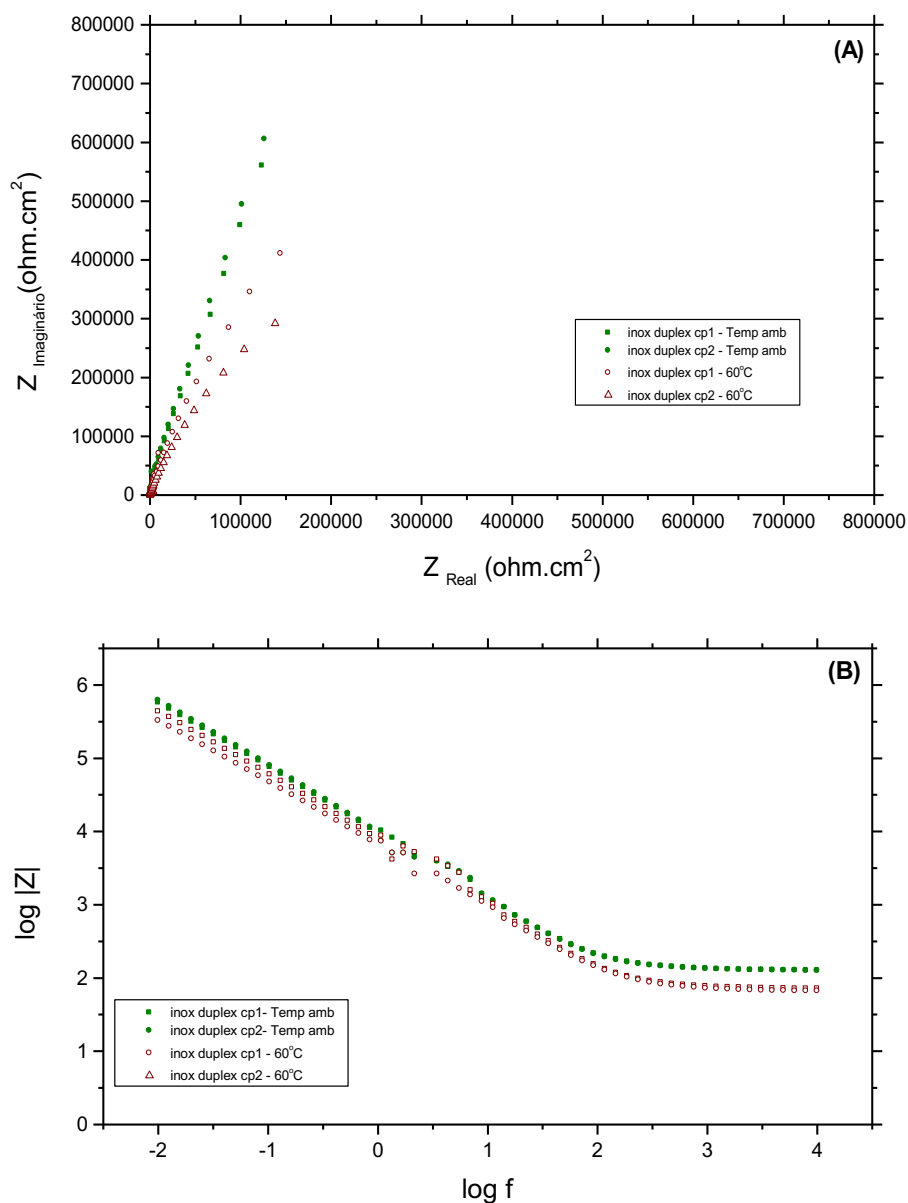


Figura IV.80: Aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist (B) Diagrama de Bode.

Na tabela IV.31 ,nota-se a clara influência da temperatura nos menores valores de potencial de corrosão obtidos para o material à temperatura de 60 °C. É evidente, ainda, da comparação com a tabela IV.26, a evolução dos potenciais de corrosão com o tempo, para valores mais nobres, para ambas as temperaturas de estudo.

Tabela IV.31: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31803 em solução de 1000 ppm Cl⁻ e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS S31803	POTENCIAL DE CORROSÃO (mV_{ECS})
Temperatura ambiente	cp 1	-20
	cp 2	-12
Temperatura de 60 °C	cp1	-82
	cp2	-122

(v) AÇO INOXIDÁVEL UNS S32760

O aço inoxidável superduplex UNS S32760 exibe comportamento semelhante àquele apresentado pelo aço inoxidável duplex, para as condições de ensaio em questão, de acordo com os diagramas de Nyquist exibidos na figura IV.81 A. Observa-se, entretanto, nas representações de Bode da figura IV.81 B, que os menores valores de impedância registrados para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C, comparativamente aos valores obtidos à temperatura ambiente, são mais acentuados nos intervalos de frequências mais elevadas.

Comparando-se com as figuras IV.76 A e B, nota-se um aumento substancial dos valores de impedância para os ensaios realizados após 48 horas de imersão do material em solução de 1000 ppm de cloreto, nas duas temperaturas de estudo.

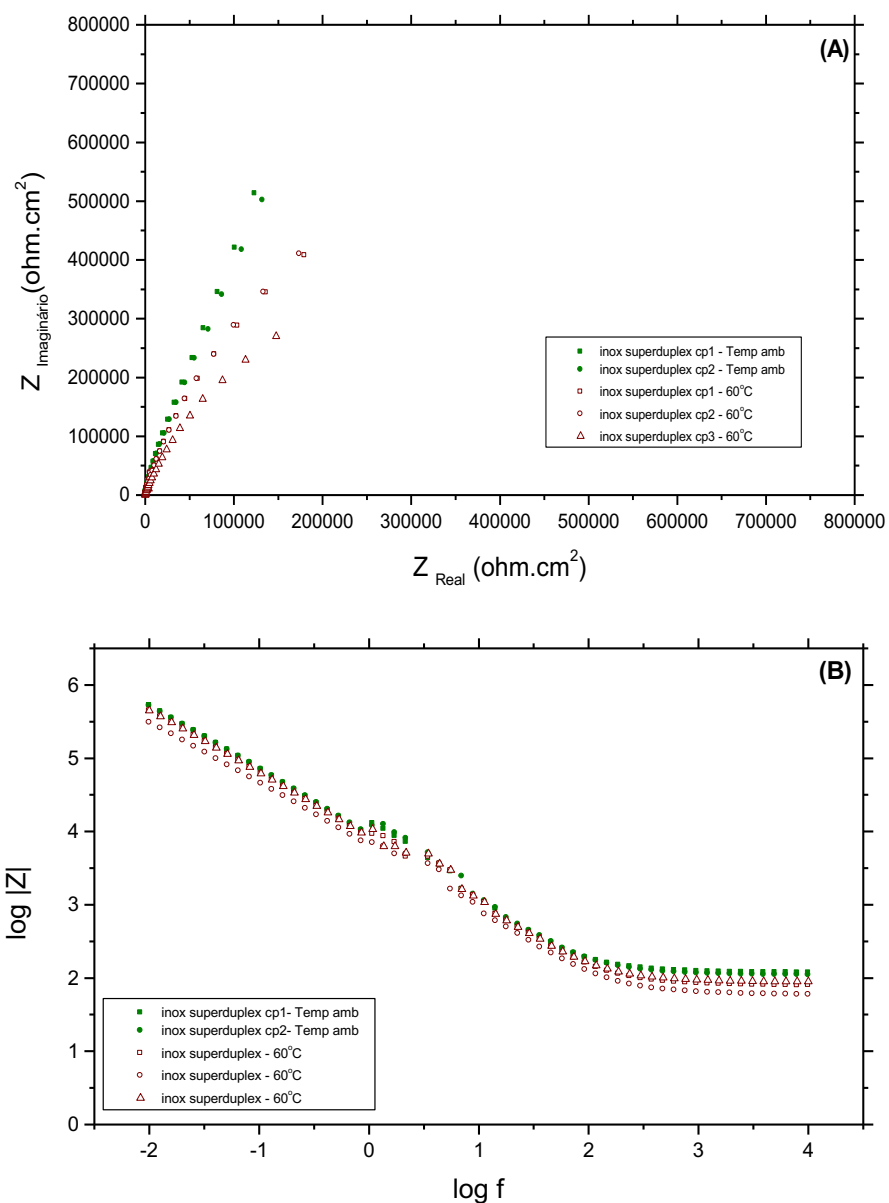


Figura IV.81: Aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm de Cl^- e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist
(B) Diagrama de Bode.

O potencial de corrosão de cada corpo-de-prova após o período de 48 horas de imersão na solução de ensaio encontra-se na tabela IV.32, a seguir. O material exibe valores de potenciais mais ativos à temperatura de 60 °C.

Tabela IV.32: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S32760 em solução de 1000 ppm Cl⁻ e exposição por 48h. Temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS S32760	POTENCIAL DE CORROSÃO (mVECS)
Temperatura ambiente	cp 1	-58
	cp 2	-57
Temperatura de 60 °C	cp1	-117
	cp2	-110
	cp3	-137

IV.2.2.2 EM SOLUÇÃO DE 1000 ppm DE CLORETO E INIBIDORES DE CORROSÃO NAS TEMPERATURAS AMBIENTE E 60 °C

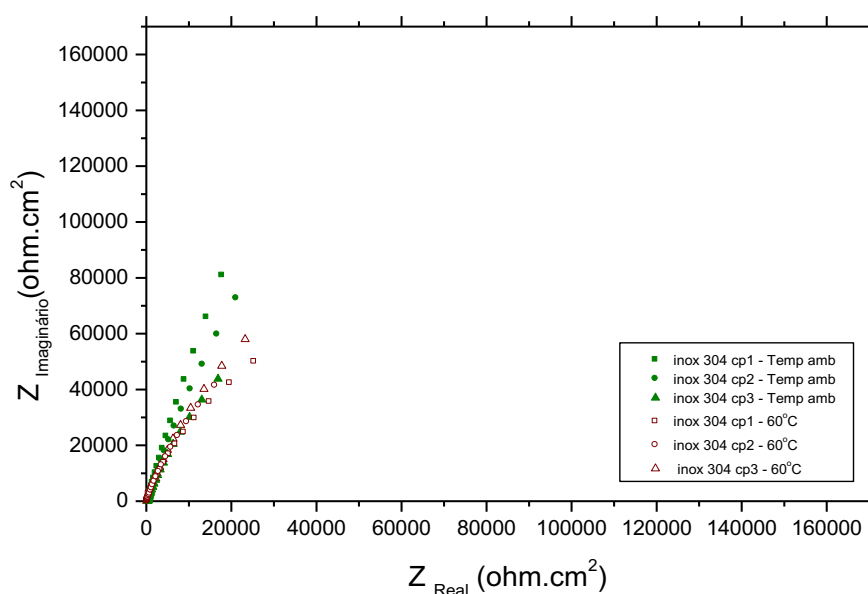
Da mesma forma que para os ensaios de polarização, os ensaios de impedância eletroquímica em solução de inibidores de corrosão não foram realizados para os aços inoxidáveis UNS S31803 e UNS S32760, em razão de seus já elevados índices equivalentes de resistência ao pite (PREN ou PREW). As medidas em referência foram realizadas após exposição ao meio durante uma hora. Para este caso não foram realizados ensaios com tempos maiores de imersão em solução.

(i) AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400

Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica do aço inoxidável UNS S30400 em meio de cloreto e inibidores de corrosão revelaram uma perda da capacidade protetora do filme passivo formado na superfície do material. Os diagramas de Nyquist da figura IV.82A mostram uma redução dos valores de impedância para ambas as temperaturas de estudo, comparativamente aos resultados dos ensaios exibidos na figura IV.72A, realizados em solução isenta de inibidores de corrosão. Nota-se, ainda, da comparação entre as duas figuras, a redução mais acentuada dos valores de impedância

para os ensaios realizados à temperatura ambiente, ocorrendo, conseqüentemente, uma aproximação dos valores de impedância obtidos nas duas temperaturas de estudo na presença de inibidores.

Observa-se também que, na presença de inibidores, os maiores valores de impedância registrados à temperatura ambiente, relativamente aos ensaios realizados a 60 °C, se dão, substancialmente, para a faixa de frequências elevadas, de acordo com os diagramas de Bode da figura IV.82B. Este resultado reflete a melhor resposta do filme passivo formado na superfície metálica à temperatura ambiente.



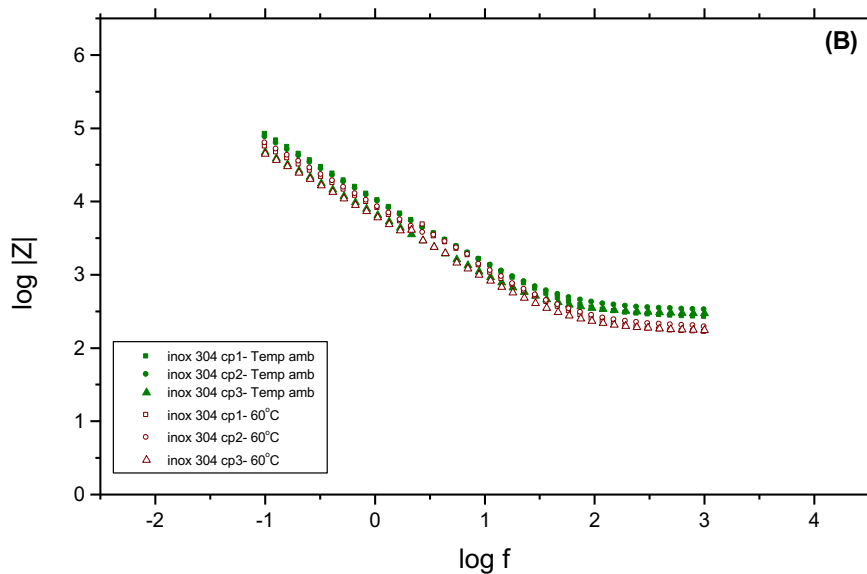


Figura IV.82: Aço tipo 304 em solução de 1000 ppm Cl^- e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist (B) Diagrama de Bode.

Os potenciais de corrosão registrados após estabilização durante uma hora de imersão em solução encontram-se na tabela IV.33. Conforme se observa, todos os valores registrados são muito próximos entre si, independentemente da temperatura de ensaio.

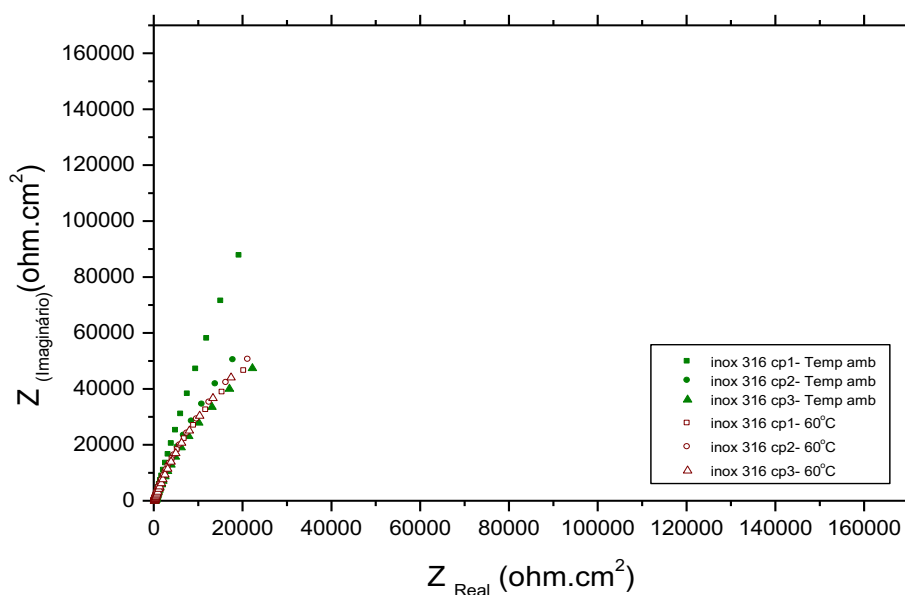
Tabela IV.33: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S30400 em solução de 1000 ppm Cl^- e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C

UNS S30400		POTENCIAL DE CORROSÃO (mV_{ECS})
Temperatura ambiente	cp1	-227
	cp2	-230
	cp3	-312
Temperatura de 60 °C	cp1	-277
	cp2	-289
	cp3	-217

(ii) AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600

Resultado semelhante àquele apresentado pelo aço inoxidável tipo 304 foi observado para os ensaios de impedância eletroquímica do aço inoxidável UNS S31600 em solução de cloreto e inibidores de corrosão nas duas temperaturas de estudo. As figuras IV.83 A e B mostram os diagramas de Nyquist e de Bode, obtidos no meio em referência. Destacam-se, nas figuras, os menores valores de impedância registrados para os ensaios realizados à temperatura de 60 °C, em toda faixa de frequências analisadas.

Em comparação aos resultados dos ensaios realizados em meio isento de inibidores, apresentados na figura IV.73, verifica-se que os valores de impedância do material, em meio de inibidores, sofreram redução em toda a faixa de frequências estudada em ambas temperaturas de ensaio.



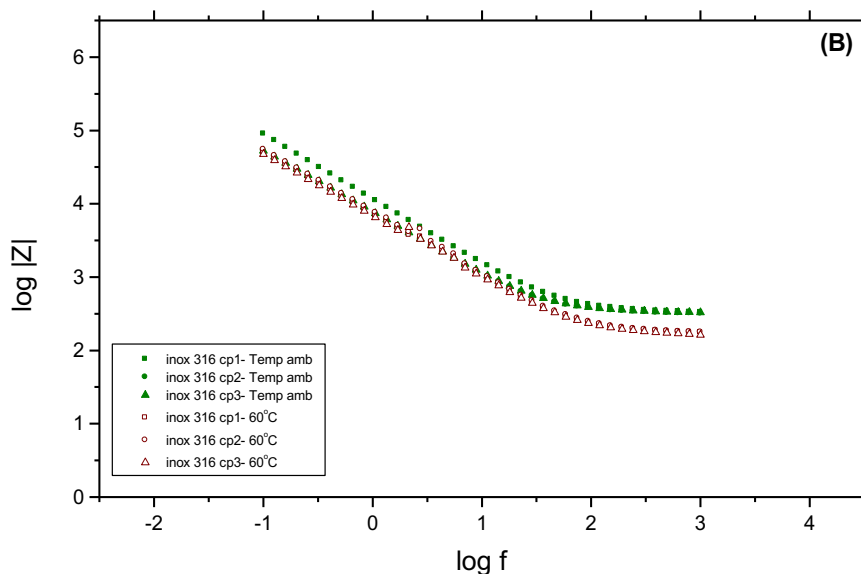


Figura IV.83: Aço inoxidável tipo 316 em solução de 1000 ppm Cl^- e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist (B) Diagrama de Bode.

A tabela IV.34 apresenta os dados de potenciais de corrosão, obtidos após estabilização dos corpos-de-prova de ensaio durante uma hora, na solução de cloreto e inibidores de corrosão, em ambas as temperaturas de estudo. Nota-se que a temperatura não exerceu nenhuma influência no potencial do material no meio considerado, encontrando-se todos os valores medidos muito próximos entre si.

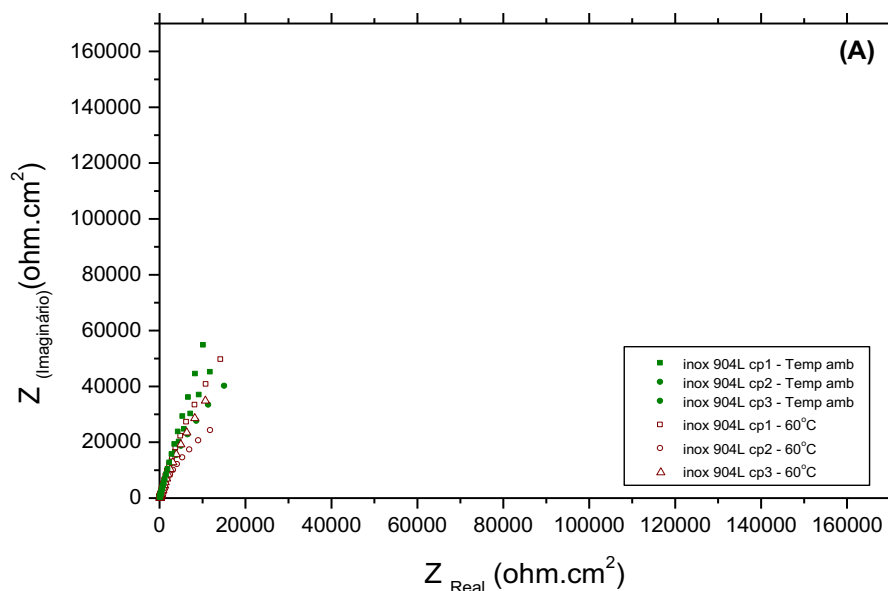
Tabela IV.34: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS S31600 em solução de 1000 ppm Cl^- à temperatura ambiente e de 60 °C

UNS S31600		POTENCIAL DE CORROSÃO (mV_{ECS})
Temperatura ambiente	cp 1	-218
	cp 2	-269
	cp3	-300
Temperatura de 60 °C	cp1	-267
	cp2	-262
	cp3	-283

(iii) AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904

A análise conjunta dos diagramas de impedância eletroquímica das figuras IV.84 A e B, abaixo, e IV.74 A e B mostra que, para a temperatura de 60 °C, o aço inoxidável UNS N8904 não apresentou alteração substancial na interface metal/eletrólito, tendo sido registrados valores de impedância aproximados nos dois meios considerados. Para os ensaios realizados à temperatura ambiente, registraram-se valores de impedância significativamente menores em solução de inibidores de corrosão, indicando, portanto, uma resistência inferior do filme de passivação formado na superfície metálica quando da presença dos inibidores estudados.

As figuras IV.84 A e B apresentam os diagramas de Nyquist e de Bode referentes aos ensaios de impedância eletroquímica do aço inoxidável UNS N8904 em meio de cloreto e inibidores de corrosão, nas duas temperaturas de estudo. Na figura IV.84 B, observa-se que a maior influência da temperatura se deu para a faixa de frequências elevadas, para a qual o material obteve os maiores valores de impedância nos ensaios realizados à temperatura ambiente.



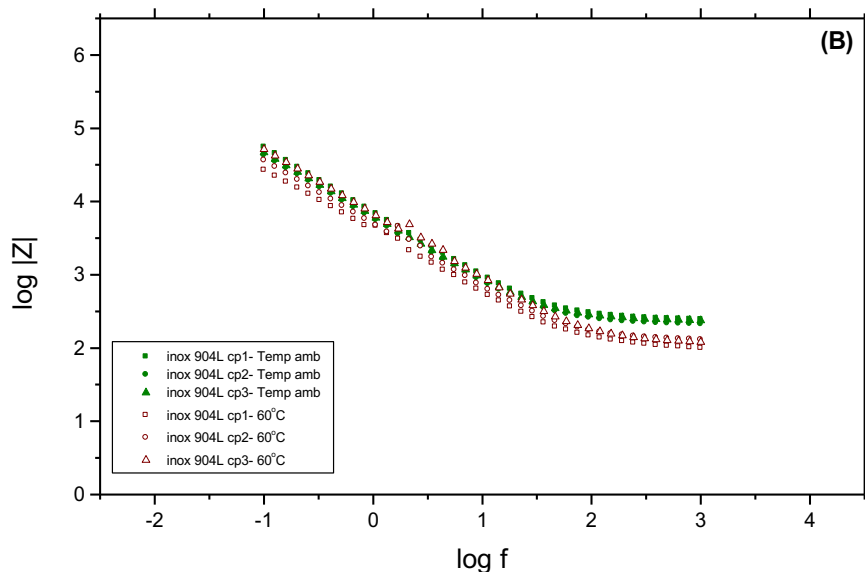


Figura IV.84: Aço inoxidável UNS N8904 em solução de 1000 ppm Cl^- e inibidores. Temperatura ambiente e de 60 °C. (A) Diagrama de Nyquist (B) Diagrama de Bode.

As medidas de potencial de corrosão do material, efetuadas após o período de uma hora de imersão dos corpos-de-prova na solução de ensaio, não revelaram diferenças entre os valores obtidos à temperatura ambiente e a 60 °C. Os resultados encontram-se na tabela IV.35, abaixo.

Tabela IV.35: Potencial de corrosão do aço inoxidável UNS N8904 em solução de 1000 ppm Cl^- à temperatura ambiente e de 60 °C

	UNS N8904	POTENCIAL DE CORROSÃO (mV_{ECS})
Temperatura ambiente	cp 1	-231
	cp 2	-277
	cp3	-275
Temperatura de 60 °C	cp1	-221
	cp2	-305
	cp3	-231

V. DISCUSSÃO

O objetivo principal desta pesquisa é a determinação do comportamento em corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos tipo UNS S30400, S31600, N8904, S31803 e S32760, em solução e condições similares às aquelas existentes em sistemas de refrigeração industrial.

Estes sistemas, originalmente projetados para operação com ciclos de concentração moderados – com fatores variando de 3 a 5, normalmente – vêm sofrendo aumentos significativos destes valores, face a exigências econômicas de otimização de produção, aliadas, neste caso, à forte pressão mundial sobre a utilização sustentável dos recursos hídricos. Estas mudanças resultaram, todavia, em prejuízos associados a expressivos aumentos nos processos corrosivos de equipamentos de troca térmica. Diante da necessidade de adequação a este novo cenário, fazem-se necessário, portanto, investimentos em pesquisa para a substituição dos materiais normalmente empregados, por outros mais nobres e resistentes aos meios mais corrosivos. Nessas circunstâncias, portanto, os valores adotados para as variáveis de trabalho, como a temperatura de 60 °C e a concentração de cloreto de 1000 ppm, refletem as situações reais de operação para sistemas de resfriamento com ciclo de concentração elevado, que no caso desta pesquisa é igual a 10. As avaliações foram feitas não apenas na temperatura ambiente, como é comum em avaliações de processo corrosivo em sistemas de resfriamento, mas também em uma temperatura correspondente à temperatura no interior dos permutadores de calor.

Salienta-se que na revisão bibliográfica foram abordados alguns poucos exemplos de pesquisas existentes sobre a susceptibilidade à corrosão localizada de aços inoxidáveis em meio diluído de cloreto e temperaturas inferiores a 100 °C. Tal é o caso em que se enquadra esta tese, em que os efeitos da temperatura e concentração de cloreto investigados, nas aplicações de interesse, são praticamente desconhecidos na literatura.

Neste capítulo são apresentadas, por conseguinte, as análises e discussões dos resultados obtidos no capítulo IV, procurando-se identificar os mecanismos de corrosão atuantes e as principais influências, de maneira a restringir ou ampliar de forma segura o uso desses materiais nas aplicações em trocadores de calor empregados em sistemas de resfriamento.

V.1 EFEITO DA TEMPERATURA E DO ELETRÓLITO NA CORROSÃO POR PITE E NA CST

V.1.1 AÇO INOXIDÁVEL UNS S30400

Os resultados obtidos nos ensaios de tração BTB do aço tipo 304, expressos pelos parâmetros tempo de ruptura (T_{total}) e deformação total (ϵ_{final}) e ainda pelos valores de resistência à tração (σ_t) e potencial de corrosão (E_{corr}), apresentados no item IV.1.1, estão sumarizados na tabela V.1. Os valores de potenciais expressos nesta tabela referem-se à média dos valores obtidos para os três corpos-de-prova utilizados para cada condição de ensaio, no momento da fratura. Para todas as demais variáveis, os valores apresentados são também os valores médios obtidos nos três ensaios realizados por condição de ensaio.

Pode ser visto que a susceptibilidade à CST do aço tipo 304 é fortemente influenciada pela temperatura de ensaio. Os valores obtidos para a deformação total (ϵ_{final}) e tempo de ruptura (T_{total}) sofreram queda de 47 e 44%, respectivamente, com relação aos valores obtidos à temperatura ambiente, o que caracteriza a severidade do processo de CST. O valor médio do limite de resistência à tração nos ensaios realizados à temperatura de 60 °C foi 6,8% inferior ao valor médio obtido à temperatura ambiente.

A concentração de cloreto em solução (1000 ppm) não provocou alteração visível na resistência do material à CST à temperatura ambiente, podendo-se observar que o comportamento do material, nestas condições, é muito semelhante aquele observado nos ensaios ao ar. Na tabela V.1 observa-se que o valor médio da deformação total (ϵ_{final}) nos ensaios realizados em solução de cloreto sofreu redução de 1,72% em relação aos ensaios ao ar, enquanto os valores médios do limite de resistência à tração (σ_t) e tempo total até a ruptura (T_{total}) aumentaram de 2, 2 e 2 %, respectivamente. As variações entre os valores médios de ϵ_{final} e T_{total} não foram consideradas significativamente diferentes, de acordo como análise de variância com nível de significância, α , de 5%.

Os ensaios realizados na temperatura de 60 °C, por outro lado, apresentaram clara indicação de susceptibilidade a CST. Considerando-se os parâmetros extraídos das curvas tensão versus eformação, de uma forma geral, todos os ensaios realizados à temperatura de 60°C registraram comportamentos semelhantes para as propriedades analisadas (T_{total} ,

$\varepsilon_{\text{final}}$ e σ_t) nas três soluções de ensaio, a saber: solução de Cl^- (solução 1), solução de Cl^- e NaClO (solução 4) e solução de Cl^- , NaClO e inibidores (solução 3). A presença de inibidores de corrosão (solução 3) mostrou-se ineficiente para a proteção do material, considerando-se o ciclo de concentração com fator 10 empregado. Os parâmetros de ensaio neste meio (solução 3) foram praticamente coincidentes com aqueles obtidos em solução de Cl^- (solução 1) e NaClO isenta de inibidores (solução 4). De acordo com a tabela V.1, a seguir, os valores médios das deformações e dos tempos de rupturas são muito próximos para as três soluções de ensaio, na temperatura de 60 °C.

Tabela V.1: Propriedades do aço tipo 304 em ensaio BTB

AMBIENTE	$\varepsilon_{\text{final}}$ (média, %)	T_{total} (média,h)	σ_t (média,MPa)	E_{corr} (média,mV)	OBS
AR	46,4	10	811	-	-
Sol.1/T.amb	45,6	10,2	793	-267	-
Sol.1/60 °C	24	5,7	739	-250	CST
Sol.4/60 °C	26,3	6	738	-231	CST
Sol.3/60 °C	26,7	6	742	-288	CST

O acompanhamento dos potenciais de corrosão com o tempo para o aço tipo 304, nos ensaios de tração BTB, encontram-se no item IV.1.1. Nota-se que as curvas obtidas nos ensaios em solução de Cl^- (solução 1), à temperatura ambiente, têm aspecto semelhante àquele descrito por MOM et al. (1979), para o aço tipo 304 em meio de MgCl_2 . Aqui, igualmente, observou-se, após os 100 primeiros minutos de ensaio, uma queda no potencial de corrosão – de aproximadamente 200 mV – que está associada à ruptura do filme passivo. Este evento é coincidente com o início do regime de deformação plástica do material no ensaio de tração. A quebra do filme passivo é uma consequência do processo de deformação plástica heterogênea, que pode concorrer para a dissolução do material. Os potenciais voltam a se estabilizar em patamares aproximadamente constantes até o final dos ensaios devido à repassivação da superfície. Os valores destes patamares situaram-se entre -150 e -200 mV_{ECS}, para os três ensaios realizados. A queda abrupta do potencial, durante o estágio final dos ensaios, é coincidente com o momento da ruptura do material que, no caso em questão, apresentou-se de forma dútil. Estes valores finais dos potenciais, referentes ao momento da fratura dos corpos-de-prova, encontram-se na tabela V.1, acima.

Os demais ensaios do aço tipo 304, realizados nas soluções 1, 3 e 4, à temperatura de 60 °C, apresentaram comportamentos similares, à exceção da inexistência de queda inicial dos valores dos potenciais de corrosão, provocada pelo início do processo de deformação plástica, exibida nos ensaios à temperatura ambiente. Esta constância do potencial de corrosão desde o início dos ensaios realizados na temperatura de 60 °C deve-se, possivelmente, à mais rápida passivação do metal nas soluções, em decorrência da temperatura mais elevada. Não se diferencia, por conseguinte, nos gráficos potencial versus tempo, o início do regime plástico do material durante os ensaios realizados à temperatura de 60 °C. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento das taxas de crescimento de filme devido ao aumento da temperatura (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986). Desta maneira, as sucessivas quebras do filme passivo, induzidas pelo início do regime de deformação plástica, são rapidamente seguidas de sua recomposição, em um processo identificado pelas oscilações nos valores dos potenciais, durante as primeiras horas de ensaio. Os patamares de potenciais não sofreram alterações significativas nas soluções 1 e 4, situando-se entre os valores de -170 e -130 mV_{Ecs}, para a solução de cloreto (solução 1) e entre -140 e -110 mV_{Ecs}, para a solução de cloreto e hipoclorito de sódio (solução 4). Na solução com inibidores de corrosão o comportamento do material apresentou diferenças claras entre os 3 ensaios realizados, no que se refere à variação de potencial ao longo o ensaio de tração BTd..

A ocorrência da CST é confirmada para o aço tipo 304 através das figuras IV.9, IV.13 e IV.17, encontradas nos subítens específicos sobre fractografia. Essas figuras apresentam as superfícies circunferenciais de corpos-de-prova fraturados nas soluções 1, 3 e 4, à temperatura de 60 °C. Foi observada a incidência de microtrincas secundárias perpendiculares e inclinadas em relação ao eixo de carregamento. A análise de fratura dos corpos-de-prova em ensaios realizados à temperatura ambiente mostra características nítidas de fraturas dúcteis, conforme se observa nas imagens obtidas por MEV, apresentadas no item IV.1.1.2.2. Ressalta-se a semelhança apresentada por estas superfícies de fratura e aquelas exibidas no item IV.1.1.1.2, relativas aos ensaios de tração realizados ao ar.

O efeito da temperatura é o fator preponderante, também, na susceptibilidade à corrosão por pite do aço tipo 304. Este assunto foi estudado no item IV.2, através das

técnicas de polarização anódica. A tabela V.2 resume os valores de potencial de pite obtidos nos ensaios de polarização apresentados no item citado. A influência da temperatura é notada tanto para a solução de cloreto isenta de inibidor (solução 1), como para a solução de cloreto com adição de inibidores (solução 2), obtendo-se como resultado um decréscimo nos valores de potencial de pite, em ambas as soluções, com o aumento da temperatura para 60 °C. As reduções dos potenciais de pite nos dois eletrólitos foram quase idênticas: 190 e 191 mV_{Ecs} para as soluções 1 e 2, respectivamente, conforme se verifica na tabela V.2 abaixo. Os valores da densidade de corrente de passivação média ($I_{\text{pass médio}}$) aumentaram com a elevação da temperatura na solução isenta de inibidores de corrosão, conforme se vê na tabela em referência. Na solução de inibidores, o aumento devido à elevação da temperatura foi irrelevante.

Tabela V.2: Resultados dos ensaios de polarização do aço tipo 304

	Epíte (média,mV)		$I_{\text{pass médio}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	
	Sol.1	Sol.2	Sol.1	Sol.2
T.amb	449	170	0,4	0,7
60 °C	259	-21	1,5	0,8

Os ensaios de impedância eletroquímica corroboram a influência do aumento da temperatura na propensão à corrosão por pite do material. Nas figuras IV.72 A/B e IV.82 A/B, observam-se os diagramas de Nyquist e Bode para as soluções de ensaio 1 e 2, respectivamente, através dos quais se verificam os maiores valores de impedância obtidos à temperatura ambiente, comparativamente aos ensaios realizados a 60 °C, em ambas as soluções de ensaio.

A influência da temperatura reside, fundamentalmente, na alteração da cinética de crescimento do filme passivo, de acordo com SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986). Para temperaturas baixas, o crescimento do filme ocorre com taxas logarítmicas lentas, atingindo uma espessura limitada. Com o aumento da temperatura, o crescimento se dá a taxas mais rápidas, resultando em filmes mais espessos, porém, menos protetores do que aqueles formados à temperatura ambiente. A composição do filme passivo, por outro lado, também é dependente da temperatura, além de outras variáveis, como o meio, o potencial e o tempo, podendo alterar sobremaneira a resistência da camada passiva

(SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986). É notável ainda a correspondência entre as técnicas de polarização e de impedância na detecção da influência da temperatura na resistência à corrosão do material.

V.1.2 AÇO INOXIDÁVEL UNS S31600

O aço tipo 316 não apresentou alterações nos ensaios de tração BTB em solução de cloreto, para ambas as temperaturas de estudo (ítems IV.1.2.2 e IV.1.2.3). Comparativamente aos resultados dos ensaios obtidos ao ar (item IV.1.2.1). Os parâmetros de ensaios deformação total (ϵ_{final}), tempo de ruptura (T_{total}) e resistência à tração (σ_t), para todas as três condições de ensaios realizadas – ensaios ao ar e em solução de cloreto nas temperaturas ambiente e de 60 °C – encontram-se na tabela V.3. Os valores apresentados nesta tabela são os valores médios obtidos em três ensaios realizados para cada condição.

A redução nos valores médios da deformação final (ϵ_{final}) e tempo total até a ruptura (T_{total}) nos ensaios em solução de cloreto, à temperatura ambiente (item IV.1.2.2), relativamente aos ensaios realizados ao ar (item IV.1.2.1) foram de 8,8% e 7,7%, respectivamente. Nos ensaios realizados em solução de cloreto à temperatura de 60 °C estas reduções foram de 15,8 e 13,3%, respectivamente, com relação aos valores médios obtidos nos ensaios ao ar. Essas diferenças entre as médias, contudo, não foram consideradas significantes, de acordo com o nível de significância adotado, de 5%, na análise de variância. Isso implica em inexistência de susceptibilidade a CST nessas condições.

Nas análises fractográficas do aço tipo 316, apresentadas nos ítems IV.1.2.1.2, IV.1.2.2.2 e IV.1.2.3.2, não foram visualizadas imagens de trincas que possam ser diretamente associadas à CST. O mecanismo de fratura encontrado foi o de fratura dútil, para todas as condições de ensaio.

Tabela V.3: Propriedades do aço tipo 316 em ensaio BTB

AMBIENTE	ϵ_{final} (média, %)	T_{total} (média, h)	σ_t (média, MPa)	E_{corr} (média, mV)	OBS
AR	43	9	611	-	-
Sol.1/T.amb	39,2	8,3	626	-191	-

Sol.1/60 °C	36,2	7,8	556	-205	-
--------------------	------	-----	-----	------	---

Os potenciais de corrosão com o tempo, registrados durante os ensaios de tração BTD do aço tipo 316, para as duas temperaturas de ensaio, sofreram um decréscimo nos primeiros 150 minutos, para os ensaios realizados à temperatura ambiente, e 100 minutos, para os ensaios realizados à 60 °C. A queda, da ordem de 100 mV, está relacionada à ruptura do filme passivo, formado na superfície dos corpos-de-prova, pela ação da deformação plástica. A cessação da queda do potencial corresponde ao início da repassivação da superfície. Durante o período restante, os potenciais de corrosão permanecem praticamente constantes, para ambas as temperaturas, apresentando oscilações de baixa amplitude, até o final dos ensaios. Os valores dos potenciais nestes patamares fixos situam-se, aproximadamente, entre -120 a -150mV, para os ensaios realizados à temperatura ambiente, e -130 e -140 mV, para os ensaios à 60 °C. A fratura do material em ambas as temperaturas ocorre de maneira dútil, sendo o momento de fratura identificado pelas quedas abruptas dos potenciais ao final do tensionamento. As curvas de potencial versus tempo discutidas encontram-se nos itens IV.1.2.2.3 e IV.1.2.3.3. Os valores médios dos potenciais de corrosão, E_{corr} , no momento da fratura, encontram-se na tabela V.3, acima.

A susceptibilidade à corrosão por pite do aço tipo 316 é também influenciada pela temperatura, da mesma maneira que o aço tipo 304. Os valores da tabela V.4, abaixo, foram extraídos dos ensaios de polarização anódica do material, apresentados no item IV.2.1.1. Eles representam a média dos potenciais de pite obtidos nos três ensaios realizados para as duas soluções estudadas: solução de cloreto (solução 1) e solução de cloreto com adição de inibidores (solução 2). Conforme se vê, em ambas as soluções de ensaio houve redução do potencial de pite com a elevação da temperatura, que foi mais marcante para a solução com adição de inibidores (264 mV). O decréscimo do potencial de pite em meio de cloreto foi de 157 mV (vide tabela V.4). Os valores da densidade de corrente de passivação média ($I_{pass \text{ médio}}$) aumentaram com a elevação da temperatura, para ambas as soluções de ensaio, conforme se vê na tabela em referência, confirmado a influência negativa do aumento da temperatura na resistência à corrosão localizada do material nos meios analisados.

Tabela V.4: Resultados dos ensaios de polarização do aço tipo 316

	Ep _{ite} (média,mV)		I _{pass médio} (μA/cm ²)	
	Sol.1	Sol.2	Sol.1	Sol.2
T.amb	385	345	0,92	0,8
60 °C	228	81	1,5	1,4

Esse resultado demonstra que o efeito da temperatura sobre a resistência à corrosão localizada não é acompanhado pela incidência de susceptibilidade a CST para o aço do tipo 316, diferindo do que se verificou para o aço 304.

Os diagramas de Nyquist e Bode mostram maiores valores de impedância obtidos à temperatura ambiente, comparativamente aos ensaios realizados a 60 °C, em ambas as soluções de ensaio. Pode-se inferir, portanto, que o filme passivo formado à temperatura mais elevada torna-se menos protetor. Conforme mencionado anteriormente, a formação do filme passivo sofre forte influência das características do meio, da composição química do substrato, da temperatura e tempo de exposição no meio considerado, se fazendo necessário um estudo específico, por meio de técnicas de análises de superfície, para a determinação da composição da camada passiva formada e sua influência na resistência à corrosão.

V.1.3 AÇO INOXIDÁVEL UNS N8904

Os resultados dos ensaios de tração BTB obtidos para o aço tipo 904L, apresentados no item IV.1.3, estão sumarizados na tabela V.5. Os valores da deformação total (ϵ_{final}) e tempo de ruptura (T_{total}) são todos muito próximos, para as três condições de ensaio, indicando inexistência de perda de ductilidade no meio contendo cloreto em ambas as temperaturas de estudo. As médias dos resultados encontrados para a ϵ_{final} e T_{total} foram comparadas por meio de análise de variância, não tendo sido encontrados valores significativamente diferentes, considerando-se o nível de significância adotado de 5%. No estudo micrográfico realizado não foi detectado nenhuma microtrinca nas superfícies laterais dos corpos-de-prova. Pode-se afirmar, portanto, que o material não apresentou susceptibilidade à CST na solução contendo 1000 ppm de cloreto, para as duas temperaturas de estudo.

Tabela V.5: Propriedades do aço tipo 904L em ensaio BTB

AMBIENTE	$\varepsilon_{\text{final}}$ (média, %)	T_{total} (média, h)	σ_t (média, MPa)	E_{corr} (média, mV)	OBS
AR	40,8	8,6	502	-	-
Sol.1/T.amb	44,7	9,4	498	-151	-
Sol.1/60 °C	44,8	9,5	462	-155	-

Os registros dos potenciais de corrosão com o tempo para o aço tipo 904L, nos ensaios de tração BTB, para as duas temperaturas de ensaios, encontram-se nos itens IV.1.3.2.3 e IV.1.3.3.2.

Nos ensaios realizados à temperatura ambiente observou-se queda dos potenciais de corrosão após os 50 primeiros minutos de ensaio, aproximadamente. Este comportamento está associado à ruptura do filme passivo com o início do regime plástico, conforme já discutido anteriormente. Após esta redução inicial do potencial, que foi de aproximadamente 100 mV_{ECS}, os potenciais se estabilizaram entre -90 e -110 mV_{ECS}, permanecendo praticamente constantes até o momento da ruptura dos corpos-de-prova. No gráfico potencial versus tempo, o momento da fratura é evidenciado pela queda brusca do potencial após 550 minutos, aproximadamente.

Nos ensaios à temperatura de 60 °C, a redução gradual do potencial, que acompanha o início da deformação plástica do material – observada nos ensaios à temperatura ambiente – foi substituída por oscilações no potencial durante os 60 primeiros minutos de ensaio. No tempo restante, os potenciais mantiveram-se aproximadamente constantes, entre os valores de -100 e -120 mV_{ECS}. Foram registradas algumas oscilações acentuadas, espaçadas a períodos aproximadamente regulares. Conforme explicado nos itens anteriores, a oscilação no potencial denota o rompimento do filme passivo da superfície metálica e sua consecutiva repassivação. Os valores dos potenciais encontrados no momento da fratura foram similares nas duas temperaturas de ensaio (-151 mV_{ECS} e -155 mV_{ECS}, para a temperatura ambiente e de 60 °C, respectivamente).

A susceptibilidade à corrosão por pite foi determinada no item IV.2.1.1, por meio da técnica de polarização anódica. As curvas de polarização anódica registradas em meio

de cloreto, para ambas as temperaturas de ensaio, mostraram que o material permaneceu passivo para uma extensa faixa de potenciais, não apresentando corrosão localizada. Conclui-se também, pelos resultados, que o comportamento do material não é afetado pela temperatura, exibindo as curvas de polarização características idênticas em ambas as temperaturas de ensaio. As densidades de corrente de passivação encontradas, nas duas temperaturas de estudo, foram da ordem de 1,4 a 2,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, constatando-se, por conseguinte, aumento insignificante com a elevação da temperatura. Os perfis das curvas, que foram similares nos ensaios realizados em ambas as temperaturas, mostraram a existência de intensa instabilidade na corrente anódica, associada, provavelmente, à existência de pites metaestáveis. Esta instabilidade relaciona-se ao processo repetitivo de nucleação de pite e reconstituição do filme passivo, conhecido como repassivação. Estes resultados diferem dos resultados relatados por MALIK et al (1992), que determinaram o valor de 780 mV_{ECS} para o potencial de pite do mesmo material, em ensaio de polarização anódica em meio de 1000 ppm de cloreto, à temperatura de 50 °C e pH ajustado em 7,8. O crescimento da densidade de corrente no potencial considerado como E_{pite} pode, no entanto, estar associado à evolução de O₂ resultante da dissociação da água, segundo a reação $\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$. O potencial de equilíbrio do O₂, calculado pela equação $E_0 = 1,228 - 0,0581\text{pH}$, no pH considerado, é de 525 mV_{ECS}. Neste caso, o potencial registrado não caracterizaria, de fato, o potencial de pite na solução estudada, mas sim o aumento na densidade de corrente resultante da reação anódica de desprendimento de O₂.

A adição de inibidores de corrosão à solução de cloreto também não causou nenhum efeito adicional ao comportamento já passivo do material em meio de cloreto, exibindo as curvas de polarização obtidas na solução 2 (cloreto e inibidores de corrosão) as mesmas características de passivação da superfície, em ambas as temperaturas estudadas. As densidades de corrente de passivação média reduziram discretamente, permanecendo os valores, entretanto, da ordem de $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$.

Os resultados dos ensaios de impedância seguem a mesma tendência apresentada para os aços tipo 304 e 316, com os diagramas de Nyquist e Bode exibindo maiores valores de impedância à temperatura ambiente, comparativamente aos ensaios realizados a 60 °C, nas soluções de cloreto com adição e sem adição de inibidor de corrosão.

Pode-se concluir que o aço inoxidável tipo 904L possui um filme de elevada estabilidade em solução de cloreto, nas condições estudadas. A superfície permaneceu passiva e livre de ataques por pites.

V.1.4 AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803

Os resultados dos ensaios de tração BTB do aço tipo duplex, expressos pelas variáveis tempo de ruptura (T_{total}), deformação total (ϵ_{final}) e o limite de resistência à tração (σ_t) e, ainda, pelos valores do potencial de corrosão no momento da fratura (E_{corr}), estão resumidos na tabela V.6.

O comportamento do material foi similar nos ensaios realizados ao ar e em meio de cloreto à temperatura ambiente, sendo as diferenças entre os valores de T_{total} e ϵ_{final} , registradas nos dois meios, desprezíveis, de acordo com a análise de variância realizada, considerando um fator de significância de 5%.

Nota-se, contudo, uma redução significativa nos valores desses parâmetros com o aumento da temperatura de ensaio para 60 °C, de acordo com análise de variância realizada, adotando-se o mesmo fator de significância de 5%. Para o tempo de ruptura, a redução foi de 5% em relação à média dos tempos obtida nos ensaios ao ar. Para a deformação, o percentual de redução foi de 8,2%. Esses resultados indicam uma discreta redução da ductilidade do material com o aumento da temperatura, não tendo sido evidenciada, entretanto, a ocorrência de mecanismos de CST, de acordo com as análises fractográficas realizadas nos corpos-de-prova, conforme figuras apresentadas nos itens IV.1.4.2.2 e IV.1.4.3.2.

Tabela V.6: Propriedades do aço tipo S31803 em ensaio BTB

AMBIENTE	ϵ_{final} (média, %)	T_{total} (média, h)	σ_t (média, MPa)	E_{corr} (média, mV)	OBS
AR	39	8,1	639	-	-
Sol.1/T.amb	38,6	8,3	653	-181	-
Sol.1/60 °C	35,8	7,7	620	-204	-

Os resultados sugerem a realização de ensaios em outras condições, para uma melhor definição do mecanismo de redução de parâmetros obtidos nos ensaios de tração BTM. Uma avaliação complementar da resistência do material à CST, no meio em questão, pode ser feita empregando-se para os ensaios de tração BTM uma taxa de deformação mais baixa, da ordem de 10^{-7} s^{-1} , variando-se a temperatura ou a concentração de cloreto. Tal abordagem, contudo, foge ao contexto do presente trabalho. Conforme comentado no capítulo II, a ocorrência da CST, em um determinado sistema metal/meio, depende da taxa de deformação, sendo consideradas mais críticas as taxas em torno de 10^{-6} s^{-1} . Contudo, esse valor crítico pode variar para diferentes materiais. Assim sendo, pode-se especular que, as taxas críticas possam diferir para os materiais aqui avaliados.

Uma outra forma de se entender este processo é através da ruptura do filme passivo durante a deformação. Sabe-se que o ensaio de tração BTM sempre causará a ruptura do filme de passivação devido à contínua aplicação da deformação. Entretanto, a CST ocorrerá somente se a ruptura do filme for localizada e a dissolução suficientemente intensa. Portanto, embora a existência de um filme relativamente frágil seja necessária para a iniciação e propagação da CST, esta condição isolada não é suficiente para a ocorrência do fenômeno. Em outras palavras, se a ruptura ocorrer de forma aleatória sobre a superfície do eletrodo, o efeito será a dissolução uniforme sem trincas. Ou seja, para que haja a iniciação de trincas, é necessário que a ruptura do filme seja restrita a sítios específicos relativamente pequenos (DIEGLE e BOYD, 1979).

Por filme frágil entende-se um filme cuja fragilidade mecânica, química e eletroquímica depende da interação metal-eletrólito (SHREIR, 1994). Assim sendo, a dependência da CST com a temperatura, sugerida para o aço S31803 e identificada de forma clara para o aço 304, pode ser o resultado de mudanças induzidas pela temperatura nas propriedades protetoras do filme passivo, levando-o à ruptura com o aumento da temperatura para 60 °C. Esta mudança pode ser explicada tanto pelo aumento da porosidade, como pela modificação da composição química e/ou estrutura do filme com o aumento da temperatura (HOSSAIN e ROY, 2008)

A nucleação e propagação da CST dependem ainda do equilíbrio entre atividade e passividade na ponta da trinca, de maneira que a ruptura do filme produza dissolução suficiente para a propagação da trinca, permanecendo as paredes desta relativamente

passiva, segundo SHREIR (1994). Assim sendo, somente em determinada faixa de potenciais este balanço ocorrerá, existindo, portanto, uma faixa de potenciais críticos para a existência da CST. Os ensaios desta tese foram realizados no potencial de corrosão do material na solução, tendo seu acompanhamento sido registrado, conforme mostrado nos itens IV.1.4.2.3 e IV.1.4.3.3. Os potenciais de corrosão foram marcados por forte oscilação, principalmente nos primeiros 100 minutos de ensaio, nas duas temperaturas consideradas. Os perfis das curvas potencial versus tempo são semelhantes, havendo, entretanto, um deslocamento de aproximadamente 50 mV para potenciais mais negativos, na curva obtida a 60 °C.

Os resultados dos ensaios de polarização anódica do aço inoxidável tipo duplex, apresentados no item IV.2.1.1, revelaram grande semelhança com os resultados obtidos para o aço tipo 904L. Observa-se a ocorrência de uma extensa faixa de potenciais de passivação, ou seja, potenciais para os quais a densidade de corrente é muito baixa – da ordem de 10^{-6} A/cm² – e aproximadamente constante. As diferenças registradas nas duas temperaturas de ensaio são irrelevantes, exibindo, as curvas, o mesmo perfil em ambas as temperaturas. Não foi detectado o potencial de pite do material no meio para a faixa de varredura de potencial estudada, diferentemente dos resultados reportados por SAITHALA e ATKINSON (2007), que determinaram o valor aproximado de 750 mV_{ECS} para o potencial de pite do material, em meio de 1000 ppm de cloreto, 8 ppm de oxigênio dissolvido e temperatura de 65 °C.

Os ensaios de impedância eletroquímica, apresentados no item IV.2.2.1, mostraram, igualmente, resultados próximos àqueles apresentados para aço tipo 904L, observando-se, da mesma forma, maiores valores de impedância obtidos à temperatura ambiente, comparativamente aos ensaios realizados a 60 °C, nos diagramas de Bode e de Nyquist. A influência do aumento da temperatura na velocidade de formação da camada passiva, bem como de sua espessura já foi discutida nos itens anteriores.

V.1.5 AÇO INOXIDÁVEL UNS 32760

O resumo dos resultados dos ensaios de tração BTM, realizados para o aço inoxidável UNS 32760, encontra-se na tabela V.7. Pela comparação com os resultados médios obtidos ao ar, por meio de análise de variância com nível de significância de 5%,

infere-se que o comportamento do material não sofreu alteração nos ensaios em solução de cloreto em ambas as temperaturas estudadas.

Tabela V.7: Propriedades do aço tipo S32760 em ensaio BTB

AMBIENTE	ϵ_{final} (média, %)	T_{total} (média, h)	σ_t (média, MPa)	E_{corr} (média, mV)	OBS
AR	39,5	8,4	712	-	-
Sol.1/T.amb	41,6	8,7	708	-147	-
Sol.1/60 °C	36,5	8,2	663	-160	-

A análise fractográfica de corpos-de-prova ensaiados sob tração BTB, em ambas as temperaturas, apresentada nos itens IV.1.5.2.2 e IV.1.5.3.2, revelou morfologia de fratura dútil do material. As superfícies circunferenciais apresentaram aspecto de deformação e dissolução metálica, não havendo a ocorrência de trincas por CST.

Os registros dos potenciais de corrosão com o tempo durante os ensaios de tração BTB, para as duas temperaturas de ensaios, encontram-se nos itens IV.1.5.2.3 e IV.1.5.3.3. As curvas mostram que os potenciais são pouco afetados pela temperatura, havendo indicativos de estabilização para tempos de ensaios superiores a 150 minutos. Nestes primeiros 150 minutos, observa-se intensa oscilação nos valores dos potenciais para ambas as temperaturas de estudo. Conforme explicado anteriormente, a oscilação no potencial resulta do rompimento do filme passivo, com o início do regime plástico do material, seguido de repassivação da superfície.

O estudo da susceptibilidade à corrosão por pite do referido aço superduplex mostrou resultados semelhantes para as duas temperaturas de ensaio. Verifica-se nas curvas de polarização anódica, apresentadas no item IV.2.1.1, a existência de uma extensa faixa de potenciais de passivação, para ambas as temperaturas, não tendo sido registrados potenciais de pite, para a varredura de potencial investigada. SAITHALA e ATKINSON (2007) encontraram o valor aproximado de 1300 mV_{ECS} para o potencial de pite do material, em meio de 1000 ppm de cloreto e 8 ppm de oxigênio dissolvido, à temperatura de 65 °C. O valor de potencial de pite indicado, além da densidade de corrente devida à ocorrência de algum eventual pite, deve, entretanto, ser resultado do aumento da reação anódica de evolução de O₂ em potenciais inferiores ao potencial medido. As densidades

de corrente de passivação, nas duas temperaturas de estudo, foram da ordem de 10^{-6} A/cm². As curvas de polarização anódica mostraram ainda a existência de instabilidade na passividade do metal na solução, provocando pequeno crescimento na densidade de corrente de passivação, com o aumento do potencial na região passiva. Esta instabilidade deve-se, provavelmente, à existência de pites metaestáveis. No item IV.2.2.1.1, encontram-se as curvas de Nyquist e de Bode obtidas na solução de 1000 ppm de cloreto, nas duas temperaturas de ensaio. Nota-se a redução dos valores de impedância nos ensaios a 60 ° C, relativamente aos valores registrados à temperatura ambiente.

V.2 EFEITO DO TEMPO DE IMERSÃO

O aumento do tempo de imersão dos eletrodos de todos os materiais em estudo, em solução de 1000 ppm de cloreto, de 1 para 48 horas, causou a elevação dos valores de impedância em uma ordem de grandeza, para ambas as temperaturas de estudo, de acordo com os resultados mostrados no item IV.2.2.1.2. Este aumento foi, possivelmente, causado pelo aumento da espessura do filme passivo (COSTA et al., 2006). Os espectros de impedância mostram um comportamento capacitivo, entre médias a baixas frequências, conforme se observam nos diagramas de Bode, indicativos da presença de uma camada passiva de óxido. A maior resistência do filme com o envelhecimento pode ser, de fato, resultado do aumento da espessura do filme, de acordo com estudo de ALAMR et al. (2006), sobre a fratura de filmes passivos formados nos aços inoxidáveis tipo 304, 316 e 904L.

Os potenciais de corrosão registrados após as 48 horas de exposição ao meio, apresentados nas tabelas IV.28, IV.29, IV.30, IV.31 e IV.32, são substancialmente mais elevados do que os potenciais exibidos pelos eletrodos após 1 hora de imersão no eletrólito considerado, conforme tabela V.8, a seguir. Este resultado endossa a teoria acima apresentada sobre a influência da espessura do filme no aumento do valor da impedância, para todos os materiais pesquisados.

Tabela V.8: Potenciais de corrosão

MATERIAL	E _{corr} (média, mV)	
	1h (sol.1)	48h (sol.1)

	T.amb	60 °C	T.amb	60 °C
S30400	-157	-242	-41	-114
S31600	-222	-228	-116	-135
N8904	-151	-215	-96	-114
S31803	-133	-248	-16	-102
S32760	-127	-246	-57	-121

V.3 EFEITO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO

Outro resultado importante foi a redução da resistência à corrosão por pite dos aços tipo 304 e 316 na presença dos inibidores, para ambas as temperaturas estudadas, conforme visto nas tabelas V.2 e V.4. A adição dos compostos químicos mostrou-se ainda mais agressiva ao material do que o efeito isolado do aumento da temperatura na solução contendo apenas cloreto, observando-se uma redução drástica nos valores de potencial de pite, sobretudo para o aço tipo 304. A redução do potencial de pite, na presença de inibidores de corrosão, para o aço tipo 304, foi de 279 mV_{ECS} para os ensaios realizados à temperatura ambiente e de 280 mV_{ECS}, para os ensaios realizados à 60 °C. Para o aço tipo 316, a redução foi de 40 e 147 mV_{ECS}, para os ensaios realizados à temperatura ambiente e à 60 °C, respectivamente. Estes valores foram obtidos a partir dos potenciais médios de pite transcritos nas tabelas V.2 e V.4.

A densidade de corrente de passivação média ($I_{\text{pass médio}}$) foi pouco afetada pela adição dos inibidores para os três materiais estudados, nas duas temperaturas de estudo, sendo os valores encontrados da mesma ordem registrada no meio isento de inibidores.

A mistura de inibidores usada na solução 2 - 18HEDP / 27MoO₄²⁻ / 4,5PO₄³⁻ / 4,5Zn²⁺ -, elaborada por SOUZA (2007), para aplicação em sistemas de refrigeração industrial, mostrou, segundo o autor, eficiente poder de inibição da corrosão para o aço carbono, nas temperaturas de 40 e 60 °C. No caso presente, o comportamento dos aços tipo 304 e 316 pode ser explicado através de dois mecanismos. No primeiro, uma adsorção competitiva entre íons agressivos e os ânions presentes na solução de inibidores se estabelece na superfície, promovendo a formação de uma camada com características diferentes. No segundo, sugere-se que uma camada insuficiente de ânions, presentes em baixa

concentração na solução 2, é absorvida, propiciando a iniciação de pites como resultado de uma despolarização catódica (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1974).

Os potenciais de corrosão dos aços tipo 304, 316 e 904L sofreram queda de, aproximadamente, 100, 40 e 100 mV, respectivamente, nos ensaios realizados à temperatura ambiente em meio de inibidores, relativamente aos valores obtidos na solução de cloreto isenta de inibidores. À temperatura de 60 °C, a redução foi, na mesma ordem, de 40, 40 e 50 mV, conforme se verifica na tabela V.9, abaixo. Estes valores foram obtidos em ensaios de impedância eletroquímica apresentados no item IV.2.2.2. Esses dados confirmam, portanto, a tendência prejudicial dos inibidores de corrosão formulados para aço ao carbono sobre a passivação das ligas inoxidáveis.

Tabela V.9: Potencial de corrosão				
MATERIAL	E _{corr} (média, mV)			
	1h (sol.1)		1h (sol.2)	
	T.amb	60 °C	T.amb	60 °C
S30400	-157	-242	-256	-262
S31600	-222	-228	-261	-270
N8904	-151	-196	-261	-252

V.4 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DAS LIGAS

O estudo da susceptibilidade à corrosão localizada mostrou a influência de diferentes substratos na resistência do filme passivo formado na superfície metálica. Comparando-se os resultados dos ensaios de polarização anódica, apresentados no item IV.2.1.1, observam-se diferenças nas respostas dos cinco materiais pesquisados.

ALAMR et al. (2006) determinaram que a carga de fratura de filmes passivos, formados em soluções de cloreto de variadas concentrações sobre aços inoxidáveis, é primordialmente influenciada pela composição química das ligas, assumindo outras variáveis, tais como, pH, concentração de sal, potencial, tempo e temperatura, importância secundária na ruptura do filme. As medidas das cargas de fratura foram realizadas usando-se a técnica de nanoindentação, com taxa de carregamento de 50µ/s. A conclusão dos autores é que a carga necessária para a fratura do filme passivo aumenta

com o aumento do teor de Cr na liga, tendo sido obtida, por ordem decrescente da resistência do filme, a seguinte sequência de ligas: aço tipo 904L, 304 e 316. A explicação reside na relação inversa existente entre a fração de Fe e a carga de ruptura do filme passivo, estabelecida, no mesmo trabalho, através da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Estes dados são coerentes com as curvas de polarização exibidas no item IV.2, as quais indicam a maior susceptibilidade à corrosão por pites para o aço inoxidável tipo 316, para o qual foi obtida a menor faixa de potenciais de passivação em meio de cloreto, tendo sido registrados os menores valores de potencial de pite, para ambas as temperaturas de estudo. O aço tipo 316 possui a menor concentração de Cr entre os cinco materiais em estudo. O aço tipo 304, que possui teor de Cr superior ao do aço tipo 316, apresentou uma faixa de passivação mais extensa, tendo sido registrados valores de potenciais de pite mais elevados do que aqueles apresentados pelo aço tipo 316. Estes dados experimentais contrariam, entretanto, os valores teóricos de resistência ao pite, calculados em função da composição química dos materiais, através das expressões de índice equivalente de resistência ao pite (PREN), apresentados na tabela IV.18. De acordo com esta tabela, o aço tipo 316 apresenta resistência ao pite superior ao do aço tipo 304 em função da adição de Mo. Os aços inoxidáveis tipo 904L, duplex S31803 e superduplex S32760, com teores de Cr os mais elevados, exibem perfis semelhantes entre si para as curvas de polarização, apresentando-se no estado passivo para extensas faixas de potenciais, associadas a baixas densidades de corrente.

Os diagramas de Nyquist apresentados no item IV.2.2.1 mostram também diferença no comportamento dos cinco tipos de aços inoxidáveis pesquisados, indicando que os processos que ocorrem na interface metal-solução são distintos e dependentes da composição das ligas. A sequência dos materiais, por ordem decrescente dos valores de impedância encontrados, foi: UNS S30400, S31600, N8904, S31803 e S32760. Esta relativa classificação deve-se prioritariamente à composição química das ligas. No mesmo trabalho referenciado no parágrafo anterior, foi determinado que a espessura do filme passivo decresceu com a adição de Mo à liga, tendo o maior valor sido encontrado, pelos autores, para o aço tipo 304. Além disso, a fração de Cr encontrada no filme formado sobre o aço tipo 904L foi inferior à do filme sobre o do aço tipo 304, embora a concentração deste elemento no aço tipo 904L fosse maior. Isto ocorre, segundo o autor, devido à substituição do óxido de cromo pelo óxido de molibdênio. As mesmas evidências foram encontradas por EL DAHAN, H.A.(1999), segundo o qual a presença

de Mo produz um filme de elevada relação Mo/Cr. Conclui-se, portanto, que a espessura do filme de passivação, isoladamente, não pode ser considerada um critério de proteção para as ligas, existindo outras características do filme que podem interferir na cinética da ação corrosiva, tais como a composição, estrutura, continuidade, adesão ao substrato, coesão e propriedades mecânicas, principalmente (SHEIR et al., 1994). Deve-se lembrar ainda que todos esses fatores são, por sua vez, resultantes da interação entre o substrato e o eletrólito, havendo, por conseguinte, substanciais diferenciações na formação dos filmes de passivação, conforme a liga em consideração. Infere-se, pelo exposto, que a ordem decrescente dos valores de impedância exibidos no item referenciado não reflete o grau de resistência à corrosão por pite apresentado pelas ligas em estudo. De fato, os aços inoxidáveis tipo 304 e 316, para os quais foram registrados os maiores valores de impedância, demonstraram evidente susceptibilidade à corrosão por pite em meio de cloreto, nas temperaturas ambiente e a 60 °C, ao passo que os aços tipo 904L, duplex S31803 e superduplex S32760 exibiram comportamento passivo nas mesmas condições. Deduz-se, por essas razões, que o ensaio de impedância eletroquímica mostra-se, portanto, inadequado para uso em comparações diretas entre materiais ou classificação das suas resistências à corrosão. As variações da impedância com a temperatura, para cada material investigado, já foi apresentada nos itens anteriores, mostrando uma resposta do mesmo filme ao aumento da temperatura, a qual correspondeu a uma tendência de redução dos valores de impedância. Contudo, deve-se reiterar a observação de que valores de impedância de filmes de passivação, formados em ligas com diferentes composições, não devam ser comparados diretamente, não guardando ainda uma relação direta com a resistência a corrosão localizada, avaliada em ensaios de polarização anódica.

As figuras V.1 A/B, abaixo, resumem os resultados de deformação final (ϵ_{final}) e tempo de ruptura (T_{total}) obtidos nos ensaios BTB realizados para os 5 aços inoxidáveis, nas três condições experimentais: ensaio ao ar, ensaio em solução à temperatura ambiente e ensaio em solução a 60 °C. Para o aço inoxidável S30400, há nítidas evidências, por estes parâmetros, de perda de ductilidade em meio de cloreto nos ensaios realizados à temperatura de 60 °C. Estas evidências foram confirmadas pela presença de microtrincas nas superfícies laterais dos corpos-de-prova fraturados nos ensaios realizados a 60 °C, conforme discutido no item V.1. Já foi visto nos itens V.2, V.3, e V.5, individualmente para cada material, que os percentuais finais de deformação, assim como os tempos de ruptura, obtidos para os aços inoxidáveis S31600, N08904 e S32760, independem das

condições do experimento, permanecendo inalterados nos ensaios ao ar e em solução de cloreto, para ambas as temperaturas de estudo, segundo o critério estatístico adotado. Para o aço S31803, ainda que o efeito observado seja menos severo do que para o aço tipo 304, foram detectadas diferenças significativas entre os ensaios BTDR realizados ao ar e em solução de cloreto à temperatura de 60 °C, de acordo com o nível de significância adotado no método estatístico de análise de variância das médias dos valores de ϵ_{final} e T_{total} . Esta discussão já foi vista no item V.4.

Para a comparação entre o desempenho dos cinco aços inoxidáveis entre si, os resultados experimentais de deformação final, obtidos para os cinco materiais, foram analisados, também, segundo método estatístico de análise de variância, para avaliar o efeito dos materiais em cada uma das três condições nas quais os experimentos foram realizados, que são: ensaio ao ar, ensaios em solução à temperatura ambiente e ensaios à temperatura de 60 °C. Ao nível de significância, α , igual 0,05, rejeita-se, sob as três condições experimentais, a hipótese de igualdade de médias das deformações finais produzidas pelo fator “material”, ou seja, as diferenças obtidas nas taxas de deformação final são dependentes do material ensaiado, nas três condições experimentais estudadas. A aplicação dos testes de Tukey, de diferença significativa mínima (DSM) e de Duncan, para avaliar diferenças pareadas de médias das deformações finais, confirma a diferença significativa entre as médias das deformações encontradas na condição experimental em solução, nas duas temperaturas de estudo, entre o aço inoxidável N08904 e os demais. Os resultados da análise estatística encontram-se no Apêndice. De posse deste resultado e, ainda, recorrendo-se aos gráficos da figura V.1, afirma-se que o aço inoxidável N08904 apresenta o melhor comportamento na solução de cloreto estudada, em ambas as temperaturas de estudo. Conclui-se, por isso, e ainda pelo comportamento passivo exibido nos ensaios de polarização, que o aço tipo N08904 possui um filme passivo de elevada estabilidade na solução de cloreto estudada, permanecendo livre de ataques por pites ou CST. De acordo com as mesmas análises, o aço S32760 apresenta adequada resistência à corrosão localizada, no meio analisado, não tendo sido observada susceptibilidade à corrosão por pite ou CST nas condições descritas.

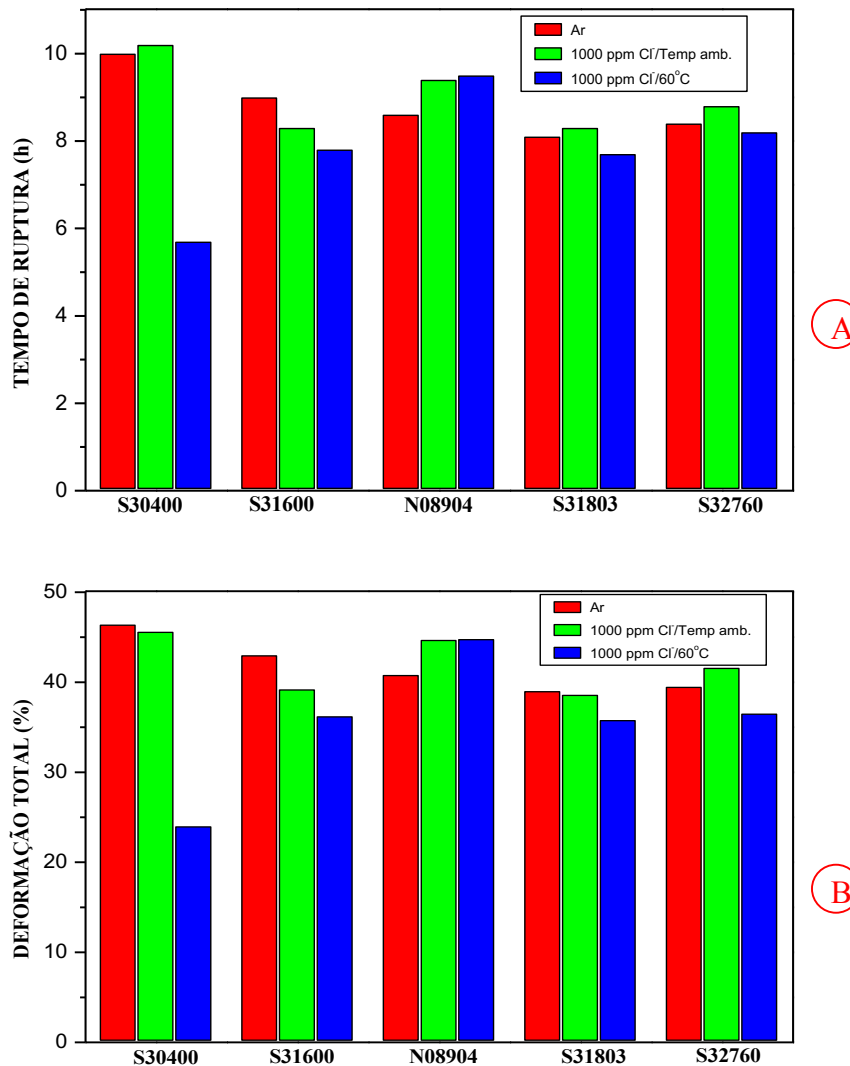


Figura V.1: Resultado de ensaio BTDR (A) Tempo de fratura. (B) Deformação total.

Os resultados para o aço inoxidável tipo 304 estão de acordo com CANSEVER et al. (1999) que, em estudo sobre a ação de íons molibdato na inibição da CST do mesmo aço, determinaram que o número de trincas diminuía nos aços ligados ao Mo. Entretanto, os mesmos argumentos não explicam a redução de ductilidade nos ensaios BTDR, encontrada para o aço tipo S31803. Conforme visto no capítulo II, não só o Mo, mas também outros elementos de liga possuem papel fundamental na formação dos filmes passivos sobre a superfície dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex, como o Cr, N, W e o Ni. POTGIETER et al. (2008) mostraram o aumento da faixa de passivação dos aços duplex de 22% Cr em solução de água do mar e, conseqüentemente, o aumento da resistência à corrosão por pite, com o aumento do teor de Ni de 5% para 13%. Deve ser

ressaltado que o aumento do teor de Ni resultou em aumento da fase austenita – fase considerada menos resistente ao ataque por cloreto – sendo dominante a influência do teor de Ni, nesta fase, relativamente à partição austenita/ferrita, ainda segundo POTGIETER et al. (2008). Com relação à CST, COPSON (1959), apud SHIPILOV (2008), determinou que a resistência à CST das ligas de aço inoxidável austenítico era função do teor de Ni das mesmas, ressaltando que as principais ligas de Fe-Cr-Ni comercialmente usadas, como os aços tipo 304 e 316, deveriam ter entre 48-50%Ni para se tornarem imunes à CST. Os resultados do autor referem-se a ensaios obtidos em solução em ebulição de 42%MgCl₂.

Considerando-se, portanto, os resultados experimentais obtidos, pode-se classificar os materiais desta pesquisa, conforme com a resistência à corrosão por pite e à corrosão sob tensão demonstradas, de acordo com a seguinte ordem decrescente de resistência:

- 1- N08904 (isento de pite, isento de CST)
- 2- S32760 (isento de pite, isento de CST)
- 3- S31803 (isento de pite, indicativo de possibilidade de CST)
- 4- S31600 (pite, isento de CST)
- 5- S30400 (pite, CST)

VI. CONCLUSÃO

1. Os aços UNS S30400 e S31600 apresentaram susceptibilidade à corrosão por pite em solução de 1000 ppm de cloreto e pH 7, nas temperaturas ambiente e de 60 °C. Os aços UNS N08904, S31803 e S32760 mostraram elevada resistência à corrosão por pite nas mesmas condições, de acordo com os ensaios de polarização realizados.
2. A corrosão por pite dos aços UNS S30400 e S31600 é intensificada nos ensaios de polarização realizados à 60 °C. Foi observado que o aumento da temperatura provocou redução no valor do potencial de pite, para ambos os materiais.
3. Foi observado ainda o efeito negativo do aumento da temperatura na passivação de todos os materiais estudados, através dos resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica. Isto se deve, provavelmente, às alterações da cinética de crescimento do filme passivo na superfície metálica, que modificam, por sua vez, a estrutura dos óxidos formados.
4. A menor resistência à corrosão por pite em meio de 1000 ppm de cloreto foi obtida para o aço inoxidável tipo 316, nas duas temperaturas de ensaio, devido, provavelmente, ao menor teor de Cr da liga.
5. O emprego dos inibidores de corrosão causou efeito negativo à resistência à corrosão dos aços inoxidáveis UNS S30400 e S31600, para os quais foram observadas reduções dos potenciais de pite, em ambas as temperaturas estudadas, em ensaios de polarização anódica.
6. A resistência dos filmes de passivação, formados sobre os substratos, aumenta com o tempo de exposição das ligas ao eletrólito, em decorrência, provavelmente, do aumento da espessura dos mesmos.
7. A corrosão sob tensão do aço UNS S30400 em solução de 1000 ppm de cloreto é fortemente dependente da temperatura. Para a temperatura de 60 °C, em ensaio de tração realizado com taxa de deformação de $9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, o material apresentou mecanismos de

dano associados à CST. À temperatura ambiente, não foi evidenciada sensibilidade da liga ao eletrólito.

8. Os aços UNS S31600, N08904, e S32760 não apresentaram susceptibilidade à corrosão sob tensão em solução de 1000 ppm de cloreto nas temperaturas ambiente e de 60 °C.

9. O aço S31803 apresentou um indicativo de susceptibilidade à CST em solução de 1000 ppm de cloreto à temperatura de 60 °C, tornando-se necessária a realização de ensaios adicionais para a conclusão sobre o comportamento do material.

10. O ensaio de impedância eletroquímica não se mostrou uma técnica adequada para a comparação direta do comportamento em corrosão localizada das diferentes ligas de aço inoxidável estudadas.

VII. RECOMENDAÇÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Para a utilização confiável de materiais em sistemas de refrigeração, alguns trabalhos complementares devem ser desenvolvidos com fins à garantia da vida útil projetada de equipamentos, sem falhas prematuras. Eles devem incluir, entre outros:

1. Estudo da susceptibilidade da CST dos aços inoxidáveis objetos desta tese, por meio de ensaio de tração BTB, utilizando-se diferentes taxas de deformação e diferentes potenciais aplicados;
2. Determinação da composição da camada passiva formada sobre as ligas em estudo, através das técnicas de espectroscopia de elétrons Auger e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS);
3. Determinação da influência da microestrutura na susceptibilidade à corrosão por pites e CST, empregando-se amostras das ligas com diferentes tratamentos térmicos e análises em microscópio eletrônico de transmissão;
4. Determinação da influência simultânea da temperatura e potencial seguros de operação das ligas em estudo, por meio de ensaios de tração BTB realizados em diferentes temperaturas e potenciais aplicados.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL MEGUID, E. A., MAHMOUD, N. A., *"Inhibition of Bromide Pitting Corrosion of type 904L Stainless Steel"*, **Corrosion**, vol. 59, n.2, pp.104-111, 2003;

ABE, S., KOJIMA, M., HOSOI, Y., *"Stress Corrosion Cracking Susceptibility Index, I_{SCC} , of Austenitic Stainless Steels in constant Strain-Rate Test"*. In: **Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain Rate Technique**, 1977, Canada, ed. Payer, J.H., Columbus, B., ASTM STP 665, pp. 294-304, 1979;

ALAMR, A., BAHR, D. F., JACROUX, M., *"Effects of Alloy and Solution Chemistry on the Fracture of Passive Films on Austenitic Stainless Steel"*, **Corrosion Science**, vol.48, pp. 925-936, 2006;

ALFURAIJ, A. M., ALALI, S. A., *"Study of the corrosion behavior on the cooling water corrosion inhibitor"*, paper submitted to **International Corrosion Congress for 15th ICC Conference** , Granada, Spain, 2002;

ANGELINI, E., BENEDETTI, B., ROSALBINO, F., *"Microstructure Evolution and Localized Corrosion Resistance of an Aged Superduplex Stainless Steel"*, **Corrosion Science**, 46, pp. 1351-1367, 2004;

ANGELIU, T. M., ANDRESEN, PP L., **Corrosion**, 52, pp28 -35, 1996 apud ZHANG, S., SHIBATA e HARUNA, T., 2005;

ASM HANDBOOK, *"Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection"*, vol. 13 A, American Society for Metals, pp. 896, 2003a;

ASM HANDBOOK, *"Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection"*, vol. 13 A, American Society for Metals, pp. 699-7007, 2003b;

ASM HANDBOOK, *"Corrosion: Materials"*, vol. 13 B, American Society for Metals, pp 62, 2005a;

ASM HANDBOOK, "*Corrosion: Materials*", vol. 13 B, American Society for Metals, pp 054-057, 2005b;

ASTM A 240/A 240M – 04 a, Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications, ASTM International, Estados Unidos, 2004;

ASTM A 800/A 800M – 01, Standard Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof, ASTM International, Estados Unidos, 2006;

ASTM G 48-03, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, 2003;

ASTM G 129-00, Standard Practice for Slow Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking, 2006

ASTM-E 8/E 8M – 08; Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, ASTM International, Estados Unidos, 2008;

BARCIK, J., "*Mechanism of σ phase formation in Cr-Ni austenitic steels*", **Materials Science Technology**, 4, pp. 5-15, 1988 apud ESCRIBA, et al., 2006;

BASTOS, I. N., PONCIANO, J. A. G., CANDIDO, L. C., "*Comportamento em corrosão sob tensão do sistema aço inoxidável austenítico em soluções aquosas contendo cloretos*", **VI Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável – INOX 99** – SP, 1999;

BASTOS, I. N., PONCIANO, J. A. G., NOGUEIRA, R. P., "*The influence of temperature on the electrochemical behavior of austenitic stainless steel in $MgCl_2$* ", **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 6, n. 1, pp. 59-63, 1995;

BATISTA, S. R. D. F., **Resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex fundidos em ambientes contendo íons cloreto e CO_2** , Tese de doutorado, UFScar, 2002, apud MORENO, 2004;

BERNHARDSSON, S. *"The corrosion resistance of duplex stainless steels"*, In: **Proceedings of Conference Duplex Stainless Steels 91**, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, Beaune, França, 1991;

BERTHIER, T.; KUROMOTO N. K.; PAREDES, R. S. C., *"Fragilização por Hidrogênio em Juntas Soldadas de Aços Inoxidáveis Superausteníticos em Ácido Sulfúrico"*, **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, 2003;

BOND, A. P., LIZLOVS, E. A., **J. Electrochem. Soc.**, vol. 115, pp.1130, 1968, apud SZKLARSKA-SMIAALOWSKA, S., 1974

BOND, A. P., **J. Electrochem. Soc.**, vol.120, pp. 603, 1973, apud SZKLARSKA-SMIAALOWSKA, 1986;

CALLIARI, I., RAMOUS, E., ZANESCO, M., *"Investigation of Secondary Effect on 2205 DSS Fracture Toughness"*, **Duplex 2007 international Conference & Expo**, Grado, Italy, 2007;

CALLIARI, I., ZANESCO, M., RAMOUS, E., *"Precipitazione di fasi secondary in un acciaio duplex 2205 trattato isotermicamente"*, **La Metallurgia Italiana**, pp. 41-45, 10/2004;

CANSEVER, N., ÇAKIR, A. F., ÜRGEN, M., *"Inhibition of Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel BY Molybdate Ions at Elevated Temperature under Salt Crust"*, **Corrosion Science**, vol.41, pp. 1289-1303, 1999;

Carmer, S. G., Swanson, M. R., *"An evaluation of ten pairwise multiple comparison procedures by Monte Carlo methods"* **J. Amer. Statist. Ass.**, vol.68:341, p.66-74, 1973.

CHARLES, J., In: **Proc Duplex Stainless Steel**, eds. de Physique, France, pp. 3, 1991, apud MERINO e PENA, 1993;

CHASTELL, D. J.; FLEWITT, E. J. *"The formation of the phase σ during long term high temperature creep of type 316 austenitic stainless steel"*. **Materials Science and Engineering**, Vol.38, pp.153-162, 1979, apud ESCRIBA et al., 2006;

CLAYTON, C. R., ROZENSWEIG, L., OVERSLUIZEN, M., LU, Y. C., in: *"Surfaces, inhibition and passivation"*, Vol.323, ed. McCafferty e Brodd, R. J., **Electrochemical Society**, Pennington, NJ, 1986 apud EL DAHAN, H.A., 1999;

COPSON, H.R., *"Effect of Composition on Stress Corrosion Cracking of some Alloys Containing Nickel"*. In: **Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture**, ed. RHODIN, T.N., Interscience Publishers, N.Y, pp. 247-267, 1959, apud SHIPILOV, S.A., 2008.

COSTA, I., FRANCO, C. V., KUNIOSHI, C. T., ROSSI, J. L., *"Corrosion Resistance of Injection-Molded 17-4PH Steel in Sodium Chloride Solution"*, **Corrosion**, vol.62, n. 4, pp. 357-365, 2006;

CVIJOVIC, Z., RADENKOVIC, G., *"Microstructure and Pitting Corrosion Resistance of Annealed Duplex Stainless Steel"*, **Corrosion Science**, 48, pp.3887-3906, 2006;

DEAN, JR., *"Review of Recent Studies on the Mechanisms of Stress-Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels"*. In: **Stress Corrosion-New Approach**, 1975, ed. Craig, Jr., H., L., ASTM STP 610, pp. 308-335, 1976;

DIEGLE, R. B., BOYD, W. K., *"The role of Film Rupture During Slow Strain-Rate Stress Corrosion Cracking Testing"*, In: **Proceedings of Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain Rate Technique**, 1977, Canada, ed. Payer, J. H., Columbus, B., ASTM STP 665, pp. 26-46, 1979;

DILLON, C. P; **Corrosion Resistance of Stainless Steels**, Marcel Dekker, Inc., NY, 1995;

DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A., NEWMAN, R. C., *"Detection of Deleterious phases in Duplex Stainless Steel by Weak Galvanostatic Polarization in Halide Solutions"*, **Corrosion Science**, 48, pp. 2577-2591, 2006;

EL DAHAN, H. A., *"Pitting corrosion inhibition of 316 stainless steel in phosphoric acid-chloride solutions – Part II AES investigation"*, **Journal of Materials Science**, vol.34, pp 859-868, 1999;

ESCRIBA, D. M., MATERNA-MORRIS, E., PLAUT, R. L., PADILHA, A. F., *"Efeito do Molibdênio na Composição Química da Fase Sigma em três Tipos de Aços Inoxidáveis"*, **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, 2006;

ESWARAN, M. S., MATHUR, P. K., *"Physico-chemical evaluation of corrosion inhibitors for carbon steel used in the process cooling water systems"*. **Corrosion Science**, Vol.38, n.10, pp. 1783-1790, 1996;

FEMENIA, M., PAN, J., LEYGRAF, C., LUUKKONEN, P., *"In Situ Study of Selective Dissolution of Duplex Stainless Steel 2205 by Electrochemical Scanning Tunnelling Microscopy"*, **Corrosion Science**, 43, pp. 1939-1951, 2001;

FONTANA, M. G., GREENE, N. D., **Corrosion Engineering**, McGraw-Hill Inc., USA, 1967;

GALVELE, J. R., *"A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility"*, **Corrosion Science**, vol. 27, 1987;

GARFIAS-MESIAS, L. F., SYKES, J. M., TUCK, C. D. S., *"The Effect of Phase Compositions on the Pitting Corrosion of 25 Cr Duplex Stainless Steel in Chloride Solutions"*, **Corrosion Science**, Vol. 38, n. 8, pp. 1319-1330, 1996;

GE, H. H., GUO, R. F., GUO, Y. S., ZHANG, H. X., ZHOU, G. D., *"Scale and Corrosion Inhibition of Three Water Stabilizers Used in Stainless Steel Condensers"*, **Corrosion**, vol.64, n.6, pp. 553-557, 2008;

GENTIL, V., **Corrosão**, 3ª Edição, livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1996;

GIRALDO, C. P. S., **Precipitação de Fases Intermetálicas na Zona Afetada pelo Calor de temperatura Baixa (ZACTB) na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex**, Dissertação de M.Sc. USP, São Paulo, 2001;

GOPI, D., RAJESWARI, S., *"Surface characterization and electrochemical corrosion behaviour of 304 stainless steel in aqueous media"*, **J Solid State Electrochem**, 6, pp. 194-202, 2002;

GRAVALLOS, M. T. et al., *"Efeito da Usinagem na Estrutura e Propriedades Mecânicas do Aço Superaustenítico ASTM A351 CN3MN"*, **Rev. Esc. Minas**, vol.60, n.1, Ouro Preto, 2007;

GUNN, R. N., **Duplex Stainless Steels – Microstructure, properties and applications**, Abington Publishing, 2003;

HAGEN, M., BOLIGER, W., SCHÖFFLER, W., **Influence of Fluoride in Chloride – containing fgd – suspension on the corrosion resistance of Duplex Stainless Steel**, Bruchsal, Sulzer Weise Gmbh (Technical report) apud ROSSITTI, 2000;

HAKIKI, N.E., et al., *"Semiconducting Properties of Thermally Grown Oxide Films on AISI 304 Stainless Steel"*, **Corrosion Science**, 42, pp. 687-702, 2000;

HISHIDA, M., BEGLEY, J. A., MCCRIGHT, D., STAEHLE, R. W., *"Anodic Dissolution and Crack Growth Rate in Constant Strain-Rate Tests at Controlled Potentials"*, In: **Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain Rate Technique**, 1977, Canada, ed. Payer, J.H., Columbus, B., ASTM STP 665, pp. 47-60, 1979;

HOSSAIN, M.K., ROY, A.K., *"Stress Corrosion Cracking Evaluation of a Target Structural Material by Different Techniques"*, Environment-Induced Cracking of Materials – Chemistry, Mechanics and Mechanisms, vol.2, pp. 185-196. In: **Proceedings**

of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals, Canada, 2004. Ed. Shipilov, S.A., Jones, R.H., Olive, J.-M., Rebak, R.B., 2008;

ILEVBARE, G. O., BURSTEIN, G. T., *"The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions"*, **Corrosion Science** vol. 45, pp.1545-1569, 2003;

ILEVBARE, G. O., BURSTEIN, G. T., **Corrosion Science** vol. 43, 485, 2001, apud ILEVBARE, G. O e BURSTEIN, G. T., 2003;

JOSEFSSON, B., NILSSON, J. O. AND WILSON, A., *"Phase transformation in duplex steels and the relation between continuous cooling and isothermal heat treatment"*, In: **Proceedings of Conference duplex stainless steels 91**, Beaume, Bourgogne, France, 1991. France, 1991, pp. 67-78, apud GIRALDO, 2001;

JUANG, H-K., **Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels**, Tese de doutorado, Universidade de Illinois, EUA, 1989;

KUZNETSOV, Y. I., ZINCHENKO, G. V., **Korroz.: Mater.Zashch.**, n.3, pp.26 apud ZINCHENKO, G. V. e KUZNETSOV, Y. I., 2005;

LACOMBE, PP, BAROUX, B., BERANGER, G., editors. *"Stainless Steels"*, Les Editions de Physiques, Les Ulis, 1993, apud PADILHA, 2002;

LAI, J. K. L., *"A Review of Precipitation Behaviour in AISI Type 316 Stainless Steel"*. **Materials Science and Engineering**, 61, PP 101-109, 1983 apud SEDRIKS, 1996;

LEÃO, E. R. C., **Avaliação do processo de corrosão localizada pela água de refrigeração em feixes de trocadores de calor de monel 400**, tese M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2003;

LI, J. X., WANG, Y. B., QIAO, L. J., *"In situ TEM study of stress corrosion cracking of austenitic stainless steel"*, **Corrosion Science**, 45, pp. 1355-1365, 2003;

LIN, P. R., GIBMER, J., EULERT, S., JOHANSSON, S., CHAI, G.C., **Materials Science Forum**, 524-525, pp. 847, 2006 apud Nilsson, J. -O. et al., 2007;

LIPPOLD, J. C., KOTECKI, D. J., **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**, Wiley-Interscience, Hoboken, EUA; 2005;

LOGAN, H. L., **The Stress Corrosion of Metals**, John Wiley and Sons, Inc., NY, 1966;

LORENZ, K., MEDWAR, G., **Tyssenforschung**, vol.1, pp. 97, 1969 , apud SEDRIKS, 1996;

LU, Y. C., BANDY, R., CLAYTON, C. R., NEWMAN, R.C., **J. Electrochem. Soc.** 130, 1774, 1983 apud EL DAHAN, H.A., 1999;

LUNDIN, C. D., WEN, S., BATTEN, G., **Metallurgical Evaluation Of Cast Duplex Stainless Steels And Their Weldments**. In: Final Report DE-FC36-00 ID13975 - Behavior of Duplex Stainless Steel Castings - vol. 1, Materials Joining Group, University Of Tennessee, Knoxville, 2005;

LUNDIN, C. D., CUI, Y., HARIHARAN, V., *"Duplex Castings Perform Equivalent to Wrought Material for Mechanical Properties and Corrosion Behavior"*, In: **Duplex 2007 International Conference & Expo**, Grado, Italy, , 2007;

MALIK, A. V., ANDIJANI, I. N., SIDDIQI, N. A., **Corrosion Behavior of some Conventional and High Alloy Stainless Steel Seawater**, Technical Report, n. SWCC RDC-20, 1992;

MARSH, D. J., TRETHEWEY, K., SARGENT, D. A., SANFORD, A. J., *"Corrosion Characteristics of Duplex Stainless Steel Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy"*, In: **Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion**, The Institute of Materials, ed. Costa, J. M. e Mercer, A. D., vol.2, pp. 1312-1320, 1993;

MARIANO, N. A.; MUROLO, J. PP, "*Efeito do Tratamento Térmico na Microestrutura e Resistência à Corrosão da Liga 12Cr 1,8Ni 0,1C*", **Revista Matéria**, v. 11, n. 2, pp. 138 – 145, 2006;

MARTINS, L. F. M., PLAUT, R. L., PADILHA, A. F., "*Effect of Carbon on the Cold-worked State and Annealing Behavior of two 18wt%Cr - 8wt%Ni Austenitic Stainless Steels*", **ISIJ International**, vol. 38, n.6, pp. 572-579, 1998;

MARTINS, M., CASTELETTI, L. M., HARA, PP L. T., "*Caracterização Microestrutural e comportamento à Corrosão do Aço Inox Super duplex ASTM A890 Gr 6A* ", **59th ABM CONGRESS**, São Paulo – SP, 2004;

MERELLO, R., BOTANA, F. J., BOTELLA, J., MATRES, M. V., MARCOS, M., "*Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn–N duplex stainless steels*", **Corrosion Science**, 45, pp. 909–921, 2003;

MERINO, P, PENA, G., "*Electrochemical Behaviour of a Duplex Stainless Steel*", In: **Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion**, The Institute of Materials, ed. Costa, J.M. e Mercer, A.D., vol.2, pp. 1359-1367, 1993;

MINAMI, Y., KIMURA, H., IHARA, Y., "*Microstructural Changes in Austenitic Stainless Steels during Long-Term Aging*". **Materials Science Technology**, vol.2, pp. 795-806, 1986, apud SOURMAIL, 2001;

MOAYED, M. H., NEWMAN, R. C., "*Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature*", **Corrosion Science**, 48, pp.1004–1018, 2006;

MOM, A. J. A., DENCHER, R. T., WEKKEN, C. J. V. D., SCHULTZA, W. A., "*Some Aspects of the Stress Corrosion Testing of Austenitic, Ferritic-Austenitic and Ferritic Types of Stainless Steel by Means of the Slow Strain –Rate Method*". In: **Proceedings of the Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain Rate Technique**, 1977, Canada, ed. Payer, J. H., Columbus, B., ASTM STP 665, pp. 305-319, 1979;

MONTEMOR, M.F. et al., *"The role of Mo in the Chemical Composition and Semiconductive Behaviour of Oxide Films Formed on Stainless Steels"* **Corrosion Science**, 41, pp. 17-34, 1999;

MORENO, J. R. S., **Degradação da Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Duplex, devido ao Envelhecimento em Baixas Temperaturas por Tempos Prolongados**, Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2004;

NIEDRACH, L.W., STODDARD, W. H., **Corrosion** vol. 42, pp. 546-549, 1986, apud ZHANG, S., SHIBATA e HARUNA, T., 2005;

NILSSON, J.-O., *"Overview: Super Duplex Stainless Steels"*. **Materials Science and Technology**, 8(8), pp. 686-700, 1992 apud LUNDIN, 2007;

NILSSON, J.-O., *"The Physical Metallurgy of Duplex Stainless Steel"*. In: **Proceedings of the Conference duplex stainless steel 97**. The Netherlands, pp. 73-82, 1997, apud GIRALDO, 2001;

NILSSON, J.-O., CHAI, G., KIVISÄKK, U., *"The Physical Metallurgy of Duplex Standard Steel"*, In: **DUPLEX 2007 International Conference & Expo**, Grado, Itália, 2007;

NISBET, W. J., LORIMER, G. W., NEWMAN, R. C., *"A Transmission Electron Microscopy of Stress Corrosion Cracking in Stainless Steels"*, **Corrosion Science**, Vol. 35, 1-4, pp. 457-469, 1993;

OKAMOTO, G., *"Passive Film of 18-8 Stainless Steel Structure and Its Function"* **Corrosion Science**, vol. 13, pp. 471, 1973;

OKAMOTO, H. et al., **The Sumitomo Search**, n° 54, pp. 21-29, 1993 apud YAMASHITA, M. et al., 2007;

OLIVIER, D., VIGNAL, V., OLTRA, R., *"A Mechanical-Electrochemical Approach to Solve key Issues in Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steel at the Microscale"*, In: **Duplex 2007 international Conference & Expo**, Grado, Italy, 2007;

PADILHA, A. F., RIOS, PP R., *"Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels"*, **ISIJ International**, Vol. 42, No. 4, pp. 325–337, 2002;

PADILHA, A. F., PLAUT, R. L., RIOS, PP R., *"Annealing of Cold-worked Austenitic Stainless Steels"*, **ISIJ International**, Vol. 43, No. 2, pp. 135–143, 2003;

PARK, C.J., RAO, V.S., KWON, H.S., *"Effects of Sigma Phase on the Initiation and Propagation of Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steel"*, **Corrosion**, vol.61, n.1, pp. 75-83, 2005;

PAYER, J. H., BERRY, W. E., BOYD, W. K., *"Evaluation of Slow Strain-Rate Stress Corrosion Tests Results"*. In: **Proceedings of the Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain Rate Technique**, 1977, Canada, ed. Payer, J.H., Columbus, B., **ASTM STP 665**, pp. 61-77, 1979;

PEEV, T., et al., *"Some data on the dynamics of corrosion process in water circulation cooling systems"*, **Monatshefte für Chemie**, 132, pp. 1181-1188, 2001;

PERREN R. A., et al., *"Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steels in Chloride Ion Containing Environments: Investigations by Means of a New Microelectrochemical Method II. Influence of Precipitates"*, **Corrosion Science**, 43, pp. 727-745, 2001a;

PERREN R. A., et al., *"Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steels in Chloride Ion Containing Environments: Investigations by Means of a New Microelectrochemical Method II. Precipitation Free States"*, **Corrosion Science**, 43, pp. 707-726, 2001b;

MONTGOMERY, D.C., **Design and analysis of experiments**, John Wiley and Sons, New York, 3 ed., 649p., 1991;

POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI, T., *"Effect of Sigma-Phase Morphology on the Properties of Duplex Stainless Steels"*, **Microsc Microanalise** 11 (Suppl 2), pp. 230-231, 2005;

PONCIANO, J. A. C., **Contribuição ao Estudo da Corrosão sob Tensão de um Aço ABNT 304 Através das Técnicas de Deformação Dinâmica sob Tração Lenta e impedância Eletroquímica**, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Brasil, 1991;

POTGIETER, J.H., OLUBAMBI, P.A., et al., *"Influence of Nickel Additions on the Corrosion Behaviour of Low Nitrogen 22% Cr Series Stainless Steels"*, **Corrosion Science**, 50, pp. 2572-2579, 2008;

POURBAIX, M., **Lições de Corrosão Eletroquímica**, 3ª ed., CEBELCOR, Bruxelas, 1987;

RAVINDRANATH, K., MALHOTRA, S. N., *"The Influence of Aging on the Intergranular Corrosion of 22Cr-5Ni Duplex Stainless Steel"*, **Corrosion Science**, vol.37 (1), pp. 121-132, 1995;

RIDEOUT, P.P.S., Abstract 67, 20th Annual NACE conference, Chicago, 1964, apud LOGAN, 1966;

ROSSITTI, S. M., **Efeito do Nb na microestrutura e nas Propriedades Mecânicas do Aço Inoxidável Superduplex Fundido SEW 410 W Nr. 1.4517**, Tese de D.Sc, USP, 2000;

RUTHER, W.E., SOPPET, T.F., **Corrosion**, 44, 791-799, 1988, apud ZHANG, S., SHIBATA e HARUNA, T., 2005;

SAITHALA, J. R., ATKINSON, J. D., *"Effect of Temperature Chloride concentration on the pitting behaviour of ZERON 100, 2205 and FERRALIUM alloy255 Duplex Stainless Steel"*, In: **Duplex 2007 International Conference & Expo**, Grado, Italy, 2007a;

SAITHALA, J.R., ATKINSON, J.D., *"Stress Corrosion Behaviour of Super Duplex Stainless Steel in Dilute Chloride Solution at 130 °C "*, In: **Duplex 2007 International Conference & Expo**, Grado, Italy, 2007b;

SANDVIK, Tomas Alexa, *"Desenvolvimento do Hyper Duplex SAF 2707 HD"*, Sandvik Materials Technology, Sandviken, Suécia, 2007;

SANTOS FILHO, M. A., **Avaliação de Inibidores de Corrosão à base de Fósforo para Águas de Refrigeração Industrial**, tese de mestrado, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998;

SCHARFSTEIN, L. R., BRINDLEY, W. F., **Corrosion**, 14, 588t, 1958, apud LOGAN, 1966;

SEDRIKS, A. J., *"Stress Corrosion Cracking Test Methods"*, In: **Corrosion Testing Made Easy**, vol.1, NACE, 1990;

SEDRIKS, A. J., **Corrosion of Stainless Steels**, segunda edição, John Wiley and Sons, 1996;

SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E., *"Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L"*, **Revista Escola de Minas**, vol.60, n.1, Ouro Preto, Jan/Mar, 2007;

SHIPILOV, S.A., *"Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue: A Record of Progress, 1873-1973"*, Environment-Induced Cracking of Materials – Chemistry, Mechanics and Mechanisms, vol.1., pp. 507-557. In: **Proceedings of the Second International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals**, Canada, 2004. Ed. Shipilov, S.A., Jones, R.H., Olive, J.-M., Rebak, R.B., 2008;

SHREIR, L. L., JARMAN, R. A., BURSTEIN, G. T., **Corrosion –Metal Environment Reactions**, Vol.1, 3ª. ed., 1994;

SOLOMON, H. D., DEVINE, T. M., *"Influence of microstructure on the mechanical properties and localized corrosion of a duplex stainless steel"*. In: **Proceedings of MiCon-78: Optimization of Process Properties and Service Performance through Microstructural Control**, ASTM STP 672, 1978, eds. Halle Abrams, G.N. Maniar, D.A. Nail and H.D. Solomon, ASTM, pp. 430-461, apud ROSSITTI, 2000;

SOURMAIL, T., *"Precipitates in creep resistant austenitic stainless steels"*, **Material Science and Technology**, vol.17, pp.1-14, 2001;

SOUZA, E. A., **Avaliação dos inibidores de corrosão de sistemas de resfriamento industrial operando com ciclos de concentração elevados**, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007;

STAEHLE, R. W., *"The theory of stress corrosion cracking"*, pp. 223, **NATO Science Committee**, Brussels, 1981;

STREICHER, M.A, SWEET, A.J., **Corrosion** 25, pp. 1-6, 1969, apud SHIPILOV, S.A., 2008.

STRUTT, A. J., LORIMER. G. W., Conf. Proc., **Int. Conf. on Duplex Stainless Steel**, pp. 310, 1986 apud POHL et al., 2005;

SZKLARSKA-SMIAALOWSKA, S., *"The Pitting of Iron-Chromium-Nickel Alloys"*, In: **Proceedings of U.R. Evans Conference on Localized Corrosion**, Williamsburg, Virginia, 1971, eds. Staehle, R.W., Brown, J.K., Agrawal, A., NACE, vol.3, pp. 312-341, 1974;

SZKLARSKA-SMIAALOWSKA, S., *"Pitting Corrosion of Metals"*, NACE, 1986;

TAVARES, S. S. M., CASTRO, J. L. G., CORTE, R. R. A., SOUZA, V. M., PARDAL, J. M., *"Detecção de Pequenos Teores de Fase Sigma e Avaliação dos seus Efeitos na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803"*, **ENGEVISTA**, v.8, n.2, pp. 77-82, 2006;

THORVALDSSON, T., NILSSON, J.-O., LIU, P., *"Microstructural Characterization of Stainless Steel-Industrial Applications"*. **Micron and Microscopica Acta**, vol. 22, n.1/2, pp. 185-186, 1991 ;

TOMASHOV, N. D., CHERNOVA, G. PP, MARCOVA, O. N., *"Investigation of Pitting Repassivation on 18Cr-14Ni Steels Additionally alloyed with V, Si, Mo or Re"*, In: **Proceedings of U.R. Evans Conference on Localized Corrosion**, Williamsburg, Virginia, 1971, eds. Staehle, R.W., Brown, J.K., Agrawal, A., NACE, vol.3, pp. 363-367, 1974;

TORCHIO, S., *"Stress Corrosion Cracking of Type AISI 304 Stainless Steel at room Temperature; Influence of Chloride Content and Acidity"*, **Corrosion Science**, vol. 20, pp. 555 – 561, 1980;

TORRES, F., **Avaliação do Molibdato a baixas concentrações como inibidor de corrosão do aço em águas de refrigeração**, tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; 1998;

TSAI, W.-T., CHEN, M.-S., *"Stress corrosion Cracking Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel in Concentrated NaCl Solution"* **Corrosion Science** (42), pp.545-559, 1990;

TURNBULL, A., ZHOU, S., *"Impact of temperature excursion on stress corrosion cracking of stainless steels in chloride solution"*, **Corrosion Science**, vol. 50, pp. 913-917, 2008;

URI, University of Rhode Island, Department of Chemical Engineering, *" Stress Involved Corrosion Mechanisms"*, Disponível em <<http://www.egr.uri.edu/che/CourseOffering.html> >, último acesso em 09/06/2008;

VIGNAL, V., KEMPF, D., PELLETIER, H., PEULTIER, J., , *"Micromechanical Behaviour of Duplex Stainless Steels: Effects of Microstructure on the Surface Microstrains and Local Stress-Strain Law"*. **Duplex 2007 International Conference & Expo**, Grado, Italy, 2007;

VORONENKO, B. I., *"Austenitic-Ferritic Stainless Steels: A State of the Art Review"*, **Materials Science and Heat Treatment**, Vol. 39, n.9-10, pp. 428-437, 1997;

WHARTON, J. A., WOOD, R. J. K., MELLOR, B. G., *"Wavelet Analysis of electrochemical Noise Measurements During Corrosion of Austenitic and Superduplex stainless steel in Chloride Media"*, **Corrosion Science**, 46, pp. 1351-1367, 2004;

YAMASHITA, M., MATSUMOTO, S., HIROHATA, N., *"Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel"*. **Duplex 2007 International Conference & Expo**, Grado, Italy, 2007;

ZHANG, S., SHIBATA, T., HARUNA, T., *"Inhibition effect of metal cations to intergranular stress corrosion cracking of sensitized Type 304 stainless steel"*, **Corrosion Science**, 47, pp. 1049-1061, 2005;

ZINCHENKO, G. V., KUZNETSOV, Y. I. *"Effect of oxidants on protection of mild steel by zinc hydroxyethylidenediphosphonate"*, **Protection of Metals**, Vol 41, n. 2, pp. 167-172, 2005;

APÊNDICE

TABELA DE DADOS ORIGINAIS

UNS S30400 (M 1)		
AO AR	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	44,0	9,5
cp2	46,1	10,0
cp3	49,2	10,5
média	46,4	10,0
EM SOL. À TEMP. AMB.	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	40,0	9,2
cp2	49,0	10,8
cp3	48,0	10,6
média	45,7	10,2
EM SOL. À 60 °C	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	25,0	5,7
cp2	21,0	5,4
cp3	26,0	6,1
média	24,0	5,7
UNS S31600 (M 2)		
AO AR	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	40,0	8,5
cp2	46,0	9,5
cp3	43,0	9,1
média	43,0	9,0
EM SOL. À TEMP. AMB.	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp 1	38,6	8,2
cp2	39,8	8,3
cp3	39,3	8,3
média	39,2	8,3
EM SOL. À 60 °C	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	30,6	6,8
cp2	37,6	8,2
cp3	40,6	8,6
média	36,3	7,9

UNS N08904L (M 3)		
AO AR	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	38,3	8,3
cp2	46,2	9,6
cp3	38,0	8,0
média	40,8	8,6
EM SOL. À TEMP. AMB.	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	45,5	9,4
cp2	45,0	9,5
cp3	43,5	9,3
média	44,7	9,4
EM SOL. À 60 °C	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	44,3	9,5
cp2	44,4	9,2
cp3	45,9	9,7
média	44,9	9,5
UNS S31803 (M 4)		
NO AR	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	39,7	8,2
cp2	39,0	8,1
cp3	38,0	8,1
média	38,9	8,1
EM SOL. À TEMP. AMB.	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	41,0	8,5
cp2	36,2	8,0
cp3	38,8	8,3
média	38,7	8,3
EM SOL. À 60 °C	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	36,4	7,6
cp2	34,0	7,5
cp3	37,0	8,1
média	35,8	7,7

UNS S32760 (M 5)		
NO AR	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	38,7	8,3
cp2	39,9	8,3
cp3	40,0	8,6
média	39,5	8,4
EM SOL. À TEMP. AMB.	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	41,4	8,6
cp2	40,7	8,6
cp3	38,3	9,0
média	40,1	8,7
EM SOL. À 60 °C	DEF. FINAL (%)	TEMPO DE RUPT. (h)
cp1	37,5	8,2
cp2	32,4	7,9
cp3	39,6	8,4
média	36,5	8,2

SOBRE A INFLUÊNCIA DOS TIPOS DE MATERIAIS

ANÁLISE DE VARIÂNCIA CONSIDERANDO UM EXPERIMENTO COMPLETAMENTE ALEATORIZADO

Foram feitas análises de variância segundo as condições experimentais.

I. Ao ar

Tabulação dos dados das deformações finais por corpo de prova, segundo o tipo de material:

	cp1	cp2	cp3	média Y.j
M1	44,0	46,1	49,2	46,4
M2	40,0	46,0	43,0	43,0
M3	38,3	46,2	38,0	40,8
M4	39,7	39,0	38,0	38,9
M5	38,7	39,9	40,0	39,5

Tratamentos: tipos de material

Estatística de teste: $F = QM_{trat} / QM_{res}$

Regra de decisão: Rejeita-se $H_0: \mu_i = \mu_j$ se $F > F_{(\alpha; a-1; N-a)}$

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Tratamentos	4	112,12	28,03	3,62
Erro experimental	10	77,44	7,74	-
Total	14	189,56	-	-

$$F_{(0,01;4;10)} = 5,99$$

$$F_{(0,05;4;10)} = 3,48$$

Resultados dos testes de hipótese sobre a influência do tratamento sobre a deformação final:

1. $F = 3,62 < F_{(0,01;4;10)}$, logo aceita-se $H_0: \mu_i = \mu_j$, i.e., a de deformação final não depende do tipo de material

2. $F = 3,62 > F_{(0,05;4;10)}$, logo rejeita-se $H_0: \mu_i = \mu_j$, i.e., a de deformação final depende do tipo de material

Conclusão:

Deve-se admitir o nível de significância $\alpha = 0,05$, para que se considere que o tipo de material exerça influência significativa sobre a deformação final.

Admitida a influência significativa do tipo de material, passou-se à comparação entre as médias das deformações finais referentes aos tipos de material, dois a dois, considerando-se o nível de significância $\alpha = 0,05$.

II. Em solução à temperatura ambiente

Tabulação dos dados das deformações finais por corpo de prova, segundo o tipo de material:

	cp1	cp2	cp3	média Y.j
M1	40,0	49,0	48,0	45,7
M2	38,6	39,8	39,3	39,2
M3	45,5	45,0	43,5	44,7
M4	41,0	36,2	38,8	38,7
M5	41,4	40,7	38,3	40,1

Tratamentos: tipos de material

Estatística de teste: $F = QM_{trat} / QM_{res}$

Regra de decisão: Rejeita-se $H_0: \mu_i = \mu_j$ se $F > F_{(\alpha; a-1; N-a)}$

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Tratamentos	4	126,82	31,70	4,64
Erro experimental	10	68,39	6,84	-
Total	14	195,21	-	-

$$F_{(0,01;4;10)} = 5,99$$

$$F_{(0,05;4;10)} = 3,48$$

Resultados dos testes de hipótese sobre a influência do tratamento sobre a deformação final:

1. $F = 4,64 < F_{(0,01;4;10)}$, logo aceita-se $H_0: \mu_i = \mu_j$, i.e., a deformação final não depende do tipo de material

2. $F = 4,64 > F(0,05;4;10)$, logo rejeita-se $H_0: \mu_i = \mu_j$, i.e., a deformação final depende do tipo de material

Conclusão:

Pode-se admitir ambos os níveis de significância, $\alpha = 0,01$ e $\alpha = 0,05$, para que se considere que o tipo de material exerça influência significativa sobre a deformação final.

Admitida a influência significativa do tipo de material, passou-se à comparação entre as médias das deformações finais entre tipos de material, dois a dois, considerando-se o nível de significância $\alpha = 0,05$.

III. Em solução a 60°C

Tabulação dos dados das deformações finais por corpo de prova, segundo o tipo de material:

	cp1	cp2	cp3	média $\bar{Y}_j$
M1	25,0	21,0	26,0	24,0
M2	30,6	37,6	40,6	36,3
M3	44,3	44,4	45,9	44,9
M4	36,4	34,0	37,0	35,8
M5	37,5	32,4	39,6	36,5

Tratamentos: tipos de material

Estatística de teste: $F = QM_{trat} / QM_{res}$

Regra de decisão: Rejeita-se $H_0: \mu_i = \mu_j$ se $F > F_{(\alpha; a-1; N-a)}$

FONTE DE VARIAÇÃO	G.L.	SQ	QM	F
Tratamentos	4	664,98	166,25	16,50
Erro experimental	10	100,73	10,07	-
Total	14	765,72	-	-

$F_{(0,01;4;10)} = 5,99$

$F_{(0,05;4;10)} = 3,48$

Resultados dos testes de hipótese sobre a influência do tratamento sobre a deformação final:

1. $F = 16,50 > F_{(0,01;4;10)}$, logo rejeita-se $H_0: \mu_i = \mu_j$, i.e., a deformação final depende do tipo de material

2. $F = 16,50 > F_{(0,05;4;10)}$, logo rejeita-se $H_0: \mu_i = \mu_j$, i.e., a deformação final depende do tipo de material

Conclusão:

Pode-se admitir ambos os níveis de significância, $\alpha = 0,01$ e $\alpha = 0,05$, para que se considere que o tipo de material exerça influência significativa sobre a deformação final. Admitida a influência significativa do tipo de material, passou-se à comparação entre as médias das deformações finais entre tipos de material, dois a dois, considerando-se o nível de significância $\alpha = 0,05$.

COMPARAÇÕES PAREADAS ENTRE MÉDIAS DE TRATAMENTOS

Para essas comparações, foram empregados três testes: de Tukey, de diferença significativa mínima (DSM) e de Duncan.

Tratamentos: tipos de material

I. Ao ar

1. Teste de Tukey

Tabela de diferenças de médias						
		M1	M2	M3	M4	M5
		46,4	43,0	40,8	38,9	39,5
M1	46,4	0,0	-	-	-	-
M2	43,0	-3,4	0,0	-	-	-
M3	40,8	-5,6	-2,2	0,0	-	-
M4	38,9	-7,5	-4,1	-1,9	0,0	-
M5	39,5	-6,9	-3,5	-1,3	0,6	0,0

Estatística de teste: $T(\alpha) = q(\alpha; a; f) \cdot (QM_{res}/n)^{**0,5}$

Regra de decisão: Rejeita-se H_0 : média M_i = média M_j se $\text{mod}(\text{média}M_i - \text{média}M_j) > T_{(\alpha; a; f)}$

Resultado e conclusão:

$$T_{(0,05;5;10)} = q_{(0,05;5;10)} \cdot (QM_{res}/5)^{**0,5}$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 4,660 \cdot (7,74/5)^{**0,5}$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 5,8$$

As diferenças entre as médias das deformações referentes aos pares de materiais M1 / M4 e M1 / M5 são significativamente diferentes.

2. Teste da diferença significativa mínima

Baseia-se, também, na tabela de diferenças médias apresentada imediatamente acima.

Estatística de teste: $LSD = t_{(\alpha; N-a)} \cdot (2QM_{res}/n)^{**0,5}$

Regra de decisão: Rejeita-se H_0 : média M_i = média M_j se $\text{mod}(\text{média}M_i - \text{média}M_j) > LSD$

Resultado e conclusão:

$$T_{(0,05;5;10)} = q_{(0,05;5;10)} \cdot (2QM_{res}/5)^{**0,5}$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 2,634 \cdot (2,7,74/5)^{**0,5}$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 4,6$$

As diferenças entre as médias das deformações referentes aos pares de materiais M1 / M3, M1 / M4 e M1 / M5 são significativamente diferentes.

3. Teste de Duncan

Baseia-se na disposição, em ordem crescente, das médias dos tratamentos.

Tabela de diferenças de médias ordenadas						
		M4	M5	M3	M2	M1
		38,9	39,5	40,8	43,0	46,4
M4	38,9	0,0	-	-	-	-
M5	39,5	0,6	0,0	-	-	-
M3	40,8	1,9	1,3	0,0	-	-
M2	43,0	4,1	3,5	2,2	0,0	-
M1	46,4	7,5	6,9	5,6	3,4	0,0

Estatística de teste: $R_p = r_{(\alpha;p;f)} \cdot (QM_{res}/n)^{**0,5}$, onde p é a posição inversa da p -ésima menor média. Neste caso, a menor média ocupa a quinta posição.

Regra de decisão: Rejeita-se H_0 : média M_i = média M_j se $\text{mod}(\text{média}M_i - \text{média}M_j) > R_p$

Resultado e conclusão:

$$R_2 = r_{(0,05;2;10)} \cdot (QM_{res}/5)^{**0,5}$$

$$R_2 = 3,15.(7,74/5)**0,5$$

$$R_2 = 3,9$$

$$R_3 = r_{(0,05;3;10)}.(QMres/5)**0,5$$

$$R_3 = 3,30.(7,74/5)**0,5$$

$$R_3 = 4,1$$

$$R_4 = r_{(0,05;4;10)}.(QMres/5)**0,5$$

$$R_4 = 3,37.(7,74/5)**0,5$$

$$R_4 = 4,2$$

$$R_5 = r_{(0,05;5;10)}.(QMres/5)**0,5$$

$$R_5 = 3,43.(7,74/5)**0,5$$

$$R_5 = 4,3$$

As diferenças entre as médias das deformações referentes aos pares de materiais M1 / M3, M1 / M4 e M1 / M5 são significativamente diferentes.

II. Em solução à temperatura ambiente

1. Teste de Tukey

Tabela de diferenças de médias						
		M1	M2	M3	M4	M5
		45,7	39,2	44,7	38,7	40,1
M1	45,7	0,0	-	-	-	-
M2	39,2	-6,4	0,0	-	-	-
M3	44,7	-1,0	5,4	0,0	-	-
M4	38,7	-7,0	-0,6	-6,0	0,0	-
M5	40,1	-5,5	0,9	-4,5	1,5	0,0

Estatística de teste: $T(\alpha) = q(\alpha; a; f) \cdot (QM_{res}/n)^{**0,5}$

Regra de decisão: Rejeita-se H_0 : média M_i = média M_j se $\text{mod}(\text{média}M_i - \text{média}M_j) >$

$T_{(\alpha; a; f)}$

Resultado e conclusão:

$$T_{(0,05;5;10)} = q_{(0,05;5;10)} \cdot (QM_{res}/5)^{**0,5}$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 4,660 \cdot (6,84/5)^{**0,5}$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 5,5$$

As diferenças entre as médias das deformações referentes aos pares de materiais M1 / M2, M1 / M4 e M3 / M4 são significativamente diferentes.

2. Teste da diferença significativa mínima

Baseia-se, também, na tabela de diferenças médias apresentada imediatamente acima.

Estatística de teste: $LSD = t_{(\alpha; N-a)} \cdot (2QM_{res}/n)^{**0,5}$

Regra de decisão: Rejeita-se H_0 : média M_i = média M_j se $\text{mod}(\text{média}M_i - \text{média}M_j) >$

LSD

Resultado e conclusão:

$$T_{(0,05;5;10)} = q_{(0,05;5;10)} \cdot (2QM_{res}/5)^{**0,5}$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 2,634.(2,6,84/5)**0,5$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 4,4$$

As diferenças entre as médias das deformações referentes aos pares de materiais M1 / M2, M1 / M4, M1 / M5, M2 / M3, M3 / M4 e M3 / M5 são significativamente diferentes.

3. Teste de Duncan

Tabela de diferenças de médias ordenadas						
		M4	M2	M5	M3	M1
		38,7	39,2	40,1	44,7	45,7
M4	38,7	0,0	-	-	-	-
M2	39,2	0,6	0,0	-	-	-
M5	40,1	1,5	0,9	0,0	-	-
M3	44,7	6,0	5,4	4,5	0,0	-
M1	45,7	7,0	6,4	5,5	1,0	0,0

Estatística de teste: $R_p = r_{(\alpha;p;f)}.(QMres/n)**0,5$, onde p é a posição inversa da p -ésima menor média. Neste caso, a menor média ocupa a quinta posição.

Regra de decisão: Rejeita-se H_0 : média M_i = média M_j se mod(média M_i – média M_j) > R_p

Resultado e conclusão:

$$R_2 = r_{(0,05;2;10)}.(QMres/5)**0,5$$

$$R_2 = 3,15.(6,84/5)**0,5$$

$$R_2 = 3,7$$

$$R_3 = r_{(0,05;3;10)}.(QMres/5)**0,5$$

$$R_3 = 3,30.(6,84/5)**0,5$$

$$R_3 = 3,9$$

$$R_4 = r_{(0,05;4;10)}.(QMres/5)**0,5$$

$$R_4 = 3,37.(6,84/5)**0,5$$

$$R_4 = 3,9$$

$$R_5 = r_{(0,05;5;10)}.(QMres/5)**0,5$$

$$R_5 = 3,43.(6,84/5)**0,5$$

$$R_5 = 4,0$$

As diferenças entre as médias das deformações referentes aos pares de materiais M1 / M2, M1 / M4, M1 / M5, M2 / M3, M3 / M4 e M3 / M5 são significativamente diferentes.

III. Em solução a 60°C

1. Teste de Tukey

		Tabela de diferenças de médias				
		M1	M2	M3	M4	M5
		24,0	36,3	44,9	35,8	36,5
M1	24,0	0,0	-	-	-	-
M2	36,3	12,3	0,0	-	-	-
M3	44,9	20,9	8,6	0,0	-	-
M4	35,8	11,8	-0,5	-9,1	0,0	-
M5	36,5	12,5	0,2	-8,4	0,7	0,0

Estatística de teste: $T(\alpha) = q(\alpha; a; f). (QM_{res}/n)**0,5$

Regra de decisão: Rejeita-se H_0 : média M_i = média M_j se mod(média M_i – média M_j) >

$T(\alpha; a; f)$

Resultado e conclusão:

$$T_{(0,05;5;10)} = q_{(0,05;5;10)}. (QM_{res}/5)**0,5$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 4,660.(10,07/5)**0,5$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 6,6$$

As diferenças entre as médias das deformações referentes aos pares de materiais M1 / M2, M1 / M3, M1 / M4, M1 / M5, M2 / M3, M3 / M4 e M3 / M5 são significativamente diferentes.

2. Teste da diferença significativa mínima

Baseia-se, também, na tabela de diferenças médias apresentada imediatamente acima.

Estatística de teste: $LSD = t_{(\alpha; N-a)}. (2QM_{res}/n)**0,5$

Regra de decisão: Rejeita-se H_0 : média M_i = média M_j se $\text{mod}(\text{média}M_i - \text{média}M_j) > \text{LSD}$

Resultado e conclusão:

$$T_{(0,05;5;10)} = q_{(0,05;5;10)} \cdot (2QM_{res}/5) ** 0,5$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 2,634 \cdot (2 \cdot 10,07/5) ** 0,5$$

$$T_{(0,05;5;10)} = 5,3$$

As diferenças entre as médias das deformações referentes aos pares de materiais M1 / M2, M1 / M3, M1 / M4, M1 / M5, M2 / M3, M3 / M4 e M3 / M5 são significativamente diferentes.

3. Teste de Duncan

Tabela de diferenças de médias ordenadas						
		M1	M4	M2	M5	M3
		24,0	35,8	36,3	36,5	44,9
M1	24,0	0,0	-	-	-	-
M4	35,8	11,8	0,0	-	-	-
M2	36,3	12,3	0,5	0,0	-	-
M5	36,5	12,5	0,7	0,2	0,0	-
M3	44,9	20,9	9,1	8,6	8,4	0,0

Estatística de teste: $R_p = r_{(\alpha;p;f)} \cdot (QM_{res}/n) ** 0,5$, onde p é a posição inversa da p -ésima menor média. Neste caso, a menor média ocupa a quinta posição.

Regra de decisão: Rejeita-se H_0 : média M_i = média M_j se $\text{mod}(\text{média}M_i - \text{média}M_j) > R_p$

Resultado e conclusão:

$$R_2 = r_{(0,05;2;10)} \cdot (QM_{res}/5) ** 0,5$$

$$R_2 = 3,15 \cdot (10,07/5) ** 0,5$$

$$R_2 = 4,5$$

$$R_3 = r_{(0,05;3;10)} \cdot (QM_{res}/5) ** 0,5$$

$$R_3 = 3,30 \cdot (10,07/5) ** 0,5$$

$$R_3 = 4,7$$

$$R_4 = r_{(0,05;4;10)} \cdot (QM_{res}/5)^{**0,5}$$

$$R_4 = 3,37 \cdot (10,07/5)^{**0,5}$$

$$R_4 = 4,8$$

$$R_5 = r_{(0,05;5;10)} \cdot (QM_{res}/5)^{**0,5}$$

$$R_5 = 3,43 \cdot (10,07/5)^{**0,5}$$

$$R_5 = 4,9$$

As diferenças entre as médias das deformações referentes aos pares de materiais M1 / M2, M1 / M3, M1 / M4, M1 / M5, M2 / M3, M3 / M4 e M3 / M5 são significativamente diferentes.

TABELAS-RESUMO

As diferenças de médias dos tratamentos são evidenciadas pelos seguintes testes: (a) teste de Tukey; (b) método DSM e (c) teste de Duncan. As tabelas abaixo resumem as indicações do testes indicativos dessas diferenças. As células em branco denotam a ausência de diferença significativa entre as médias das deformações finais.

AO AR					
	M1	M2	M3	M4	M5
M1			(b)(c)	(a)(b)(c)	(a)(b)(c)
M2					
M3					
M4					
M5					

SOL-25					
	M1	M2	M3	M4	M5
M1		(a)(b)(c)		(a)(b)(c)	(b)(c)
M2			(b)(c)		
M3				(a)(b)(c)	(b)(c)
M4					
M5					

SOL-60					
	M1	M2	M3	M4	M5
M1		(a)(b)(c)	(a)(b)(c)	(a)(b)(c)	(a)(b)(c)
M2			(a)(b)(c)		
M3				(a)(b)(c)	(a)(b)(c)
M4					
M5					

CARMER e SWANSON apud MONTGOMERY (1991), indicam os testes DSM e de Duncan como os mais poderosos na detecção de diferenças entre médias. MONTGOMERY (1991), considera o teste de Tukey menos poderoso que os demais.

O poder do teste corresponde a $1-\beta$ (probabilidade de rejeitar a hipótese nula quando esta é falsa) e indica a probabilidade de decisão correta baseada na hipótese alternativa. Geralmente é interpretado como a chance de detectar uma real diferença entre as médias ou proporções.

No caso em questão, as diferenças ficam bem evidenciadas com a aplicação dos dois primeiros testes.