

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM EM MEIO MARINHO SINTÉTICO

Autor: Eloy Strobel Filho

Orientadora: Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano

Itatiba

2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE SÃO FRANCISCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DO
AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO CA6NM EM MEIO MARINHO SINTÉTICO

Autor: Eloy Strobel Filho

Dissertação apresentada à Banca Examinadora, do Programa de Pós Graduação *Strictu Sensu* em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade São Francisco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, sob a orientação do Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano.

Itatiba
2005



Profa. Dra. Neide Aparecida Mariano
Orientadora e Presidente

Profa. Dra. Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques

Credenciado pela CAPES
Portaria n.º 1585, de 20 de junho de 2003.
D.O.U. de 23 de junho de 2003, seção 1, pág. 20

Publicações geradas durante o desenvolvimento desta dissertação

Ao longo dos trabalhos desenvolvidos durante esta dissertação foram geradas as seguintes publicações:

1. Artigos publicados/submetidos em periódicos

2. Trabalhos publicados/submetidos em eventos científicos

- 2.1** Mariano, N.A., **Strobel, E. F.** Corrosion resistance of a martensitic stainless steel in synthetic seawater. In: II INTERNACIONAL CONFERENCE ON FATIGUE, Society of Automotive Engineers, SAE 2004, p. 1-6, 22-24 de junho de 2004, São Paulo, SP.
- 2.2** **Strobel E. F.**; Mariano, N.A. Estudo do Comportamento do Aço CA6NM em Ambientes de Trabalho com Variação da Concentração de Íons de Cloro. In: III ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU, USF, 19 de maio, 2004, Itatiba, SP, v.1, p. 32.
- 2.3** Mariano, N.A; **Strobel E. F**; Murolo, J.P. Efeito da corrosão intergranular em aço inoxidável martensítico. In: XXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, CONBRASCORR, 21-25 de junho, 2004, Rio de Janeiro, RJ, trabalho T015, p.1.
- 2.4** Mariano, N.A., **Strobel, E. F.**, Fonseca, J. Caracterização microestrutural do aço inoxidável martensítico CA15. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, COBEF, 12-15 de abril, 2005, Joinville, SC.
- 2.5** Mariano, N.A., **Strobel, E. F.**, Anselmo, N., Kuri, S.E. Resistência ao Pite do Aço Inoxidável Martensítico Fundido CA6NM. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, CBECIMAT, p. 1-6, Porto Alegre, RS, 28 de novembro a 02 de dezembro de 2004.

- 2.6 Strobel, E. F.**, Strobel, K and Mariano, N. A. Effects of the Heat Treatment in the Resistance Corrosion of a Martensitic Stainless Steel CA6NM. In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 14-18 de agosto, 2005, Rio de Janeiro.
- 2.7 Strobel E. F.**; Farias, M. F. Mariano, N.A. Estudo da influência do tratamento térmico na resistência à corrosão por pite em aço inoxidável. In: IV ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU, USF, 12 de maio, 2005, Itatiba, SP.
- 2.8 Farias, M. F.**; **Strobel E. F.**; Mariano, N.A. Comparação do Comportamento Corrosivo dos Aços Inoxidáveis em Ácido Sulfúrico. In: IV ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTIFICA, 12 de maio, 2005, Itatiba, SP.
- 2.9 Fonseca, J.**; **Strobel E. F.**; Mariano, N.A. Resistência a Corrosão por Polarização Potenciostática Cíclica do Aço Inoxidável Martensítico CA15 em Água do Mar. In: IV ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTIFICA, 12 de maio, 2005, Itatiba, SP.

3. Outras publicações

- 3.1 Strobel, E. F.** e MARIANO, N.A. Universidade São Francisco de Itatiba desenvolve pesquisas sobre corrosão em materiais. Jornal de Itatiba - Caderno Especial, p.13, em 13 de junho de 2004.

Dedicatória

Dedico, inicialmente, a DEUS, que na sua plenitude, possibilitou e providenciou todos os recursos necessários para que eu concluísse este trabalho de Mestrado.

Aos meus pais, Eloy Strobel e Rosa Giroto Strobel (in memorian) pelo comprometimento com o futuro de seus filhos, como também meus sogros, Plínio Alves Amorim e Valdi Amorim, pelo constante apoio e incentivo.

A minha esposa, Sirley e aos meus filhos Karen e Oliver, pela paciência com minhas inúmeras ausências e da impossibilidade de suas adoráveis companhias.

Aos meus amigos Orlando Carlos Furlan, Agnaldo Darben, Adalberto Crespo e tanto outros, que em nenhum momento deixaram de incentivar e apoiar este investimento em minha vida acadêmica.

Aos estagiários Dionísio Marcos Farias e Karen Strobel pelo constante apoio durante o desenvolvimento dos experimentos em laboratório.

A minha professora e orientadora Professora Dra. Neide Marinho, pela sua brilhante e competente orientação, além das constantes palavras de ânimo.

Agradecimentos

Agradeço a Universidade São Francisco que proporcionou as condições necessárias para viabilizar minha inserção no Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais e concluir o mesmo.

Epigrafe

“ Não junteis para vós tesouros da terra, onde a traça e a ferrugem os consomem, e onde os ladrões penetram para roubar “.

Mateus, 6:19.

Resumo

Strobel, E. F., Estudo da Resistência a Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM em Meio Marinho Sintético. Itatiba, 2005, 102 pgs. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco.

Os aços inoxidáveis martensíticos CA6NM são aplicados para ampliar as vantagens tecnológicas, associadas aos baixos custos, portanto são amplamente empregados em serviços que requerem boa resistência mecânica associada à resistência à corrosão, principalmente em equipamentos para a extração de petróleo. Os tratamentos térmicos empregados nos aços inoxidáveis CA6NM são essenciais na obtenção das propriedades mecânicas desejadas e o controle dos ciclos dos tratamentos térmicos pode influenciar a resistência a corrosão destes materiais. Os corpos de prova foram tratados termicamente nas seguintes condições: austenizados por três horas a 1024°C, com posterior têmpera ao ar e água e revenido a 680°C por 10 horas e resfriado ao ar. Um segundo grupo dos corpos de prova foi tratado termicamente nas mesmas condições, porém foi realizado alívio de tensão a 150°C por 01 hora e resfriado ao ar. Para a avaliação dos resultados de resistência à corrosão por pite, em ambiente marinho sintético, foram realizados ensaios utilizando a técnica de curva de polarização potenciodinâmica cíclica. Os ensaios de corrosão por pite foram realizados nas condições de: 20.000, 40.000 e 80.000 ppm de íons de cloro e nas temperaturas de 5°C, 25°C e 60°C. Os resultados demonstraram que os potenciais de pite e de proteção diminuem e a susceptibilidade ao pite aumenta, com o aumento da concentração de íons de cloro e da temperatura do meio, independente do tratamento térmico, e ainda, o aço martensítico CA6NM tratado termicamente com alívio de tensão, para as condições estudadas, apresentou maior resistência à corrosão no meio marinho sintético, do que o mesmo material tratado termicamente com revenido.

Palavras-chave: Corrosão, pite, aço inoxidável, ions cloretos

Abstract

The casting martensitic stainless steel CA6NM is widely used with the objective to improve technological and scientific advantages, as well as to provide low costs. Therefore, they are used when it is required good mechanical properties associated with the corrosion resistance, mainly for equipments for the extraction of oil. The heat treatment used in the CA6NM steel are important to obtain the desired mechanical properties as well as the best performance of the material in the optimization process. The control of the thermal cycles is extremely important, therefore, literature has demonstrated that the loss corrosion resistance can be attributed to the precipitation of carbides during this process. The present work studies the effects of the heat treatment used in the corrosion resistance of these materials. The samples were heat treated under the following conditions: austenitized for three hours at 1024 °C (maximum), followed by tempering in air and quenching at 680 °C for ten hours and cooled in air. Another set of samples were heat treated in the same conditions, but using stress relief at 150 °C for one hour and cooled in air. In order to evaluate the results of corrosion resistance by pite, it was used the synthetic seawater and the tests had been carried through using the technique of cyclic potentiodynamic polarization. The tests of corrosion have been carried through 20000, 40000 and 80000 ppm of chlorides ions at room temperature and 7,6 pH. The results showed that the pite and protection potentials decrease and the pite susceptibility increase when the chloride ion concentration and the temperature increase regardless of the thermal treatment, and also that the CA6NM martensitic stainless steel thermal treatment with stress relief, considering the researched conditions, showed greater resistance to corrosion in the synthetic sea water than the same material with quenching thermal treatment.

Keywords: corrosion, pit, stainless steel, chloride ions

Sumário

RESUMO	viii
ABSTRACT.....	ix
SUMÁRIO	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aços Inoxidáveis	3
2.1.1 Classificação dos aços inoxidáveis.....	3
2.1.2 O aço inoxidável martensítico CA6NM.....	6
2.1.2.1 Processo de solidificação do aço inoxidável martensítico CA6NM ...	7
2.1.2.2 Tratamento térmico do aço inoxidável martensítico CA6NM.....	12
2.2 Fundamentos teóricos sobre corrosão	15
2.2.1 Corrosão química.....	16
2.2.2 Corrosão eletroquímica.....	16
2.2.3 Cinética da corrosão eletroquímica.....	18
2.3 Polarização	23
2.3.1 Polarização anódica e catódica.....	23
2.3.2 Polarização mista	25
2.4 Avaliação dos processos corrosivos.....	26
2.4.1 Técnica eletroquímica para avaliação da susceptibilidade ao pite.....	27
2.5 Fatores que interferem no processo corrosivo.....	29
2.5.1 Influência da composição química do metal na corrosão.....	29
2.5.2 Influência do pH e aeração do meio na corrosão	30
2.5.3 Influência do fenômeno da passivação	32
2.6 Aço inoxidável em solução aquosa contendo íons de cloreto.....	33
2.6.1 Salinidade e clorinidade	35

2.6.2	Efeito do acabamento da superfície na resistência à corrosão.....	37
2.6.3	Efeito da temperatura na resistência à corrosão.....	38
2.6.4	Efeito do teor de oxigênio dissolvido	39
2.7	Corrosão por pite em aço inoxidável.....	41
2.8	Passivação	44
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	Material utilizado	47
3.2	Tratamento Térmico	49
3.3	Propriedades mecânicas.....	49
3.3.1	Ensaio de tração.....	49
3.3.2	Medidas de dureza.....	50
3.3.3	Ensaio de Microdureza	50
3.4	Caracterização Microestrutural.....	51
3.4.1	Preparação das amostras	51
3.4.2	Microscopia ótica	51
3.4.3	Microscopia eletrônica de varredura	52
3.4.4	Difração de raios-x	52
3.5	Ensaio de Corrosão	52
3.5.1	Preparação dos Corpos de Prova	53
3.5.2	Preparação da Água do Mar Sintética.....	54
3.5.3	Técnica de polarização anódica.....	56
3.5.4	Equipamentos e acessórios para os ensaios de corrosão.....	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1	Caracterização microestrutural do material	59
4.1.1	Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura (com EDS)	59
4.1.2	Difração de Raios-X.....	77
4.2	Análise das Propriedades Mecânicas.....	79
4.2.1	Ensaio de dureza	79
4.2.2	Ensaio de microdureza	80
4.2.3	Ensaio de tração	80
4.3	Ensaio Eletroquímicos através da Técnica de Polarização Potenciodinâmica cíclica	82

4.3.1	Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, a 5°C	83
4.3.2	Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, a 25°C	86
4.3.3	Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica, a 60°C	89
4.3.4	Efeito da concentração de ions cloretos, da temperatura e do tratamento térmico.....	95
5.	CONCLUSÕES FINAIS	96
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	97
7.	REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Relação da microestrutura dos aços inoxidáveis com tratamento térmico	03
Tabela 2.2 Composição química nominal dos aços CA6NM segundo a norma ASTM A743-743M	06
Tabela 2.3 Equações desenvolvidas por diferentes autores para a determinação da quantidade de ferrita em aços inoxidáveis	10
Tabela 2.4 Efeito dos elementos de liga sobre a corrosão por pite	29
Tabela 2.5 Influência do Cromo em função da temperatura, na resistência à corrosão dos aços	29
Tabela 2.6 Constantes para cálculo da solubilidade de oxigênio.....	39
Tabela 2.7 Diferenciação entre alvéolo e pite	42
Tabela 3.1 Condições dos tratamentos térmicos empregados	49
Tabela 3.2 Composição química das soluções estoques usadas na preparação da água do mar sintética. Quantidades em g/l.....	54
Tabela 3.3 Quantidade dos componentes para preparação de um litro de água do mar sintética.....	55
Tabela 3.4. Composição química da água do mar sintética. Quantidades em g/l.....	55
Tabela 4.1 Composição química do aço inoxidável martensítico CA6NM.....	59
Tabela 4.2 Pontos analisados através da técnica de EDS dos elementos químicos do material em estudo	73
Tabela 4.3 Pontos analisados através da técnica de EDS dos elementos químicos do material em estudo	76
Tabela 4.4 Resultados de dureza do aço inoxidável CA6NM, em Rockwell	79
Tabela 4.5 Resultados de microdureza do aço inoxidável CA6NM, em Vickers.....	80
Tabela 4.6 Parâmetros das propriedades mecânicas do aço inoxidável do aço CA6NM.....	81
Tabela 4.7 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloretos e da temperatura de 5°C, das amostras	

tratadas termicamente na condição A	85
Tabela 4.8 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloretos e da temperatura de 5°C, das amostras tratadas termicamente na condição C	86
Tabela 4.9 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloretos e da temperatura de 25°C, das amostras tratadas termicamente na condição A	88
Tabela 4.10 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloretos e da temperatura de 25°C, das amostras tratadas termicamente na condição C	89
Tabela 4.11 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloretos e da temperatura de 60°C, das amostras tratadas termicamente na condição A	91
Tabela 4.12 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloretos e da temperatura de 60°C, das amostras tratadas termicamente na condição C	91

Índice de Figuras

Figura 2.1 Microestrutura típica de um aço inoxidável martensítico.....	5
Figura 2.2 Microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico	5
Figura 2.3 Microestrutura típica dos aços inoxidáveis austeníticos	6
Figura 2.4 Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr.....	8
Figura 2.5 Diagrama de Schaeffler.....	11
Figura 2.6 Esquema da estrutura tetragonal da martensita.....	13
Figura 2.7 Efeito do teor de carbono na temperatura de início de transformação martensítica e na morfologia da martensita.....	14
Figura 2.8 Esquema da movimentação de uma célula eletroquímica.....	17
Figura 2.9 Perfil da energia de ativação necessária para transformar íons metálicos em íons metálicos dissolvidos, no estado de equilíbrio	19
Figura 2.10 Perfil da energia livre de um eletrodo sujeito à polarização anódica.....	21
Figura 2.11 Representação gráfica da soma da corrente anódica e catódica expressa pela equação de Butler–Volmer.....	22
Figura 2.12 Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c)	24
Figura 2.13 Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em função das densidades de corrente, em escala logarítmica.....	24
Figura 2.14 Curva de polarização de um metal em meio ácido sem aeração, usando a teoria do potencial misto.....	25
Figura 2.15 Curva típica de polarização anódica potenciodinâmica.....	27
Figura 2.16 Influência da aeração sobre a taxa de corrosão de metais que apresentam passivação.....	31
Figura 2.17 Influência do produto de corrosão na proteção	33
Figura 2.18 esquema de ataque provocada por lagunas de oxigênio	34
Figura 2.19 Gráfico de potencial de pite nos aços inoxidáveis	35
Figura 2.20 Variação das principais propriedades da água do mar em função das profundidades.....	36
Figura 2.21 Efeito da rugosidade do material no processo corrosivo.....	38
Figura 2.22 Efeito da temperatura material no processo corrosivo por pite.....	38

Figura 2.23 Representação esquemática da corrosão por pite.....	41
Figura 2.24 Diferenciação entre alvéolo e pite.....	42
Figura 2.25 Influência do aumento da concentração de íons cloretos na faixa de potencial passivo e potencial de pite.....	43
Figura 2.26 Curva de polarização que caracteriza o fenômeno da passivação e não passivação.....	45
Figura 3.1 Fluxograma das etapas experimentais envolvidas no projeto.....	48
Figura 3.2 Corpo de prova para a realização dos ensaios de corrosão	53
Figura 3.3 Equipamento para a realização dos ensaios eletroquímicos	57
Figura 3.4 Célula eletroquímica para ensaios de corrosão.....	58
Figura 4.1 Diagrama de Schaeffer indicando o posicionamento do aço martensítico CA6NM na região que delimita as fases, em função do Cr_{eq} e Ni_{eq}	61
Figura 4.2 Microestrutura da liga na condição de bruta fusão, obtida por MEV. Ataque químico Behara's II.	64
Figura 4.3- Figura 4.3 Liga CA6NM de bruta fusão, precipitado de carbeto de cromo (região escura) e ferrita (região branca), presentes nos contornos de grão, numa matriz martensítica de baixo carbono. Reagente Vilella's.	64
Figura 4.4 Micrografias obtidas por microscopia ótica, na seção transversal, (a) na condição de revenido, resfriado ao ar e sem alívio de tensão; (b) Na condição de revenido, resfriado em água e sem alívio de tensão.	65
Figura 4.5 Micrografias obtidas por microscopia ótica, na seção longitudinal, (a) na condição de revenido , resfriado ao ar e sem alívio de tensão; (b) Na condição de revenido, resfriado em água e sem alívio de tensão.	66
Figura 4.6 Micrografias obtidas por microscopia ótica, na seção transversal (a) na condição de revenido, resfriado ao ar e com posterior alívio de tensão ; (b) Na condição de revenido, resfriado em água e com posterior alívio de Tensão.....	67
Figura 4.7 Micrografias obtidas por microscopia ótica, na seção longitudinal. (a) Na condição de revenido, resfriado ao ar e com posterior alívio de tensão; (b) Na condição de revenido, resfriado em água e com alívio de tensão	68
Figura 4.8 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, na	

seção longitudinal, na condição de revenido, resfriado ao ar e com posterior alívio de tensão. (a) Vista geral. (b) Indicação dos pontos da microanálise por EDS. Ataque químico Vilella.....	70
Figura 4.9 Espectros do EDS da amostra do aço CA6NM, revenida, resfriada ao ar e com posterior alívio de tensão. Análise realizada nos pontos da Figura 4.8b.....	73
Figura 4.10 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura ótica - MEV, na seção longitudinal, na condição de revenido, resfriado ao ar e sem alívio de tensão. (a) Vista geral. (b) Indicação dos pontos da microanálise por EDS. Ataque químico Vilella.....	74
Figura 4.11 Espectros do EDS da amostra, revenida, resfriada ao ar e sem alívio de tensão. Análise realizada nos pontos da Figura 4.10b.....	76
Figura 4.12 Espectro da análise de difração de raios-X do aço CA6NM após os tratamentos térmicos.....	78
Figura 4.13 Curva de polarização esquemática (a) indicando os parâmetros de um processo de passivação. Curva de polarização cíclica esquemática (b) mostrando Epite, Eprot e laço de histerese.....	83
Figura 4.14 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 20000 ppm de íons cloretos a temperatura de 5°C.....	84
Figura 4.15 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 40000 ppm de íons cloretos a temperatura de 5°C.....	84
Figura 4.16 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 80000 ppm de íons cloretos a temperatura de 5°C.....	85
Figura 4.17 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 20000 ppm de íons cloretos a temperatura de	

25°C.....	87
Figura 4.18 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 40000 ppm de íons cloretos a temperatura de 25°C.....	87
Figura 4.19 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 80000 ppm de íons cloretos a temperatura de 25°C.....	88
Figura 4.20 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 20000 ppm de íons cloretos a temperatura de 60°C.....	90
Figura 4.21 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 40000 ppm de íons cloretos a temperatura de 60°C.....	90
Figura 4.22 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 80000 ppm de íons cloretos a temperatura de 60°C.....	91

Lista de Símbolos e Abreviações

- α = fase alfa (Ferrita);
ASTM = American Society for Testing and Materials;
CFC = estrutura tetragonal de corpo centrado;
CCC = Cúbica de Corpo Centrado ;
 E_{corr} = Potencial de corrosão;
 E_p = Potencial de Passivação;
 E_{pit} = Potencial de pite;
 E_{crit} = Potencial crítico;
 E_{cor} = potencial de corrosão;
 E_a = potencial de equilíbrio da reação anódica ;
 E_c = potencial de equilíbrio da reação catódica ;
ECS = Eletrodo de Calomelano Saturado;
 E_{transp} = Potencial de transpassivação;
HV = Hardness Vickers (dureza);
 i^* = taxa ou densidade de corrente de corrosão [A/cm^2];
 i_a = densidade de corrente anódica [A/cm^2];
 i_c = densidade de corrente catódica [A/cm^2];
 I_{Corr} = densidade de corrente de corrosão [$\mu A/cm^2$];
 i_{pass} = início de passivação;
 M_s = Temperatura de transformação de austenita em martensita;
MEV = Microscópio eletrônico de varredura;
MO = Microscópio ótico;
 M_f = Temperatura final da fase martensita;
 M_s = Temperatura de início da fase martensita;
 m_L = inclinação da linha liquidus;
ppm = Partes por milhão;
TCC = Estrutura de corpo tetragonal;
 γ = Fase gama (austenita);
 δ = fase sigma;
ppt = partes por mil.

1. Introdução

Os processos corrosivos são problemas com os quais a sociedade convive diariamente, como a deterioração de automóveis, estruturas metálicas e instalações industriais.

A deterioração dos materiais pela corrosão pode causar perdas diretas e indiretas, as perdas diretas estão associadas aos custos de reposição de equipamentos, máquinas, estruturas ou peças danificadas, bem como os riscos causados à sociedade e ao meio ambiente. Pode-se somar a esses custos, os valores despendidos na busca de materiais mais resistentes a corrosão e métodos de proteção mais efetivos.

Os custos provocados indiretos podem ser considerados como as conseqüências dos danos da corrosão a partes não danificadas diretamente pela corrosão, como a interrupção na operação de plantas industriais, superdimensionamento de estruturas e equipamentos e principalmente as perdas impostas à sociedade e ao meio ambiente, devido a acidentes ou vazamentos de produtos tóxicos ou inflamáveis.

Diversas estimativas orçamentárias feitas, devido à corrosão metálica, em vários países, mostram que a quantidade de material deteriorado varia de 15 a 25 % do aço produzido no mundo, levando a um custo que corresponde à cerca de 4,0% do total do produto bruto produzido industrialmente [1].

A importância das pesquisas dos processos corrosivos está fundamentada em:

- Aumentar a vida útil dos materiais, pela escolha adequada do material, para uma determinada aplicação;
- Viabilizar economicamente o uso dos materiais em ambientes agressivos;
- Garantir a máxima segurança industrial evitando acidentes, danos ao meio ambiente, paradas operacionais não programadas;
- Manter a integridade física dos equipamentos e instalações industriais.

As pesquisas sobre os processos corrosivos não se limitam a responder porque os mesmos ocorrem, mas também demandam recursos objetivando o desenvolvimento de novos materiais e métodos que aumentem a resistência à corrosão.

Indústrias que utilizam equipamentos em ambientes expostos a ação de agentes corrosivos sofrem grandes prejuízos, devido às falhas de seus componentes metálicos, em função da dissolução do material, que pode ocorrer com velocidade de propagação muito grande, dificultando a detecção em tempo hábil para a reparação, o que implica em elevados custos.

No início da década de 60 foram desenvolvidos na Suíça os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), com o objetivo de melhorar a resistência mecânica e de corrosão desses materiais, principalmente em relação à necessidade de diminuir os defeitos de solidificação, como: segregações, formação de trincas à quente e micro-rechupes que ocorriam com frequência nos aços inoxidáveis martensíticos tradicionais.

O aço inoxidável martensítico do tipo CA6NM, encontrou rápida aceitação na fabricação de componentes de grandes seções tais como: rotores de turbinas hidráulicas, componentes na indústria química e de petróleo, bombas e compressores devido às excelentes combinações das propriedades mecânicas, tais como resistência à deformação, resistência à erosão por cavitação, tenacidade e soldabilidade, acompanhadas de alta temperabilidade.

Assim, este trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento do aço inoxidável martensítico CA6NM à corrosão por pite quando exposto ao ambiente marinho nas condições de 5°C, 25°C e 60°C, tratado termicamente por revenido e com posterior alívio de tensão, de forma, a obter resultados que contribuam para a viabilidade técnico-econômica da utilização do mesmo.

Revisão Bibliográfica

2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas com um mínimo de 11 % em peso de cromo e adição de outros elementos de liga que permitam formar uma extensa classe de materiais. Nos aços inoxidáveis dois elementos de liga se destacam: cromo que contribui na resistência a corrosão e o níquel que melhora as propriedades mecânicas [1].

Os aços inoxidáveis surgiram em 1912 na Inglaterra e simultaneamente em outros países como: Alemanha, Estados Unidos, França e Canadá. O aço inoxidável estudado na Inglaterra era uma liga Fe-Cr, com cerca de 13% em peso de Cr, muito próximo do que denominamos hoje como os aços da classe 420, já na Alemanha, era uma liga de Fe-Cr, com cerca de 8% em peso de Ni semelhante com o atual da classe 302 [2,3].

2.1.1 Classificação dos Aços Inoxidáveis

Mesmo existindo uma grande diversidade de classificações, basicamente, os aços inoxidáveis são classificados em três grupos de acordo com a microestrutura básica formada [4]. A Tabela 2.1 mostra a relação das microestruturas e o tratamento térmico.

Tabela 2.1 Relação da microestrutura dos aços inoxidáveis com tratamento térmico [4].

Microestrutura	tratamento térmico	Elementos básicos de liga	classe
Martensítica	Endurecível	Cromo	400
Ferrítica	Não endurecível	Cromo	400
Austenítica	Não endurecível	Cromo-Níquel	300

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas de ferro com adição de no mínimo de 12% em peso de cromo, elementos de liga como níquel, molibdênio

e quantidade suficiente de carbono capaz de promover uma transformação martensítica. Os aços inoxidáveis martensíticos são empregados em ambientes onde há exigência de resistência mecânica aliada à resistência à corrosão e dureza. Esta dureza da martensita é determinada por uma microestrutura acicular produzida por um tratamento térmico denominado têmpera [4,5].

A têmpera consiste da austenitização de um aço em altas temperaturas seguida de um resfriamento rápido em água ou óleo. Quando esta taxa de resfriamento é muito alta, a transformação martensítica é difusional e o produto final é uma estrutura metaestável consistindo de uma solução sólida supersaturada de carbono na ferrita α . [5,6]

A transformação martensítica inicia em uma temperatura chamada de temperatura de início da transformação martensítica, M_s , sendo que a transformação total se dá em uma temperatura final da transformação martensítica, M_f [7,8].

Quando a transformação é completada, a estrutura cristalina produzida é transformada de CFC para tetragonal de corpo centrado, TCC. Esta tetragonalidade aumenta com teor de carbono.

Os aços inoxidáveis martensíticos contêm de 12 a 17% em peso de Cr, O, 1 a O, 5% em peso de C (em certos casos até 1%) e elementos de liga (Ni, Mo, Mn, P, S, e outros) e podem atingir diversos graus de dureza pela variação das condições de tratamento térmico [9].

O aço inoxidável martensítico de baixo teor de carbono, mais conhecido e usado é o tipo AISI 410 (11,5 – 13,5% Cr; 0,1%C; 1,0% Mn; 1,0% Si; 0,04% P e 0,03% S), valores em porcentagem peso. Este tipo de aço martensítico foi o precursor para fabricação de outros tipos de aços martensíticos [5,6].

Estes aços inoxidáveis martensíticos são ferromagnéticos, apresentam trabalhabilidade e soldabilidade inferior às demais classes, especialmente com carbono mais elevado, devido à formação de martensita no resfriamento.

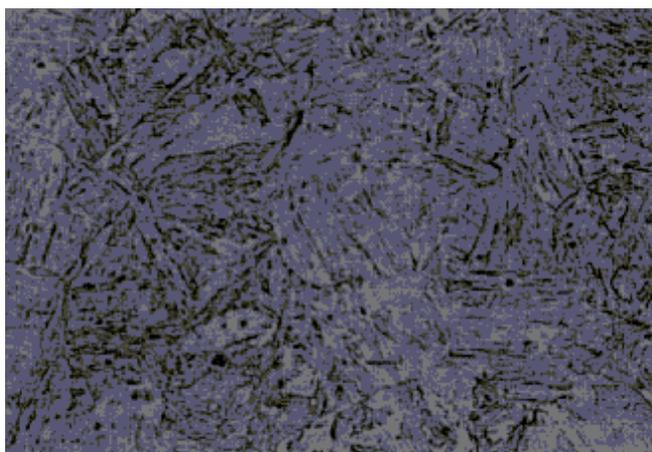


Figura 2.1 Microestrutura de um aço inoxidável martensítico [9].

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm de 16 a 30% de Cr em peso, baixo teor de carbono e adições de certos elementos de liga como manganês, molibdênio, silício, titânio, nióbio e fósforo e livre de níquel. Esses aços não podem ser endurecidos por tratamento térmico, após resfriamento rápido de alta temperatura, são usados nas condições de recozido. Possuem uma maior trabalhabilidade e maior resistência à corrosão que os aços inoxidáveis martensíticos devido ao maior teor de cromo. Os aços inoxidáveis ferríticos têm uma estrutura macia, tenaz e homogênea conhecida como ferrítica, conforme apresentada na Figura 2.2 [5,9].

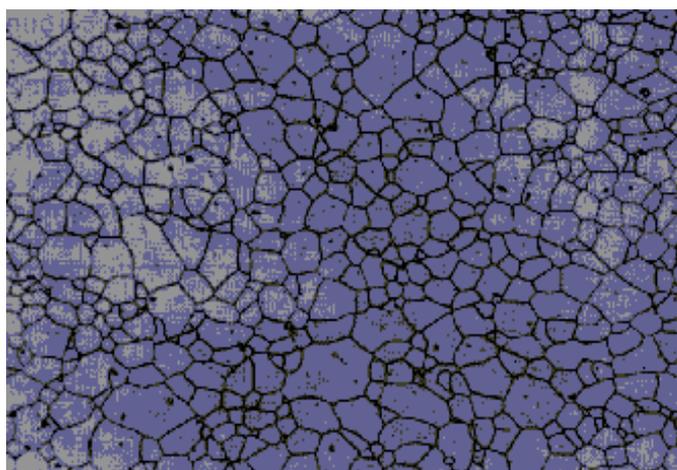


Figura 2.2 Microestrutura típica do aço inoxidável ferrítico [9].

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam boa resistência à corrosão associada a excelentes propriedades mecânicas. Uma grande

melhoria em muitas propriedades é obtida com a introdução de Ni como elemento de liga, levando a mudança na microestrutura, transformando ligas ferríticas em ligas austeníticas, conforme apresentada na Figura 2.3 [9].

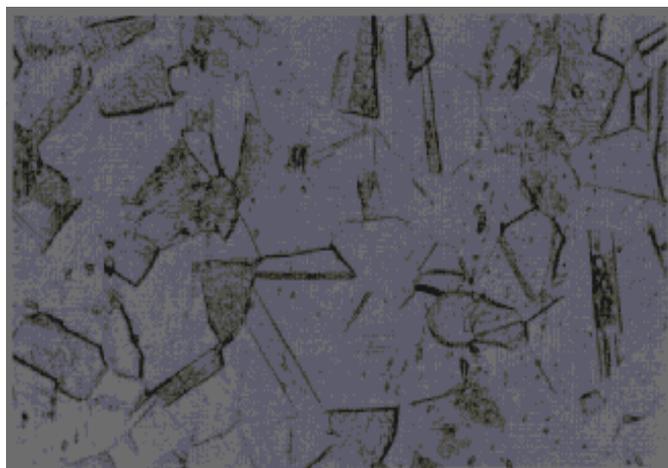


Figura 2.3 Microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos [9].

Elementos de liga como molibdênio, titânio e nióbio, se adicionados podem melhorar a resistência à corrosão e minimizar a corrosão intergranular por estabilização dos carbonetos presentes. Estes aços possuem uma ampla faixa de propriedades mecânicas, oferecendo boa ductilidade e alta resistência, além de boa trabalhabilidade e soldabilidade [9].

2.1.2 Aço Inoxidável Martensítico CA6NM

Os aços inoxidáveis martensíticos, classificados pelo Alloy Casting Institute (ACI) são definidos de acordo com a utilização e composição química. Dessa forma, o aço CA6NM é um aço resistente à corrosão com 13% de cromo, ligado ao níquel e molibdênio e contendo no máximo 0,06% de carbono. A composição nominal destes aços é mostrada na tabela 2.2, abaixo.

Tabela 2.2 Composição química nominal dos aços CA6NM segundo a norma ASTM A743-743M [10].

Elemento Químico	C (máx)	Mn (máx)	Si (máx)	Cr	Ni	Mo	P (máx)	S (máx)
Percentual	0,06	1,00	1,00	11,5-14,0	3,5-4,5	0,4-1,0	0,04	0,03

Os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), foram desenvolvidos na década de 60 e um dos principais fatores que motivaram este desenvolvimento foi à necessidade de diminuir os defeitos de solidificação, defeitos como: segregações, formação de trincas à quente e micro-rechupes. Estes defeitos resultavam em peças fundidas defeituosas, com baixa soldabilidade, que prejudicavam a soldagem tanto de reparo como de manutenção e na construção de peça [7,11].

Nos aços martensíticos do tipo CA6NM, a primeira letra refere-se a sua resistência em meios corrosivos (C), a segunda letra indica o valor nominal do teor de níquel, com o correspondente aumento do teor de Ni, a designação se altera de A a Z. Os números que seguem as duas primeiras letras indicam a percentagem máxima de carbono e as letras subseqüentes, correspondem a primeira letra dos elementos de liga presentes no material, níquel (Ni) e molibdênio (Mo) [10].

Dessa maneira, o aço CA6NM é um aço resistente à corrosão com aproximadamente 13% em peso de Cr, ligado ao níquel e molibdênio, contendo no máximo 0,06% em peso de C [7,10].

2.1.2.1 Processo de Solidificação do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM

A redução do teor de carbono e a presença de cromo nos aços CA6NM, além de estreitar o campo austenítico tornam a ferrita delta estável em temperaturas mais baixas, o que tende a diminuir a tenacidade. Este efeito é compensado com a adição de Ni, para expandir o campo austenítico e garantir que ocorra a austenitização completa e posteriormente a têmpera, formação de martensita. O níquel diminui o campo da ferrita delta, restringindo-o a temperaturas mais elevadas, e abaixa consideravelmente as temperaturas Ms e Mf, sendo por isto utilizado um teor máximo de 5,5% em peso de Ni [7,12].

A Figura 2.4 mostra o diagrama de equilíbrio pseudobinário Fe-Cr e observa-se que a liga com 13%Cr e 4%Ni, em peso, (composição dos aços CA6NM) se solidifica completamente com estrutura ferrítica, sendo que o campo da ferrita δ se localiza entre 1320 - 1240°C [5,6]. Esta transformação

$\delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \gamma$ ocorre por processo difusional no estado sólido, sendo portanto, relativamente lenta e dependente da velocidade de resfriamento. Verifica-se que para a liga 13%Cr e 4%Ni em peso, o balanço desta composição é tal que o efeito do cromo em abaixar o campo de temperatura da ferrita delta é maior do que o do Ni em aumentá-lo [6,12].

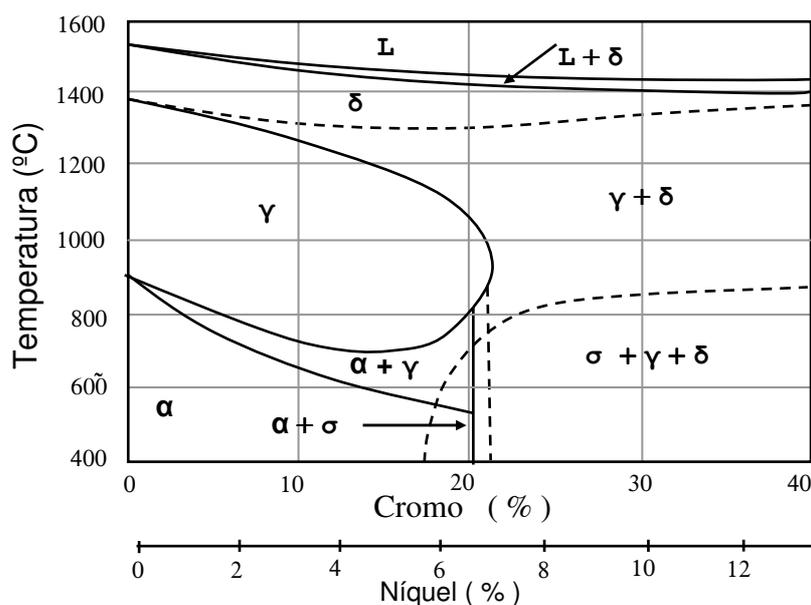


Figura 2.4 Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr [12].

Nota-se também, uma estreita faixa de solidificação (Líquido + Fase δ) de aproximadamente 30°C, a qual, propicia os menores defeitos provenientes da solidificação. A temperatura inicial e final da transformação austenítica ocorre, aproximadamente, a 720°C e 630°C, respectivamente, este abaixamento da temperatura inicial de transformação em relação aos aços de baixo carbono, se deve à influência mais significativa do Ni em abaixar essa temperatura do que a do Cr em aumentá-la. A alta temperabilidade destes aços permite que peças de grandes secções (aproximadamente 1,0 metro de diâmetro), formem martensita em seu núcleo com resfriamento ao ar [13,12].

A adição de elementos de liga como o cromo, silício e molibdênio, faz com que diminuam os limites da faixa de temperatura onde a ferrita delta é estável, ao passo que elementos de liga como o Ni e Mn fazem com que estes aumentem. O balanço destes elementos, nos aços CA6NM, é tal que, em

condição de equilíbrio, o início e término da transformação da ferrita $\delta \rightarrow$ austenita, se situe em aproximadamente 1300°C e 1200°C, respectivamente. Desta forma, depois que a solidificação é completada, a microestrutura destes aços é constituída principalmente de martensita com pequenas quantidades de ferrita delta e austenita [12,13].

No entanto, como a solidificação em geral ocorre sob condições fora do equilíbrio, devido à difusão dos elementos de liga, e aliada ao fato que existem outros elementos de liga além do Cr e do Ni, normalmente em número maior que cinco, o uso de diagramas de fases é muito limitado. Assim, são propostas várias expressões na literatura para se determinar o modo de solidificação dos aços inoxidáveis.

Essas expressões reduzem as complexas composições destas ligas agrupadas conforme seus efeitos ferritizantes ou austenitizantes denominados, respectivamente, de cromo equivalente e níquel equivalente a uma simples liga ternária Fe–Cr–Ni. Segundo Padilha e Guedes [14], as expressões de níquel e cromo equivalente podem ser descritas de uma forma genérica pelas equações:

$$\text{Ni}_{\text{eq}} = \% \text{Ni} + \text{A}(\% \text{Mn}) + \text{B}(\% \text{C}) + \text{C}(\% \text{N}) + \text{D}(\% \text{Cu}) + \text{E}(\% \text{Co}), \text{ e}$$

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = \% \text{Cr} + \text{F}(\% \text{Si}) + \text{G}(\% \text{Mo}) + \text{H}(\% \text{Al}) + \text{I}(\% \text{Nb}) + \text{J}(\% \text{Ti}) + \text{K}(\% \text{W}) + \text{L}(\% \text{V})$$

em que: A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L são constantes para um elemento específico nas diversas expressões propostas na literatura.

Os valores desses coeficientes para cada autor nem sempre são coincidentes, variando de acordo com as composições químicas empregadas e o modo de solidificação conforme se pode observar na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Equações desenvolvidas por diferentes autores para a determinação da quantidade de ferrita em aços inoxidáveis [14, 15, 16, 17, 18, 19].

Autor (referência)	Ni equivalente [%]*										Cr equivalente [%]*										Condições			
	%Ni	A %Mn	B %C	C %N	D %Cu	E %Co	%Cr	F %Si	G %Mo	H %Al	I %Nb	J %Ti	K %W	L %V	%Cr	F %Si	G %Mo	H %Al	I %Nb	J %Ti		K %W	L %V	
Schaffler / Delong Suutala[14]	1	0,5	30	30	-	-	1	1,5	1	-	-	-	-	-	1	1,5	1	-	-	-	-	-	-	Soldado
Delong / Ostram / Szumachowsky [15]	1	0,5	30	-	-	-	1	1,5	1	-	-	-	-	-	1	1,5	1	-	-	-	-	-	-	-
Schaffler, Suutala [14]	1	0,5	30	-	-	-	1	1,5	1	-	0,5	-	-	-	1	1,5	1	-	0,5	-	-	-	-	Soldado
Guiraldeq [14]	1	-	30	30	-	-	1	1,5	2	-	1	4	-	-	1	1,5	2	-	1	4	-	-	-	Fundido
Schneider[16]	1	0,5	30	25	3	1	1	2	1,5	5,5	1,75	1,5	0,75	5	1	1,5	1,5	5,5	1,75	1,5	0,75	5	-	-
Pryce e Andrews** [14]	1	0,5	21	11,5	-	-	1	3	1	-	4Nb'	10Ti	-	-	1	3	1	-	4Nb'	10Ti	-	-	-	Lingotes recozidos
Hammar e Svensson [15]	1	0,31	22	14,2	1	-	1	1,5	1,37	-	2	3	-	-	1	1,5	1,37	-	2	3	-	-	-	Análise térmica
Avery [8]	1	-	17	11	-	-	1	1,6	-	-	2,8	-	-	-	1	1,6	-	-	2,8	-	-	-	-	Aço resistente ao calor fundido
Hull [14]	1	0,11	24,5	18,4	0,44	0,41	1	0,48	1,21	2,8	0,14	2,20	0,72	2,27	1	0,48	1,21	2,8	0,14	2,20	0,72	2,27	-	Aço resistente ao resfriado rapidamente
Siewert [17]	1	-	35	20	-	-	1	-	1	-	0,7	-	-	-	1	-	1	-	0,7	-	-	-	-	-
Schoefer [18]***	1	0,5	30	26	-	-	1	1,5	1,4	-	1	-	-	-	1	1,5	1,4	-	1	-	-	-	-	-

* todas as concentrações em % peso.

** Se a concentração de Mo estiver entre 2 e 3 % um coeficiente (G) entre 2 e 4 pode ser usado.

As constantes de Nb e Ti são $Nb' = Nb - 8[(C-0)]$

*** Para o cálculo total do Cr_{eq} subtrair (-4,99) e para Ni_{eq} somar (+2,77)

A partir dessas equações, para cromo e níquel equivalentes, foram desenvolvidos tipos de diagramas, sendo que o mais conhecido é de Schaeffler, que possibilita, sob certas condições, determinar a microestrutura formada para uma determinada composição.

A Figura 2.5 apresenta uma versão deste diagrama. Neste diagrama estão as linhas de limite de composição, à temperatura ambiente, da austenita, da ferrita e da martensita em função dos teores de Cr equivalente e Ni equivalente. As regiões do diagrama representam a microestrutura de cada tipo de aço inoxidável.

Este diagrama mostra os efeitos dos teores dos elementos de liga níquel e cromo equivalente sobre a estrutura dos aços inoxidáveis, onde os termos cromo e níquel equivalente são calculados de acordo com as equações desenvolvidos pelos vários autores citados na tabela 2.3. Tanto o cromo como o níquel equivalente é expresso em porcentagem peso, assim como os elementos de liga constituintes do aço.

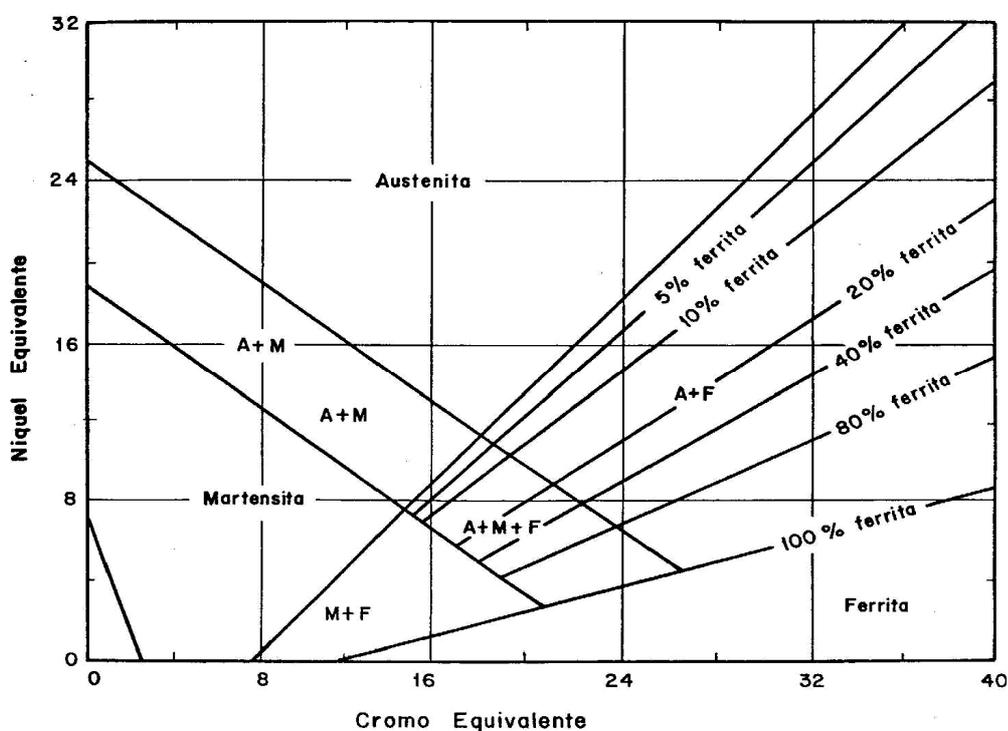


Figura 2.5 - Diagrama de Schaeffler [17].

2.1.2.2 Tratamento Térmico dos Aços Inoxidáveis Martensíticos CA6NM

Os tratamentos térmicos empregados nos aços CA6NM são essenciais na obtenção das microestruturas desejadas e portanto, de suas propriedades mecânicas, desta forma, maximiza o desempenho para uma mesma composição química e processo de fabricação, basicamente, através da otimização dos tratamentos térmicos [20].

Os aços CA6NM são utilizados no estado temperado e após revenido e portanto será dado um enfoque, às microestruturas obtidas após cada tratamento térmico citado.

O tratamento térmico de têmpera nos aços consiste no aquecimento do aço dentro do campo austenítico, seguido de resfriamento até uma temperatura abaixo da temperatura M_s , rápido o suficiente para obtenção de martensita.

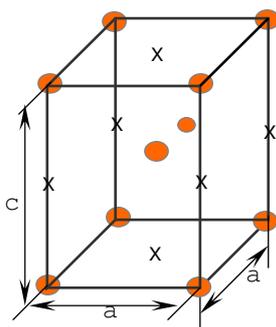
Os aços CA6NM normalmente são austenitizados entre 950 - 1050°C, nesse intervalo de temperatura, ocorre à dissolução de carbonetos e a decomposição da ferrita delta, oriunda do material de bruta fusão. A temperatura de austenitização não deve ser muito baixa, pois esta leva a baixos valores de tenacidade devido a não dissolução dos carbonetos e ao mesmo tempo não deve ser muito alta, para evitar o crescimento acentuado dos grãos austeníticos. Deste modo, deseja-se obter uma martensita mais homogênea, levando a melhores propriedades mecânicas [21,22].

Além da temperatura de austenização, o resfriamento rápido da têmpera também é um fator importante nos aços CA6NM, que deve ser considerado, de maneira a evitar a precipitação de carbonetos. Em contrapartida, resfriamentos bruscos podem induzir altas tensões internas na peça, podendo causar defeitos macroscópicos como trincas e o empenamento. Assim, devido à alta temperabilidade destes aços, normalmente em peças de grandes secções e geometrias complexas emprega-se resfriamento ao ar [22].

A energia envolvida na transformação martensítica é a de deformação, proveniente de deslocamentos cisalhantes. A transformação martensítica pode ser considerada como sendo uma mudança estrutural no estado sólido, onde

há uma movimentação coordenada dos átomos que se movem de maneira organizada com relação aos seus vizinhos [11,21].

O resultado é uma solução sólida supersaturada de carbono, de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) que é uma forma distorcida do ferro α , onde o carbono ocupa os interstícios octaédricos. A sua tetragonalidade é medida pela relação entre os vetores c e a , mostrados na eq. 2.1 e representado na Figura 2.6 [11].



$x \rightarrow$ interstícios octaédricos $\bullet \rightarrow$ posição do ferro e elementos substitucionais

$$c/a = 1 + 0,045 (\%C) \quad (2.1)$$

onde:

c = unidade de medida (m), eixo x

a = unidade de medida (m) eixo y, z .

Figura 2.6 Esquema da estrutura padrão da martensita [11].

Pode-se observar pela eq. (2.1), que quanto maior o teor de carbono, maior será a tetragonalidade da martensita, no entanto, em aços com teor de carbono menor que 0,2% C em peso, medidas de resistividade elétrica mostraram que quase 90% do carbono durante a têmpera segregam para os defeitos de rede e para as discordâncias. Portanto, nos aços com teores de carbono menores que 0,2% C, a tetragonalidade da martensita não é afetada. Assim, nos aços CA6NM (teor de carbono inferior a 0,06% C, em peso) a martensita tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) [11,21].

As duas principais morfologias da martensita são: em ripas e em placas. A martensita em ripas ou massiva é formada em aços que apresentam pequenos teores de carbono, não superior a 0,6% em peso, ao passo que a morfologia

em placas ou lenticular o teor de carbono é superior a 1%, entre 0,6% e 1% C, formando uma microestrutura mista [22,23].

A subestrutura indica o modo com que ocorreu a acomodação plástica do sistema, com a finalidade de diminuir a energia gerada pela transformação martensítica. Nos aços CA6NM a estrutura é martensítica em forma de ripas, paralelas entre si, com mesma orientação cristalográfica, formando blocos. A Figura 2.7 mostra o efeito do teor na morfologia da martensita [20,18].

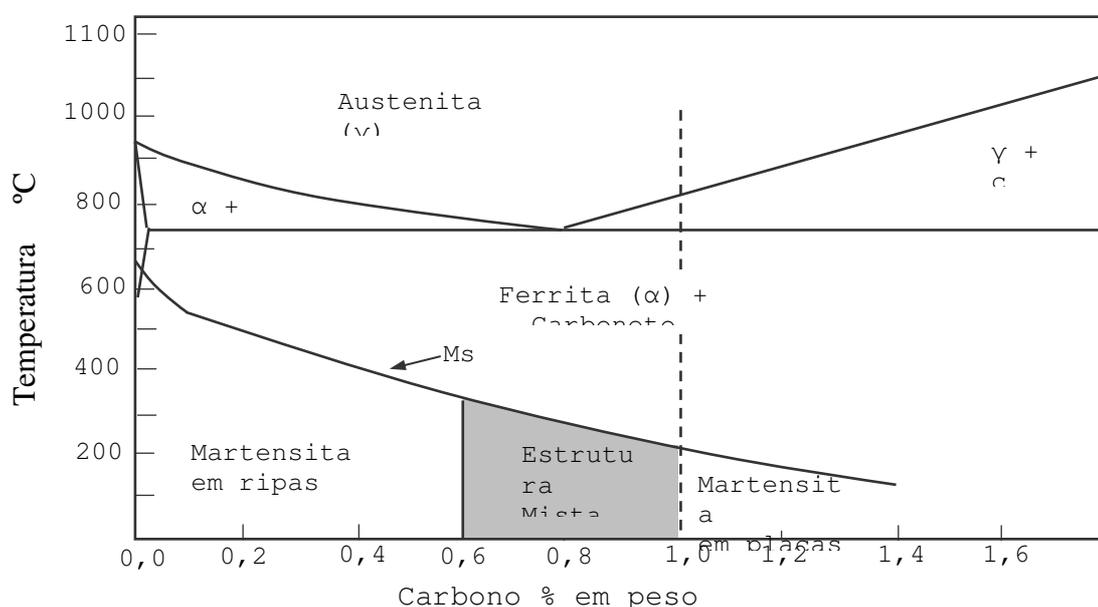


Figura 2.7 Efeito do teor de carbono na temperatura de início de transformação martensítica e na morfologia da martensita [22].

A subestrutura característica da martensita em placas é formada por maclas, enquanto que na martensita em ripas é constituída de um denso emaranhado de discordâncias formando células ou agulhas [20].

Martensita (TCC, fase única)► Martensita Revenida (α + Fe_3C)

Usualmente para um aço de baixo carbono, o revenido da martensita ocorre numa faixa de temperatura entre 250 - 650°C, onde, por um processo difusional, o carbono se precipita nas fases estáveis ferrita α e cementita (Fe_3C) [22,23].

2.2 Fundamentos Teóricos Sobre Corrosão

O termo corrosão tem derivação do latim “corrodere” que significa destruir gradativamente. Este fenômeno pode ser entendido como uma deterioração do material, devido às reações químicas e/ou eletroquímicas com meio em que interage. Os meios de corrosão podem ser inúmeros, mas a incidência da corrosão em meio aquoso é maior [24].

A corrosão eletroquímica é a principal causa de deterioração de equipamentos, instalações industriais e utensílios de uso popular. Cerca de 80% dos casos de deterioração por corrosão são de natureza eletroquímica, o que explica a grande influência da eletroquímica no estudo da corrosão [24,25].

A deterioração por corrosão eletroquímica caracteriza-se basicamente por:

- Realizar-se necessariamente na presença de meio líquido;
- Ocorrer em temperatura abaixo do ponto de orvalho¹ ;
- Estar associada, a formação de uma pilha.

A corrosão química pode ser entendida como um processo de óxido-redução, provocado pela diferença de eletronegatividade dos elementos químicos.

De modo mais específico, o fenômeno corrosivo representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas diferentes ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra catódica. A reação anódica de dissolução do metal fornece elétrons à reação catódica de redução, gerando uma carga elétrica transferida por unidade de tempo. Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que os elétrons produzidos sejam removidos, caso contrário, ocorre equilíbrio eletroquímico [25,26].

A corrosão de natureza eletroquímica, é um processo que na maioria das vezes, se realiza em meio aquoso e em temperatura próxima da ambiente, com a formação de pilhas. São assim chamados os processos de corrosão que

¹Ponto de orvalho = temperatura em que o ar úmido se torna saturado em vapor d'água, quando resfriado sob pressão constante.

ocorrem quando o meio corrosivo está no estado líquido, nesses casos, o mecanismo da corrosão é de natureza eletroquímica [26,27].

Os desenvolvimentos dos conceitos da eletroquímica e corrosão, se confundem, pois a corrosão começou a ser estudada e entendida pelos mesmos cientistas que participaram do desenvolvimento da eletroquímica.

2.2.1 Corrosão Química

Corrosão química é um processo que se realiza na ausência de água, mas em meio corrosivo no estado gasoso, em temperaturas elevadas, muitas vezes denominados de corrosão em alta temperatura ou oxidação em altas temperaturas [26,28]. Aproximadamente, 10 % dos casos de deterioração na indústria são devidas a corrosão química. Podemos destacar duas situações onde a corrosão química é de grande importância: na deterioração de tubos de fornos e casco de vasos de pressão que operam acima de 420°C.

A corrosão química caracteriza-se basicamente por:

- ◆ O meio corrosivo sempre na forma de um gás;
- ◆ Ocorrer em temperaturas elevadas, acima do ponto de orvalho da água;
- ◆ Em geral, existe uma interação direta entre o metal e algum agente presente no meio, normalmente o oxigênio.

Como na grande maioria dos casos de corrosão química o oxigênio é o principal agente corrosivo, esse processo é muitas vezes chamado de oxidação, o termo oxidação, neste caso, não significa perda de elétrons, mas sim uma reação direta do metal com o oxigênio [28].

2.2.2 Corrosão Eletroquímica

As reações que ocorrem nos processos de corrosão eletroquímica são reações de oxidação e redução. A reação mais importante e responsável pelo desgaste do material é a de passagem do metal da forma reduzida para a iônica (combinada), conforme mostra a eq. 2.2.



Numa célula eletroquímica os eletrodos são condutores eletrônicos e o eletrólito um condutor iônico, conforme apresentado na Figura 2.8, as reações que ocorrem na superfície dos eletrodos (interface eletrodo/solução) são reações eletroquímicas e também podem ser chamadas de reações eletrolíticas. O sentido convencional da corrente elétrica, i , é adotado internacionalmente, como sendo o sentido oposto ao da movimentação dos elétrons e igual ao da movimentação dos cátions [28].

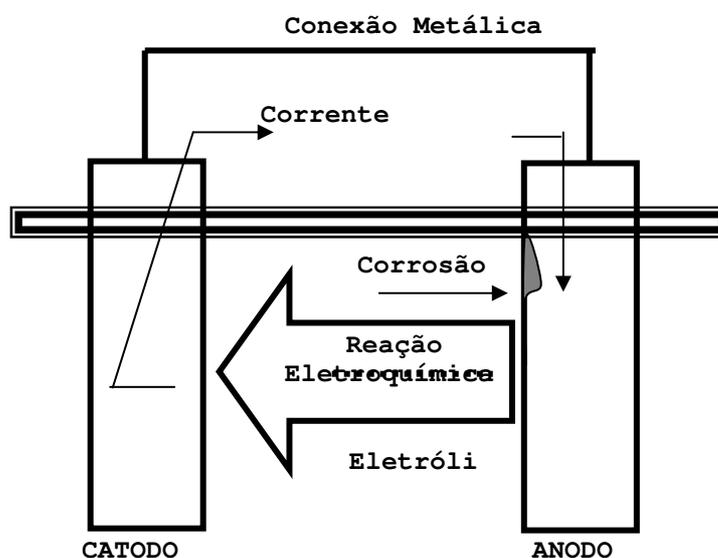


Figura 2.8 Esquema da movimentação de uma célula eletroquímica [30].

Dependendo do motivo que provocou a movimentação de cargas numa célula eletroquímica, estas podem ser classificadas como células eletrolíticas e pilhas.

As células eletrolíticas são aquelas cuja movimentação de cargas na pilha é provocada por uma fonte externa à pilha, como um gerador de corrente, um transformador, etc. Nesses casos, o sentido de movimentação de cargas na pilha é o imposto pela fonte externa.

Esse tipo de célula é utilizado para desenvolver o estudo dos conceitos básicos da eletroquímica, no estudo da eletrólise, da eletrodeposição e do eletrorefino [28,30].

As pilhas são células eletroquímicas em que a movimentação de cargas é gerada espontaneamente pela diferença de potencial natural existente entre os dois eletrodos da célula. O sentido de movimentação de cargas é espontâneo. Este tipo de célula é o existente nos processos corrosivos e caracteriza-se, principalmente por ser um fenômeno espontâneo [30].

2.2.3 Cinética da Corrosão Eletroquímica

Do ponto de vista da cinética eletroquímica, as velocidades das reações anódicas e catódicas, são expressas em função da concentração das espécies oxidadas e reduzidas de acordo com as eqs. 2.3 e 2.4 [32].

$$\vec{v} = \vec{k} C_o \quad (2.3)$$

$$\vec{v} = \vec{k} C_r \quad (2.4)$$

onde C_o é a concentração das espécies oxidadas, e C_r é a concentração das espécies reduzidas na interface do eletrodo/solução.

As velocidades podem ser relacionadas à energia de ativação necessária para transformar um íon metálico da superfície em íon metálico dissolvido na solução, pelas eq. 2.5, de Arrhenius.

$$\vec{v} = \vec{k} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.5)$$

onde:

ΔG^* é a energia de ativação

\vec{k} e \vec{k} são fatores pré exponenciais

R = constante universal dos gases.

T = temperatura da solução.

A Figura 2.9 é uma representação esquemática da energia de ativação necessária para transformar íons metálicos da superfície em íons metálicos dissolvidos. Nesse caso, o estado metálico está em equilíbrio dinâmico com

sua forma iônica. Para passar da forma metálica para a iônica, ou vice-versa, o sistema necessita de uma energia de ativação correspondente a ΔG^* como indicado na Figura 2.9, nessa transformação o estado mais energético é conhecido como complexo ativado.

De acordo com a lei de Faraday, quando as reações apresentam caráter eletroquímico ocorre a passagem elétrica através da interface eletrodo/solução.

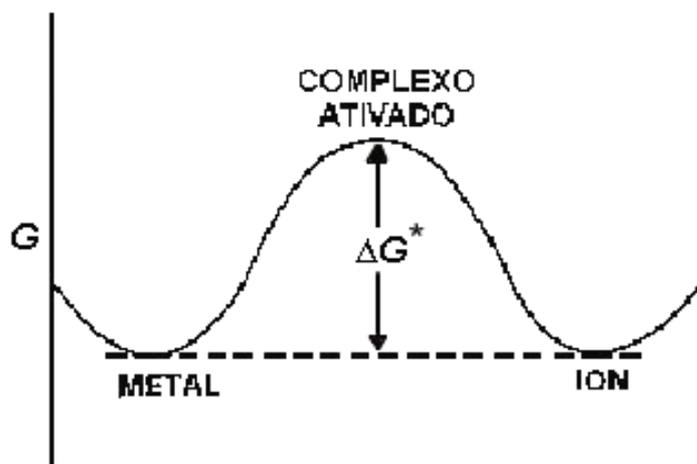


Figura 2.9 Perfil da energia de ativação necessária para transformar íons metálicos em íons dissolvidos, no estado de equilíbrio [32].

Neste caso, as velocidades das reações podem ser substituídas pela corrente elétrica “i”, conforme demonstrado pelas eqs. 2.6 e 2.7.

$$\vec{i}_a = F \vec{v} = F \vec{k} C_o \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.6)$$

$$\overleftarrow{i}_c = F \overleftarrow{v} = F \overleftarrow{k} C_r \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Onde:

F = constante de Faraday;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura da solução;

i_a = densidade de corrente resultante da polarização anódica ou catódica;

i_c = densidade de corrente de troca do sistema, no caso de sistema eletrodo, ou de equilíbrio para outro sistema de corrosão;

ΔG^* é a energia de ativação;

\vec{k} e \overleftarrow{k} são fatores pré exponenciais.

Neste caso, o fluxo de íons na interface metal/solução constitui duas correntes elétricas iguais e opostas [33], dado pela eq. 2.8.

$$\vec{i}_a = \overset{\leftarrow}{i}_c \quad (2.8)$$

Uma corrente elétrica que entra no metal, $\overset{\leftarrow}{i}$ ou corrente catódica e uma corrente elétrica que sai do metal, \vec{i} ou corrente anódica. Igualando as equações 2.6 e 2.7. Desta forma, as correntes de oxidação e de redução no estado de equilíbrio podem ser representadas pelo mesmo termo denominado, densidade de corrente de troca, i_0 , dado pela eq. 2.9.

$$\vec{i}_a = \overset{\leftarrow}{i}_c = i_0 = k \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} \quad (2.9)$$

Quando a interface metal/solução é perturbada pela passagem de uma corrente elétrica se diz que o sistema está polarizado. A polarização (anódica ou catódica) altera o perfil da energia livre do sistema e conseqüentemente ocorre a alteração do potencial no equilíbrio termodinâmico. A diferença entre o novo potencial e o potencial de equilíbrio com uma corrente nula é conhecida como sobretensão ou sobrepotencial e pode ser descrito pela eq. 2.10.

$$\eta = E - E^0 \quad (2.10)$$

onde E é o potencial aplicado e E^0 é o potencial de equilíbrio termodinâmico.

A polarização de um sistema pode ser para um potencial maior ou menor do que o potencial do equilíbrio, dependendo do valor do potencial da fonte externa, se o potencial da fonte externa for maior do que o potencial do equilíbrio, o valor da sobretensão será positivo e o sistema terá seu potencial aumentado, propiciando a ocorrência das reações anódicas. Nesse caso, a fonte externa vai agir como um receptor de elétrons, e o sistema será polarizado anodicamente.

Caso a fonte externa seja menor do que o potencial do equilíbrio o valor da sobretensão será negativo e o sistema terá seu potencial reduzido, propiciando a ocorrência das reações catódicas, nesse caso, a fonte externa vai agir como um fornecedor de elétrons, e o sistema será polarizado catodicamente [32,33].

Quando em equilíbrio, conforme demonstrado na Figura 2.10, as energias para dissolução e deposição são iguais, mas para um eletrodo polarizado anodicamente, a energia de ativação para dissolução diminui e a energia de ativação para deposição aumenta. Nessas condições a corrente anódica passa a ser maior do que a corrente catódica. A corrente anódica usando a equação 2.11, é dada pela eq. 2.12.

$$\rightarrow i_a = k \exp \frac{\Delta G^* - (1-\alpha)zF\eta}{RT} \quad (2.11)$$

Analogamente, a corrente catódica usando a equação 2.12, será:

$$\leftarrow i_c = k \exp \frac{\Delta G^* - \alpha zF\eta}{RT} \quad (2.12)$$

onde:

α = fator de simetria que define o máximo da curva do complexo ativado;

z = número de elétrons envolvido na reação anódica ou catódica;

η = sobretensão aplicada;

F = constante de Faraday.

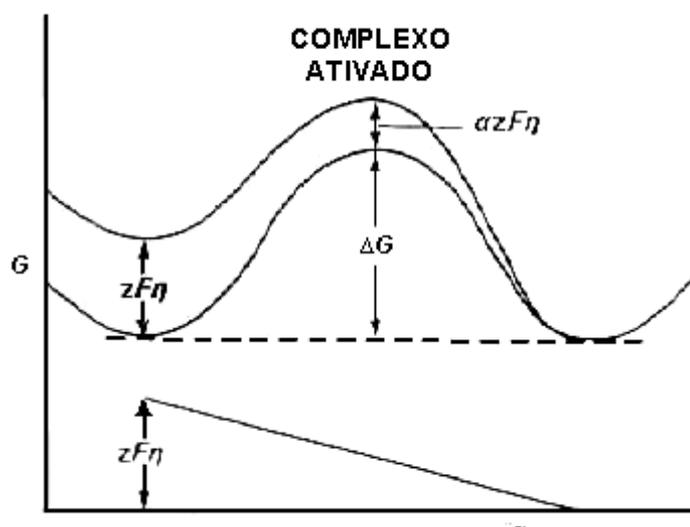


Figura 2.10 Energia livre de um eletrodo sujeito à polarização anódica [32].

Considerando que a corrente total líquida que circula pelo sistema é a diferença entre as duas correntes, a relação entre a corrente total fluindo em um eletrodo, e o sobrepotencial, é expressa pela equação 2.13 conhecida como equação de Butler–Volmer [30].

$$i_{\text{total}} = i_a - i_c = i_0 \left[\exp \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha zF\eta}{RT} \right] \quad (2.13)$$

Onde:

- α = valor que depende da energia necessária para vencer a dupla camada elétrica entre o metal e a solução;
- z = número de elétrons envolvido na reação anódica ou catódica;
- F = constante de Faraday;
- η = sobretensão aplicada;
- R = constante universal dos gases;
- T = temperatura da solução na escala absoluta;
- i = densidade de corrente resultante da polarização anódica ou catódica;
- i_0 = densidade de corrente de troca do sistema, no caso de sistema eletrodo, ou de equilíbrio para outro sistema de corrosão.

A corrente total e as correntes anódicas e catódicas que circulam pelo eletrodo, expressa pela equação de Butler-Volmer, podem ser representadas graficamente pela Figura 2.11 [32].

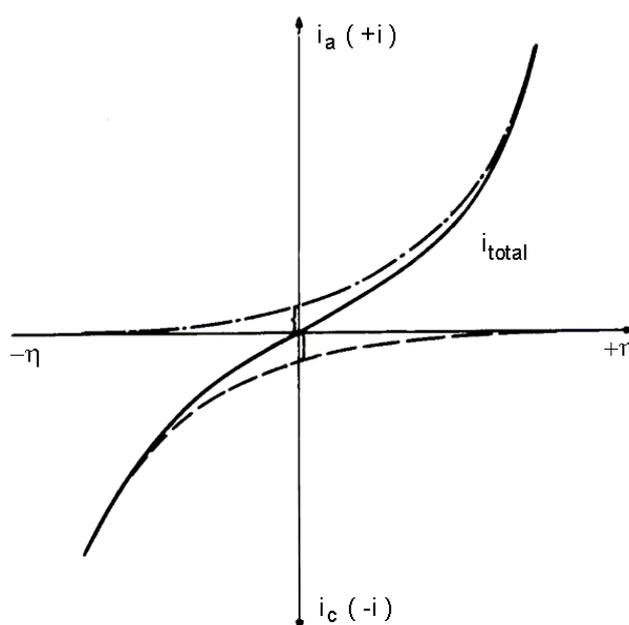


Figura 2.11 Representação gráfica da soma da corrente anódica e catódica expressa pela equação de Butler–Volmer [32].

Observa – se que quando $\eta > 0$, o valor da densidade de corrente anódica (i_a) é maior que a corrente catódica (i_c), Assim quando $\eta \gg 0$, o valor da densidade de corrente catódica (i_c) tende a zero e o valor da densidade de corrente total do sistema é igual ao valor da densidade de corrente anódica, assim, $i_a \approx i_t$. Da mesma forma quando $\eta \ll 0$, $i_c \approx i_t$.

Nos sistemas onde as reações de transferência de carga na interface metal–solução promovem o crescimento de um filme de óxido, que passa a controlar todos os mecanismos de dissolução através da interface metal–óxido–solução, as relações entre potencial e corrente não seguem as relações de Butler–Volmer. Nesse caso, as relações entre corrente e sobrepotencial são específicas e dependentes das características do filme superficial [32,33].

2.3 Polarização

2.3.1 Polarização Anódica e Catódica

A equação geral de Tafel, segue a suposição de que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação, e a correspondente polarização de ativação [34]. A eq. 2.14 é chamada de equação de Tafel. O coeficiente b é chamado de declive de tafel (anódico ou catódico), respectivamente.

$$\eta = b \cdot \log (i / i_0) \quad (2.14)$$

onde: η = sobretensão aplicada;

i = corrente resultante da polarização, pode ser anódica ou catódica;

i_0 = densidade de corrente de troca do sistema.

A avaliação da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através de representação gráfica em diagramas de potencial de corrosão. As curvas que se obtém são chamadas de curvas de polarização.

As Figuras 2.12 e 2.13 mostram as curvas de polarização anódica, i_a , e catódica, i_c , em que as densidades de corrente anódica e catódica assumem valores relativos, isto é, i_a assume valores positivos e i_c valores negativos.

Observa-se que no potencial de equilíbrio, E_e , a densidade de corrente, i_e , assume valor nulo. Contudo a equação de Tafel é logarítmica em sua natureza,

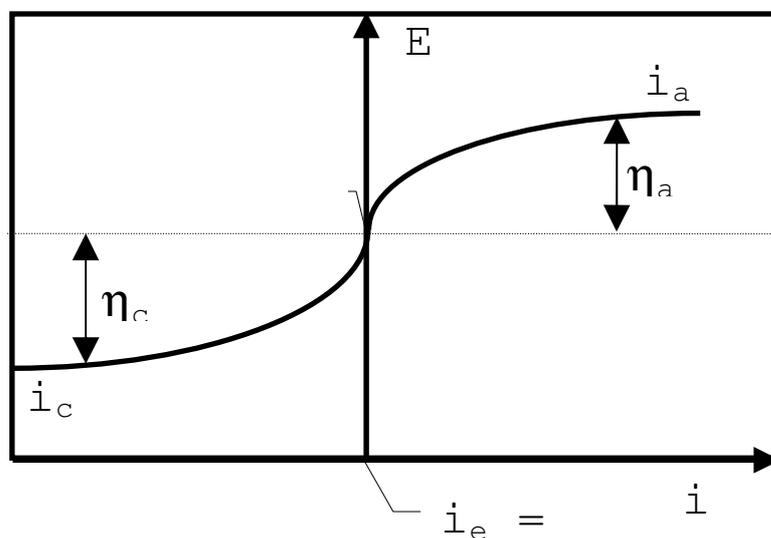


Figura 2.12. Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) [28].

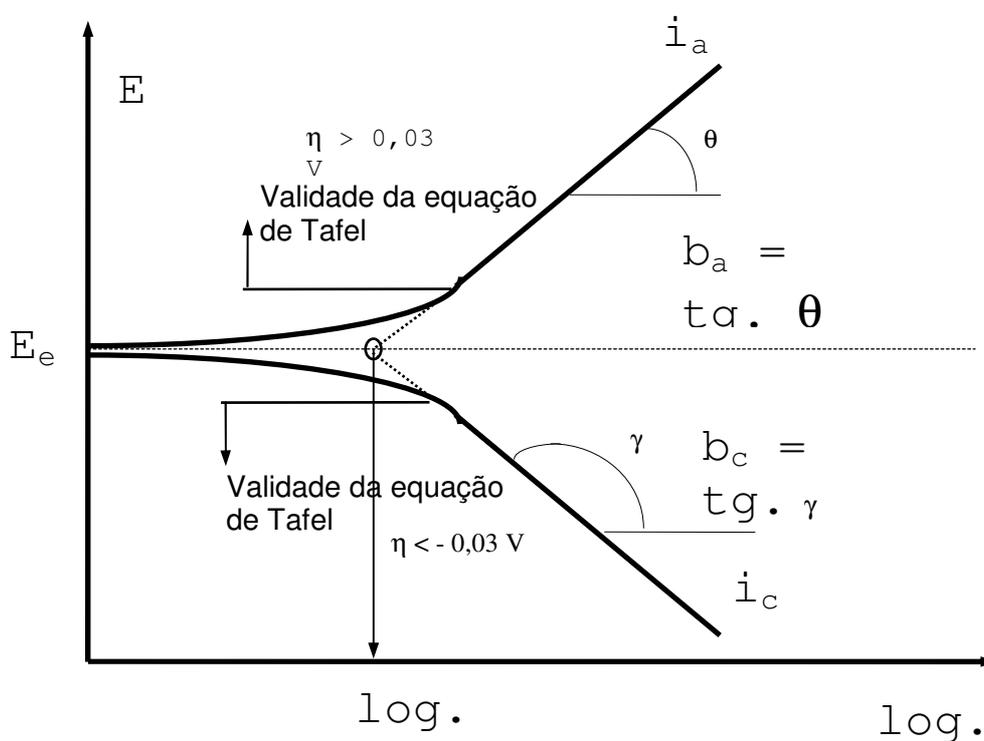


Figura 2.13 Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) em função das densidades de corrente, em escala logarítmica [28].

assim é comum apresentar as curvas de polarização num diagrama de Potencial, E , em função do logaritmo da densidade de corrente em valor absoluto ($\log. |i|$) [28].

A vantagem em se utilizar a representação da equação logarítmica é que neste diagrama a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é reta, além disso, através do diagrama é possível obter os coeficientes da equação: os coeficientes b_a e b_c (declive de Tafel anódico e catódico) e a densidade de corrente do equilíbrio que é dada pela interseção das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e . Nesse ponto teremos $\eta = 0$ e $i = i_e$, ou $i = i_0$, para um sistema eletrodo [34,35].

2.3.2 Polarização Mista

Polarização mista ou eletrodo misto é quando ocorre simultaneamente duas ou mais reações, uma polarizando a outra, de modo a assumirem ambas um potencial comum. A teoria do potencial misto pode ser aplicada a qualquer sistema de corrosão e também para um sistema eletrodo, que nada mais é do que um sistema de corrosão particular, onde as reações anódicas e catódicas envolvem os mesmos constituintes apenas em sentidos opostos [28,34].

A Figura 2.14 ilustra o descrito para um processo de corrosão de um metal em meio ácido sem aeração [28].

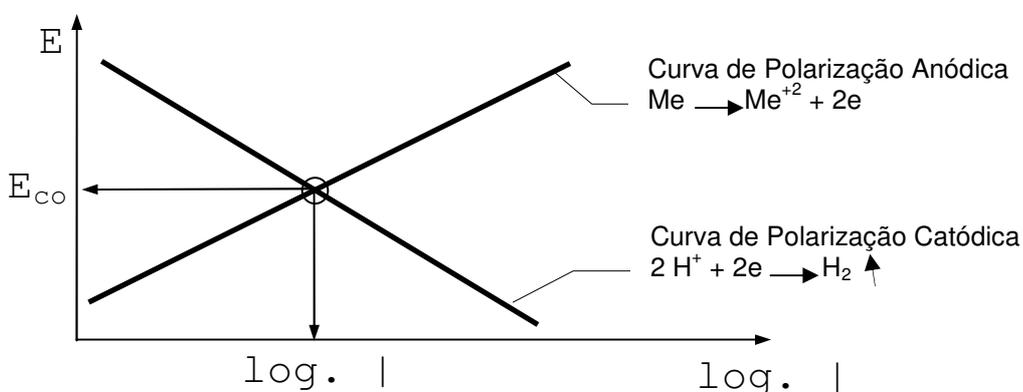


Figura 2.14 Curva de polarização de um metal em meio ácido sem aeração, usando a teoria do potencial misto [28].

Neste caso a reação catódica polariza a reação de dissolução do metal (reação anódica) e ambas assumem um potencial comum, designado genericamente de potencial misto e no caso particular de um processo corrosivo de potencial de corrosão, E_{COR} , ambas as reações, como seria de se esperar, prosseguem com uma velocidade igual, chamada de densidade de corrente de corrosão, i_{COR} .

2.4 Avaliação dos Processos Corrosivos

Sabe-se que o fenômeno corrosivo traz consigo danos que em muitas ocasiões são irreparáveis, sem mencionar os gastos que empresas de todo mundo têm despendido para reparar os danos causados. Vários estudos têm sido desenvolvidos no intuito de obter condições de retardo ou minimização dos efeitos prejudiciais desse fenômeno.

Os ensaios de corrosão, de acordo com a norma ASTM G 5 [36] podem ser realizados de diferentes formas, envolvendo variados intervalos de tempo e agregam considerável confiabilidade nos resultados obtidos. No entanto, a escolha do tipo de ensaio depende do objeto de aplicação, tipo do material aplicado, tipo do meio ou atmosfera de ensaio e os parâmetros desejados.

Em âmbito geral, esses testes simulam condições artificiais em laboratórios com aproximações da composição química do meio de ataque ou ainda são realizados em condições de exposição natural no campo de trabalho, onde efetivamente o material será aplicado. Nesse caso, os tempos para a obtenção dos resultados são relativamente longos, o que representa de modo indireto maior custos de estudo e pesquisa.

No setor industrial, os testes de corrosão acelerada em diversos meios de ataque são utilizados em ampla escala desde meados de 1900, no intuito de reduzir os tempos de respostas dos ensaios [33].

A técnica de extrapolação de Tafel, pode avaliar avarias do fenômeno corrosivo em intervalos de tempo bastante curtos. Por esse motivo, essa técnica é muitas vezes escolhida para auxiliar na investigação do comportamento frente ao fenômeno corrosivo das ligas e metais puros [33,34].

2.4.1 Técnica Eletroquímica para Avaliação da Susceptibilidade ao Pite

Para avaliar a suscetibilidade à corrosão em um metal, a literatura mostra que o método eletroquímico tem sido eficiente. Os métodos desenvolvidos para medir a velocidade de corrosão baseiam-se no levantamento das curvas de polarização, com o auxílio de um potenciostato que pode ser usado potencioestaticamente, onde a corrente é medida após um certo tempo para um dado potencial, ou potenciodinamicamente, o potencial é aumentado continuamente e a corrente é registrada simultaneamente. A variação da corrente em função do potencial é denominada curva de polarização, potencioestática ou potenciodinâmica [34,35].

A Figura 2.15 representa uma curva típica de polarização anódica potenciodinâmica, para um material metálico, indicando os parâmetros eletroquímicos de interesse. A curva é dividida basicamente em uma região com comportamento catódico, para baixos valores de potenciais, e outra com comportamento anódico, do material no respectivo meio [34,36].

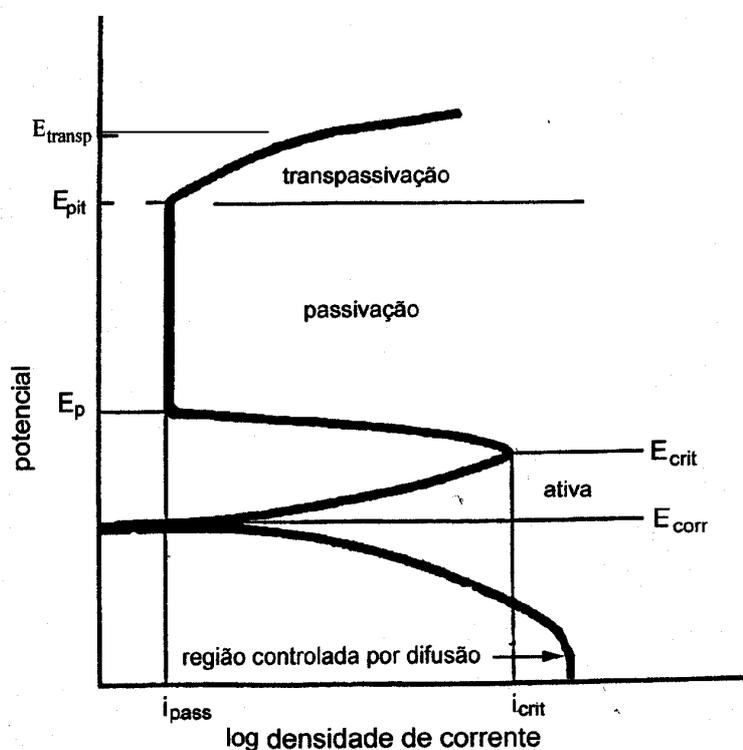


Figura 2.15 Curva típica de polarização anódica potenciodinâmica [34].

A região anódica é composta por região ativa, passiva e transpassiva, o trecho da curva denominada de região ativa é caracterizado pela dissolução do metal para o meio, o metal se comporta de maneira similarmente a metais não passivos, ou seja, a densidade de corrente aumenta com o aumento do potencial, de acordo com a relação de Tafel.

Dentre as técnicas eletroquímicas mais conhecidas e utilizadas estão as curvas de polarização de Tafel [34] que tem demonstrado aplicabilidade em uma ampla gama de trabalhos com soluções aquosas.

Para alguns sistemas metal-solução a velocidade de corrosão diminui, quando o potencial é aumentado acima de um certo valor crítico, denominado de potencial de passivação, E_p , nesta situação diz-se que o metal é passivado, e a corrente mínima atingida na região de passivação é denominada de densidade de corrente de passivação, i_{pass} . O potencial correspondente à quebra da película de passivação. Este parâmetro é chamado de potencial de pite [34].

A transição do estado ativo para passivo de um metal, ocorre a uma densidade de corrente crítica, i_{crit} , e corresponde ao máximo valor de corrente necessária para que ocorra a passivação. O potencial de corrosão, E_{corr} , corresponde ao potencial no qual inicia o processo de corrosão, ou seja, neste potencial as velocidades das reações catódicas e anódicas são iguais. A densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , é um parâmetro que permite avaliar a velocidade de corrosão de um material.

Embora os testes de *salt spray*² apresentem boa correlação com os resultados reais, ultimamente têm sido mais utilizadas técnicas eletroquímicas para avaliação do desempenho dos materiais frente ao fenômeno corrosivo. Pesquisadores consideram importante o uso das técnicas eletroquímicas devido à obtenção mais rápida das informações do comportamento contra corrosão do material em estudo [34,35].

² *Salt Spray* = Técnica utilizada em laboratório para avaliar a resistência dos materiais à corrosão quando expostos em ambientes marinhos.

2.5 Fatores que Interferem no Processo Corrosivo

São inúmeros os fatores que podem modificar ou afetar um processo de corrosão num sistema [35] como a composição química do material, pH, aeração do meio e morfologia do produto de corrosão (passivação).

2.5.1 Influência da Composição Química do Metal na Corrosão

O efeito da composição química na resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis é citada por Fontana e Greene [28] que resume o efeito dos elementos de liga, conforme apresentado na tabela 2.4.

Tabela 2.4 Efeito dos elementos de liga sobre a corrosão por pite [28].

Elemento	Efeito sobre a resistência à corrosão por pite
cromo	aumenta
níquel	aumenta
molibdênio	aumenta
nitrogênio	aumenta
silício	diminui
enxofre	diminui
carbono	diminui

O cromo é adicionado com o objetivo de melhorar as propriedades a altas temperaturas (acima de 400 °C) e também aumenta a resistência à corrosão em meios oxidantes, conforme mostrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Influência do cromo em função da temperatura, na resistência à corrosão dos aços [37].

Teor de cromo no aço em %	Temperatura máxima indicada para resistência à corrosão em °C
0,75 a 1	540
2 a 3	600
4 a 6	650
7 a 9	700
9 a 13	750
14 a 17	850
18 a 21	1000
22 a 25	1100

O Níquel é o outro elemento de liga, adicionado à composição química do aço com o objetivo de melhorar as propriedades deste em baixas temperaturas (abaixo de 15°C). Entretanto também melhora a resistência à corrosão dos aços em meios oxidantes em qualquer temperatura. Esse aumento da resistência à corrosão concedida pelo níquel aos aços, é explicado pela melhora que ele proporciona ao óxido de ferro, produto de corrosão formado na corrosão do aço em meios oxidante. A melhora consiste num aumento da aderência e plasticidade do óxido de ferro à superfície metálica, bem como uma redução da sua dureza e porosidade, melhorando as características do produto de corrosão que passa a ser protetor, assim a taxa de corrosão é reduzida [28,37].

Molibdênio e o Cobre têm o efeito de aumentar a resistência à corrosão por pite. O molibdênio dificulta a nucleação do pite devido sua participação na película passiva no eletrólito, resultante de dissolução de aço, teria uma ação de inibir o crescimento do pite [28,37].

Nióbio e Titânio atuam como estabilizadores de carbono, ou seja, combinam com o carbono evitando assim a formação de carbonetos de cromo e a corrosão intergranular, evitam um fenômeno chamado de sensitização, que consiste na precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão na faixa de 550°C - 650°C [28,37].

Manganês e Nitrogênio agem como estabilizadores da austenita, substituindo parcialmente o níquel.

Existem ainda outros elementos que modificam e melhoram as características básicas dos aços inoxidáveis, o cobalto, o boro e as terras raras, porém são muito específicos [28,37].

2.5.2 Influência do pH e Aeração do Meio na Corrosão

A influência da concentração iônica do hidrogênio no meio (pH) influencia na corrosão através da modificação do tipo e/ou velocidade das reações catódicas do processo corrosivo. É importante rever que o aumento ou redução na reação catódica provoca o mesmo efeito na reação anódica [35,38].

Em corrosão, aeração significa quantidade de oxigênio dissolvido no meio, sua interferência é maior em meios aquosos e na corrosão atmosférica. O efeito do oxigênio dissolvido no meio sobre a taxa de corrosão depende fundamentalmente se o metal apresenta passivação em meio oxidante.

Para metais que apresentam passivação em meios oxidantes, a aeração reduz a taxa de corrosão, enquanto que a ausência da aeração aumenta drasticamente esse valor, conforme demonstrado na Figura 2.16 [28].

Para os metais que não apresentam passivação em meios aerados, a aeração aumenta a taxa de corrosão do metal até o limite de solubilidade do oxigênio no meio, porque o oxigênio tem um efeito despolarizante.

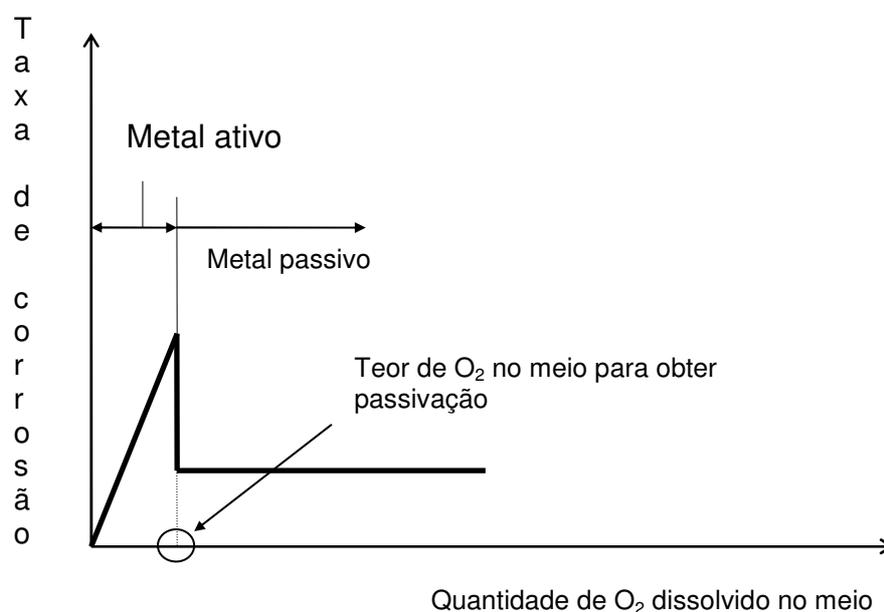


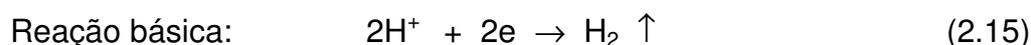
Figura 2.16 Influência da aeração sobre a taxa de corrosão de metais que apresentam passivação [28].

A reação catódica depende dos constituintes do meio corrosivo, independentemente da composição química da liga exposta ao meio. Em vista desse fato, para facilitar a identificação das reações catódicas mais prováveis, foram feitas diversas experiências fixando-se basicamente duas das variáveis que têm maior interferência na definição da reação catódica. Essas variáveis são pH e a quantidade de oxigênio dissolvido no meio. A intenção é que conhecendo essas duas variáveis seja possível a identificação, de pelo menos uma, das reações catódicas do meio.

As reações catódicas mais prováveis dos meios com base no pH e concentração de oxigênio dissolvido no meio, são descritas pelas eqs. (2.15), (2.16) e (2.17) [28,35].

Meio sem aeração

Evolução do hidrogênio: pH = 7 a quantidade de oxigênio dissolvido no meio é desprezível.



Meio ácido aerado

Redução do oxigênio à formação de água: pH < 7 quantidade de oxigênio dissolvido suficiente para influenciar no processo.



Meio aquoso

Redução do oxigênio à formação de oxidrila: pH ≥ 7 quantidade de oxigênio dissolvido suficiente para influenciar no processo.



2.5.3 Influência do Fenômeno da Passivação

Existem alguns metais que em meios corrosivos específicos formam produtos de corrosão com características protetoras que isolam o metal do meio corrosivo, após um tempo inicial de corrosão, reduzindo a taxa de corrosão a valores desprezíveis. Este fenômeno chama-se passivação (proteção por barreira que isola o metal do meio corrosivo) e é demonstrado na Figura 2.17 [28].

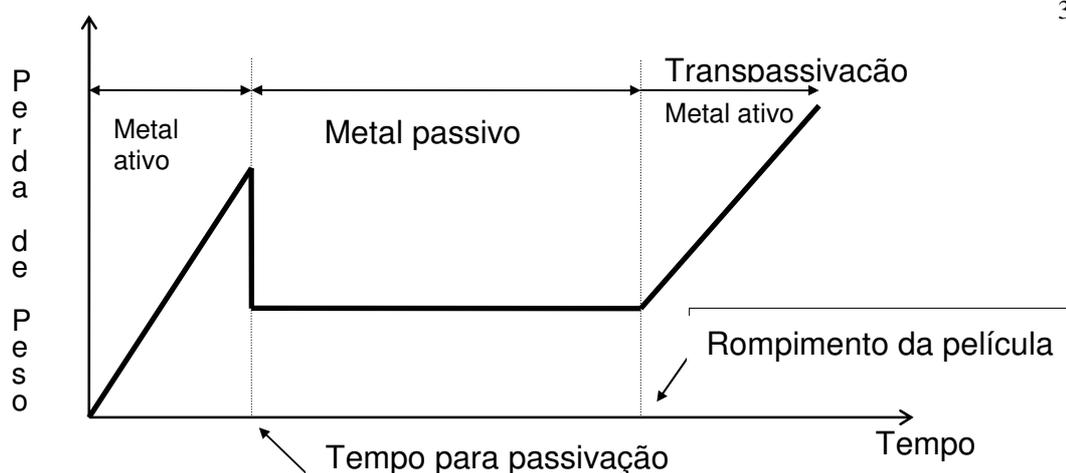


Figura 2.17 Influência do produto de corrosão na proteção [28].

A passividade de um metal é o resultado da formação de um composto formado com constituintes do metal e do meio que ficam interligados por forças de atração elétricas e fortemente aderidos à superfície metálica, como uma continuidade do metal. Além da boa aderência, esta película formada sobre a superfície metálica deve ter boa plasticidade, baixa dureza, permeabilidade e ser insolúvel no meio [39]. O fenômeno da passivação só é atingido por alguns metais quando expostos em meios específicos.

2.6 Aço Inoxidável em Solução Aquosa Contendo Íons de Cloro.

Em meios que contém ânion cloreto, os aços inoxidáveis correm o risco de sofrer algumas formas de corrosão como as corrosões: por pite, alveolar, sob tensão e em frestas.

Em uma solução com cloretos, o potencial que é necessário atingir para que o metal colocado nessa solução apresente corrosão por pites é conhecido como potencial de pite. Quanto maior é o potencial de pite, mais alto é o seu valor e melhor é a resistência do material à corrosão por pites em soluções com cloretos.

O ataque de íons cloretos provocará lacunas metálicas no filme passivo, conforme Figura 2.18. A velocidade de criação de lacunas aumenta com a concentração de cloretos no meio [40].

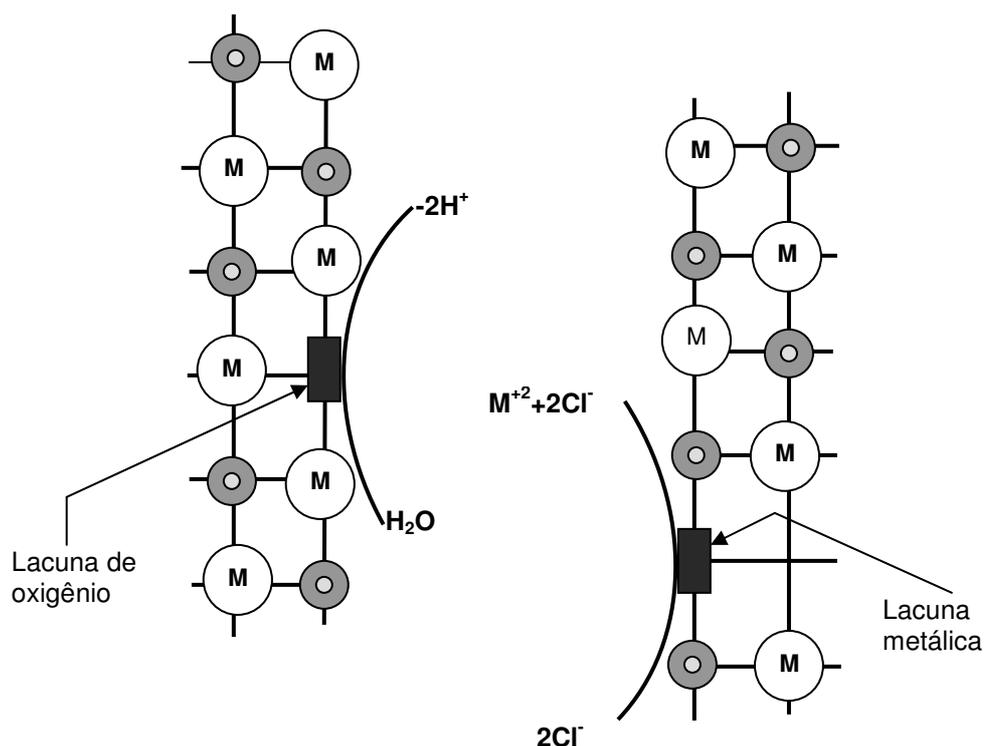


Figura 2.18 esquema de ataque provocada por lacunas de oxigênio [40].

O metal base migra ocupando essas lacunas, eliminando-as. A concentração de lacunas metálicas dependerá das velocidades de criação e de eliminação das mesmas. Se for predominante a velocidade de criação de lacunas, o filme passivo perde coesão e sofre rupturas localizadas [41].

Os saltos no sentido mais nobre do potencial de pite podem ser observados na Figura 2.19 e é explicada pela mudança da estrutura e pela maior capacidade de repassivação, principalmente, nas ligas que contém níquel. Portanto, é extremamente importante o conhecimento do potencial de pite de diversos materiais e de grande utilidade na escolha e especificação de um aço inoxidável quando se ocorre o risco de corrosão por pite [39,35].

Na Figura 2.19, é importante analisar o efeito do cromo e do molibdênio para os aços classe 316 (austeníticos) (16 Cr-10Ni-2Mo) e no aço inoxidável classe 444 (martensítico) (18Cr-2Mo-Ti-Nb) na resistência à corrosão por pite.

O titânio tem também um papel destacado porque a formação de inclusões de sulfeto de titânio não permite que se formem as de sulfeto de manganês (que são inclusões onde começa a corrosão por pites) [40].

Na Figura 2.19, é apresentado o potencial de pite de várias classes de aços inoxidáveis medidos em uma solução de cloreto de sódio com 0,02M, pH=6,6 [40].

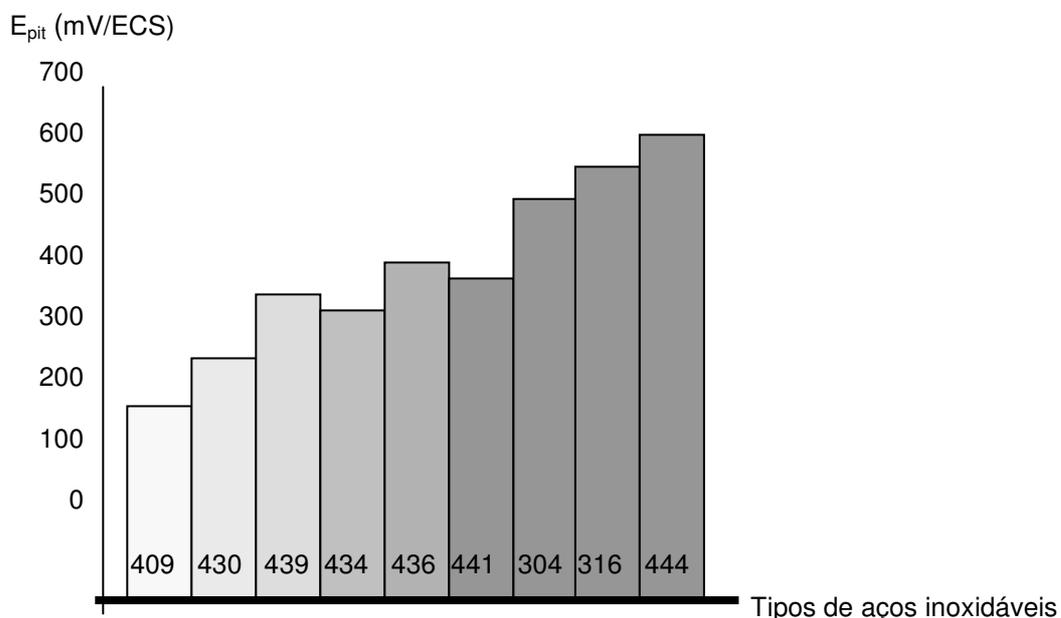


Figura 2.19 Gráfico de potencial de pite nos aços inoxidáveis [40].

2.6.1 Salinidade e Clorinidade

A água do mar é composta em sua maioria de constituintes químicos, tais como sais, gases e matérias orgânicas dissolvidas, além da presença de macros e micros organismos vivos, o que torna a água do mar um meio corrosivo complexo e de difícil simulação para ensaios em laboratório [42].

As principais propriedades da água do mar que influenciam na corrosão de estruturas e equipamentos expostos a este meio são: alta concentração de sal, principalmente NaCl, alta condutividade elétrica, pH relativamente alto e constante e solubilidade para gases, dos quais oxigênio e dióxido de carbono (CO_2) são de importância no contexto da corrosão [42].

Estas propriedades sofrem variações com a profundidade, em 3.000 m de profundidade, região onde se concentram as reservas de petróleo do Brasil é possível verificar que os níveis de O_2 e pH, em relação à superfície, apresentam valores mínimos, enquanto que a salinidade apresenta valor

máximo [42]. A salinidade é uma das principais características da água do mar e pode sofrer variações do seu conteúdo de 32 ppt a 36 ppt (partes por mil) com a profundidade, como mostrada na Figura 2.20.

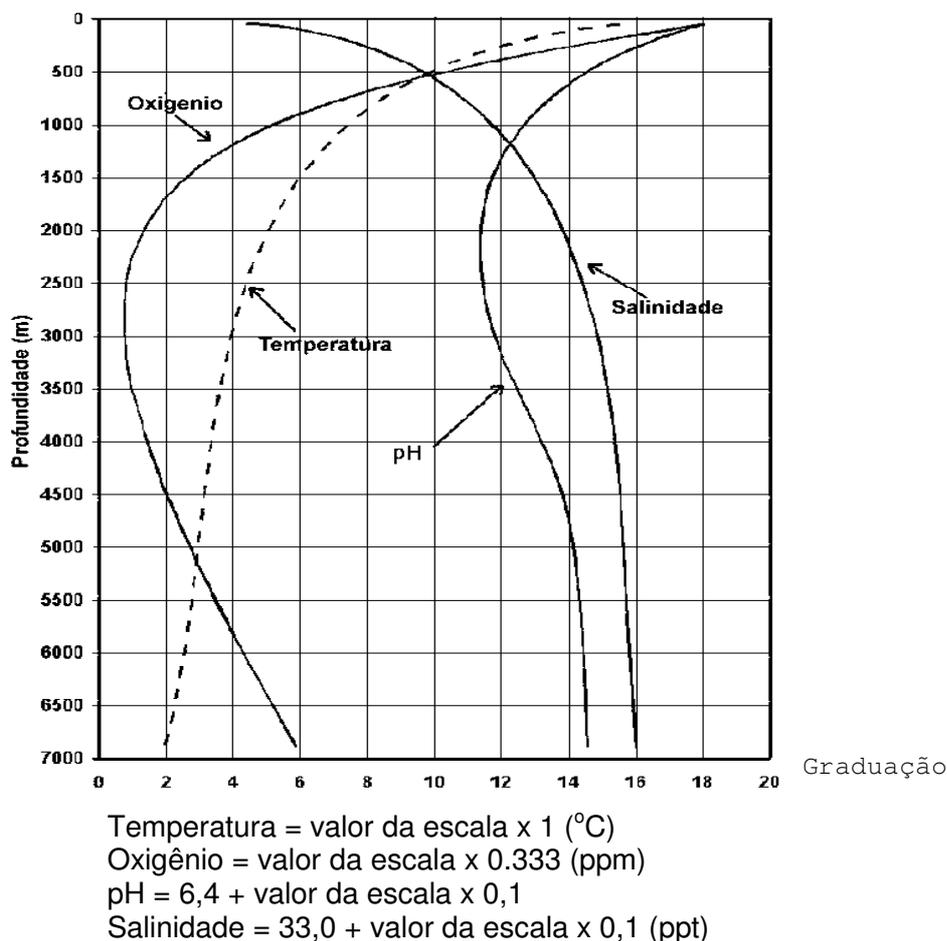


Figura 2.20 Variação das principais propriedades da água do mar em função das profundidades [42]

A clorinidade, Cl, é definida como a massa em gramas de Ag, necessária para precipitar halogênios em 0,3285234 Kg de água do mar. O valor para os teores de cloretos com esta relação é relativamente igual à massa de cloretos de uma amostra de água do mar. Salinidade e clorinidade estão relacionadas de acordo com a eq. 2.18.

$$S = 1.80655 * Cl \quad (2.18)$$

onde:

S é a salinidade total (ppt)

Cl é o teor de Cloreto (ppt)

Os principais efeitos da salinidade sobre a corrosão estão relacionados à condutividade elétrica da água do mar que permite diminuir a polarização e aumentar a corrente de corrosão entre áreas catódicas e anódicas, e ao fato da maioria dos sais encontrados na água do mar serem do tipo de sais cloretos que sofrem hidrólise liberando cloretos que são responsáveis por gerar corrosão localizada em metais passivos, como exemplo, os aços inoxidáveis [42].

2.6.2 O Efeito do Acabamento da Superfície na Resistência à Corrosão

Um mesmo aço inoxidável, pode se comportar de diferentes maneiras em função do acabamento que foi dado ao mesmo. Entre as amostras lixadas, a que tem menor rugosidade é mais resistente à corrosão, principalmente corrosão por pite, conforme apresentado na Figura 2.21. As medições de potenciais de pite em aços inoxidáveis com diferentes acabamentos lixados (granos de 120 a 600 mesh) demonstram diferenças, que podem levar a superfície mais rugosa a não resistir enquanto a com menor rugosidade resiste [40].

Problemas como: lixamento com lixas não adequadas (as que contêm abrasivos de óxido de ferro), lixas adequadas mas que foram usadas anteriormente para lixar aços comuns, o corte de aços inoxidáveis em equipamentos que são também utilizados para trabalhar com aços carbono e o lixamento de aços inoxidáveis em ambientes que contêm partículas de ferro em suspensão, provocam a contaminação dos aços inoxidáveis. Essas partículas por serem de aço carbono, não resistem à corrosão atmosférica [40].

A situação dessas partículas de aço carbono é mais grave ainda se elas em contato com um aço inoxidável, formam um par galvânico. Por isso, tendem a corroer mais rapidamente. Neste caso em particular, a solução é tratar o aço inoxidável com uma solução de ácido nítrico que elimina a contaminação e ainda reforça o filme passivo [40].

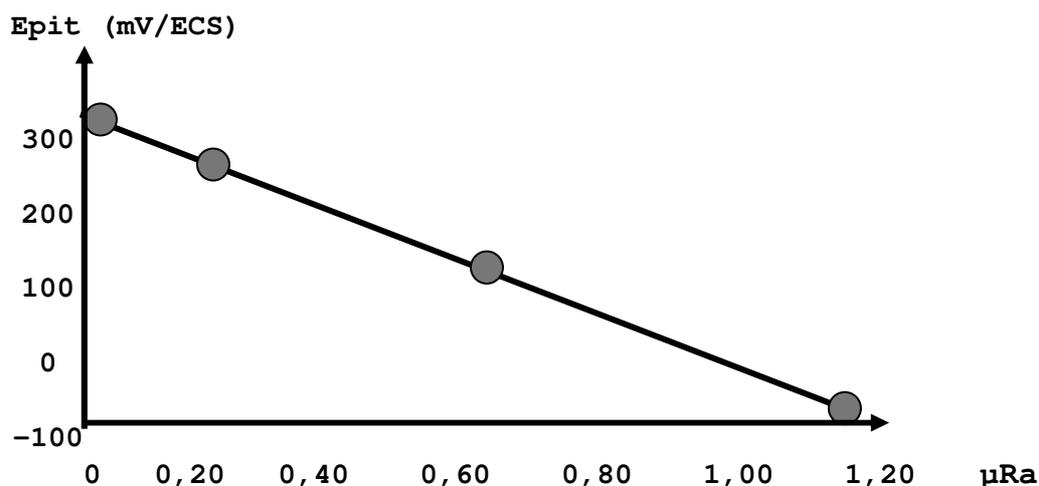


Figura 2.21 Efeito da rugosidade do material no processo corrosivo [40].

2.6.3 Efeito da Temperatura na Resistência à Corrosão

Em altas temperaturas, a resistência à oxidação é o aspecto mais importante na escolha de um material. Os aços inoxidáveis são superiores ao aço carbono em altas temperaturas considerando tanto a resistência à oxidação como também às propriedades mecânicas [39,42].

A Figura 2.22, mostra uma correlação entre a temperatura do ambiente e as concentrações de cloreto aceitáveis para o uso de duas classes de aços inoxidáveis. Este comportamento pode alterar em função de outros contaminantes presentes no meio [40].

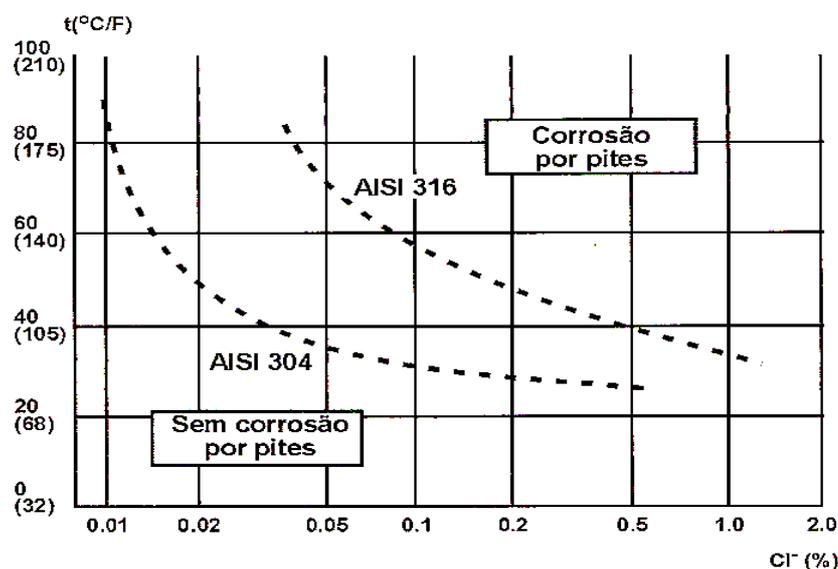


Figura 2.22 Efeito da temperatura no processo corrosivo por pite [40].

2.6.4 Efeito do Teor de Oxigênio Dissolvido

A solubilidade do oxigênio varia inversamente com a temperatura e a salinidade, isto porque a temperatura exerce uma forte influência no nível de gases dissolvidos. Quando ambos são conhecidos, a solubilidade do oxigênio pode ser calculada pela equação 2.19 [29,42]

$$\ln [O_2](\text{ml/l}) = A_1 + A_2\left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A_4\left(\frac{T}{100}\right) + S \left[B_1 + B_2\left(\frac{T}{100}\right) + B_3\left(\frac{T}{100}\right)^2 \right] \quad (2.19)$$

onde:

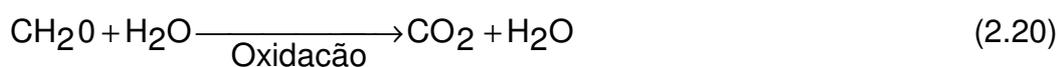
T= Temperatura (° K)

S= Salinidade (%)

Tabela 2.6 Constantes para cálculo da solubilidade de oxigênio [42].

A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂	B ₃
173,4292	249.6339	143.3483	21.8492	0.033096	0.014259	0.001700

No ambiente marinho a produção de CO₂ ocorre através do processo de oxidação bioquímica de matéria orgânica e pode ser representada pela reação dada pela eq. 2.20 [42].



Assim, as águas superficiais são saturadas ou super saturadas de oxigênio devido à interação com a atmosfera, ao contrário das águas profundas que são insaturadas devido ao consumo de oxigênio durante o processo de oxidação bioquímica de matérias orgânica para formação do CO₂ [42].

Para metais passivos, tais como aços inoxidáveis, os baixos níveis de oxigênio podem torná-los susceptíveis à corrosão localizada devido à dificuldade da formação do filme passivo de Cr₂O₃. Por outro lado, altos teores de oxigênio favorecem a formação do filme, mas uma vez iniciada a corrosão localizada, estes altos teores de O₂ dissolvidos favorecem a uma reação

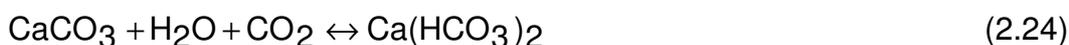
catódica que tende a aumentar a taxa de propagação da corrosão localizada após sua iniciação, além do mais, o oxigênio dissolvido se deposita com diferentes concentrações na superfície do metal. Estes depósitos geram uma célula eletrolítica com diferença de potencial entre elas maior que 0,5V. A região com menor concentração de oxigênio torna-se um anodo e está sujeita à corrosão localizada [42,29].

A exploração de petróleo e gás em poços marítimos se depara ainda com o problema de corrosão nas linhas de escoamento ocasionadas pela presença de dióxido de carbono (CO₂).

Em soluções aquosas o CO₂ é hidratado e forma o ácido carbônico pela reação dada pela eq. 2.21 [42], seguido de duas ionizações de acordo com as reações fornecidas pelas eqs. 2.22 e 2.23, que promove a diminuição do pH.



Na água do mar, a diminuição do pH acelera a iniciação do pite, porque aumenta a taxa de dissolução do metal, e causa a formação de bicarbonato de cálcio solúvel conforme reação dada pela eq. 2.24 [42], impedindo a formação de CaCO₃ insolúvel e conseqüentemente sua deposição na superfície catódica do metal.



No entanto, como na água do mar o processo corrosivo é de caráter eletroquímico, a produção de íons hidroxila OH⁻ na área catódica eleva o pH e conduz a formação de compostos insolúveis de CaCO₃ e Mg(OH)₂ de acordo com as reações dadas pelas eqs. 2.25 e 2.26 [42].





Estes compostos podem atuar como proteção ao processo de corrosão depositando-se nas regiões catódicas da superfície do metal.

2.7 Corrosão por Pite em Aço Inoxidável

A corrosão é chamada de localizada quando o desgaste da superfície metálica exposta ao meio corrosivo é bem mais acentuado em algumas partes do que em outras partes [40], conforme demonstrado na Figura 2.23. Esta forma de corrosão costuma ser subdividida quando são consideradas as dimensões dos locais de maior corrosão [28,40].

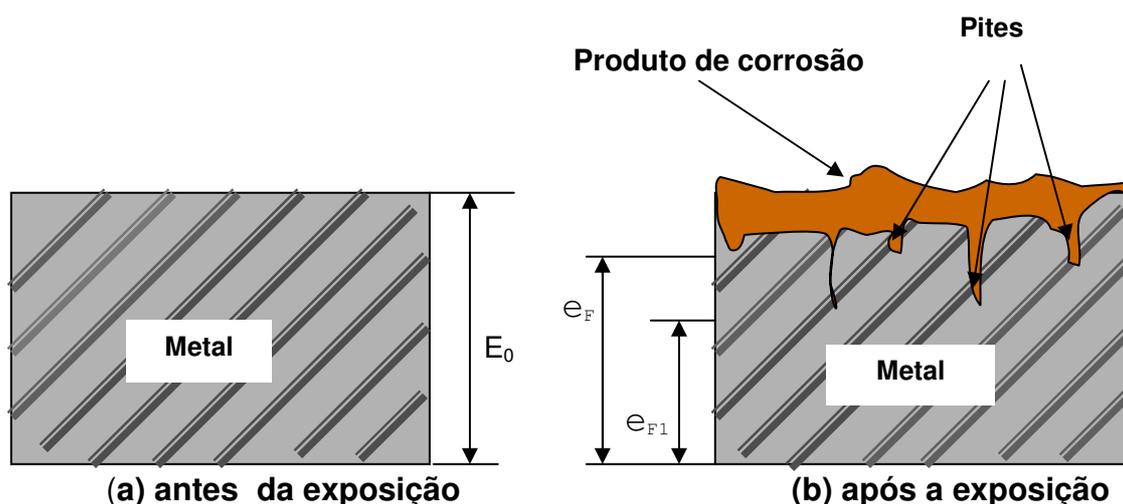


Figura 2.23 Representação esquemática da corrosão por pite [28].

Onde :

e_0 = espessura antes da exposição ao meio;

e_F = espessura resistente após a remoção do produto de corrosão sob o pite;

e_{F1} = espessura resistente após a remoção do produto de corrosão fora do pite .

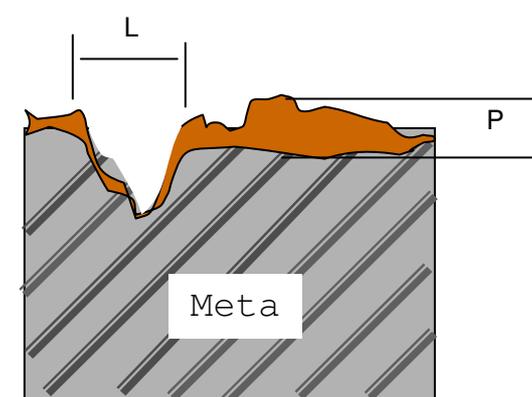
Quando os locais de maior corrosão têm o aspecto de pequenas crateras, lembrando pequenas bacias rasas, a corrosão é chamada de alveolar. Com o objetivo de facilitar a diferenciação da corrosão alveolar da corrosão por pite, costuma-se adotar a relação entre a largura e a profundidade dos locais de maior corrosão, como mostra o esquema da Figura 2.25 [28].

Na indústria, a corrosão costuma ser descrita pela avaliação da sua forma, intensidade e extensão da área atingida, usando para cada um desses itens uma das alternativas da Tabela 2.7.

Tabela 2.7 Diferenciação entre alvéolo e pite [28].

FORMA	INTENSIDADE	EXTENSÃO
Uniforme	Leve	Dispersa
Alveolar	Média	Localizada
Pite	Severa	Generalizada

Na Figura 2.24 é apresentado o critério técnico para a definição da corrosão alveolar e a corrosão por pite [28].



Quando $L > 3P \Rightarrow$ Corrosão alveolar
 Quando $L < 3P \Rightarrow$ Corrosão por Pite

Figura 2.24 Diferenciação entre alvéolo e pite [28]

A corrosão por pite é um tipo característico de corrosão de materiais metálicos formadores de películas de proteção e resulta, de modo geral, da atuação de sítios ativo-passivo nos pontos nos quais a camada passiva é rompida.

O mecanismo de formação dos pites inicia-se em pontos de fragilidade ou defeitos da película do filme de óxido passivante, o pH no interior do pite altera-se substancialmente no sentido ácido o que dificulta a restituição da passivação inicial, resultando em uma pequena área ativa diante de uma grande área catódica, que provoca corrosão intensa e localizada [28,40].

O crescimento pode ser controlado pela despolarização da área catódica ou quando em água do mar, pela quantidade de O_2 dissolvido na água. A propagação, envolve a dissolução do metal pela reação anódica no fundo do pite e o balanceamento pela reação catódica na superfície adjacente, esgotando o oxigênio no interior do pite [43].

Para manter a neutralidade dentro do pite ocasionada pelo aumento de cátions metálicos, ocorre a migração de ânions (por exemplo Cl^-) para dentro do pite formando o cloreto metálico (M^+Cl^-). Este tipo de corrosão é proveniente da quebra da passivação que aumenta a taxa de dissolução do metal e pode provocar a falha em serviço de componentes estruturais, conforme apresentado na Figura 2.25.

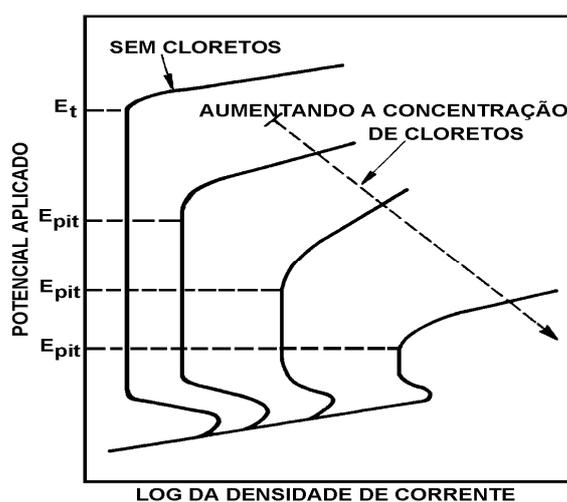


Figura 2.25 Influência do aumento da concentração de íons na faixa de potencial passivo e potencial de pite [42].

A presença de certos ânions, como por exemplo cloretos, adsorvidos na superfície ou incorporados no filme passivo pode causar a desestabilização do filme e iniciar a corrosão por pites, mostrando que o início do pite não depende somente da propriedade do filme mas também da interface óxido/solução [42].

Quando as concentrações destes íons aumentam a densidade de corrente crítica aumenta, o potencial passivo primário se eleva e a faixa de potencial passivo e o potencial de pite decrescem. O efeito da concentração de

íons cloretos obedece a uma relação entre o potencial de pite, E_{pite} , pelo logaritmo da concentração de Cl^- , dada pela eq. 2.27 [42,43].

$$E_{\text{pite}} = A - B \log[\text{Cl}^-] \quad (2.27)$$

onde:

A e B são constantes

A interrupção da passividade gerada pelo cloreto é seguida pela formação de uma célula eletrolítica, onde o anodo é a menor área ativa do metal e o catodo é uma considerável área passiva do metal. Essa célula ativa-passiva tem uma grande diferença de potencial que causa um fluxo de corrente ocasionando a rápida corrosão do anodo [42].

A composição da liga e a microestrutura apresentam um forte efeito na corrosão por pite. O aumento no teor de Cr e a adição de elementos como Ni, Mo e N podem promover melhorias na corrosão por pite por enriquecer as propriedades físicas e químicas dos filmes passivos. Ao contrário, precipitados e fases secundárias podem promover a diminuição da resistência ao pite dos materiais [38,39].

2.8. Passivação

Passivação é a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade devido a formação de uma película de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante. Sob certas condições se forma na superfície do metal uma fina película de óxido ou outro produto aderente à superfície, que funciona como uma barreira entre o metal e o meio, protegendo o metal contra a ação desse meio. [43,44].

A formação dos filmes pode ocorrer de forma espontânea ou por uma corrente elétrica sobre condições potencioestáticas, galvanostáticas e em circuito aberto devido às reações catódicas (evolução de H_2) ou reações anódicas (redução de O_2) [42].

Quando o potencial é aumentado acima do potencial de corrosão (E_{corr}), e até um potencial chamado potencial de passivação (E_{pass}), a densidade de

corrente aumenta até atingir um valor crítico chamado densidade de corrente de transição ativa-passiva. Neste intervalo de potencial e de corrente ocorre a formação do filme de óxido proveniente dos produtos de corrosão. Os principais metais e ligas que se passivam são: cromo, níquel, titânio, aço inoxidável, monel (passiva na atmosfera), chumbo (passiva na presença de ácido sulfúrico) e ferro (passiva na presença de ácido nítrico concentrado).

Como consequência, observa-se acima deste potencial um desvio do comportamento previsto pela lei de Tafel, caracterizado por uma diminuição brusca na densidade de corrente, originando a chamada região passiva quando toda a superfície do metal fica recoberta pela película de óxido [44], demonstrado na Figura 2.26. O potencial em que isto ocorre é normalmente designado como potencial de passivação, enquanto a densidade de corrente máxima que se atinge antes de ocorrer a passivação total é chamada de densidade de corrente crítica [30,40].

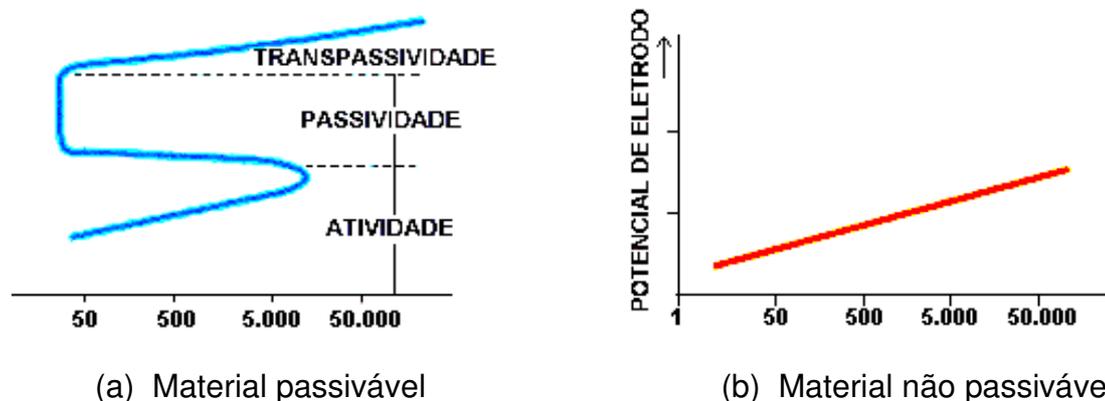


Figura 2.26 Curva de polarização passível e não passível [30].

A quebra da camada passiva e conseqüentemente o início de corrosão na região transpassiva, pode ocorrer por fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos. A quebra da passividade por fatores eletroquímicos pode ocorrer se a película protetora apresentar pontos fracos originados da heterogeneidade do próprio metal base ou provocadas pelo meio, como o ataque por íons de Cl^- em solução [30,40].

Os íons cloreto quebram ou evitam a formação da película passivadora em materiais como os aços inoxidáveis, e de acordo com o mecanismo de

passivação, o íon Cl^- penetra na película do óxido através dos seus defeitos com maior facilidade que os demais íons, devido seu pequeno tamanho e conseqüentemente provocam o desenvolvimento de pites [30,40].

A taxa de crescimento do filme passivo nos aços inoxidáveis é limitada pela transferência de carga na interface metal/filme ou na interface filme/solução. Nestas condições o crescimento do filme será limitado por um alto campo de condução iônica através do filme [30,40].

3. Materiais e Métodos

3.1 Material utilizado

O material estudado foi um aço inoxidável martensítico fundido do tipo CA6NM fornecido pela empresa Sulzer da cidade de Jundiaí. O aço foi obtido de acordo com a norma ASTM A743-743M [10], a partir do material fundido e vazado em moldes de areia aglomerada com resina fenólica-uretânica, em forma de blocos tipo quilha. A liga foi recebida na forma cilíndrica, apresentando diâmetro de aproximadamente 5cm e comprimento de 25cm.

Este trabalho consistiu em partir do material na condição de bruta fusão, e realizar tratamentos térmicos de austenitização, com posterior resfriamento ao ar e revenido, sendo nesta fase parte das amostras revenidas resfriadas ao ar e parte das amostras resfriadas em água. Após o tratamento de revenido, uma parte das amostras foi submetida ao tratamento térmico de alívio de tensão, para em seguida serem resfriadas ao ar.

O objetivo dos tratamentos térmicos diferenciados, foi de se obter as microestruturas e propriedades mecânicas desejadas, para posteriormente realizar estudos referente ao comportamento do material tratado termicamente nas condições industriais, ou seja revenidas, e comparadas com o comportamento do material submetido a um segundo tratamento térmico por alívio de tensão.

A fase seguinte consistiu da realização dos ensaios de resistência a corrosão, através do processo potenciodinâmico cíclico, em ambiente marinho sintético, simulando as condições de trabalho próximo às quais estes materiais podem ser submetidos. As principais etapas experimentais estão apresentadas na Figura 3.1.

Fluxograma de Trabalho

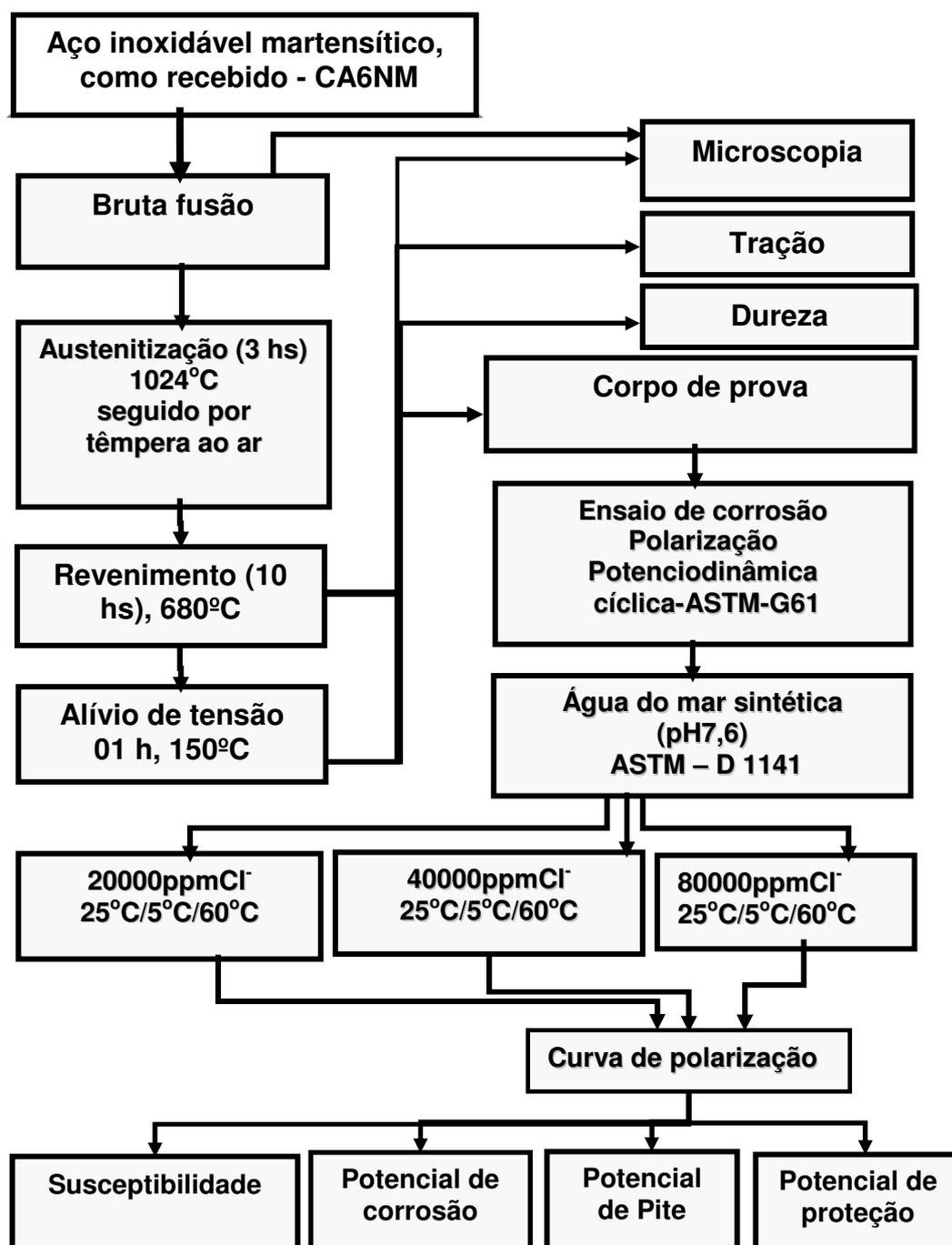


Figura 3.1 Fluxograma das etapas experimentais envolvidas no projeto

3.2 Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos foram realizados num forno elétrico, marca Vantec, modelo OM-E5AW com temperaturas monitoradas por termopares de cromel-alumel. A variação da temperatura no interior do forno foi de $\pm 6^\circ\text{C}$.

A austenitização foi realizada a 1024°C , por 3 horas, com posterior têmpera ao ar. O revenimento foi realizado a 680°C por 10 horas, e foi resfriado ao ar e outro em água. Em algumas amostras foi realizado alívio de tensão a 150°C por uma hora com resfriamento ao ar. A Tabela 3.1 apresenta as condições dos tratamentos térmicos empregados. As condições do tratamento térmico são recomendadas pela norma A487/A487M-98 [45].

Tabela 3.1 Condições dos tratamentos térmicos empregados

Condição	Austenitização a 1024°C por 3 horas com posterior têmpera ao ar	Revenimento a 680°C por 10 horas		Alívio de tensão a 150°C por 1 hora
		Resfriamento ao ar	Resfriamento a água	
A	X	X	
B	X	X
C	X	X	X
D	X	X	X

3.3 Propriedades Mecânicas

3.3.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente, padronizado conforme a norma ASTM A370-97a[46], sendo utilizada a Máquina Universal de Ensaio – EMIC, modelo MEM 10000 – Ns 044LOS UHP 60. Os corpos de prova foram usinados na secção longitudinal dos cilindros

empregados na condição A e C, conforme tabela 3.1. Foi avaliado o limite de escoamento (σ_e), o limite de resistência (σ_r), redução de área (R.A) e percentagem de alongamento total (ϵ_t).

3.3.2 Medidas de Dureza

As medidas de dureza foram realizadas segundo a norma ASTM E92-82 [47] em escala Rockwell C (HRC), com ponta de diamante, num durômetro unidirecional, marca Praxis, modelo DHT-01. Foram realizadas cinco impressões sobre a superfície das amostras nas secções longitudinal e transversal, nas condições de bruta fusão e tratado termicamente, sob as condições indicadas na Tabela 3.1.

3.3.3 Ensaio de Microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados num microdurômetro SHIMADZU, Modelo HMV-2, sendo o ensaio realizado segundo a norma ASTM E384 – 72 [48]. O objetivo do ensaio de microdureza foi o de determinar uma média da dureza da amostra, e para isto, foi utilizada uma carga de 1,0 Kgf com tempo de impressão de 15 segundos. Um total de 05 medidas foram feitas para cada tratamento térmico, em uma única amostra polida e atacada previamente com reagente Vilella.

3.4 Caracterização Microestrutural

3.4.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas de acordo com a norma ASTM E3-95 [49]. Inicialmente foram cortadas com disco abrasivo, refrigerado com emulsão, utilizando uma cortadeira do tipo “cut-off”, em seguida foram embutidas em baquelita e lixadas em politriz com lixa de granulometria variando de 180 a 1200 mesh, conforme Figura 3.3.

Posteriormente, as amostras foram polidas com alumina de 1 μ m e 0,3 μ m e lavadas com álcool isopropílico em banho ultra-sônico e secadas em jato de ar quente. Os reagentes químicos utilizados para revelar a microestrutura foram o Vilella e Behara.

O reagente Vilella foi preparado a partir de 5ml de HCl concentrado, 1g ácido pícrico e 100ml de metanol diluído em 1 litro de água destilada. O reagente Behara II foi preparado em duas etapas. Na primeira etapa foi utilizada uma solução estoque na proporção de cinco volumes de água destilada para um volume de ácido clorídrico. Na segunda etapa foi adicionado 0,5g a 1,0g de metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_3$) para cada 100ml da solução estoque.

3.4.2 Microscopia Ótica

Foi utilizado um microscópio ótico da marca Olympus, modelo BH2-UMA, acoplado à câmera de vídeo e placa digitalizadora acoplada a um computador, para analisar a morfologia das microestruturas do aço inoxidável martensítico e verificar a morfologia dos pites, após os ensaios de polarização cíclica.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta técnica foi utilizada para analisar a morfologia da microestrutura do material proveniente do processo de fundição e dos tratamentos térmicos utilizados.

Acoplado ao MEV existe um detector de EDS (energy dispersive spectroscopy). Este detector realiza análise química qualitativa pontual, permitindo que elementos microestruturais (fases secundárias, inclusões, etc) sejam identificados.

O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JMS T20 da marca Jeol Co., Japan, e o EDS acoplado é da marca NORAN, modelo System Six 1.5, USA.

3.4.4 Difração de Raios-X

A difração de Raios-X foi utilizada para verificar a presença das fases existentes e eventual austenita retida. O difratômetro empregado foi da marca Philips, modelo PW 1749, utilizando radiação de $\text{Cu K}\alpha$, tensão de 40KV, intensidade de corrente no tubo de 30mA. A varredura foi feita num intervalo de $40^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e dois segundo de exposição. A preparação das amostras foi efetuada, de maneira convencional, com lixamento seguido de polimento.

3.5 Ensaio de Corrosão

Os testes de corrosão foram realizados de acordo com a norma ASTM G61 [50], ASTM G5-94 [36] e G3-94 [51], com o objetivo de obter os parâmetros eletroquímicos. A técnica empregada foi a de polarização anódica potenciodinâmica, utilizando como eletrólito água do mar sintética.

3.5.1 Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram usinados a partir do aço inoxidável CA6NM, tratado termicamente sob as condições A e C, conforme Tabela 3.1, na forma cilíndrica, com um diâmetro de 8mm. Após usinados, foram cortados com espessura de aproximadamente 3 mm e fios de cobre foram soldados com estanho ao metal para o contato elétrico do eletrodo de trabalho. Em seguida, os corpos de prova foram embutidos em resina poliéster de cura a frio, lixados com lixa de SiC com granulações entre 240 e 600 mesh, com posterior acabamento superficial em granulação 1.200, conforme apresentado na Figura 3.2.

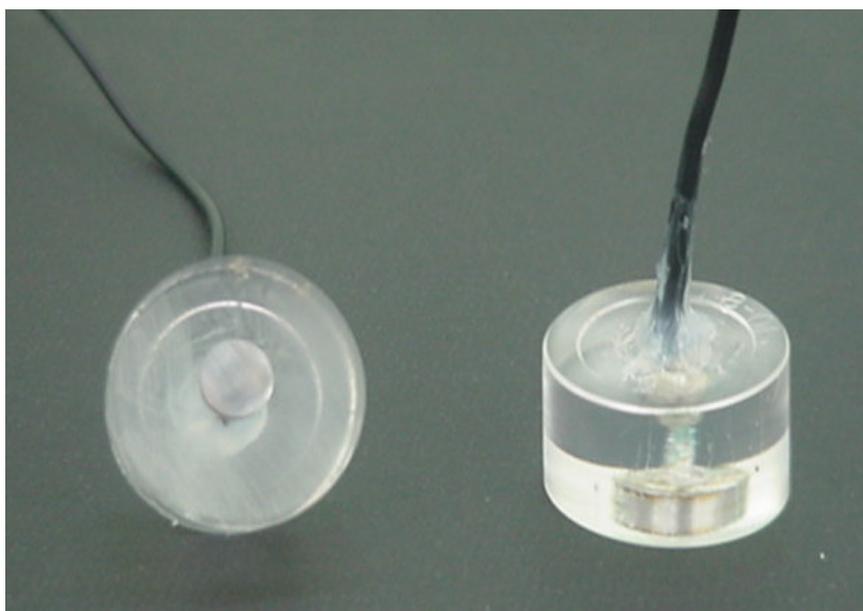


Figura 3.2 Corpo de prova para a realização dos ensaios de corrosão

3.5.2 Preparação da Água do Mar Sintética

A água do mar sintética foi preparada de acordo com a norma ASTM D 1141 [52], a partir de soluções estoques preparadas para as respectivas concentrações de íons cloretos, conforme mostrado na Tabela 3.2. A Tabela 3.3 apresenta a quantidade dos componentes para preparar um litro de água sintética.

Tabela 3.2 Composição química das soluções estoques usadas na preparação da água do mar sintética. Quantidades em g/L.

Concentração de cloretos	Solução estoque 1			Solução estoque 2				
	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	NaF
2x10 ⁴ ppm	573,37	59,75	2,167	71,72	20,75	10,32	2,8	0,31
4x10 ⁴ ppm	1146,75	119,50	4,334	143,45	41,50	20,64	5,60	0,62
8x10 ⁴ ppm	2293,50	239,00	8,668	286,90	83,00	41,28	11,20	1,24

Para preparar um litro de água do mar sintética, dissolve-se em 800ml de água destilada, os compostos NaCl e Na₂SO₄ em quantidades respectivas para cada concentração de íons cloretos. Em seguida, adiciona-se lentamente 25ml da solução estoque 1 e 12,5ml da solução estoque 2. O pH da solução foi ajustado com a solução 0,1N NaOH e solução de HCl com as respectivas concentrações 2x10⁴ ppm, 4x10⁴ ppm e 8x10⁴ ppm de íons cloretos, para pH 7.6.

A água do mar sintética preparada de acordo com os valores da Tabela 3.3, terá a composição da Tabela 3.4, com os respectivos teores de íons cloretos 2x10⁴ ppm (20,46g/L), 4x10⁴ ppm (40,92g/L), 8x10⁴ ppm (81,84g/L). Os ensaios de corrosão foram realizados nas temperaturas 5, 25 e 60°C.

Tabela 3.3 Quantidade dos componentes para preparação de um litro de água do mar sintética.

Componente químico	Concentração de íons cloretos		
	2×10^4 ppm	4×10^4 ppm	8×10^4 ppm
Água destilada	800ml	800ml	800ml
NaCl	25,32ml	50,64 ml	101,28ml
Na ₂ SO ₄	4,225ml	8,45	16,90ml
Solução 1	25ml	25 ml	25 ml
Solução 2	12,5ml	12,5ml	12,5ml

Tabela 3.4 Composição química da água do mar sintética. Quantidades em g/L.

Componente químico	Concentração de íons cloretos		
	2×10^4 ppm	4×10^4 ppm	8×10^4 ppm
NaCl	24,53	49,06	98,12
MgCl ₂	5,20	10,4	20,8
Na ₂ SO ₄	4,09	8,18	16,36
CaCl ₂	1,16	2,32	4,64
KCl	0,695	1,39	2,78
NaHCO ₃	0,201	0,402	0,804
KBr	0,101	0,202	0,404
H ₃ BO ₃	0,027	0,054	0,108
SrCl ₂	0,025	0,05	0,10
NaF	0,003	0,006	0,012

3.5.3 Técnica de Polarização Anódica

As curvas de polarização anódica foram obtidas de modo potenciodinâmico, na qual o potencial é varrido continuamente em função do tempo, sendo que a corrente é medida com a variação do potencial.

Os principais parâmetros da corrosão como susceptibilidade ao pite, potencial de proteção, potencial de pite e potencial de corrosão, podem ser determinados através das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica.

A susceptibilidade à corrosão está relacionada com a área do laço sob a curva de polarização, quanto maior a área do laço sob a curva, mais susceptível a corrosão por pite será o material.

O potencial de proteção, E_{prot} , indica o potencial abaixo do qual os pites sofrem passivação, ao diminuir o potencial, é obtido diretamente das curvas de polarização, no ponto de intersecção após a reversão da varredura o potencial de proteção. Potencial de pite, E_{pite} , é obtido pelo método da extrapolação de retas. Em potenciais acima do potencial de pite, ocorre a nucleação e crescimento de pites, entre os potenciais de pite e de proteção ocorre apenas crescimento de pites formados.

3.5.4 Equipamentos e Acessórios para os Ensaios de Corrosão

Para a realização dos ensaios de corrosão foi utilizado um potenciostato da marca Microquímica, modelo MQPG-01, conectado a uma célula eletroquímica (ou de corrosão), segundo norma ASTM G5 [36], como mostrado nas Figuras 3.5 e 3.6, respectivamente.

A interface eletroquímica dispõe de um Programa de Aquisição e Controle –PAC que permite realizar ensaios eletroquímicos controlados por computador, e que pode funcionar em modo potenciostato e em modo galvanostato.

A interface eletroquímica, modelo MQI12/8 PG, acoplada a um microcomputador, permite aplicar o sinal de potencial à entrada do

potenciostato e lê o sinal de corrente. O potencial aplicado, com resolução a partir de 244V, pode ser programado para gerar uma onda triangular com vértices totalmente definidos pelo operador (desde -5 até +5V), com velocidade de varredura ajustável, tempo de pausa antes de começar a varredura e seleção do número de ciclos.

A célula eletroquímica é composta de três eletrodos, entrada de gás e termômetro para controle de temperatura, conforme mostram as Figuras 3.3 e 3.4.

O eletrodo de calomelano saturado (ECS), foi usado como referência para medir o potencial do eletrodo de trabalho, e o contra-eletrodo (ou auxiliar) de platina usada para fazer circular a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo.

Para os ensaios com temperaturas de 25°C foi utilizado um termômetro, para os ensaios à 5°C a temperatura foi controlada utilizando cubos de gelo e para os ensaios realizados a 60°C, foi utilizado uma placa aquecedora com resistência elétrica e controlador de temperatura.



Figura 3.3 Equipamento para realização dos ensaios eletroquímicos.

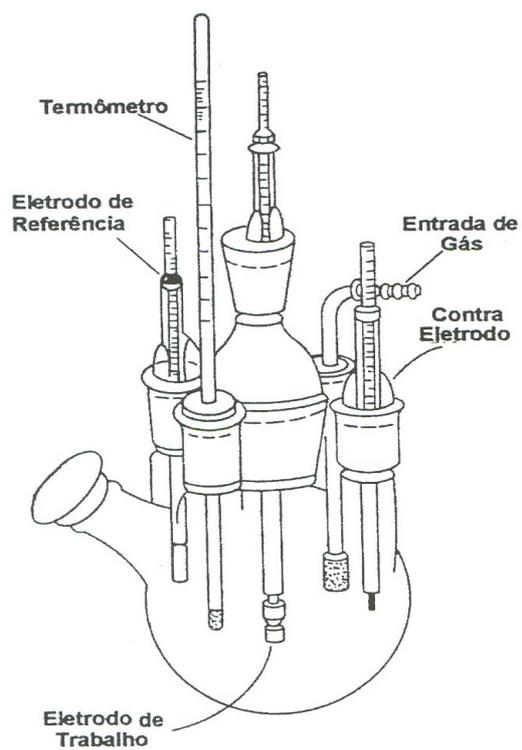


Figura 3.4 Célula eletroquímica para os ensaios de corrosão

4. Resultados e Discussão

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos neste trabalho, este capítulo foi dividido em três etapas. A primeira etapa é referente aos resultados de caracterização microestrutural do aço CA6NM, nas condições de bruta fusão e tratada termicamente. A segunda etapa aborda os resultados de propriedades mecânicas e a terceira etapa, os resultados dos ensaios de corrosão, para as condições de 20.000, 40.000 e 80.000 de ppm de Cl^- , nas temperaturas 5, 25 e 60°C.

4.1 Caracterização Microestrutural do Material

4.1.1 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura (com EDS)

A Tabela 4.1 apresenta a composição química do aço estudado, a análise química foi realizada e fornecida pela empresa Sulzer, fabricante e que doou o material.

Tabela 4.1 Composição química nominal do aço inoxidável martensítico CA6NM (em % peso).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	W	V
0,027	0,95	0,77	0,028	0,006	12,56	0,85	4,14	0,081	0,091	0,049

Os valores de cromo e de níquel equivalentes foram calculados utilizando as equações de Hammar e Svensson [15], Siewert et al [17], Scheineder [16], e Schoefer [18], de acordo com a Tabela 2.3.

De acordo Hammar e Svensson

$$Cr_{eq} = Cr + 1,5Si + 1,37Mo + 2Nb + 3Ti$$

$$Cr_{eq} = 12,56 + 1,5 \times 0,95 + 1,37 \times 0,85$$

$$Cr_{eq} = 15,01$$

$$Ni_{eq} = Ni + 0,31Mn + 1,0Cu + 14,2N + 22C$$

$$Ni_{eq} = 4,14 + 0,31 \times 0,77 + 1,0 \times 0,081 + 22 \times 0,027$$

$$Ni_{eq} = 5,05$$

De acordo Siewert:

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 0,7Nb$$

$$Cr_{eq} = 12,56 + 0,85 + 0,7$$

$$Cr_{eq} = 14.1$$

$$Ni_{eq} = Ni + 35C + 20N$$

$$Ni_{eq} = 4.14 + 35 \times 0,027$$

$$Ni_{eq} = 5,08$$

De acordo Scheneider:

$$Cr_{eq} = Cr + 2Si + 1,5Mo + 5V + 5,5Al + 1,75Nb + 1,5Ti + 0,75W$$

$$Cr_{eq} = 12,56 + 2 \times 0,95 + 1,5 \times 0,85 + 5 \times 0,049 + 0,75 \times 0,091$$

$$Cr_{eq} = 16,04$$

$$Ni_{eq} = Ni + Co + 0,5Mn + 0,3Cu + 25N + 30C$$

$$Ni_{eq} = 4,14 + 0,5 \times 0,77 + 0,3 \times 0,081 + 30 \times 0,027$$

$$Ni_{eq} = 5,3$$

De acordo Schoefer:

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,5 (\%Si) + 1,4 (\%Mo) + Nb - 4,99$$

$$Cr_{eq} = 12,56 + 1,5 \times 0,95 + 1,4 \times 0,85 - 4,99$$

$$Cr_{eq} = 10,18$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 (\%C) + 0,5 (\%Mn) + 26 (\%N) + 2,77$$

$$Ni_{eq} = 4,14 + 30 \times 0,027 + 0,5 \times 0,77 + 2,77$$

$$Ni_{eq} = 8.1$$

Conforme diagrama de Schaeffler apresentado na Figura 4.1, pode se observar, através das relações de Cr_{eq} e Ni_{eq} , calculados pelas equações de Hammar, Schoefer, Siewert e Scheneider que o aço inoxidável martensítico CA6NM encontra-se, predominantemente dentro da região da fase martensítica, delimitada pelas fases M+F (martensita e ferrita) e pelas fases A+M+F (austenita, martensita e ferrita) [19].

Esta relação sugere que a liga foi projetada para apresentar uma microestrutura bifásica em função de sua composição. De uma maneira geral, o diagrama de Schaeffler para os aços inoxidáveis martensíticos fundidos são razoavelmente precisos e prevê percentualmente a quantidade das principais fases (austenita, ferrita e martensita) que constituirão os aços após a solidificação na temperatura ambiente.

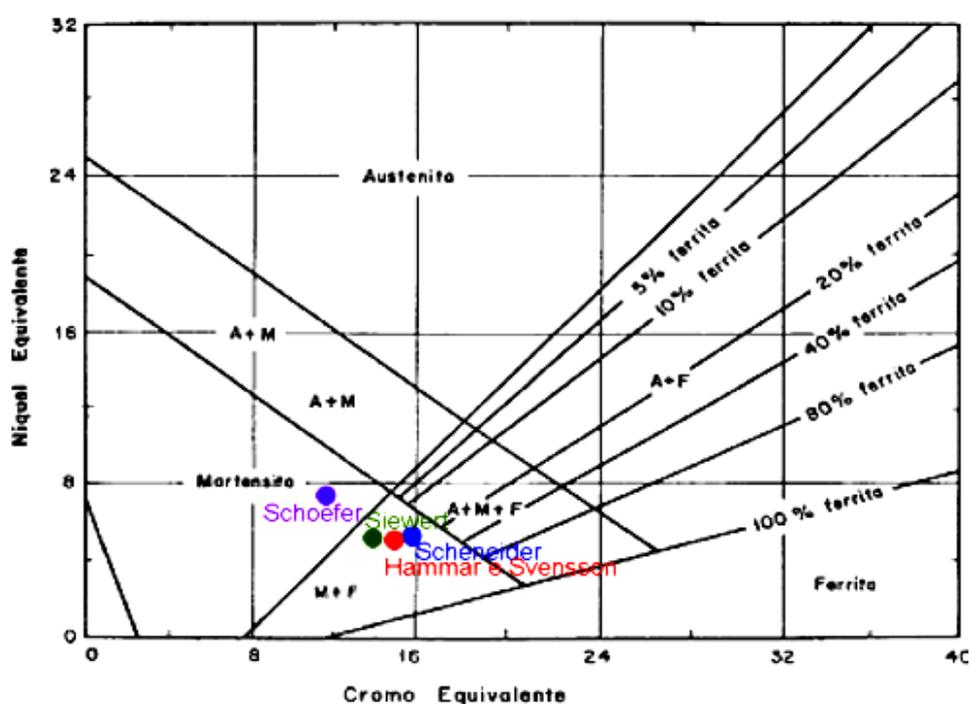


Figura 4.1 Diagrama de Schaeffer indicando o posicionamento do aço inoxidável martensítico CA6NM pesquisado na região que delimita as fases, em função do Cr_{eq} e Ni_{eq} [19].

Como podemos observar, apesar dos cálculos teóricos da relação Cr_{eq} e Ni_{eq} , diferirem entre os autores, foi possível inferir que os aços inoxidáveis martensíticos, de baixo teor de carbono, exibem uma estrutura martensítica próxima de 100%.

Porém, além de martensita e ferrita, pesquisadores como Folkard [53] constataram também a presença de traços de austenita. Esta austenita residual provavelmente se forma devido à baixa velocidade de resfriamento do material fundido, permitindo a segregação de elementos estabilizadores da austenita, como carbono e níquel, que diminuem localmente a temperatura de início de transformação da martensita (M_s), para valores um pouco abaixo da temperatura ambiente.

A austenita retida proveniente da solidificação e da têmpera, nos aços CA6NM, é pouco estudada, provavelmente, pela pequena utilização deste aço em ambos os estados (fundido e temperado) e também, devido a sua quantidade ser muito pequena, quando não, da sua completa ausência na liga.

No que se refere à quantidade de ferrita delta no material fundido, esta se mantém em níveis baixos. Com o decréscimo da velocidade de resfriamento há um maior tempo para a ferrita se decompor transformando-se em austenita e, por conseguinte, em martensita, mantendo-se na ordem de 3%. [21].

Desta forma, depois que a solidificação é completada, a microestrutura destes aços é constituída principalmente de martensita com pequenas quantidades de ferrita delta e podendo ter austenita. Além destas fases, a literatura tem mostrado, a presença de outras fases como carbonetos que podem precipitar tanto durante a solidificação quanto a partir de tratamentos termomecânicos, ao qual o material possa ter sido submetido [54].

A análise microestrutural, através da microscopia eletrônica de varredura e ótica, apresentada objetiva mostrar as principais microestruturas, na condição de bruta fusão e nos tratamentos térmicos envolvidos, descritos na Tabela 3.1, através das Figuras 4.4,4.5,4.6,4.7,4.8 e 4.10.

Pela micrografia apresentada na Figura 4.2, aço CA6NM no estado de bruta fusão [55], foi possível verificar que há regiões na amostra em que ocorreu a cristalização completa do grão, como indicado no ponto (1) e em outras regiões ocorreu parcialmente ponto (2).

Para complementar a análise da microestrutura pesquisada, a Figura 4.2 mostra uma micrografia típica da liga CA6NM, de bruta fusão, fundida em molde de areia, na qual foi identificado nos contornos de grão precipitado de carboneto de cromo (região escura) e ferrita (região branca), numa matriz martensítica de baixo teor de carbono.

Assim, por comparação com as microestruturas obtidas neste trabalho, podemos observar precipitado de carboneto de cromo (região escura, ponto 4) e ferrita (região cinza clara (ponto 3) no contorno de grão).

As fotomicrografias das Figuras 4.4 e 4.5, página 64, mostram que a microestrutura das amostras tratadas termicamente nas condições A (revenido, resfriado ao ar e sem alívio de tensão) e B (revenido, resfriado em água e sem alívio de tensão), é formada por agulhas muito finas de martensita e de distribuição homogênea.

Observa-se também que não ocorreu variação significativa das microestruturas tanto nas seções transversal e longitudinal, mostrando semelhança também nas microestruturas obtidas nos tratamentos térmicos de revenido ao ar e em água, com e sem alívio de tensão, conforme demonstrados nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7.

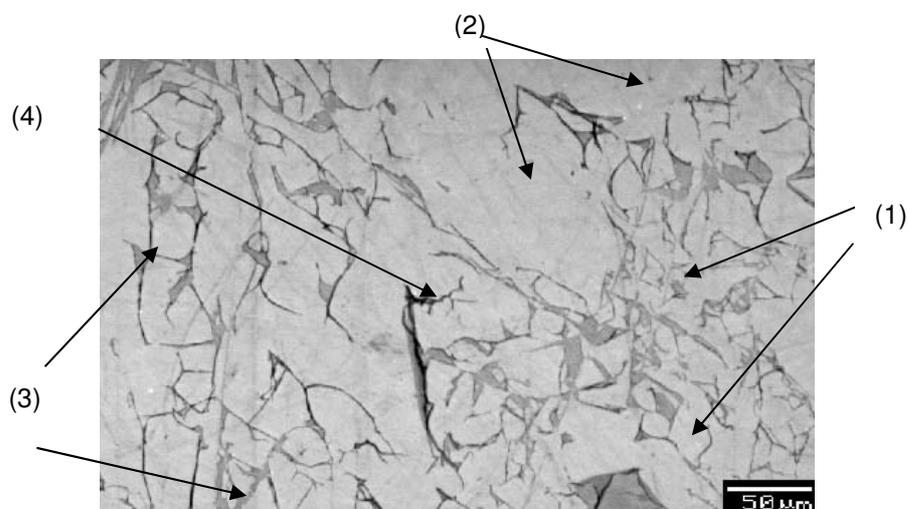


Figura 4.2 Microestrutura da liga na condição de bruta fusão, obtida por MEV. Ataque químico Behara's II.

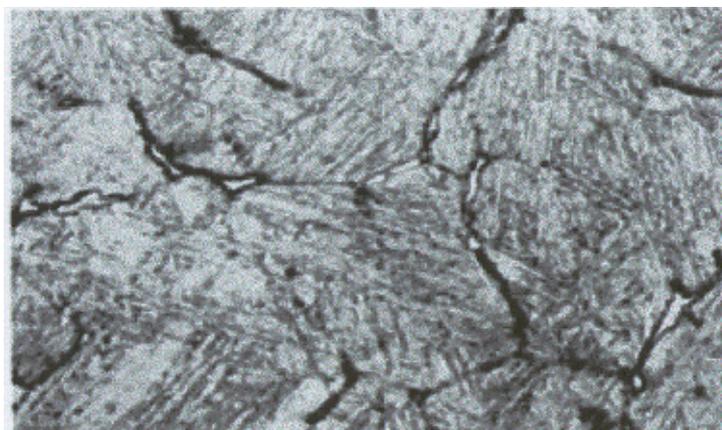
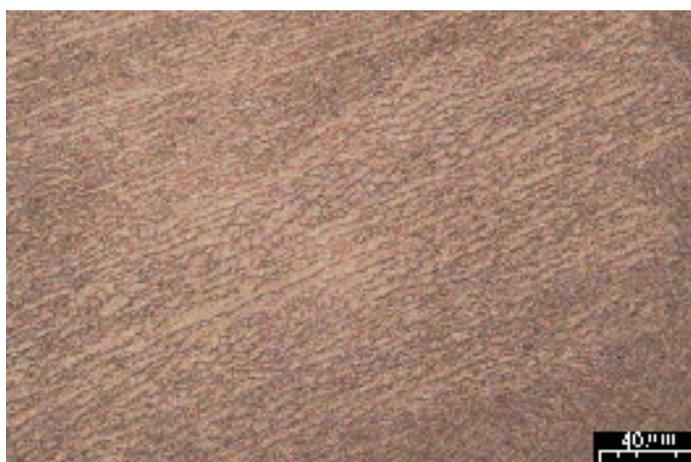


Figura 4.3 Liga CA6NM de bruta fusão, precipitado de carbeto de cromo (região escura) e ferrita (região branca), presentes nos contornos de grão, matriz martensítica de baixo carbono. Reagente Vilella's, 200× [55].

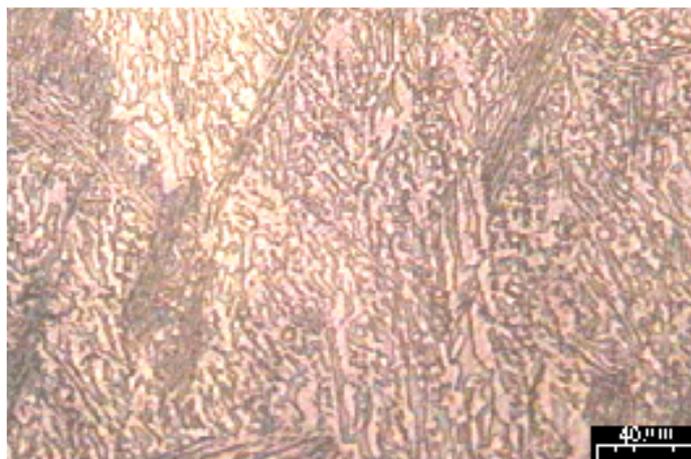


(a)

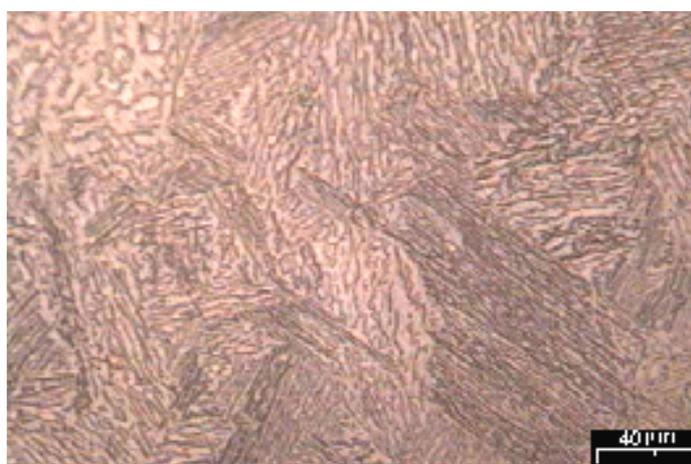


(b)

Figura 4.4 Micrografias obtidas por microscopia ótica, na seção transversal. (a) na condição de revenido, resfriado ao ar e sem alívio de tensão; (b) Na condição de revenido, resfriado em água e sem alívio de tensão. Ataque químico Vilella.



(a)



(b)

Figura 4.5. Micrografias obtidas por microscopia ótica, na seção longitudinal. (a) na condição de revenido , resfriado ao ar e sem alívio de tensão; (b) Na condição de revenido, resfriado em água e sem alívio de tensão. Ataque químico Vilella.

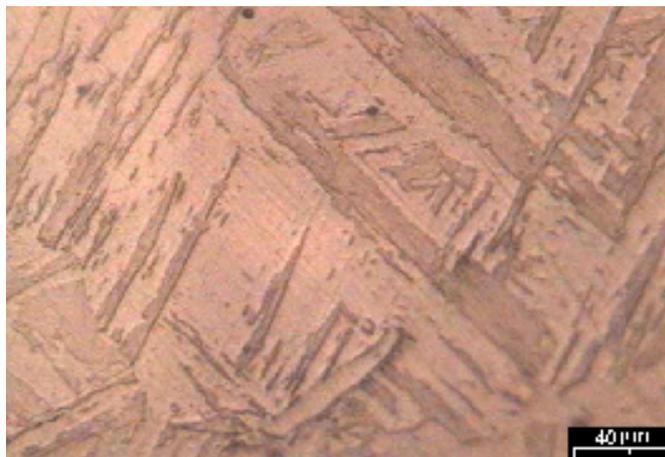


(a)



(b)

Figura 4.6. Micrografias obtidas por microscopia ótica, na seção transversal. (a) na condição de revenido, resfriado ao ar e com posterior alívio de tensão; (b) Na condição de revenido, resfriado em água e com posterior alívio de tensão. Ataque químico Vilella.



(a)



(b)

Figura 4.7. Micrografias obtidas por microscopia ótica, na seção longitudinal. (a) na condição de revenido, resfriado ao ar e com posterior alívio de tensão (b) Na condição de revenido, resfriado em água e com posterior alívio de tensão. Ataque químico Vilella.

As fotomicrografias apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7 mostram que a microestrutura das amostras tratadas termicamente nas condições C (revenido, resfriado ao ar e com alívio de tensão) e D (revenido, resfriado em água e com alívio de tensão), apresentou-se mais dispersa em relação às amostras que não sofreram tratamento térmico de alívio de tensão, com a martensita disposta na forma de ripas paralelas com a mesma orientação cristalográfica, formando blocos, enquanto que nas amostras sem alívio de tensão a martensita apresentou-se na forma de agulhas finas e dispersas pela matriz (Figuras 4.4 e 4.5).

Pelas características morfológicas apresentadas, foi possível verificar que a forma do resfriamento (ar e água), não influenciou na microestrutura final do material. E para essas condições também não ocorreu variação da microestrutura nas seções transversal e longitudinal das amostras.

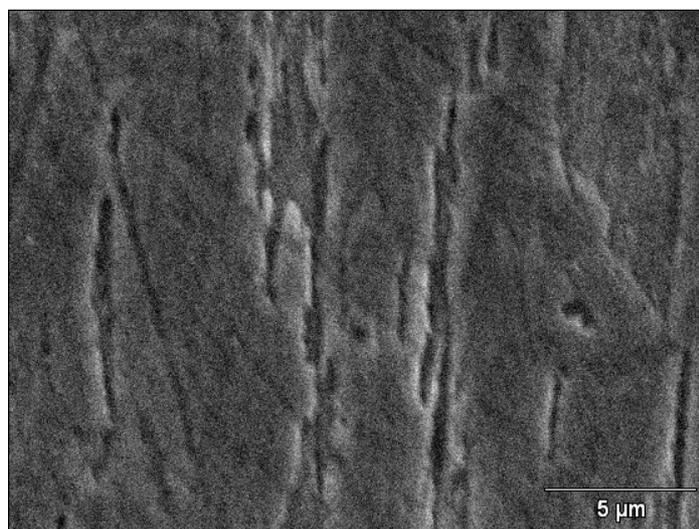
As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros da microanálise semi quantitativa por EDS, estão apresentados nas Figuras 4.8 a 4.11.

A Figura 4.8, mostra a microestrutura na seção longitudinal, da amostra do aço na condição de revenido, resfriado ao ar e com posterior alívio de tensão e pode-se observar que a martensita está disposta na forma de ripas paralelas, formando blocos, enquanto que nas amostras sem alívio de tensão, Figura 4.10, a martensita apresentou-se na forma de agulhas finas e dispersas pela matriz.

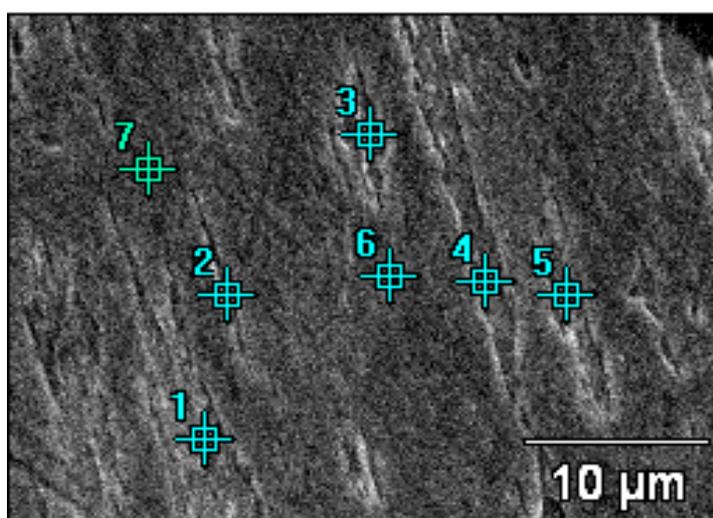
Para verificar a presença de segundas fases como óxidos, carbetos e sulfetos foram realizadas microanálises semi quantitativa por EDS.

A Figura 4.9, mostra os espectros por EDS, da amostra revenida, resfriada ao ar e com posterior alívio de tensão e refere-se as análises realizadas nos pontos indicados na Figura 4.8b. A Tabela 4.2 apresenta um resumo dos resultados das análises semiquantitativa, e observa-se que não foi detectada a fase esperada, estas podem estar em proporções muito pequenas e dispersas sob as ripas da martensítica, dificultando a análise e sua determinação. Os elementos presentes estão de acordo com a composição

química do aço, apresentada na Tabela 4.2, exceto o nióbio, presente como impureza, provavelmente proveniente de matéria prima reutilizada.



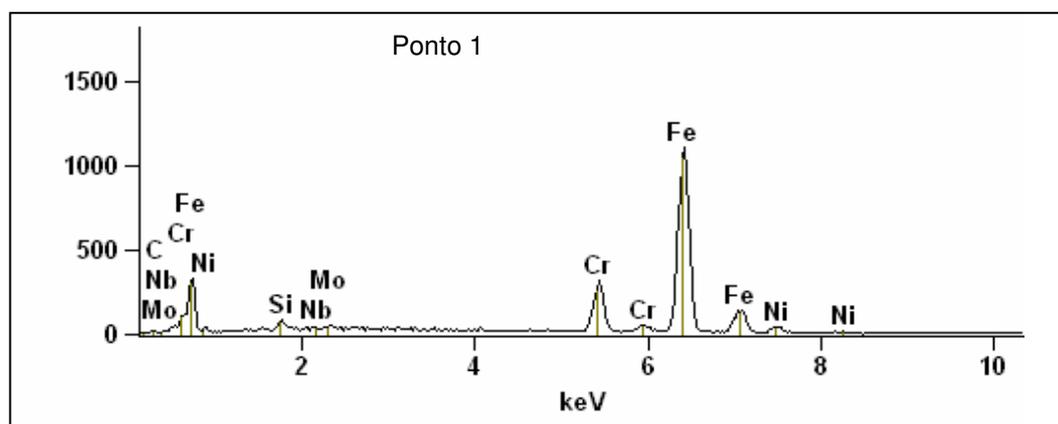
(a)



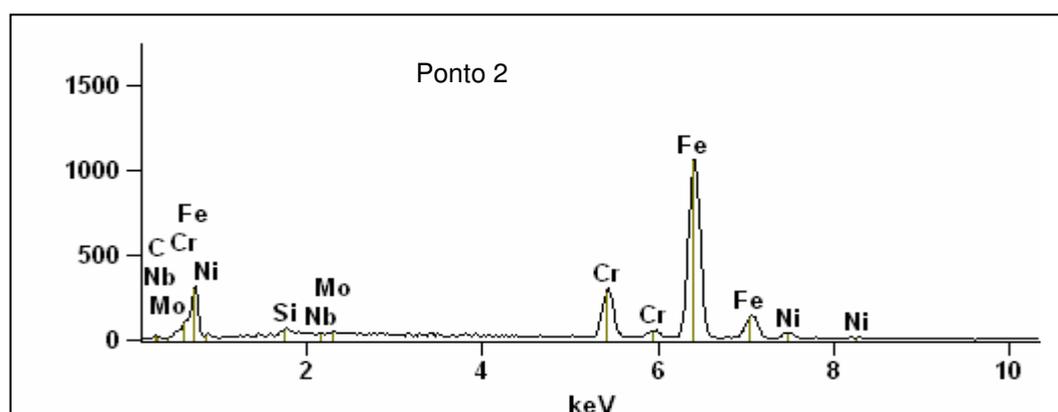
(b)

Figura 4.8 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura na seção longitudinal, na condição de revenido, resfriado ao ar e com posterior alívio de tensão. (a) Vista geral. (b) Indicação dos pontos da microanálise por EDS. Ataque químico Vilella.

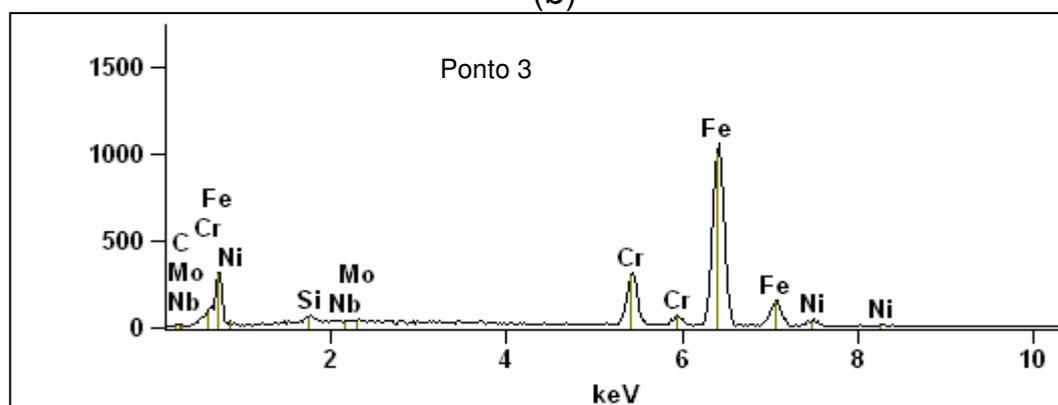
Da mesma forma, foi realizada a análise química do material tratado termicamente apenas com revenido, conforme Figura 4.11, quando foi analisado quatro (4) pontos da amostra.



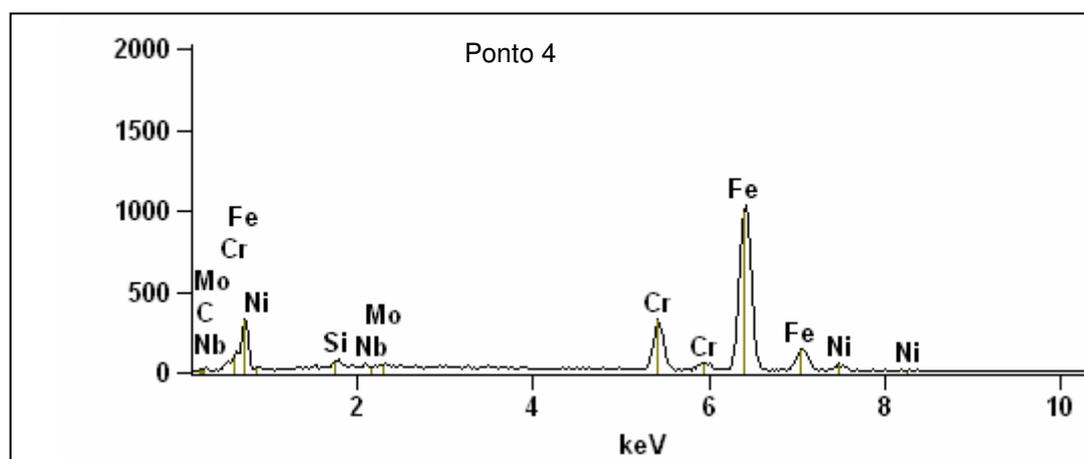
(a)



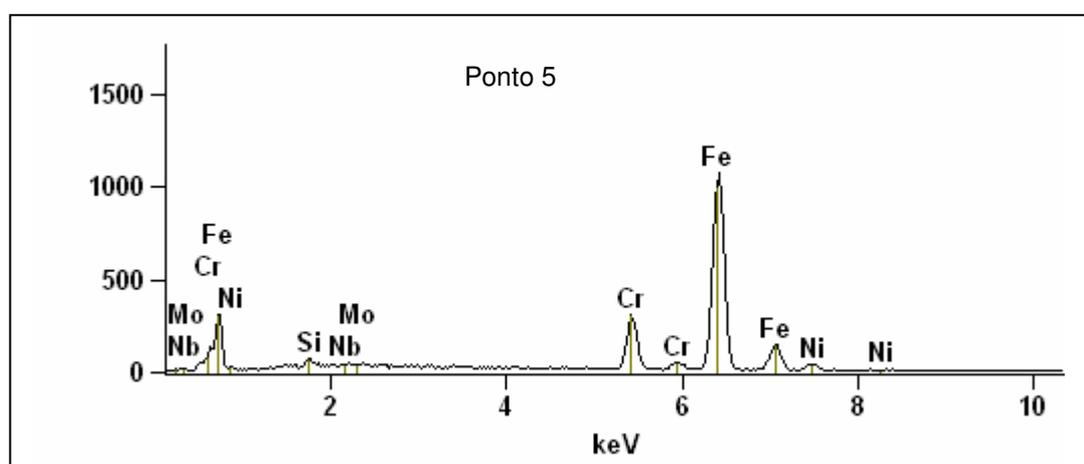
(b)



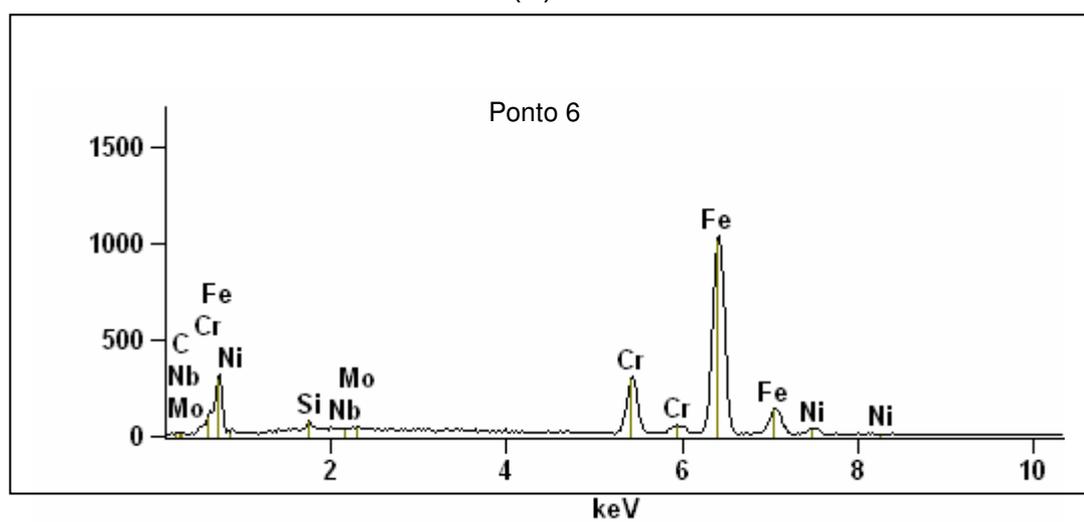
(c)



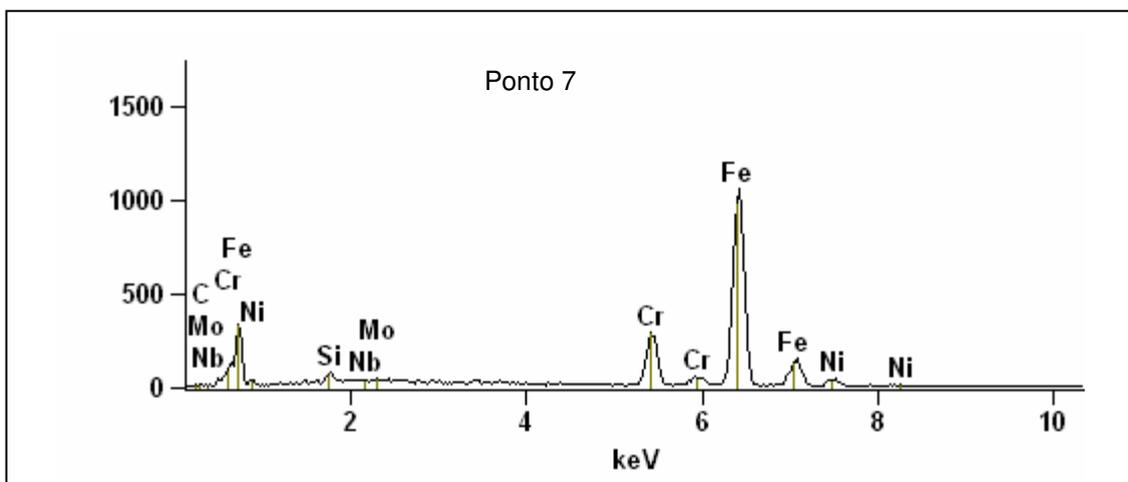
(d)



(e)



(f)

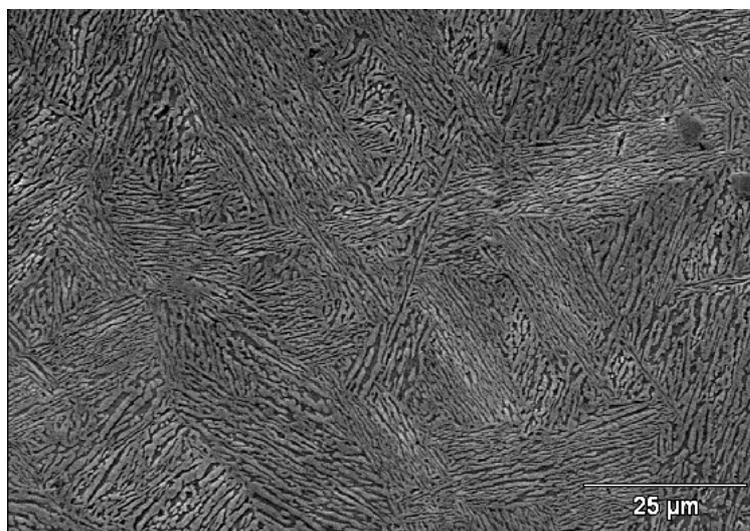


(g)

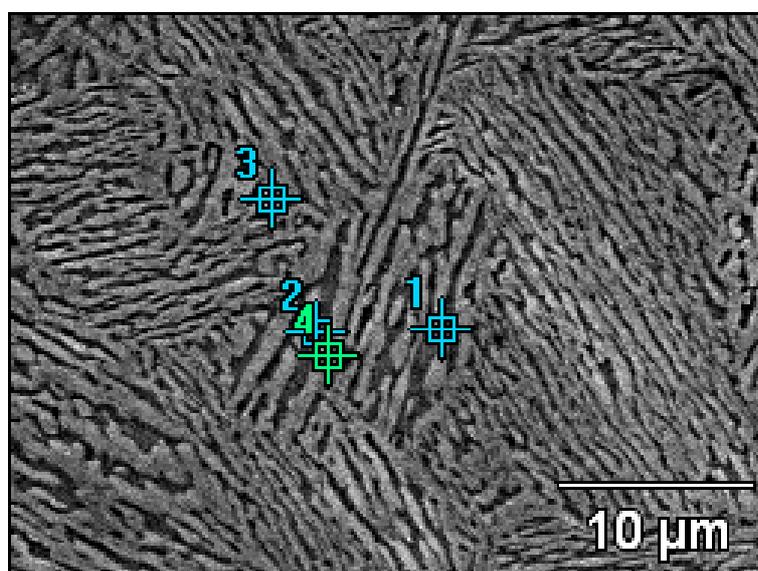
Figura 4.9 Espectros do EDS da amostra do aço CA6NM, revenida, resfriada ao ar e com posterior alívio de tensão. Análise realizada nos pontos da Figura 4.8b.

Tabela 4.2 Concentração dos Elementos (em % peso), através da análise semi-quantitativa por EDS, da amostra do aço CA6NM, revenida, resfriada ao ar e com posterior alívio de tensão.

Pontos	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo
Ponto 1	0.98	12.81	80.68	4.74	0.00	0.79
Ponto 2	0.85	13.32	81.16	3.99	0.05	0.64
Ponto 3	0.85	13.10	81.52	3.76	0.16	0.61
Ponto 4	1.04	12.99	81.00	4.38	0.11	0.68
Ponto 5	0.80	12.73	81.47	4.35	0.22	0.63
Ponto 6	0.75	13.61	80.96	4.35	0.01	0.62
Ponto 7	0.93	12.92	81.09	4.61	0.00	0.65

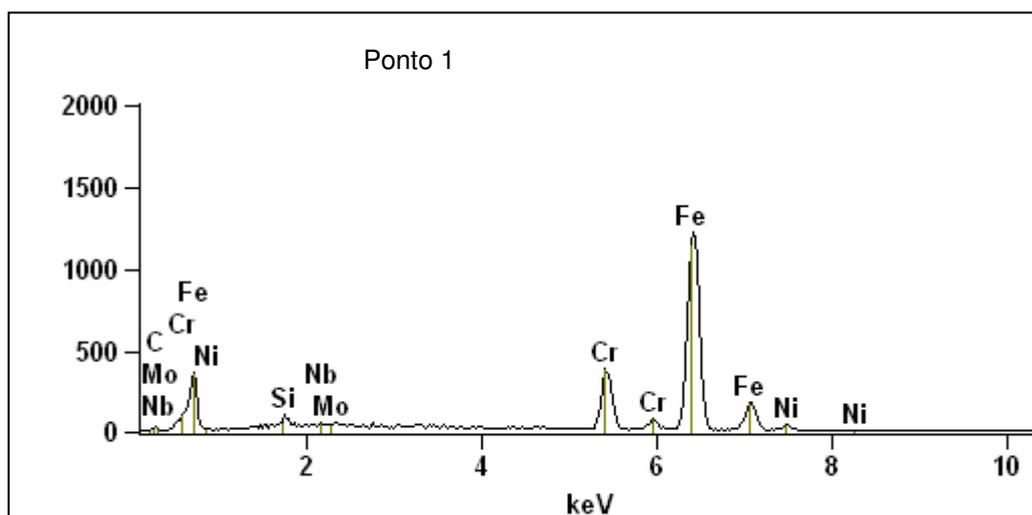


(a)

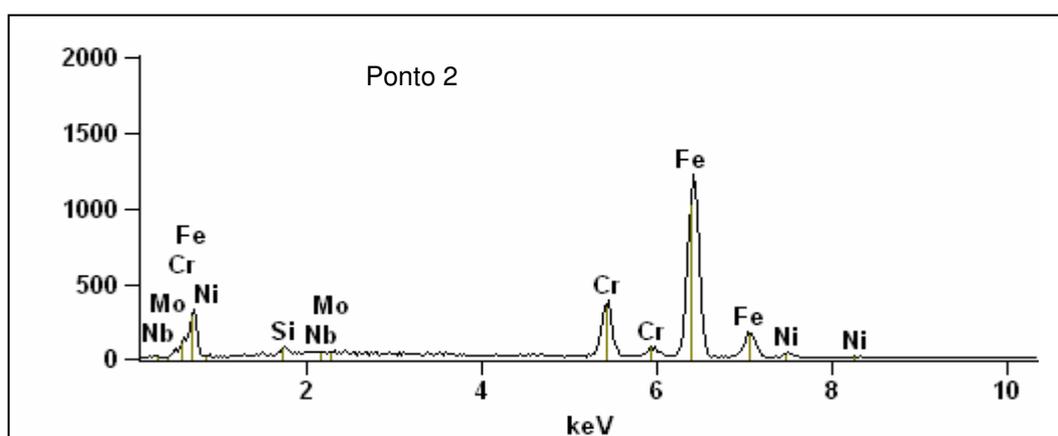


(b)

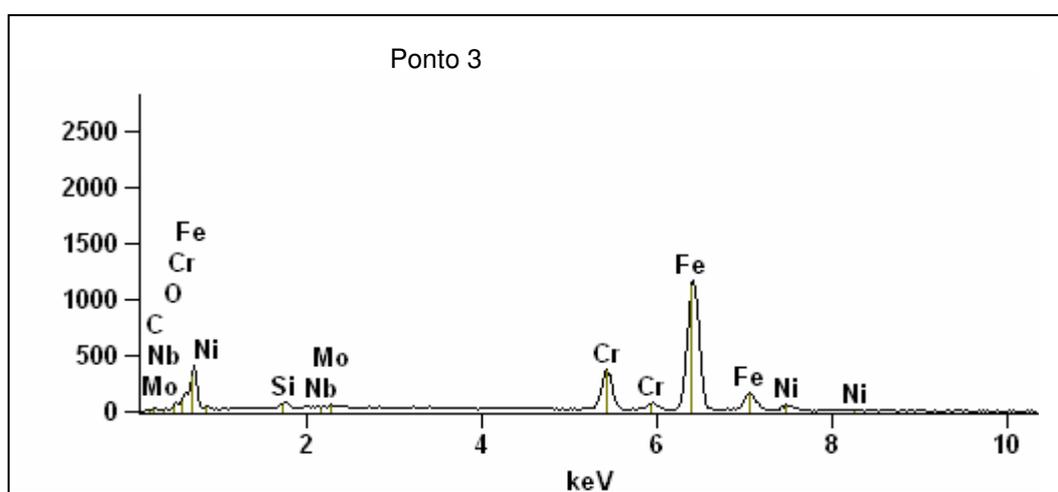
Figura 4.10 Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura ótica - MEV, na seção longitudinal, na condição de revenido, resfriado ao ar e sem alívio de tensão. (a) Vista geral. (b) Indicação dos pontos da microanálise por EDS. Ataque químico Vilella.



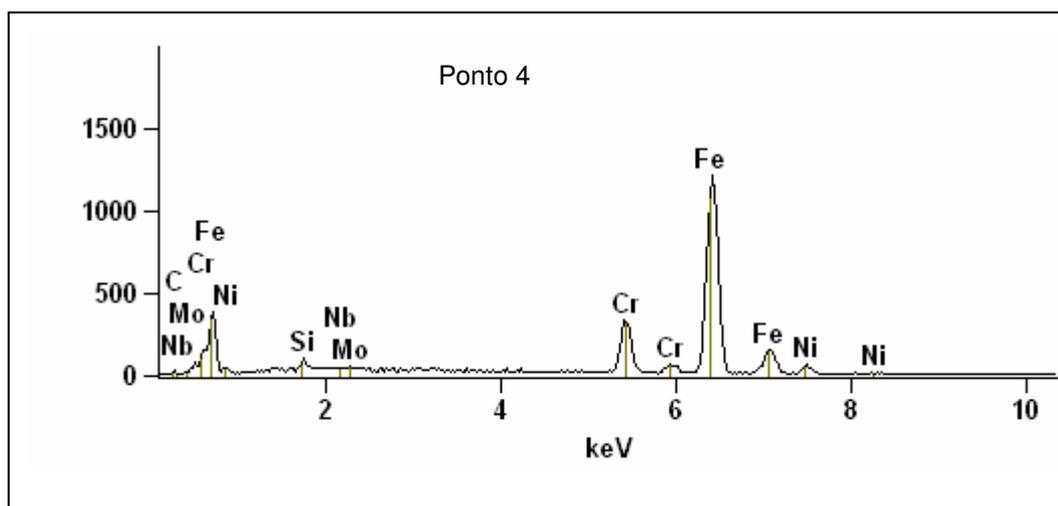
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.11 Espectros do EDS da amostra, revenida, resfriada ao ar e sem alívio de tensão. Análise realizada nos pontos da Figura 4.10b.

Tabela 4.3 Concentração dos Elementos (em % peso), através da análise semiquantitativa por EDS, da amostra do aço CA6NM, revenida, resfriada ao ar e com posterior alívio de tensão.

Pontos	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>
Ponto 1	0.94	14.15	81.20	3.36	0.02	0.61
Ponto 2	0.89	14.20	80.72	3.56	0.05	0.58
Ponto 3	1.06	14.07	79.77	4.71	0.06	0.63
Ponto 4	1.16	12.57	81.19	4.78	0.05	0.56

4.1.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (XRD), foi realizada com o intuito de detectar outras fases: austenita retida e carbeto (M_3C , M_2C , M_7C_3 e $M_{23}C_6$), na microestrutura do aço CA6NM, após o tratamento térmico (têmpera e revenido), com e sem alívio de tensão.

O difratograma obtido para a amostra com e sem alívio de tensão foram idênticos, assim a Figura 4.12, mostra o espectro típico da análise de difração de raios-X do aço após os tratamentos térmicos e pode-se observar que apenas os planos da fase ferrita (110), foram difratados, típicos de um reticulado cristalino cúbico de corpo centrado (CCC), não havendo evidências de austenita na amostra ou carbeto.

Vale lembrar que a martensita é uma fase metaestável, proveniente da transformação da austenita. O resultado é então uma solução sólida supersaturada de carbono, de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) que é uma forma distorcida do ferro α (ferrita). No entanto em aços com teores de carbono menores que 0,2%C em peso, que é o caso do aço CA6NM (< 0,06% C em peso), não obedecem a relação de quanto maior o teor de carbono, maior é a tetragonalidade da martensita, assim, segundo Krauss [56] esses aços têm estrutura cristalina CCC

A difração de raios-X é influenciada pela textura do material e no caso da estrutura martensita esta apresenta elevada textura, levando a dificuldades na análise da identificação da austenita. Em todo caso, acredita-se que mesmo que houvesse austenita retida no material, estas seriam em quantidades bem reduzidas de modo que se assumiu a ausência de austenita na amostra analisada.

Este resultado está de acordo com a previsão de Crawford [54] que considera que nos CA6NM, após têmpera, a microestrutura consiste essencialmente de 100% martensita. Sendo que há uma tendência maior de retenção de austenita nas ligas de mesma composição base dos CA6NM,

porém, com teor de cromo entre 15 e 17%. Isto se deve basicamente ao fato que, com o aumento do teor de cromo, diminui-se a temperatura M_f (aproximando-a da temperatura ambiente), tornando, assim, a transformação completa da austenita em martensita mais difícil.

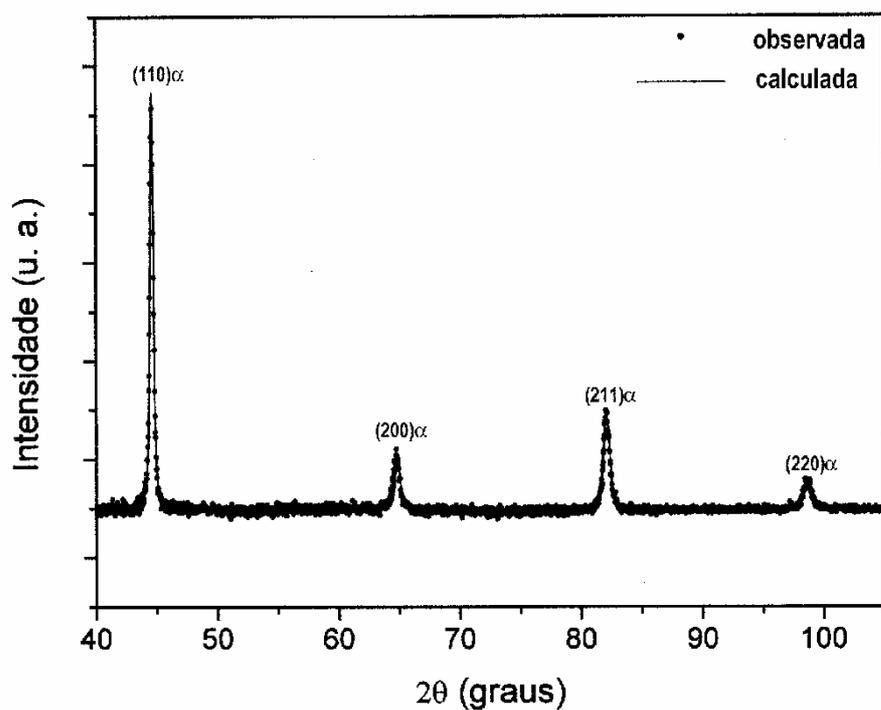


Figura 4.12 Espectro da análise de difração de raios-X do aço CA6NM após os tratamentos térmicos.

4.2 Análise das Propriedades Mecânicas

Os tratamentos térmicos empregados nos aços CA6NM são essenciais na obtenção das microestruturas desejadas e, portanto, de suas propriedades mecânicas. Desta forma, um melhor desempenho das propriedades mecânicas, para uma mesma composição química e processo de fabricação, ocorrerá, basicamente, através da otimização dos tratamentos térmicos.

4.2.1 Ensaio de Dureza

As medidas de dureza foram determinadas em Rockwell C e os valores apresentados são uma média de cinco medidas na superfície das amostras tratadas termicamente nas condições propostas deste trabalho. A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos e pode ser observado que não houve variação significativa nos valores obtidos nas seções transversal e longitudinal e a dispersão das medidas foi pequena, demonstrando a homogeneidade do tratamento térmico da liga.

Tabela 4.4 Resultados de dureza do aço inoxidável CA6NM, em Rockwell C

Seção da amostra	Tratamentos térmicos			
	A	B	C	D
transversal	34,7±1,2	33,7±1,0	23,6±1,1	25,7±2,0
longitudinal	32,0±4,2	29,3±1,5	23,3±1,6	26,0±1,8
Norma ASTM A487M	23			

Os resultados resumidos na Tabela 4.4 mostram que o resfriamento forçado em água, quando comparado com o resfriamento ao ar, no tratamento térmico sem alívio de tensão, não influencia a dureza do aço de forma significativa. Entretanto o tratamento térmico de alívio de tensão, provocou uma redução da dureza do material, que, segundo a norma ASTM A487M [45], pode ser decorrente da mudança microestrutural que o material sofre com o tratamento de alívio de tensão, passando de martensítica na forma de agulha fina para martensita em placas.

4.2.2 Ensaio de Microdureza

As medidas de microdureza foram determinadas em Vickers, na microestrutura das amostras tratadas termicamente nas condições A e C. Os valores estão apresentados na Tabela 4.5 e pode ser observado que a variação nos valores obtidos, confirmam as medidas de dureza apresentadas na Tabela 4.4, quando o material após sofrer tratamento de alívio de tensão, sofre pequena redução no valor da dureza e verificou-se que não houve variação significativa dos valores obtidos, confirmando assim que a microestrutura resultante é martensita revenida com distribuição homogênea.

Tabela 4.5 Resultados de microdureza do aço inoxidável CA6NM, em Vickers

Tratamento Térmico	Microdureza (HV)								média
A	320	315	310	325	338	330	335	320	322 ± 9
C	295	289	305	310	298	302	296	302	299 ± 10

4.2.3 Ensaio de Tração

A Tabela 4.6 mostra os resultados dos ensaios de tração realizados nos aços inoxidáveis CA6NM, tratados termicamente sob as condições A, C, no aço recebido com tratamento térmico industrial (austenitizada por três horas entre 1020°C e 1050°C, com posterior têmpera ao ar forçado³, revenimento por 10 horas entre 670°C e 690°C e resfriado sob ar forçado) e os valores recomendados pela norma ASTM A487M [45]. Os valores apresentados foram resultados da média de três corpos de prova para cada condição de tratamento térmico.

Os ensaios de tração foram realizados apenas nas condições A e C dos tratamentos térmicos propostos, por ter sido observado que não houve variação significativa tanto nas microestruturas como na dureza das amostras

³ Ar forçado = Utilização de grandes ventiladores para resfriamento rápido da peça.

revenidas e resfriadas ao ar e em água, assim, o objetivo foi comparar estes ensaios com os valores recomendados pela norma e o aço tratado termicamente industrialmente. Os parâmetros mecânicos obtidos foram: limite de resistência (σ_r), limite de escoamento para 0,2% de deformação (σ_e), alongamento total (ϵ_t) e redução de área (R.A) e observou-se que os valores obtidos para a condição com alívio de tensão estão mais próximos dos valores recomendados pela norma [45] do que a condição sem alívio de tensão.

Tabela 4.6 Parâmetros das propriedades mecânicas do aço inoxidável do aço CA6NM.

Tratamento térmico	σ_r Kgf/mm ²	σ_e Kgf/mm ²	ϵ_t %	R.A. %
Condição A	78 ± 3	59 ± 4	15 ± 2	30 ± 4
Condição C	72 ± 6	55 ± 5	18 ± 3	36 ± 2
Recebido tratado termicamente	75	54	15	34
Norma ASTM A487M [45]	70,4	52,6	17,0	35,0

σ_r = Limite de resistência, σ_e = Limite de Escoamento, ϵ_t = Alongamento Total, R.A = Redução de área

O revenimento da martensita após a têmpera aumentou sensivelmente a tenacidade e ductilidade e em alguns casos, sem redução substancial da resistência mecânica. A elevada dureza e resistência da martensita revenida está relacionada com a relação de área entre os contornos de cementita e da matriz, pois estas agem como barreiras à movimentação das discordâncias durante a deformação plástica. Dessa maneira, a matriz que é dúctil, é reforçada pela cementita [57].

Segundo Irvine [57], a martensita de aços 12%Cr-0,1%C apresentam dureza superior aos aços de baixa liga, devido ao aumento do teor de cromo que causa endurecimento por solução sólida, e pela redução da temperatura M_s de 450°C (aços baixa liga) para 300°C em aços 12%Cr. Isto diminui a quantidade de auto-revenimento, deixando mais carbono em solução, tornando-o mais efetivo no endurecimento da martensita.

4.3 Ensaios Eletroquímicos Através da Técnica de Polarização Potenciodinâmica Cíclica

As técnicas de medidas da corrosão eletroquímicas fornecem, de modo prático e dinâmico, a capacidade de avaliar a cinética dos processos de corrosão através do monitoramento do fluxo dos elétrons que ocorre entre a interface metal/solução. Estudos sobre passivação, anodização, proteção catódica e anódica bem como as formas típicas de corrosão, incluindo uniforme, galvânica, corrosão sob tensão e corrosão localizada podem ser avaliadas através das técnicas eletroquímicas.

Dentre as técnicas eletroquímicas para o estudo dos pites, as curvas de polarização potenciodinâmicas estão sendo utilizadas pelo fato de que o potencial de pite, E_{pite} , pode ser determinado diretamente nas curvas de polarização anódicas.

Além do E_{pite} , é também possível determinar o potencial de proteção, E_{prot} e a susceptibilidade ao pite através das curvas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica [43]. Após algum tempo de polarização anódica acima do E_{pite} , a direção da polarização é revertida quando atinge uma corrente máxima e a curva segue ao caminho inverso formando uma histerese, como mostrado na Figura 4.13.b [26].

O conceito de potencial de proteção, E_{prot} foi introduzido em 1962 [32] e é definido quando a histerese intercepta a densidade de corrente passiva, I_{pass} . Desta forma, os pites nucleiam acima do E_{pite} , porém entre E_{pite} e E_{prot} , não ocorre à nucleação mas o crescimento dos pites já existentes e abaixo do E_{prot} não ocorrem nem a nucleação e nem o crescimento dos pites.

Os materiais que apresentam potenciais de pites, E_{pite} , mais nobres são considerados menos susceptíveis a corrosão localizada. De acordo com Jones [26] e Frankel [44], um material é mais susceptível a corrosão por pite quanto maior for o laço da histerese, caracterizado pela diferença entre E_{pite} e o E_{prot} que são parâmetros específicos para um material em um certo ambiente.

Portanto, convencionou-se que o valor do potencial de pite é aquele no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente, praticamente sem

variação de potencial, obtida pelo método da extrapolação de retas. O potencial de proteção é considerado o potencial do ponto onde a curva é interceptada após a reversão da varredura do potencial. A susceptibilidade ao pite foi obtida através do cálculo da área do laço sob a curva de polarização, quanto maior a área do laço sob a curva, mais susceptível a corrosão por pite será o material.

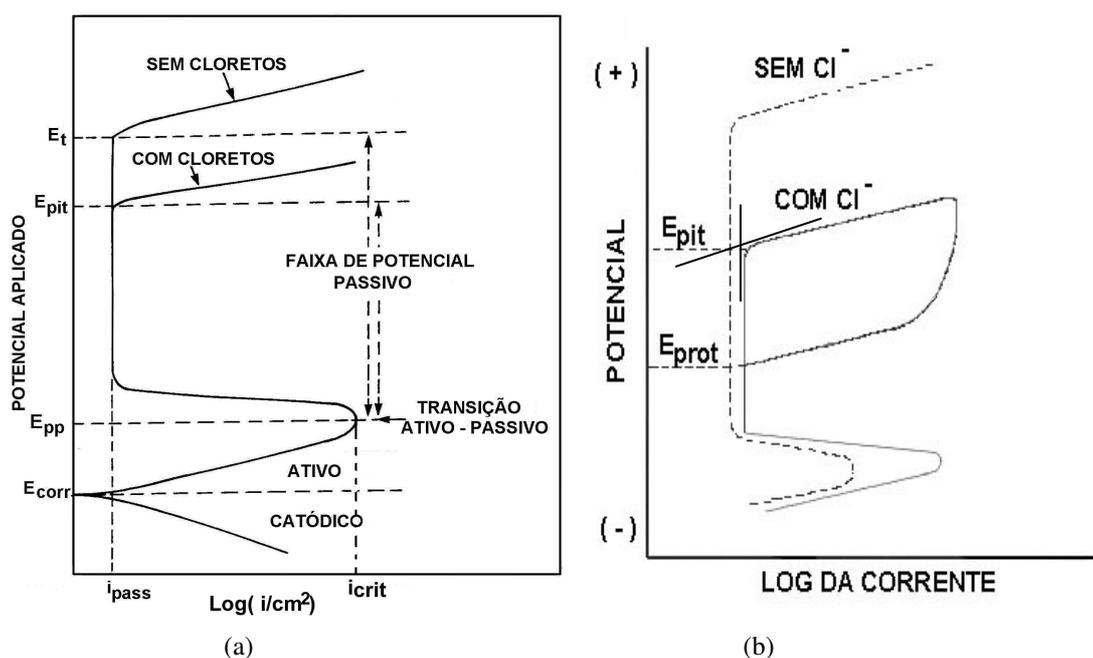


Figura 4.13 Curva de polarização esquemática (a) indicando os parâmetros de um processo de passivação. Curva de Polarização cíclica esquemática (b) mostrando E_{pite} , E_{prot} e laço de histerese (susceptibilidade ao pite) [34].

4.3.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmica Cíclica, a 5°C

As Figuras 4.14 a 4.16 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço tratado termicamente, em meio marinho sintético, com teores de 20000, 40000 e 80000 ppm de íons cloretos, na temperatura de 5°C. Os principais parâmetros obtidos pelas curvas de polarização, estão apresentados na Tabela 4.7 e 4.8.

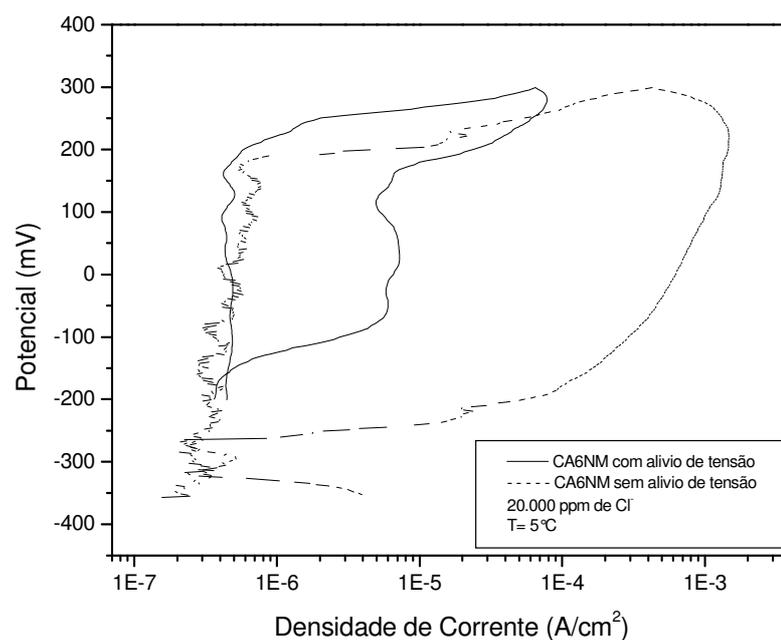


Figura 4.14 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 20000 ppm de íons cloretos à temperatura de 5°C.

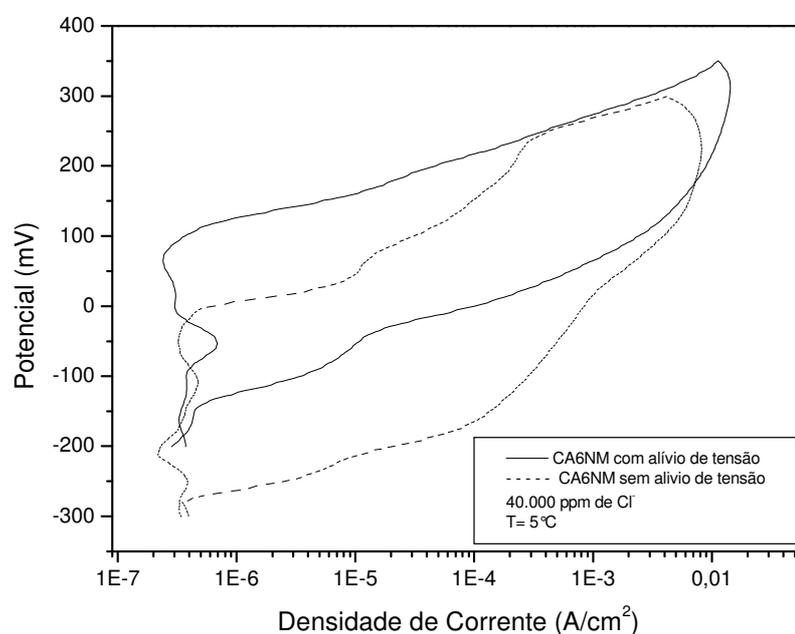


Figura 4.15 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético 40000 ppm de íons cloretos a temperatura de 5°C.

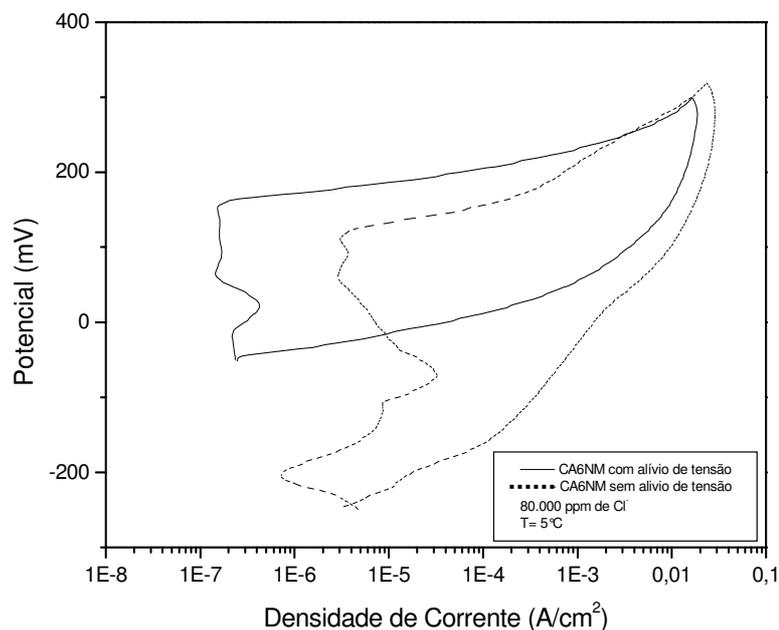


Figura 4.16 Curvas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, 80000 ppm de íons cloretos a temperatura de 5°C.

Tabela 4.7 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloreto e da temperatura de 5°C, das amostras tratadas termicamente na condição A.

Concentração de íons de Cl ⁻	Parâmetros Eletroquímicos	Temperatura 5°C
20000ppm	E _{pite} (mV)	177
	E _{prot} (mV)	-265
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	0,38247
40000ppm	E _{pite} (mV)	-5
	E _{prot} (mV)	-278
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	1,49661
80000ppm	E _{pite} (mV)	122
	E _{prot} (mV)	-245
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	4,46731

Tabela 4.8 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloreto e da temperatura de 5°C, das amostras tratadas termicamente na condição C.

Concentração de íons de Cl ⁻	Parâmetros Eletroquímicos	Temperatura 5°C
20000ppm	Epite (mV)	227
	Eprot (mV)	-159
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	0,00636
40000ppm	Epite (mV)	104
	Eprot (mV)	-182
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	2,09296
80000ppm	Epite (mV)	160
	Eprot (mV)	-48
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	4,46684

4.3.2 Curvas de Polarização Potenciodinâmica Cíclica a 25°C

As Figuras 4.17 a 4.19 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço tratado termicamente, em meio marinho sintético, com teores de 20000, 40000 e 80000 ppm de íons cloretos, na temperatura de 25°C. Os principais parâmetros obtidos pelas curvas de polarização, estão apresentados na Tabela 4.9 e 4.10.

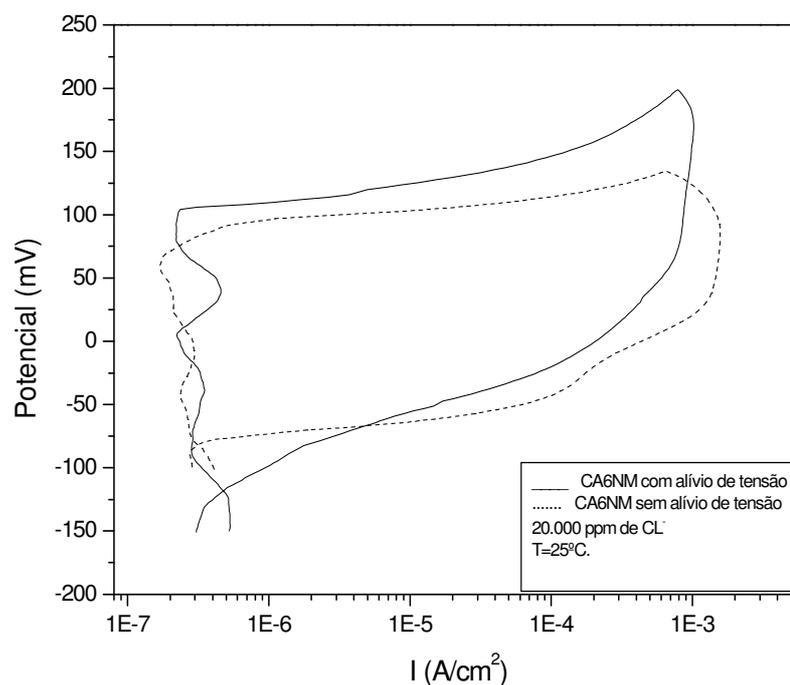


Figura 4.17 Comparação das curvas de polarização das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 20000 ppm de íons cloretos a temperatura de 25 °C.

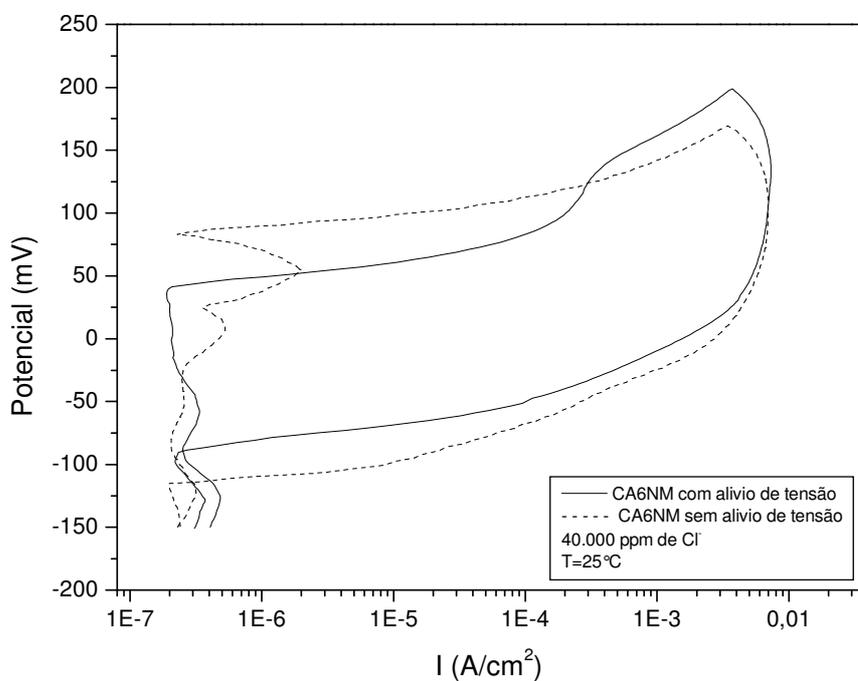


Figura 4.18 Curvas de polarização das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, com 40000 ppm de íons cloretos a temperatura de 25 °C.

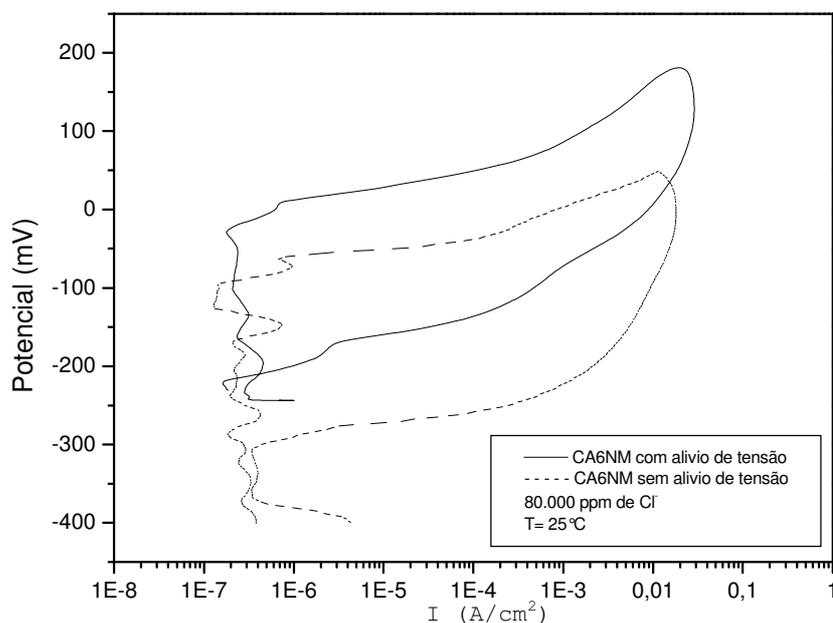


Figura 4.19 Curvas de polarização das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, 80000 ppm de íons cloretos a temperatura de 25°C.

Tabela 4.9 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloreto e da temperatura de 25°C, amostras tratadas termicamente na condição A.

Concentração de íons de Cl ⁻	Parâmetros Eletroquímicos	Temperatura 25°C
20000ppm	E _{pite} (mV)	90
	E _{prot} (mV)	-88
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	0,1706
40000ppm	E _{pite} (mV)	70
	E _{prot} (mV)	-115
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	0,98044
80000ppm	E _{pite} (mV)	-72
	E _{prot} (mV)	-312
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	2,62644

Tabela 4.10 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloreto e da temperatura de 25°C, amostras tratadas termicamente na condição C.

Concentração de íons de Cl ⁻	Parâmetros Eletroquímicos	Temperatura 25°C
20000ppm	Epite (mV)	104
	Eprot (mV)	-120
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	0,13422
40000ppm	Epite (mV)	55
	Eprot (mV)	-90
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	1,04547
80000ppm	Epite (mV)	-8,0
	Eprot (mV)	-214
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	3,79503

Observa-se de maneira geral que os potenciais de pite e de proteção tendem a diminuir com o aumento da concentração de íons cloreto no meio, a susceptibilidade ao pite tende a aumentar com o aumento da concentração de íons cloreto.

4.3.3 Curvas de Polarização Potenciodinâmica Cíclica a 60°C

As Figuras 4.20 a 4.22 mostram as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para o aço tratado termicamente, em meio marinho sintético com teores de 20000, 40000 e 80000 ppm de íons cloretos, na temperatura de 60°C. Os principais parâmetros obtidos pelas curvas de polarização, estão apresentados na Tabela 4.11 e 4.12.

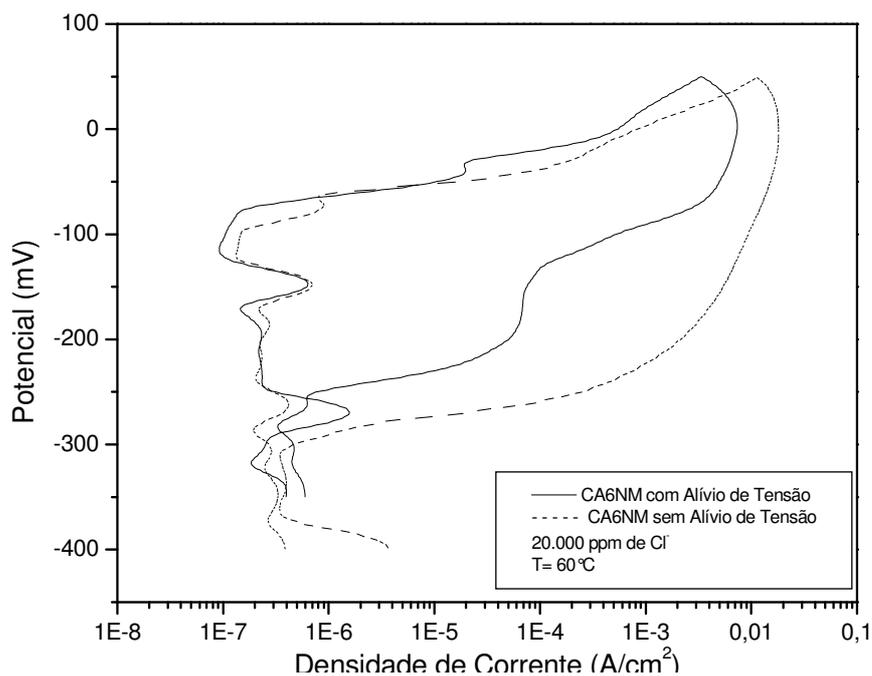


Figura 4.20 Curvas de polarização das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, 20000 ppm de íons cloretos a temperatura de 60°C.

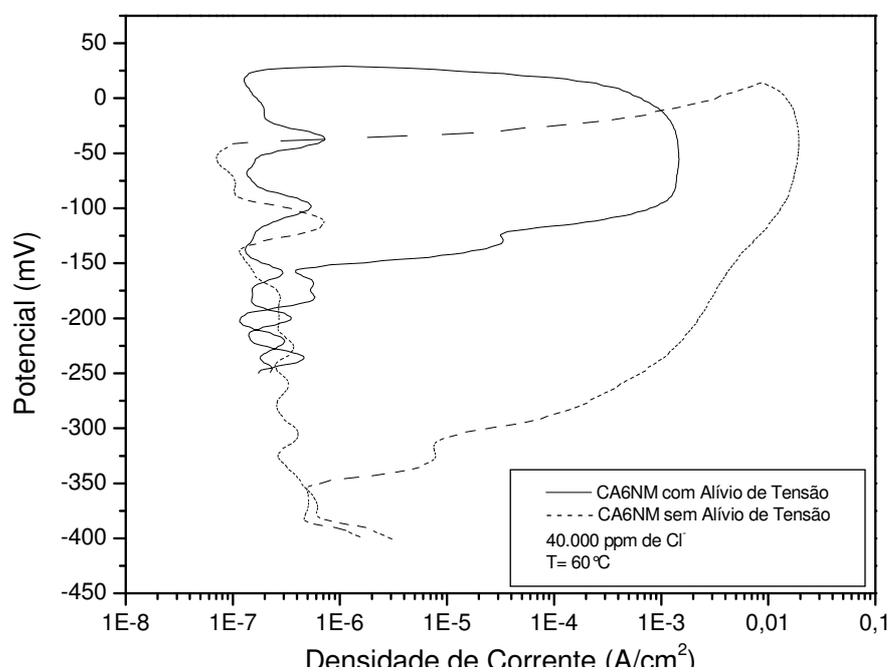


Figura 4.21 Curvas de polarização das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, 40000 ppm de íons cloretos a temperatura de 60°C.

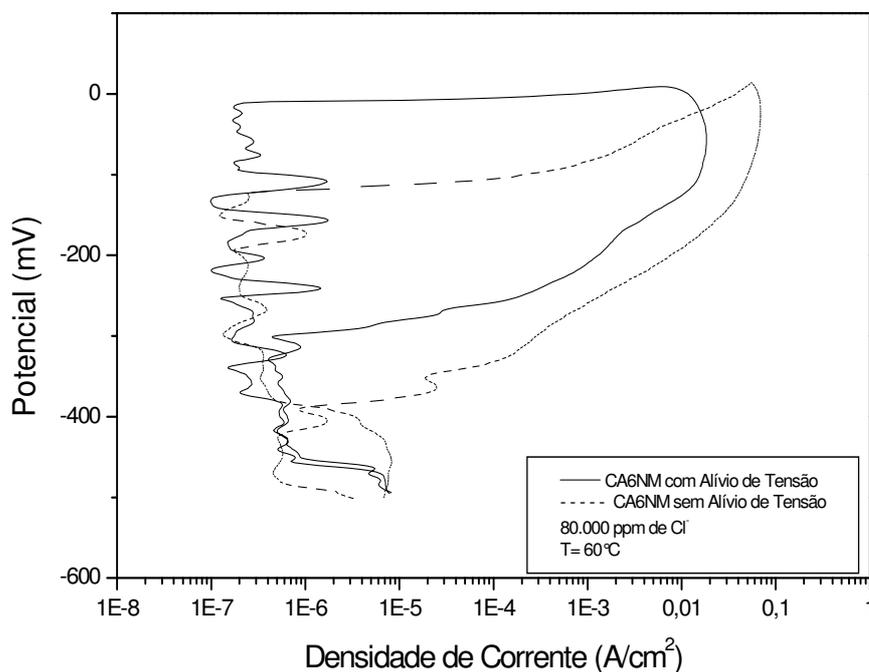


Figura 4.22 Curvas de polarização das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, obtidas em meio marinho sintético, 80000 ppm de íons cloretos a temperatura de 60°C.

Tabela 4.11 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloreto e da temperatura de 60°C, das amostras tratadas termicamente na condição A.

Concentração de íons de Cl ⁻	Parâmetros Eletroquímicos	Temperatura 60°C
20000ppm	E _{pite} (mV)	-68
	E _{prot} (mV)	-285
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	2,62272
40000ppm	E _{pite} (mV)	-32
	E _{prot} (mV)	-357
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	2,48805
80000ppm	E _{pite} (mV)	-123
	E _{prot} (mV)	-386
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	8,6847

Tabela 4.12 Valores dos parâmetros eletroquímicos em função da concentração dos íons cloreto e da temperatura de 60°C, das amostras tratadas termicamente na condição C.

Concentração de íons de Cl ⁻	Parâmetros Eletroquímicos	Temperatura 60°C
20000ppm	Epite (mV)	-78
	Eprot (mV)	-258
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	0,6889
40000ppm	Epite (mV)	30
	Eprot (mV)	-194
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	0,1411
80000ppm	Epite (mV)	-12
	Eprot (mV)	-330
	Susceptibilidade (mV.A/cm ²)	2,39502

4.3.4 Efeito da Concentração de Íons Cloretos, da Temperatura e Tratamento Térmico

As curvas de polarização das amostras foram obtidas com as variações de íons cloreto em 20000 , 40000 e 80000 ppm, nas temperaturas de 5°C, 25°C e 60°C, sendo mantido constante o pH em 7,6. Para facilitar a análise e interpretação dos gráficos, os mesmos foram sobrepostos para as condições de tratamento térmico A e C e os parâmetros eletroquímicos determinados pelas curvas de polarização anódica potenciodinâmica estão apresentados nas Tabelas 4.7 a 4.12.

Observou-se que de maneira geral os potenciais de pite e de proteção diminuem com o aumento da concentração de íons cloreto e da temperatura do meio e a susceptibilidade ao pite tende a aumentar com o aumento da concentração de íons de cloro, independente do tratamento térmico realizado nas amostras.

Também foi verificado que o tratamento térmico de alívio de tensão promoveu maior resistência à corrosão no aço inoxidável martensítico CA6NM, nos ensaios realizados. Isso se deve à microestrutura resultante do alívio de tensão ter favorecido a morfologia da martensita em forma de ripas e não agulhas, distribuídas homoganeamente pela matriz, gerando menos pontos susceptíveis à nucleação dos pites.

Os pites nucleiam acima do potencial de pite e entre os potenciais de pite e proteção ocorre o crescimento e propagação dos pites, onde o filme passivo é danificado e o metal é exposto ao meio corrosivo, sofrendo dissolução ativa.

Pelos parâmetros eletroquímicos obtidos, observamos que o parâmetro susceptibilidade ao pite, determinado pela área do laço formado, em algumas condições de ensaio não corresponde aos resultados obtidos de potenciais de pite e proteção. Isso se deve ao fato que a susceptibilidade ao pite está diretamente relacionado ao formato da curva e esta pode apresentar oscilações de corrente resultante do processo de nucleação e repassivação de pites instáveis, dificultando a determinação precisa da área sob a curva e levando a erros de interpretação quanto a esse parâmetro.

A solubilidade do oxigênio na água do mar diminui quando se aumenta a concentração de íons cloreto e mais ainda quando se aumenta a temperatura, como o oxigênio é uma espécie fundamental na formação, crescimento e estabilidade do filme passivo, sua diminuição comprometerá a capacidade protetora e integridade do filme, conseqüentemente levando a uma diminuição dos potenciais, como pode ser observado nos resultados apresentados, principalmente em temperaturas mais elevadas.

Assim, um filme formado em uma solução de baixa concentração de íons cloreto e baixa temperatura é mais resistente e protetor do que um filme formado em uma solução de maior concentração de íons cloreto e maior temperatura.

De modo geral o aumento da concentração de íons cloreto e da temperatura acelera o processo corrosivo, devido estes fatores aumentarem a

condutividade e diminuïrem a solubilidade do oxigênio, necessário ao processo de passivação.

Observa-se que o potencial de proteção diminui com o aumento da concentração de íons cloreto e da temperatura, isto está relacionado ao aumento da concentração de cloretos dentro do pite.

As curvas de polarização mostradas nas Figuras 4.14 a 4.16, são as das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, nos ensaios realizados a 5°C e apresentam nítida região de passivação, com a formação de um filme passivo protetor e que o tratamento térmico de alívio de tensão teve efeito efetivo na resistência à corrosão do material nas condições apresentadas.

As curvas de polarização mostradas nas Figuras 4.17 a 4.19 são as das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, nos ensaios realizados a 25°C e observa-se também nítida região de passivação, com a formação de um filme passivo protetor e que o tratamento térmico de alívio de tensão também aumentou a resistência à corrosão do material.

As curvas de polarização mostradas nas Figuras 4.20 a 4.22 são das amostras tratadas termicamente nas condições A e C, nos ensaios realizados a 60°C. Observa-se que para esta temperatura de ensaio o tratamento térmico de alívio de tensão também aumentou a resistência à corrosão.

Também foi observado que ocorreu oscilações da corrente anódica nas curvas de polarização a um potencial constante abaixo do potencial de pite e estão relacionados com a consecutiva formação e repassivação de pites microscópicos (micropites), demonstrando que a formação de pites metaestáveis ocorre com maior frequência sob o efeito da temperatura, também observado por Szlarska-Smialowska [58].

Esses pites são chamados metaestáveis, são muito pequenos, crescem e repassivam em poucos segundos e se formam ocasionalmente abaixo do potencial de pite e durante o tempo de indução para a formação do pite estável.

Observa-se que o laço da histerese é maior para as concentrações com maior teor de íons cloreto, levando a maior susceptibilidade ao pite, assim como menor potencial de pite e proteção, estando de acordo com os ensaios a 5°C e 25°C.

Os ensaios realizados a 60°C demonstraram que susceptibilidade ao pite aumenta e os potenciais de pite e proteção, diminuem consideravelmente quando comparados aos ensaios realizados a 5°C e 25°C, independentes da concentração dos íons de cloro e do tratamento térmico, demonstrando que nessa temperatura o material apresenta baixa resistência à corrosão, decorrente da baixa solubilidade do oxigênio em função da temperatura, que levaria a um comprometimento tanto da formação, crescimento, estabilidade e resistência do filme passivo formado.

5. Conclusões Finais

Pelos resultados obtidos foi possível concluir:

As condições utilizadas nos tratamentos térmicos foram adequadas para obter a microestrutura desejada e os valores de dureza obtidos são os especificados pela norma de fabricação do aço.

O resfriamento do tratamento térmico de revenimento seja ao ar ou em água não alterou a morfologia das microestruturas, nas condições estudadas.

A diminuição da solubilidade do oxigênio com aumento da temperatura e concentração de íons de cloro, levou a uma diminuição do potencial de pite.

Os potenciais de pite e de proteção diminuíram com o aumento da concentração de íons de cloro no meio e a susceptibilidade ao pite aumenta, independente do tratamento térmico, pois sendo este um ânion de ácido forte, pequeno e de alta difusividade, é responsável por introduzir defeitos nos filmes passivos, levando a uma diminuição da faixa de potencial passivo.

O aço inoxidável martensítico CA6NM tratado termicamente com alívio de tensão, para as condições estudadas, apresentou maior resistência à corrosão no meio marinho sintético, do que o mesmo material sem o tratamento térmico de alívio de tensão.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

1- Variar a concentração de íons cloreto, pH e saturar o meio marinho com CO₂.

2- Determinar a densidade de pite e profundidade de pite para obter uma relação com os parâmetros eletroquímicos.

3- Propor tratamentos térmicos de têmpera e revenido, com posterior estudo de corrosão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] CHIAVERINI, V. *Aços-Carbono e Aços-Liga: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos*; Associação Brasileira de Metais, 2ª edição, S.P. 1965.
- [02] CARBÓ, H. M. *Aço Inoxidável – aplicações e especificação*, Acesita, 2001.
- [03] PÉCKNER, D.; B.ERNSTEIN, I.M. *Handbook of stainless steels*. New York, McGraw-Hill, 1977.
- [04] CARVALHO, J. A. N. *Aços Inox – Características e Propriedades de Uso*. Acesita, 2000.
- [05] SMITH, W. F. *Structure and Properties of Engineering Alloys*, 2. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993.
- [06] METALS Handbook, *Properties and Selection of Metals*, V. 1, 9th edition, ASM, U.S.A, 1984.
- [7] NALBONE, C.S. “*Effects of Carbon Content and Tempering Treatment on the Mechanical Properties and Sulfide Stress Corrosion Cracking Resistance of AOD -Refined CA6NM,*” *Stainless Steel Casting*, ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. 1982.
- [08] PADILHA, A. F.; GUEDES, L.C. *Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestruturas e Propriedades*, Hemus Editora Limitada, S.P,1994.
- [09] OLIVEIRA, C.A.S. *Têmpera Direta de Aços de Baixa Liga: Aspectos Cinéticos, Microestruturais e de Propriedades Mecânicas*, Tese, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.
- [10] ASTM A 743/A 743M – 98a. Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application.
- [11] CALLISTER, William D. *Materials Science and Engineering : An Introduction*, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc., 5th edition, 1999.
- [12] CRAWFORD, J. D. *CA6NM an Update*. In; 29th Annual Steel Founder's Society
- [13] PETTY, E. R. *Martensite: Fundamentals and Technology*. Longman Group Ltd. p.119-136 e 174, 1970.

- [14] SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. - *The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds*. Metallurgical Transactions A, v. 10 A, (4), pp. 512-514, 1979a.
- [15] VITEK, J. M.; DASGUPTA, A.; DAVID, S. A. *Microstructural modification of austenitic stainless steels by rapid solidification*. Metallurgical Transactions A, v. 14 A, (9), pp. 1833-1841, 1983.
- [16] HONEYCOMBE, R. W. K. *Aços: microestruturas e propriedades*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1985, 348 p.
- [17] SIEWERT, T. A.; MCCOWANN, C. N.; OLSON, D. L. *Ferrite number prediction to 100 fn in stainless steel weld metal*. Welding Journal, vol. 67, n. 12, p. 289s-298s, 1988.
- [18] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *A800/A800M: Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof*. Vol. 01.02, p.440-445,1991.
- [19] SCHAEFFLER, A.L. *Constitution diagram for stainless steel weld metal*. Metal Progress, p.680-680D, 1949.
- [20] GOOCH, T. G. *Heat Treatment of Welding 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel for Sour Service*. Welding Research Supplement, p 213-222 July, 1995.
- [21] HENKE, S. L. *Desenvolvimento de Procedimento de Soldagem de Aço Inoxidável Martensítico Macio Tipo CA-6NM sem Tratamento Térmico Posterior*. Dissertação, Florianópolis, 1998.
- [22] GYSEL, W. et al. "CA6NM: New Developments Based on 20 Years' Experience," *Stainless Steel*. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. 1982, p 413.
- [23] KRAUSS, G. *Martensite in Steel: Strength and Structure*. Materials Science and Engineering, p40-57, 1999.
- [24] SCULLY, J.C. *The Fundamentals of Corrosion*. 3. ed. Pergamon Press, p.177-97,1990.
- [25] GENTIL, V. *Corrosão*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- [26] JONES, D. A. *Principles and prevention of corrosion*, 2^o edição, Prentice Hall do Brasil Ltda, Rio de Janeiro, 1996.

- [27] FREIRE, C. *Corrosão metálica*. UNICAMP, 1997.
- [28] FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. *Corrosion Engineering*. 3 ed, New York, McGraw-Hill, 1986.
- [29] <http://www.corrosion.doctors.org>, 2004.
- [30] WWW.abraco.org.br/corrosão.2005.
- [31] MARINE CORROSION AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals Handbook*, 9th ed., Metals Park, Ohio, vol.13 corrosion, p. 893, 1987.
- [32] TALBOT, D.; TALBOT, J. *Corrosion science and Technology*. CRC, 1998.
- [33] ERNST, P. and NEWMAN, R.C. *Pit growth studies in stainless steel foils II. Effect of temperature, choride concentration and suphat addition*. *Corrosion Science*, v.44, 2002.
- [34] SEDRIKS, A.J. *Corrosion of stainless steels* - New York, 2nd Ed, A. Wiley - Interscience Publication - 437p, 1996.
- [35] GALVERE, J. R. *Corrosion science*, vol.21, 1981.
- [36] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements* ,Designation G5 -94. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia. v.03.02, 1994.
- [37] PANOSSIAN, Z. *Corrosão e proteção contra corrosão*. 1 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.
- [38] ASPHAHANI, A.I; SILENCE, W. L. *Pitting corrosion*. *Metals Handbook*, vol. 13 corrosion, p. 113-114, 1987.
- [39] UHLIG, H.H.; REVIE, R.W. *Corrosion and Corrosion Control*, 3th Edition, John Willey & Sons, New York, Inc,1985.
- [40] ACESITA. www.acesita.com.br, 2005.
- [41] ALONSO, N.F.; MAGRI, M.;FALLEIRO, I.G.S. *Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests*. *Corrosion*, v.55, n. 8, p.769, 1999.
- [42] DEXTER, S.C. *Seawater*. In *metals handbook*, 19th Ed. Vol. 13. Corrosion. Pp. 893-902, 1998.
- [43] SZKLARSKA-SMIALOWAKA, Z. *Pitting corrosion of metals*. *Nace*, p. 347, 1986.

- [44] FRANKEL, G. S. *Pitting corrosion of metals; a summary of the critical factories*, 2002.
- [45] ASTM - *Standard specification for steel casting suitable for pressure service*, Designation A487/A487M-98". In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1998.
- [46] ASTM A370-97a. *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*, 1997.
- [47] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test methods for hardness of metallic materials – Designation E92-82 (Reapproved 1992)*. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia. V.03.01, 1992.
- [48] ASTM E384 – 72 (Reapproved 1979). *Standard Methods for Microhardness Vickers of Materials*, 1985, p. 559-579.
- [49] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard methods of preparation of metallographic specimens -Designation E3-95 (Reapproved 1995)*. In: *Annual Book of ASTM Standards: metals -mechanical testing; elevated and low-temperature tests, metallography*. Philadelphia. v.03.01, 1995.
- [50] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 61: *Standard method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron*. vol. 03.02, p.223-227, 1991.
- [51] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard recommended practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing -Designation G3 -94*. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia. v.03.02, 1994.
- [52] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D-1141: *standard specifications for substitute ocean water*, vol. 11.01, p.423 –427, 1991.
- [53] FOLKARD, E. *Welding Metallurgy of Stainless Steels*. New York, Wiem: Springer Verfap, p.98-181, 1988.
- [54] CRAWFORD, J.D. et al. *High strength cast stainless steels with enhanced corrosion resistance*. ASTM STP 756, p.355-368, 1982.

- [55] AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. In: American Society For Metals. Metals Handbook: *Metallography And Microstructures*. 5a Ed. Metals Park, Ohio. v.9., 1992.
- [56] KRAUSS, G. *Martensite In Steel: Strength And Structure*. Materials Science And Engineering, A273-275, 1999.
- [57] IRVINE, K.J. et al. *The physical metallurgy of 12%Cr steels*. Journal of the Iron and Steel Institute, ag., p.386-405, 1990.
- [58] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. *Pitting Corrosion of Aluminum*. Corrosion Science, v.41, p.1743-1767, 1999.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)