UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Estudos sobre a corrosão dos aços

DIN 1.4404 e DIN 1.4410 em soluções de cloretos

Sílvia Alexandra Ramos Costa

Mestrado em Química Tecnológica

Lisboa

2010

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Estudos sobre a corrosão dos aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410 em soluções de cloretos

Sílvia Alexandra Ramos Costa

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada por:
Professora Doutora Inês Teodora Elias da Fonseca
Doutor Gervásio Ferreira Pimenta

Lisboa
2010

Agradecimentos

Finda esta etapa e ao olhar para este amontoando de folhas como um sinónimo de mais um objectivo cumprido, são inúmeras as pessoas a quem gostaria de agradecer, por terem participado de forma directa ou indirecta na elaboração desta tese de mestrado.

Quando me propus a realizar este estudo e projecto de investigação fui fortemente incentivada pela professora Doutora Inês Fonseca, por quem nutro uma profunda admiração e que na ausência de palavras me cinjo ao meu simples e humilde obrigada. Agradeço por ter acreditado em mim, pelo seu incentivo, amizade e por todo o conhecimento transmitido.

O meu sincero agradecimento ao meu orientador Doutor Gervásio Pimenta, cuja aceitação e integração no seu grupo de trabalho permitiu a realização deste estudo. O meu obrigado pela preparação e transmissão de conhecimento, sem os quais teria sido difícil realizar o estudo e elaborar a tese.

Gostaria de agradecer aos meus colegas do LabMat do Instituto de Soldadura e Qualidade, pelo apoio, amizade e espírito de grupo que permitiu ultrapassar as dificuldades encontradas.

Finalmente, gostaria de agradecer aos meus amigos e à minha família, sem os quais nada faria sentido.

A todos vós dedico esta dissertação, pelo vosso carinho, incentivo, apoio incondicional e amizade.

RESUMO

Estudos sobre a corrosão dos aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410 em soluções de cloretos.

O presente estudo teve como objectivo avaliar a susceptibilidade à corrosão de dois aços inoxidáveis, em meios relativamente agressivos, nomeadamente soluções aquosas de NaCl e $MgCl_2$ (1,0 e 0,5 M, respectivamente) e diferentes temperaturas.
Os dois aços em estudo foram o aço austenítico DIN 1.4404 (AISI 316L) e o aço duplex, de estrutura austeno-ferrítica DIN 1.4410 (AISI S32750).
Foram realizados testes electroquímicos à temperatura ambiente, em soluções aquosas de NaCl e $MgCl_2$ 1,0 e 0,5 M, respectivamente, em função do acabamento superficial (polimento com lixas de grão entre 80 e 1200). Foram também medidas as rugosidades e tensões residuais das várias amostras com diferentes acabamentos.
Concluiu-se, com base nos valores de potencial de ruptura da passivação e nas micrografias de microscopia electrónica de varrimento (MEV), que acabamentos com lixas de grão igual ou superior a 500 mesh não afectam significativamente o comportamento de qualquer dos dois materiais. No entanto nas amostras polidas com lixas mais grossas (80 a 320 mesh) já se nota alguma influência.
Foi também testada a resistência à corrosão sob tensão (CST) de amostras dos dois aços dobradas em "U" e imersas nas soluções de NaCl e $MgCl_2$ com concentrações de 0,1 a 5,0 M e no intervalo de temperatura de 65 a 125 ºC.
A ocorrência ou não de "cracking" foi analisada por observação visual e pelo método dos líquidos penetrantes.
Concluiu-se, que nas condições experimentais testadas, o aço DIN 1.4410 apresenta maior resistência a CST do que o aço DIN 1.4404.

Palavras-chave: aço inoxidável DIN 1.4404, aço duplex DIN 1.4410, acabamento superficial, potencial de picada, corrosão sob tensão.

Abstract

DIN 1.4404 and DIN 1.4410 steels corrosion studies in chloride solutions.

This work was addressed to the evaluation of the susceptibility against corrosion of two stainless steels, immersed in quite aggressive solutions, namely solutions of NaCl and $MgCl_2$ 1.0 and 0.5 M, respectively, and different temperatures.

The two stainless steels were: the austenitic stainless steel, DIN 1.4404 (AISI 316L) and austenitic-ferritic duplex steel, DIN 1.4410 (AISI S32750).

Electrochemical tests of samples of both steels with various finishing degrees (polished with SiC of grain size ranging between 80 and 1200) were performed, in aqueous solutions of both electrolytes, at room temperature. The roughness and the residual tension of the various samples with different surface finishing were measured.

On the basis of the anodic potentiodynamic curves and analysis of the micrographs from scanning electron microscopy (SEM) it was concluded that surface finishing with SiC of grain size higher or equal to 500 μm does not affect the behavior of any of the materials under study. Small effects were, however, noted on samples polished with SiC paper of grain size lower or equal than grit 320.

The resistance against stress corrosion cracking (SCC) was also tested with samples of both steels with "U" shape, immersed in aqueous solutions of both electrolytes of quite high concentrations (0.1 to 5.0 M), with temperatures ranging between 65 and 125 ºC. The occurrence of cracking was detected by visual observation and by the liquid penetrating method.

It was concluded that, under the established experimental conditions, the steel DIN 1.4410 presents much higher resistance against SCC than the DIN 1.4404.

Keywords: stainless steel DIN 1.4404, duplex steel DIN 1.4410, surface finishing,

Índice

Agradecimentos……i

Resumo……ii

Abstract……iii

Índice……...iv

1.Introdução……...……...2

1.1.Aços Inoxidáveis…….3

1.1.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos……5

1.1.2. Aços Inoxidáveis Duplex……5

1.2. Corrosão…….6

1.2.1. Fundamentos……...6

1.2.2. Tipos de Corrosão e Mecanismos……...7

2. Estudos da Literatura sobre Aços Inoxidáveis e Duplex……21

3. Procedimento Experimental……26

3.1. Preparação das amostras……..27

3.1.1. Estudos Electroquímicos……...……27

3.1.2. Estudos de Corrosão sob Tensão……..…….27

3.2. Montagem Experimental……..28

3.2.1. Material……28

3.2.2. Célula Electroquímica……...28

3.2.3. Montagem para estudos de corrosão sob tensão……...30

3.3. Testes Electroquímicos……31

3.4. Caracterização Superficial……...32

3.4.1. Rugosidade Superficial…….32

3.4.2. Tensão Residual……32

3.5. Soluções……...32

4. Resultados e Discussão…….……..34

4.1. Observação Óptica…….……..35

4.2. Rugosidade vs. Acabamento Superficial…….39

4.3. Tensões Residuais vs. Acabamento Superficial……...42

4.4. Testes Electroquímicos……44

4.5. Estudos de Corrosão sob Tensão…….52

4.5.1. Resultados da Degradação …….……..52

4.5.2. Observação óptica / Líquidos penetrantes..……..……55

4.5.3. Análise Microestrutural…….59

Conclusões…….....62

Bibliografia…….64

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais do Instituto de Soldadura e Qualidade, no âmbito do Projecto Europeu CORINOX. O trabalho desenvolvido levou à publicação de um artigo na revista Corrosão e Protecção de Materiais sob o título de "The influence of the surface finishing on the electrochemical behaviour of DIN 1.4404 and DIN 1.4410 steel".

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aços Inoxidáveis

História

O aço inoxidável foi descoberto por Harry Brearley (1871-1948), que começou a trabalhar como operário numa fábrica de aço aos 12 anos, na sua terra natal, Sheffield (Inglaterra).

Em 1912, Harry Brealey começou a investigar, a pedido dos fabricantes de armas, uma liga metálica que apresentasse uma maior resistência ao desgaste que ocorria no interior dos canos das armas de fogo como resultado do calor libertado pelos gases.

De início a sua pesquisa consistia em investigar uma liga que apresentasse uma maior resistência à corrosão. Porém, ao realizar o ataque químico para revelar a microestrutura desses novos aços com altos teores de crómio, Brearley notou que o ácido nítrico – um reagente químico comum para os aços - não tinha qualquer efeito.

Harry Brearley não obteve uma liga metálica que resistisse ao desgaste, obteve porém uma liga metálica resistente à corrosão. A aplicação imediata foi a fabricação de talheres, que até então eram fabricados a partir de aço carbono e se corroíam com facilidade devido aos ácidos presentes nos alimentos.

Propriedades

O aço inoxidável é uma liga de ferro e crómio, podendo conter também níquel, molibdénio e outros elementos, que apresenta propriedades físico-químicas superiores aos aços comuns. Das suas propriedades destaca-se:

- A sua resistência à corrosão em meio aquoso em presença de numerosos agentes agressivos, orgânicos e minerais; os agentes atmosféricos representam um caso particular;
- Resistência à corrosão a alta temperatura em meio aquoso;
- Propriedade mecânicas similares às dos aços de baixa liga tratados termicamente.

As principais famílias de aços inoxidáveis, classificados segundo a sua microestrutura, são: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex (austeno-ferríticos).

Os elementos de liga, em particular o crómio, conferem uma excelente resistência à corrosão quando comparados com os aço-carbono.

Os aços inoxidáveis são, na realidade, aços oxidáveis, isto é, o crómio presente na liga oxida-se em contacto com o oxigénio do ar, formando uma película, muito fina e estável, de óxido de crómio - Cr_2O_3 - que se forma na superfície.

A camada é denominada de camada passiva e tem como função proteger a superfície do aço contra processos corrosivos. Para isto é necessária uma quantidade mínima de crómio de cerca de 11% em massa.

A camada passiva é aderente, impermeável e pouco solúvel num grande número de reagentes, isolando o metal abaixo dela do meio agressivo. Assim, deve-se ter cuidado para não reduzir localmente o teor de crómio dos aços inoxidáveis durante o processamento.

A camada passiva, por ser muito fina — cerca de 100 angstrons — tem pouca interacção com a luz e permite que o material continue a apresentar o seu brilho característico.

Aplicações

Os aços inoxidáveis são utilizados nos seguintes mercados:

- Electrodomésticos: grandes electrodomésticos e pequenos utensílios domésticos;
- Indústria Automóvel: produção de peças para veículos automóveis como, por exemplo, panelas de escape;
- Construção: edifícios e mobiliários;
- Indústria química e petrolífera;
- Sector de Serviços: fachadas e placas de sinalização.

Aços inoxidáveis

1.1.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos (Fe-Ni-Cr)

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas cujo teor em Ni é suficiente para que elas sejam puramente austeníticas abaixo dos 1150 ºC e que mantenham esta estrutura até à temperatura ambiente após arrefecimento. No caso de uma liga com 18% de Cr, um teor de 8% de Ni é normalmente suficiente para que estas condições se observem.

Propriedades

Os aços inoxidáveis austeníticos (Fe-Cr-Ni) comparativamente com os aços inoxidáveis (Fe-Cr) apresentam uma melhor resistência à corrosão em meios fracamente oxidados e redutores.

Estes aços possuem ductilidade e tenacidade mais elevada que os aços Fe-C devido à sua estrutura cúbica de faces centradas.

A sua resiliência é muito superior à dos outros aços, sendo uma propriedade excelente para temperaturas criogénicas.

A composição e estrutura conferem resistência mecânica que permite a sua utilização a temperaturas muito superiores às temperaturas máximas de utilização para os aços de baixa liga ou aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos.

Devido à sua estrutura totalmente austenítica, este tipo de aço inoxidável não é magnético quando fornecido no estado de temperado mas pode-se tornar ligeiramente magnético quando submetido a deformação a frio ou quando soldado, devido a uma transformação de fase.

1.1.2. Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis austeno-ferríticos, também referidos como aços duplex, compreendem iguais proporções de estruturas ferríticas (cúbicas de corpo centrado) e austeníticas (cúbicas de faces centradas) na sua microestrutura.

São ligas caracterizadas pelo seu baixo teor de carbono (<0.03%) e adições de molibdénio, azoto, vanádio e cobre. Os valores típicos de crómio e níquel variam entre 20-30% e os 5-10%, respectivamente.

Propriedades

Estes aços apresentam uma melhor resistência à corrosão que os aços inoxidáveis ferríticos convencionais.

A sua resistência è corrosão sob tensão (devido a cloretos) e por picada é superior à resistência dos aços inoxidáveis austeníticos.

Este tipo de aços tem sofrido um desenvolvimento contínuo, no que se refere á sua composição de liga, de modo a melhorar a sua resistência à corrosão, formabilidade e soldabilidade. Adições de azoto têm-se mostrado eficazes na melhoria da resistência à corrosão por picada e na soldabilidade.

1.2. Corrosão

1.2.1. Fundamentos

A corrosão pode ser definida como a interacção físico-química de um metal com o meio do qual resultam alterações das propriedades do metal e frequentemente degradação funcional do mesmo. É um processo electroquímico em geral espontâneo, e que aliado ou não ao esforço mecânico, afecta a durabilidade e desempenho dos materiais.

A corrosão dum metal em contacto com uma solução aquosa pode ser representada pelas semi-reacções:

$$M \rightarrow M^{n+}(aq) + ne^- \qquad (1.1)$$

Sendo os processos catódicos possíveis os seguintes:

- meio ácido na ausência de O_2.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (1.2)$$

- meio ácido na presença de O_2.

$$O_2 + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (1.3)$$

- meio neutro na ausência de O_2

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (1.4)$$

- meio neutro na presença de O_2

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (1.5)$$

Os iões metálicos podem reagir com os iões OH^- para formar óxidos e/ou hidróxidos insolúveis que ficam sobre a superfície metálica, ou o ião metálico pode ser libertado para a solução. As reacções que ocorrem dependem do pH.

Os factores que afectam a velocidade de corrosão (porque actuam nos fenómenos de polarização e passivação) são o meio corrosivo, a pressão parcial do oxigénio, o pH do electrólito, a condutividade da solução, a temperatura, heterogeneidades (na estrutura ou na superfície) e o efeito da velocidade. As semi-reacções, acima indicadas, têm de ocorrer em sítios diferentes da interface de modo a formar um circuito eléctrico, e daí a importância da condutividade da solução.

1.2.2. Tipos de Corrosão e Mecanismos

Corrosão Galvânica

A formação de células galvânicas está na origem da maior parte dos processos de corrosão. Podem formar-se células galvânicas quando dois metais diferentes são ligados entre si e imersos num mesmo electrólito, ou quando há diferenças de concentração (pilhas de concentração). Neste segundo caso temos, por exemplo, as células de arejamento diferencial que resultam de concentrações diferentes, por exemplo de O_2 devido a diferenças na acessibilidade do O_2.

Um dos metais do par funciona como ânodo (o menos nobre) e corrói-se mais rapidamente do que quando não ligado, enquanto o outro funciona como cátodo (o mais nobre) e corrói-se mais lentamente, ou não sofre mesmo corrosão.

A "nobreza de um metal" pode ser prevista através do seu potencial de redução medido no respectivo electrólito. As séries galvânicas ordenam os metais de acordo com a sua nobreza num determinado meio corrosivo, por exemplo, em água do mar.

Corrosão Uniforme

A corrosão uniforme é caracterizada pelo ataque em toda a superfície metálica em contacto com o meio corrosivo com consequente diminuição homogénea da espessura do metal ou do filme.

Tal corrosão resulta da formação de "micropilhas" de acção localizada sendo considerada o tipo de corrosão mais comum, principalmente em estruturas expostas à atmosfera e outros meios que propiciem uniformidade de ataque.

A corrosão uniforme é uma forma de desgaste de mais fácil acompanhamento, em especial quando se trata de corrosão interna em equipamentos ou instalações, tendo em vista que a perda de espessura é aproximadamente a mesma em toda a superfície metálica. É entretanto um tipo de corrosão importante do ponto de vista de desgaste, podendo levar o equipamento ou instalação a falhas significativas, limitando a sua vida útil.

Corrosão por picadas

A corrosão por picadas é uma forma de corrosão localizada que origina picadas com uma área pequena mas muitas com uma profundidade considerável. A densidade de picadas (pic/cm^2) depende da razão área anódica/área catódica o que gera um valor muito elevado da densidade de corrente galvânica dentro da picada.

Na Fig.1.1 apresenta-se um esquema representativo de um mecanismo que pode explicar a formação e crescimento de uma picada.

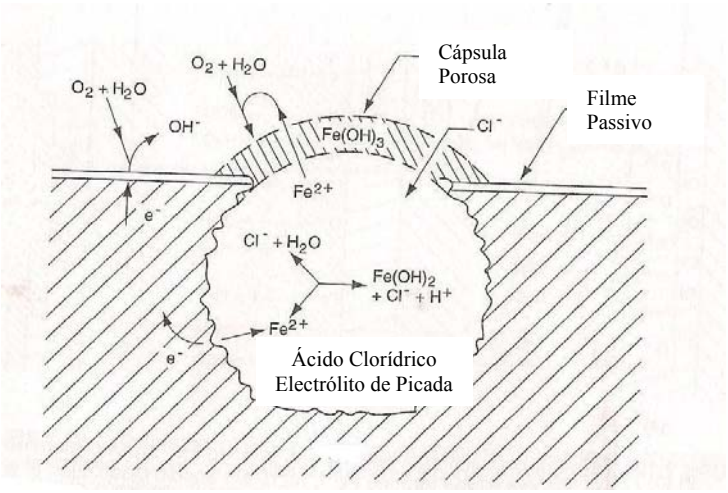


Fig.1.1. Esquema representativo do crescimento de uma picada num metal ferroso. Adaptado (Denny Jones, 1996).

O esquema da figura 1.1 da corrosão de um metal ferroso numa solução de cloretos ligeiramente alcalina serve de modelo ao que ocorre nos aços inoxidáveis. A produção anódica de iões de ferro, Fe^{2+}, gera a atracção de aniões como os iões cloreto, no local de iniciação. A hidrólise do ferro leva à redução do pH no local de iniciação. Resultando no mecanismo de auto-propagação de crescimento de picadas, potenciado pela solução cloreto de sódio, agora ácida, aumento da concentração de cloretos na picada. Para os aços inoxidáveis teríamos as reacções adicionais para o níquel e para o crómio, em tudo semelhantes à reacção apresentada e descrita para o ferro.

Os aços inoxidáveis são ligas susceptíveis de sofrerem corrosão por picadas na presença de halogenetos (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, *etc*). A corrosão por picadas ocorre em geral num metal ou liga, protegidos por um filme passivante (resultante da oxidação à superfície do crómio presente na liga), e no qual determinados locais mais fracos sofrem a acção agressiva dos iões originando picadas. É geralmente aceite que a corrosão por picadas ocorre a um potencial crítico, designado por potencial de picada, ou potencial de ruptura da passivação, E_p. O potencial de picada é o potencial a partir do qual, durante uma polarização anódica em solução contendo iões agressivos, ocorrem as picadas na superfície metálica (*vide* Fig.1.2).

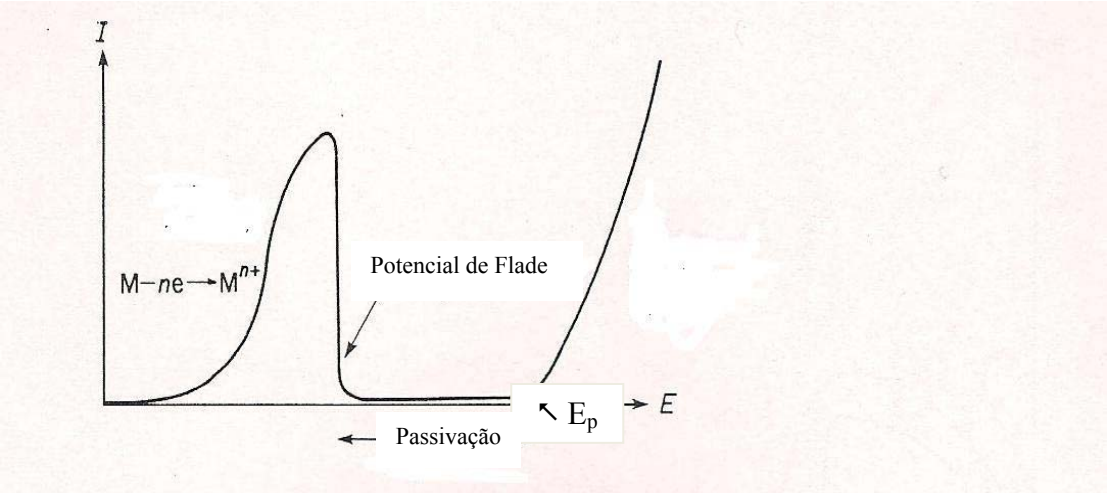


Fig. 1.2. Curva de polarização anódica mostrando a região de passivação, o potencial de Flade e o potencial de picada para um dado metal. Adaptado de Pletcher (1982).

Abaixo do potencial de picada, isto é, para valores menos positivos, até ao potencial de Flade, E_F (valor de potencial a partir do qual a corrente passa por um máximo - corrente crítica, Icrit - e depois há uma diminuição apreciável do valor da densidade de corrente, instalando-se a passividade), o metal ou liga permanecem passivos. O potencial de picada tem sido utilizado como critério para caracterizar a susceptibilidade à corrosão por picadas. Quanto mais nobre (+ positivo) for E_p maior a resistência à corrosão por picadas.

Quando no percurso catódico das curvas de polarização cíclica, ocorre um cruzamento de correntes (anódica e catódica), prevê-se que ocorra a repassivação das picadas. Esse valor de potencial é designado por potencial de repassivação, E_r que também pode ser considerado potencial de protecção.

O valor do potencial de repassivação, ou de protecção, depende da propagação das picadas, da sua profundidade, e ainda, do valor da velocidade do varrimento do potencial a que o metal ou liga foram submetidos (quanto mais lento o varrimento, mais negativo será o potencial de repassivação).

Na Fig.1.3 apresenta-se uma curva de polarização cíclica em que o cruzamento de correntes anódicas é bem vísivel.

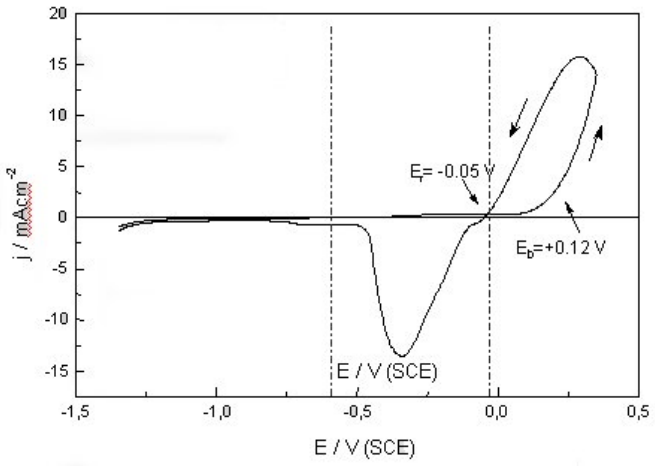


Fig. 1.3. Voltamograma cíclico para o sistema cobre/água do mar sintética. ν= 0.100 V s^{-1}. Adaptado (Rodrigues, 2002).

Segundo Sugimoto (Sugimoto e Sawada, 1977) nos aços inoxidáveis a tendência para a corrosão por picadas diminui com o aumento do teor em níquel, crómio e molibdénio. Também a microestrutura pode desempenhar um papel importante na resistência à corrosão por picadas ou sua propagação. Fases como a δ-ferrite, precipitados de carbono endurecido, e soldaduras aumentam a probabilidade de ocorrência de corrosão por picadas. Por exemplo, para aços inoxidáveis inclusões de sulfureto de magnésio são referidas como locais propícios à nucleação de picadas.

A composição do meio também influencia o valor do potencial de picada, que depende da concentração de iões agressivos (ver Fig.1.4).

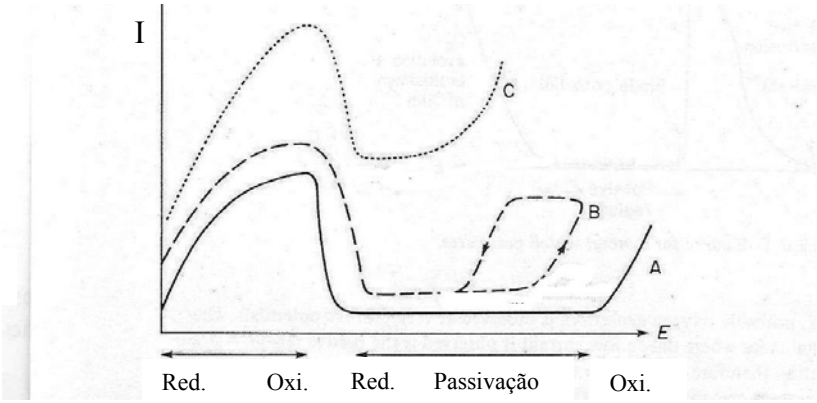


Fig. 1.4. Curvas de polarização anódica do níquel em meio ácido na presença de cloretos. A: $[Cl^-] = 0$; B: $[Cl^-] = 10^{-2}$; C: $[Cl^-] = 10^{-1}$ mol dm^{-3}.

Em 1963, Pourbaix (Pourbaix, 1963) obteve relações entre E_p e a concentração dos iões agressivos, do tipo:

$$E_p = A - B \log C_x \qquad (1.6)$$

em que, A e B são constantes e C_x representa a concentração do anião agressivo. O início da corrosão por picadas requer uma concentração mínima de anião agressivo abaixo da qual o fenómeno não ocorre, tal como para os aços inoxidáveis. O pH e a temperatura também influenciam os valores de E_p.

Leckie (Leckie e Uhlig, 1966) reportam para aços inoxidáveis valores de potencial de picada, E_p, independentes do pH num grande intervalo de valores de pH, contudo referem também que para valores de pH superiores a 8 ocorre a inibição da corrosão por picadas.

Corrosão em fendas

A corrosão em fendas é uma forma de corrosão localizada que ocorre em zonas inicialmente protegidas. O ataque resulta, em geral, da acumulação de pequenos volumes de electrólito estagnado nas fendas, que na ausência de oxigénio ocorre oxidação severa do material em locais tais como: rebordos, incrustações, depósitos marinhos, zonas aparafusadas, juntas de soldadura, *etc*.

A corrosão por fendas pode ocorrer em diferentes meios: soluções aquosas de cloretos, sulfatos, nitratos, percloratos, *etc,* e, como consequência de variações da concentração local de O_2.

Tanto a corrosão por picadas como a corrosão em fendas envolvem duas etapas: (i) a iniciação e (ii) a propagação. A propagação da corrosão em fendas ocorre com dissolução do metal na fenda (área anódica) e a reacção catódica, normalmente redução do O_2, fora da fenda (ver Fig.1.5).

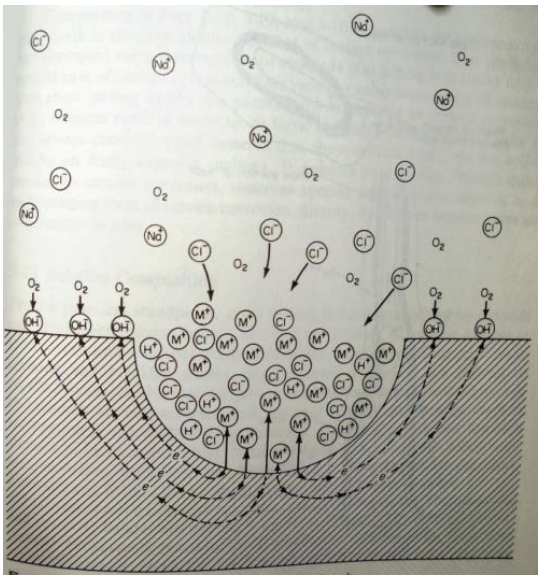


Fig.1.5. Processos autocatalíticos que ocorrem na corrosão por picada. Adaptado (Fontana e Green , 1987)

De acordo com Wilde [Wilde, 1972] a iniciação e propagação da corrosão em fendas é o processo mais importante que ocorre nos aços inoxidáveis em água do mar.

Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é um tipo de corrosão que ocorre ao longo dos limites de grão (ver Fig. 1.6). A susceptibilidade à corrosão intergranular está geralmente associada a tratamentos térmicos. A soldadura é provavelmente a causa mais frequente de corrosão intergranular, já que o metal do lado da soldadura é aquecido num intervalo de temperaturas de que podem resultar mudanças de fase na solução sólida.

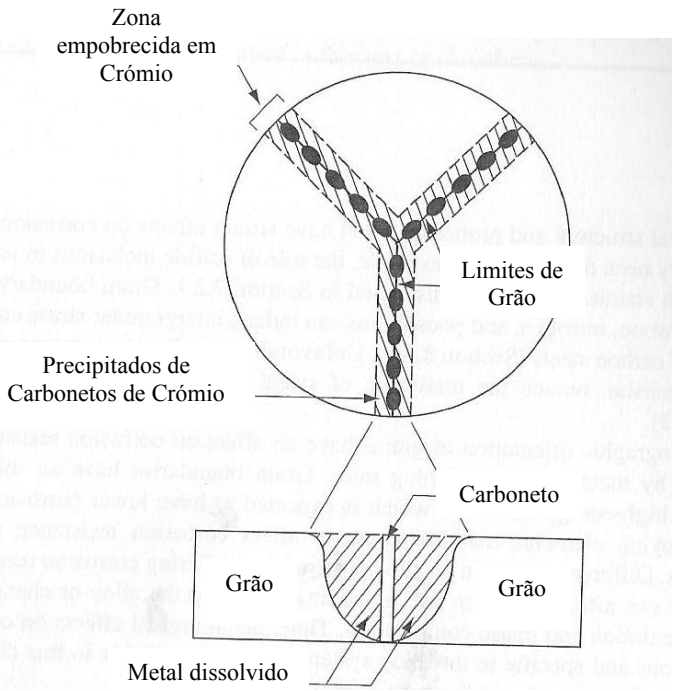


Fig.1.6. Representação esquemática do precipitado de carboneto no limite de grão durante a corrosão intergranular de um aço inoxidável. Adaptado (Denny Jones, 1996).

Os precipitados de carboneto de crómio contêm uma elevada percentagem de crómio, contudo a matriz da liga fica mais pobre em crómio nas fronteiras de grão.

O limite de grão apresenta-se como uma região heterogénea, física e quimicamente diferente do grão. O ataque preferencial é acentuado pela segregação de elementos específicos ou compostos ou pelo enriquecimento ou empobrecimento de um dos elementos de liga que conferem boa resistência à corrosão nas áreas dos limites de grão. Por exemplo, a redução de crómio é, geralmente, a causa da corrosão intergranular verificada nos aços inoxidáveis austeníticos.

No caso dos aços inoxidáveis a teoria da redução em crómio nos limites de grão é a mais aceite. Assim, durante a sensibilização no intervalo de temperaturas entre 400 e 850 ^{o}C, verifica-se a nucleação e crescimento dos precipitados de carboneto de crómio, $Cr_{23}C_6$, ou em associação com o ferro $(Cr,Fe)_{23}C_6$, conduzindo a uma redução do crómio em cerca de 70%, ficando a região adjacente aos limites de grão deficiente neste elemento, pelo que não existirá crómio suficiente para passivar localmente a liga.

Note-se que os carbonetos se formam somente quando a percentagem de carbono na liga for superior a 0,02%. Assim, um dos métodos mais utilizados para reduzir a probabilidade de ocorrência de corrosão intergranular é a redução do carbono nos aços inoxidáveis para valores inferiores a 0,02%.

Corrosão sob tensão (CST**)**

A corrosão sob tensão (CST), é devida à acção sinergética de forças de tensão aplicadas ou residuais do tipo elástico e à composição do meio ambiente. Na Fig.1.7 é apresentado um mecanismo que foi proposto para explicar a formação de fissuras (fendas) em ligas metálicas.

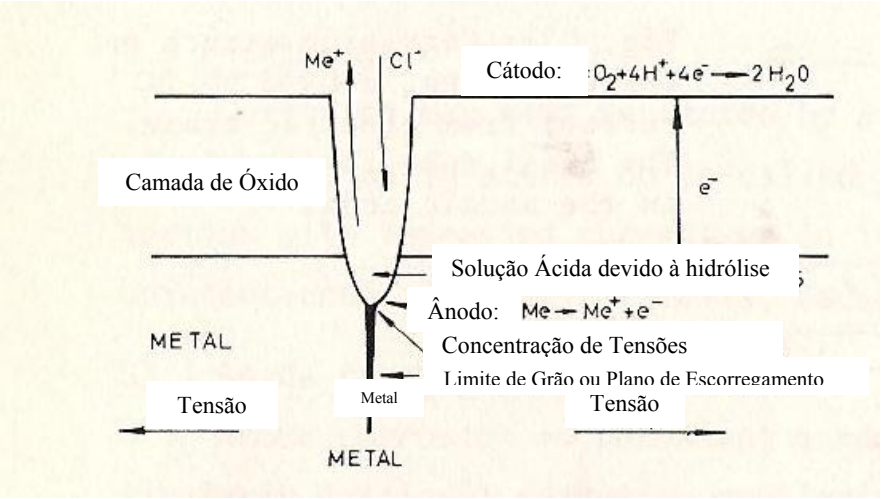


Fig.1.7. Mecanismo de *CST* em ligas cobertas com óxidos (aços inoxidáveis, ligas de alumínio, etc.). Adaptado (Wranglén, 1972).

As fissuras parecem propagar através de uma acção conjunta, por vezes alternada entre uma acção electroquímica e um processo mecânico.

Os meios que poderão provocar a formação de fissuras são muitos. Segundo Logan (Logan, 1966) vapores de cloreto de amónio, para os bronzes e para as ligas (Fe-Cr-C); soluções de NaCl, KCl ou $MgCl_2$ para ligas de alumínio, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni-C); vapor de água e vapores de HF para a liga Fe-Cr-Ni etc.

A *CST* nunca ocorre num metal puro mas sim em ligas ainda que binárias nas quais existe a probabilidade de formação de micro-células galvânicas (células locais). Está muitas vezes também associada a precipitados de compostos intermetálicos formados nas fronteiras de grão. Por reacção anódica formam-se ranhuras estreitas em forma de cunha. Devido à elevada concentração de pressão na ponta das ranhuras existe corrosão preferencial do metal. Depois novas áreas anódicas são formadas, o que impede ou destrói a formação do filme passivante e o ataque por corrosão é intensificado.

A *CST*, tal como a corrosão por picadas, só ocorre em superfícies passivadas. Em aços austeníticos não passivados não se observa tendência para o *CST* mas somente corrosão tipo uniforme. Este tipo de corrosão também ocorre em duas etapas: (*i*) iniciação e (*ii*) propagação. O processo de iniciação da *CST* é em geral induzido pela adsorção de aniões agressivos sobre o filme de óxido. O ataque depois desenvolve-se segundo picadas ou fissuras, dependendo de factores tais como: nível de forças de tensão. Em termos electroquímicos, tal como na corrosão por picadas, um certo valor de potencial anódico, E_a, deve ser ultrapassado para ocorrer a *CST*.

As fissuras podem propagar-se ao longo da fronteira de grão ou através dos planos e assim teremos corrosão intergranular (Fig. 1.8A) ou transgranular (Fig. 1.8B) respectivamente.

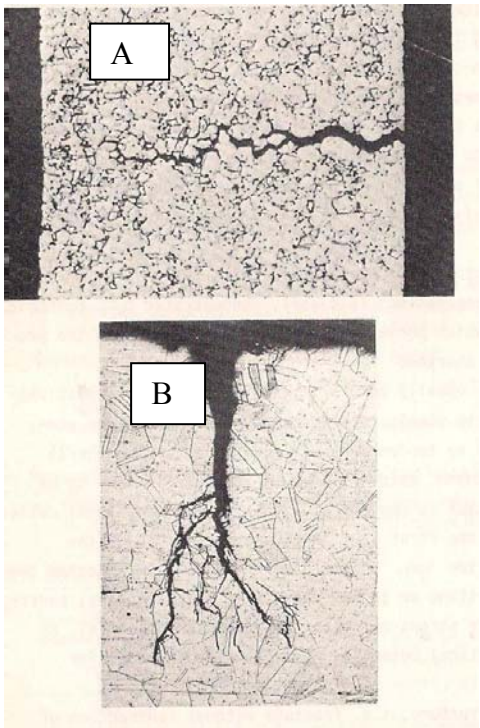


Fig. 1.8. A: *CST* intergranular desenvolvida num copo de bronze (liga Cu37-Zn) exposto durante 3 meses numa atmosfera rural contendo vestígios de amónia;
B: *CST* transgranular num aço 18-8 imerso numa solução de $CaCl_2$ a 100 ^oC. Adaptado (Wranglén, 1972).

A corrosão sob tensão depende de características específicas do meio, capaz de causar ataque local, dissolvendo os produtos de corrosão e impedindo a repassivação. Processo que pode ocorrer em aços carbono, aços austeníticos, ligas de alumínio, entre outros, quando mergulhados em meios fortemente alcalinos ou soluções de nitratos e na presença de iões cloreto.

O aumento da densidade e tamanho das fissuras depende das tensões a que a amostra está submetida (residuais ou aplicadas) como se mostra na Fig.1.9.

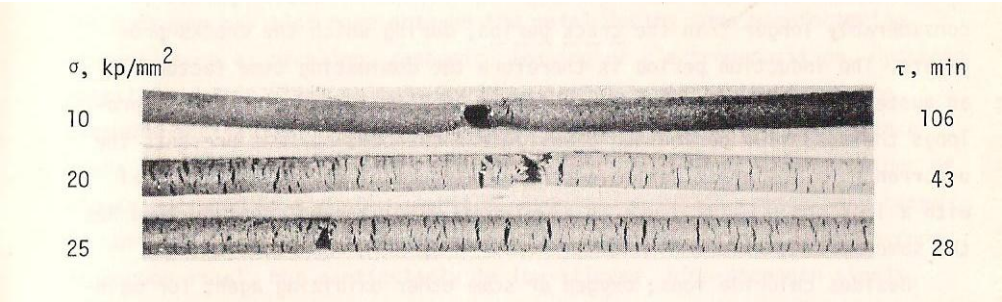


Fig.1.9. Fotografias revelando o aumento da fissuração com a tensão aplicada, quando o potencial de polarização é mantido constante (E=0 V *vs* SHE). As amostras são arames de aço austenítico (8Cr - 9Ni) com 1.5 mm de diâmetro, imersos em solução aquosa de $MgCl_2$ 45 % termostatada a 140 ^oC. Ponto de ebulição 154 ^oC; $\sigma_{0.2}$= 31 kp mm^{-2}; σ_B =82 kp mm^{-2}. σ - tensão aplicada; τ - tempo de fractura. Adaptado (Wranglén, 1972).

O processo geralmente resulta da formação de células de concentração, usualmente células com arejamento diferencial entre a parte inferior da fissura e a superfície da liga que actua como cátodo. A corrente eléctrica gerada transporta aniões para a fissura muitas vezes iões cloreto, originando uma concentração de iões agressivos, no fundo da fissura muito elevada. O processo é ainda intensificado devido à acidificação resultante do processo de hidrólise, infelizmente autocatalítico. A densidade de fendas ou fissuras aumenta com o potencial de polarização da amostra sujeita a forças de tensão aplicada, como mostram as imagens da Fig. 1.10.

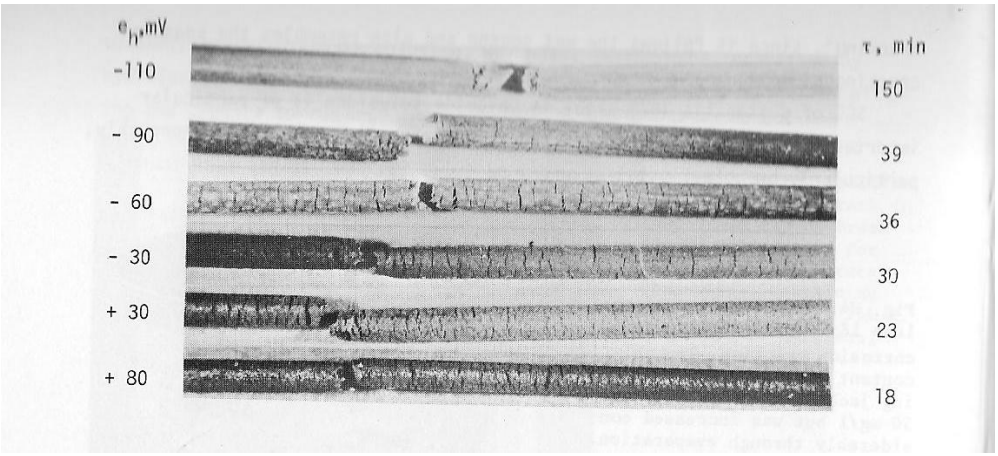


Fig. 1.10. Densidade de fendas em função do valor da polarização anódica em amostras de aço inoxidável (fios de aço 18Cr + 9Ni, com 1.5 mm, $\sigma_{0.2}$= 31 kp mm^{-2}, σ_B =82 kp mm^{-2}). Tensão aplicada 30,5 kp mm^{-2}). τ- tempo (minutos) para ocorrer a fractura. Solução aquosa de $MgCl_2$ 45 % termostatada a 140 ^oC. Ponto de ebulição 154 ^oC. Adaptado (Wranglén, 1972).

A corrosão fissurante sob tensão é definida segundo a norma (NP EN ISO 8044) como um processo envolvendo conjuntamente corrosão e deformação do metal sujeito a tensões aplicadas ou residuais, cujo nível total se situa dentro do domínio elástico do material (ver esquema da fig.1.11).

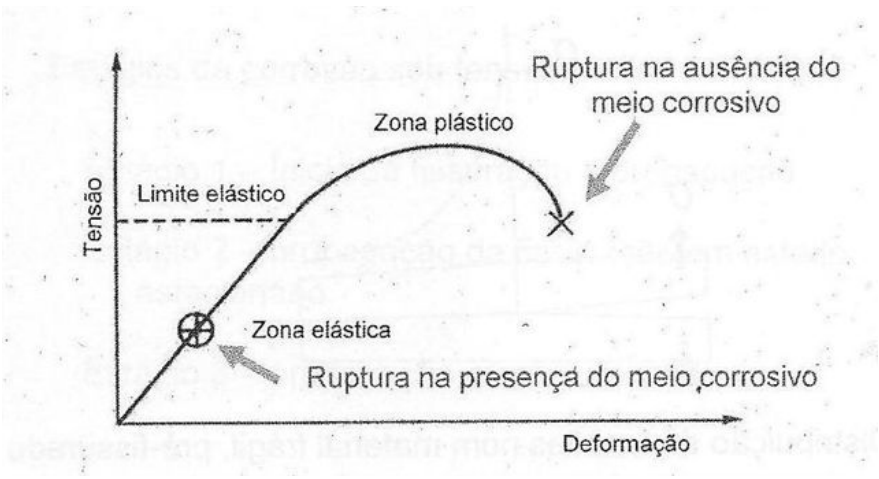


Fig. 1.11. Curva de tensão-deformação típica.

Assim, os factores que influenciam a corrosão sob tensão são:

- Factores mecânicos: as tensões de fabrico, tensões superficiais de compressão e tensões de serviço, entre outros;
- Factores metalúrgicos: composição da liga, microestrutura, defeitos superficiais e internos.
- Factores ambientais: composição do meio (presença de aniões ou gases particularmente agressivos), pH do meio e temperatura, entre outros.

Os factores que favorecem a CST em aços inoxidáveis são:

- Temperatura > 55ºC
- Presença de cloretos
- Oxigénio
- Picadas
- Tensões residuais ou aplicadas

Mecanismo da CST:

O fenómeno resulta na propagação de fissuração que pode ser associado aos mecanismos:

a) Anódico:

- Dissolução activa do metal

ou

- Remoção de material na ponta da fissura;

b) Catódico

- Evolução do hidrogénio;
- Adsorção;
- Difusão;
- Fragilização.

Métodos de detecção da CST:

- Ensaios não destrutivos:
  - Líquidos penetrantes;
  - Magnetoscopia;
  - Ultra-sons;
  - Emissão acústica
- Ensaios destrutivos:
  - Metalografia

2 – ESTUDOS DA LITERATURA SOBRE AÇOS INOXIDÁVEIS E DUPLEX

2. ESTUDOS NA LITERATURA SOBRE AÇOS INOXIDÁVEIS E DUPLEX

Apresenta-se de seguida uma revisão de trabalhos sobre a corrosão dos aços inoxidáveis (austenítico e austeno-ferrítico), bem como sobre métodos utilizados para diminuir a corrosão, ou seja, aumentar o potencial de picada.

Segundo [Liou *et al.*, 2002] a resistência dos aços inoxidáveis duplex à corrosão sob tensão da zona termicamente afectada (parte do metal base adjacente ao metal soldado que, durante o processo de soldadura atinge temperaturas demasiado baixas para fundir mas, suficientemente elevadas para provocarem alterações na microestrutura) aumenta com o teor de azoto e com a diminuição da velocidade de arrefecimento. Os testes de dobragem de provetes simples em forma de "U" revelaram que a corrosão por picada e a dissolução selectiva participam no início da fissuração, enquanto o tipo e quantidades de austenite alterada na zona termicamente afectada influencia o modo como a fissura se propaga.

Alyousif e Nishimura [Alyousif e Nishimura, 2006] utilizaram o método da carga constante para avaliar o efeito da temperatura de teste na corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis austeníticos. Obtiveram duas regiões; a fractura por corrosão sob tensão e a fractura por fragilização pelo hidrogénio.

Estudos sobre a corrosão do aço inoxidável 316L (DIN 1.4404) reportados por Reafey et al. mostraram que a concentração do sal (NaCl) influência a corrosão do aço, contudo a presença de um inibidor na solução aquosa desempenha um importante papel no processo de passivação, diminuindo assim a corrosão do mesmo [Reafey et al, 2006].

Em estudos recentes sobre o efeito do anião carbonato na corrosão por picada e sua inibição em amostras de aço inoxidável 304L e 316L, realizados por métodos potenciodinâmicos e microscopia electrónica de varrimento com análise química semi-quantitativa por fluorescência de RX, foram realizados e reportados na literatura. Os autores [Reafey *et al.*, 2005] concluíram que a corrosão por picada

diminui com o aumento da concentração de carbonato de sódio, aumentando assim a resistência dos aços inoxidáveis à corrosão por picada induzida pelos iões cloreto e brometo.

Estudos de polarização electroquímica em aços [Malik *et al.*, 1992] mostraram que a velocidade de corrosão, o potencial de picada e o potencial de repassivação, dependem da concentração de iões cloreto em solução. O número e profundidade das picadas aumentam com o aumento da concentração de ião cloreto.

Estudos de Gaben *et al.* [Gaben et al., 2004] revelaram que o envelhecimento do filme no aço inoxidável 316L (DIN 1.4404) produzido por tratamento de passivação aplicando uma corrente alterna (ac) ou corrente contínua (dc), envolve modificações importantes da sua estrutura química e electrónica, levando a uma melhoria de resistência à corrosão por picada.

Os sais presentes na água do mar concentrada por evaporação consistem essencialmente em $MgCl_2$ e pode possuir a mesma agressividade que uma solução concentrada de $MgCl_2$ no que diz respeito à corrosão sob tensão por cloretos. A elevada concentração de cloretos e um baixo valor de pH em soluções concentradas, são as razões da agressividade do sal $MgCl_2$ comparando com o sal NaCl em relação à corrosão sob tensão por cloretos [Drugli et al., 1998].

A velocidade da fractura nos sistemas de corrosão sob tensão aumenta com as tensões aplicadas. Segundo Serebrinsky [Serebrinsky *et al.*, 1999], com o aumento da taxa das tensões, a velocidade da corrosão sob tensão intergranular é acelerada mais rapidamente do que a corrosão sob tensão transgranular.

Haruna [Haruna, 2002] reporta que as fissuras se iniciam em picadas com a libertação de bolhas e formação de produtos de corrosão escuros nas fissuras. As picadas e as fissuras iniciam-se aleatoriamente no intervalo de potencial de CST. A tensão onde se forma uma picada ou fissura depende do potencial e à medida que o

potencial aumenta o número total de picadas decresce, ao passo que o número total de fissuras aumenta.

Segundo Li [Li e Ferreira, 1996] a fragilização por hidrogénio é um dos mecanismos mais importantes sugeridos na explicação da corrosão sob tensão dos aços ferríticos, ligas à base de níquel, ligas de titânio e ligas de alumínio. No estudo das condições termodinâmicas necessárias para a produção do hidrogénio dentro da fissura na corrosão sob tensão verificou-se que, de acordo com a expressão matemática do potencial, dentro da fissura do diagrama E vs. pH para o sistema aquoso H_2O, o papel do catião H^+, e a queda de potencial têm um papel muito importante na produção de hidrogénio. Assim, quanto mais elevado for o potencial, maior é a queda de potencial do catião H^+.

Na literatura é reportado que o acabamento superficial dos aços inoxidáveis tem um efeito importante na sua resistência à corrosão. As superfícies com um acabamento superficial que apresentam valores de Rugosidade Média (Ra) > 1 micron podem apresentar entalhes profundos onde se irão acumular iões de cloreto e destruir o filme passivo, iniciando-se assim o ataque por corrosão. Em contraste, as superfícies com um fino acabamento e valores de Ra < 0,5 microns apresentam uma superfície fina com poucos locais onde os iões cloreto se possam alojar. Concluíram os autores que diferentes acabamentos da superfície de um aço inoxidável podem influenciar significativamente a sua resistência à corrosão [Honess e Harrison, 2006].

Johns e Shemwell (1997) testaram a susceptibilidade à corrosão sob tensão e corrosão intersticial de dois aços inoxidáveis (304 e 316) e um aço duplex (2205), com uma montagem de chapa-parafuso-porca em solução de NaCl 3% a 35º C. Obtiveram um índex da susceptibilidade CST o que permite correlacionar as falhas observadas e os teores de carbono, enxofre, crómio e molibdénio presentes nos aços.

Sudesh et al. 2006 verificaram que ocorre uma variação do potencial de picada, Eb para os diferentes aços inoxidáveis a diferentes concentrações de cloretos. Tendo-se verificado Sendo que para o aço 316L (DIN 1.4404), obtendo um potencial de picada

de 200 mV para 1000 ppm de NaCl. Com tratamento (presença de sulfitos) a susceptibilidade à corrosão por picada diminui, aumentando assim ao potencial de picada.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo faz-se uma descrição detalhada dos procedimentos experimentais adoptados na preparação da superfície dos aços, nas montagens e condições experimentais utilizadas. São também mencionados os equipamentos utilizados.

3.1. Preparação das amostras

3.1.1. Estudos electroquímicos

A superfície das amostras dos aços em estudo (o aço inoxidável austenítico DIN 1.4404 - AISI 316L - e o aço inoxidável austeno-ferrítico DIN 1.4410 – AISI S32750) foi preparada pelo desbaste sequencial com papel de carboneto de silício (Struers) de diferentes granulometrias (80,120, 220, 320, 500 e 1200), lavada várias vezes com água desionizada, desengordurada com acetona e exposta ao ar durante pelo menos 24 h antes da realização dos testes electroquímicos para formação do filme de óxido. Após preparação as amostras foram observadas à lupa e depois ao microscópio electrónico.

Foram preparadas soluções aquosas de NaCl 1,0 M e $MgCl_2$ 0,5 M com reagentes de grau adequado da Fisher Scientific e Panreac, respectivamente, e água Milli-Q (Milipore). Os ensaios electroquímicos foram efectuados nas soluções aquosas de NaCl 1,0 M e $MgCl_2$ 0,5 M a 27 ± 1ºC. A solução foi agitada durante as medições borbulhando ar nas mesmas.

3.1.2. Estudos de Corrosão Sob Tensão (CST)

A superfície dos eléctrodos foi preparada de modo semelhante à referida em 3.1.1 até à lixa de granulometria 500, com o objectivo de remover quaisquer "entalhes" presentes na superfície a ensaiar que pudessem promover a corrosão.

Os estudos de corrosão sob tensão foram também efectuados em soluções de NaCl e $MgCl_2$ com diferentes concentrações (0,1; 1,0; 2,5 e 5 M) e temperaturas (65; 75; 85; 95; 105 e 125º C).

3.2. Montagem experimental

3.2.1. Material

A composição química dos dois aços é apresentada na tabela 3.1 [Corinox Project, 2006].

Tabela 3.1 – Composição química (% m/m) dos aços DIN 1.4404 (AISI 316L) e DIN 1.4410 (AISI S32750).

Aço	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu
DIN 1.4404 (AISI 316L)	Bal.	0.026	0.37	1.11	0.032	0.001	16.6	10.2	2.04	0.025	-
DIN 1.4410 (AISI S32750)	Bal.	0.021	0.39	1.42	0.020	0.001	22.5	5.8	3.16	0.166	0.20

Os aços são ambos aços inoxidáveis, apresentando o aço DIN 1.4410 (AISI S32750) maior teor em Cr (22,5%) enquanto o DIN 1.4404 (AISI 316L) tem um teor de Cr de 16,6%. O aço DIN 1.4404 é um aço austenítico enquanto o DIN 1.4410 apresenta uma estrutura austenítico-ferrítica.

3.2.2. Célula electroquímica

Utilizou-se uma célula Avesta com um eléctrodo de platina (Pt – Sensortechnick Meinsberg GmbH SE 11 BNC, 4,9 cm^2 de área superficial) como contra-eléctrodo (CE), um eléctrodo comercial de calomelanos saturado (ECS) (Radiometer analytical, REF XR110) como eléctrodo de referência (ER) e os aços inoxidáveis DIN 1.4404 e DIN 1.4410 na condição de "recozido" (Tabela 3.1) como eléctrodo de trabalho (ET), material cedido pela Outokumpu. A área dos eléctrodos é de 1 cm^2.

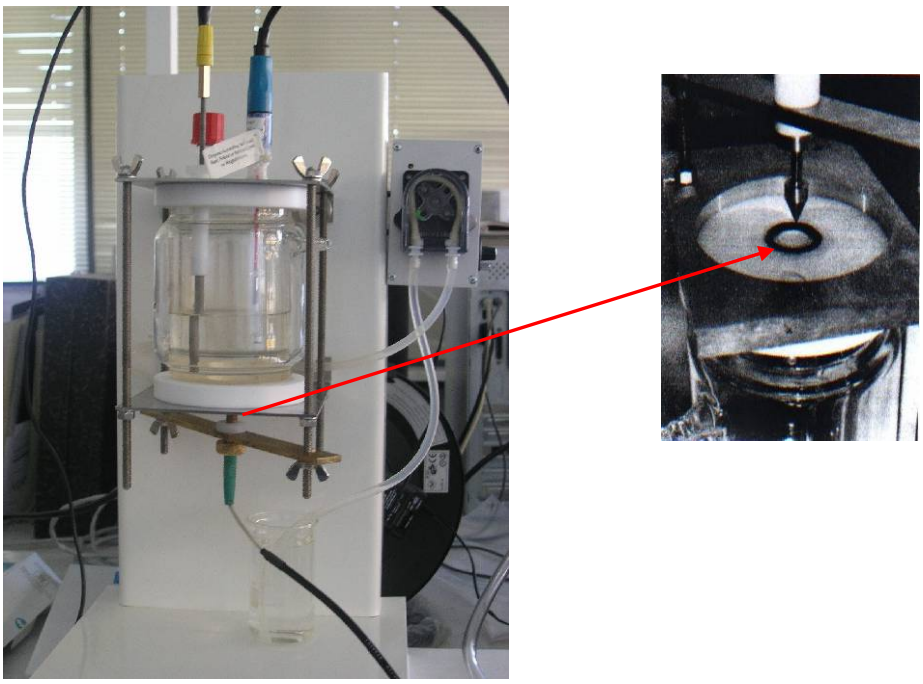


Figura 3.1 – Fotografia da Célula Avesta e respectivos eléctrodos.

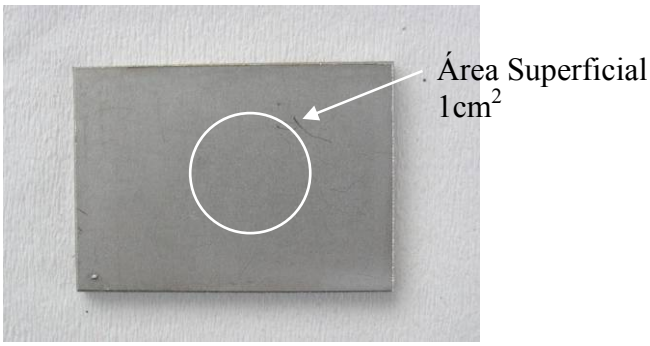
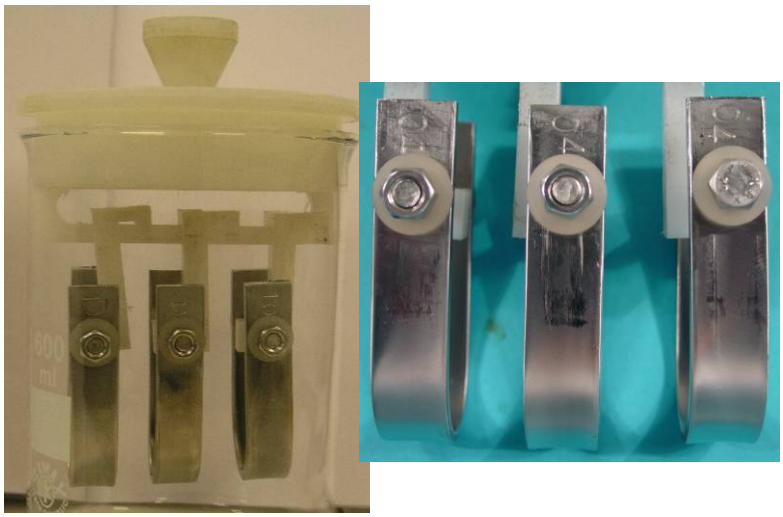


Figura 3.2 – Eléctrodo de aço inoxidável utilizado na célula avesta.

Procedeu-se à medição do pH das soluções antes e após cada ensaio (Tabela 4.1) utilizando o eléctrodo REF pH C2015-8 da Radiometer analytical, calibrado para os valores de pH 4, 7 e 10.

3.2.3. Montagem para os estudos de corrosão sob tensão, CST

As células de corrosão sob tensão são constituídas por um goblet com uma tampa de Teflon que encaixa perfeitamente, para prevenir a evaporação da solução e um sistema para pendurar os provetes dos aços inoxidáveis DIN 1.4404 e DIN 1.4410.



Provetes dobrados em "U"

Figura 3.3. Montagem do sistema para estudos de CST (Na figura estão presentes os provetes simples dobrados em "U").

A célula foi cheia com as soluções em estudo e os eléctrodos expostos à solução durante dez dias ou até à ocorrência de fractura dos mesmos. Caso um dos provetes fracturasse, a exposição era imediatamente interrompida e registado o tempo que levou à fractura.

Após a exposição, as amostras foram lavadas com água, secas e visualmente observadas. Procedeu-se também à inspecção dos provetes pelo método de inspecção por líquidos penetrantes, método não destrutivo que permite relevar as descontinuidades presentes nas superfícies de materiais sólidos (não porosos). O método consiste em fazer penetrar na abertura da descontinuidade de um líquido. Após a remoção do excesso do líquido da superfície, faz-se sair da descontinuidade o líquido retido através de um revelador. A imagem da descontinuidade fica então desenhada sobre a superfície.

Provetes dobrados em "U"

Provetes dos dois aços foram dobrados em "U" com um mandril de 25 mm de diâmetro, sem permitir a recuperação elástica do material, por aplicação de um parafuso e respectiva porca para manter o nível de "stress".

Utilizou-se uma protecção em PVDF (fluoreto de polivinilideno) entre o parafuso e o provete para evitar o acoplamento galvânico.

Tomou-se especial cuidado na dobragem dos provetes a fim de evitar qualquer dano na área de dobragem, relevante para o ensaio.

Provete simples
dobrado em U

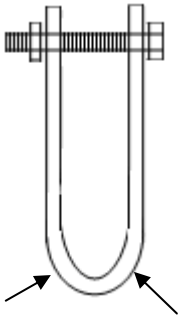


Figura 3.4. Esquema dos provetes simples dobrados em "U". As setas indicam os pontos susceptíveis de corrosão sob tensão e formação de interstícios.

3.3. Testes electroquímicos

O potencial de circuito aberto (Eocp) foi monitorizado durante 10 minutos e as polarizações cíclicas potenciodinâmicas foram programadas para uma velocidade de 10 mV/minuto (≈ 0.17 mV/s) de acordo com a norma ASTM G61-86 e ASTM F2129-04, nos intervalos de +300 a +1200 e -200 a +1600 mV vs. ECS, para os aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410, respectivamente. Os ensaios foram realizados em duplicado.

3.4. Caracterização Superficial

3.4.1. Rugosidade Superficial

A medição da rugosidade superficial foi efectuada com um Mitutoyo Surftest 2001 Series 178. A medição da rugosidade das amostras foi efectuada após 24 h de passivação, antes e após cada polarização cíclica potenciodinâmica. Efectuaram-se três medições perpendiculares (longitudinal e transversal) em cada amostra.

A medição da rugosidade superficial após a polarização cíclica potenciodinâmica foi efectuada apenas nas amostras de aço DIN 1.4410, uma vez que a superfície das amostras do aço DIN 1.4404 estava bastante danificada, impedindo a medição.

As medições de rugosidade superficial foram complementadas com a análise morfológica no microscópio óptico e no microscópio electrónico de varrimento electrónico, FE-SEM (modelo JEOL 6500) no modo de electrões secundários.

3.4.2. Tensão Residual

Procedeu-se à medição de tensões residuais em duas direcções (longitudinal e transversal) através da difracção de raios-X usando o método $\sin^2\psi$.
Foi utilizado um RIGAKU Strainflex MSF-2M, usando radiação kβ de um alvo de crómio e os planos (311) de difracção da estrutura CFC da austenite.

O varrimento foi efectuado em cinco passo no seguinte intervalo $5º < \psi < 40º$. Foi irradiada a área de cerca de 100 mm^2 e determinado um pico do ângulo de aproximadamente 150º.

3.5. Soluções

Para testar a resistência à corrosão sob tensão foram usados provetes simples dobrados em "U" em soluções aquosas de NaCl e $MgCl_2$ com as seguintes concentrações: 0,1; 1,0; 2,5 e 5 M, e temperaturas: 65; 75; 85; 95; 105 e 125 ºC.

Na tabela 3.2 apresentam-se as concentrações dos dois electrólitos (molaridade) e as concentrações de cloreto presente nos mesmos (ppm).

Tabela 3.2. Concentração dos electrólitos (mol dm^{-3}) e do ião cloreto (ppm).

Concentração da solução (mol dm^{-3})	**$[Cl^-]$ nas soluções de NaCl** (ppm)	**$[Cl^-]$ nas soluções de $MgCl_2$** (ppm)
0,1	$0,35 \times 10^4$	$0,71 \times 10^4$
1,0	$3,55 \times 10^4$	$7,09 \times 10^4$
2,5	$8,86 \times 10^4$	$17,73 \times 10^4$
5,0	$17,73 \times 10^4$	$35,45 \times 10^4$

As soluções foram preparadas com reagentes puros de NaCl e $MgCl_2$ (Fisher Scientific and Panreac, respectivamente) em água ultrapura MilliQ da milipore.

Os frascos, contendo as soluções, foram aquecidos num banho termoestático, para temperaturas até aos 85±2 ºC, ou numa estufa a temperaturas mais elevadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados resultados em paralelo dos dois aços em estudo, que diferem nas composições químicas dos elementos e nas microestruturas.

4.1. Observação óptica

Nas figuras 4.1 e 4.2 observam-se as microestruturas características dos aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410, austenítica e austeno-ferrítica, respectivamente.

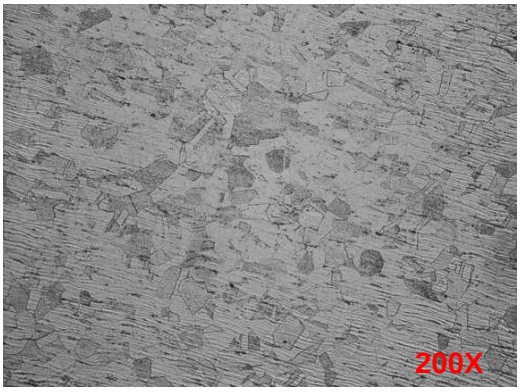


Figura 4.1. Microestrutura característica do material DIN 1.4404, contrastada com ácido oxálico a 10%.

Figura 4.2. Microestrutura característica do material DIN 1.4410, contratada com reagente de Berahas.

A figura 4.3 apresenta imagens ópticas das superfícies dos dois aços inoxidáveis em estudo com diferentes acabamentos superficiais, obtidas antes da polarização cíclica.

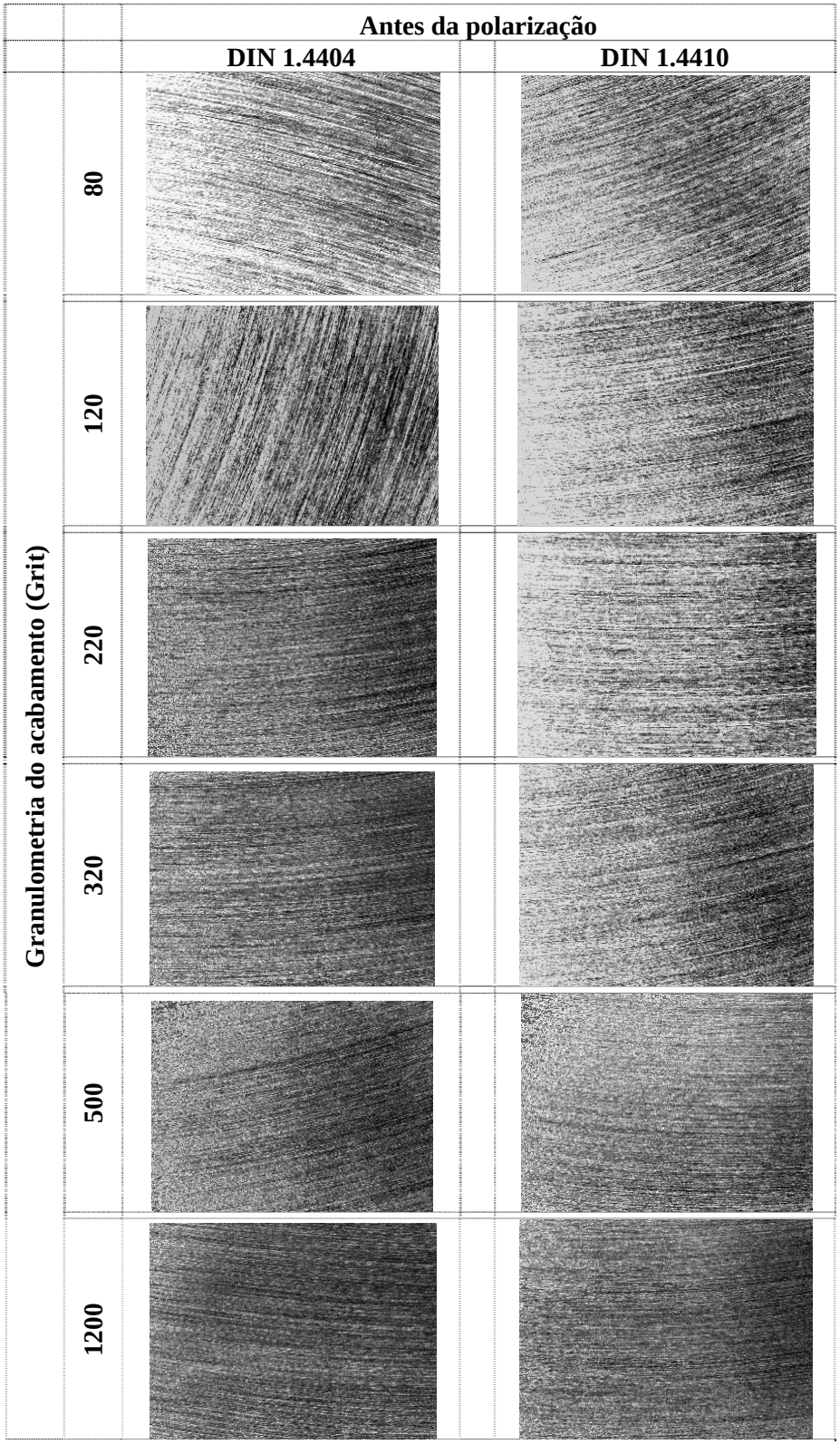


Figura 4.3 – Imagens ópticas das amostras do aço inoxidável DIN 1.4404 e aço inoxidável duplex DIN 1.4410 após polimento com lixas de diferentes granulometrias, antes da polarização. Ampliação de 80X.

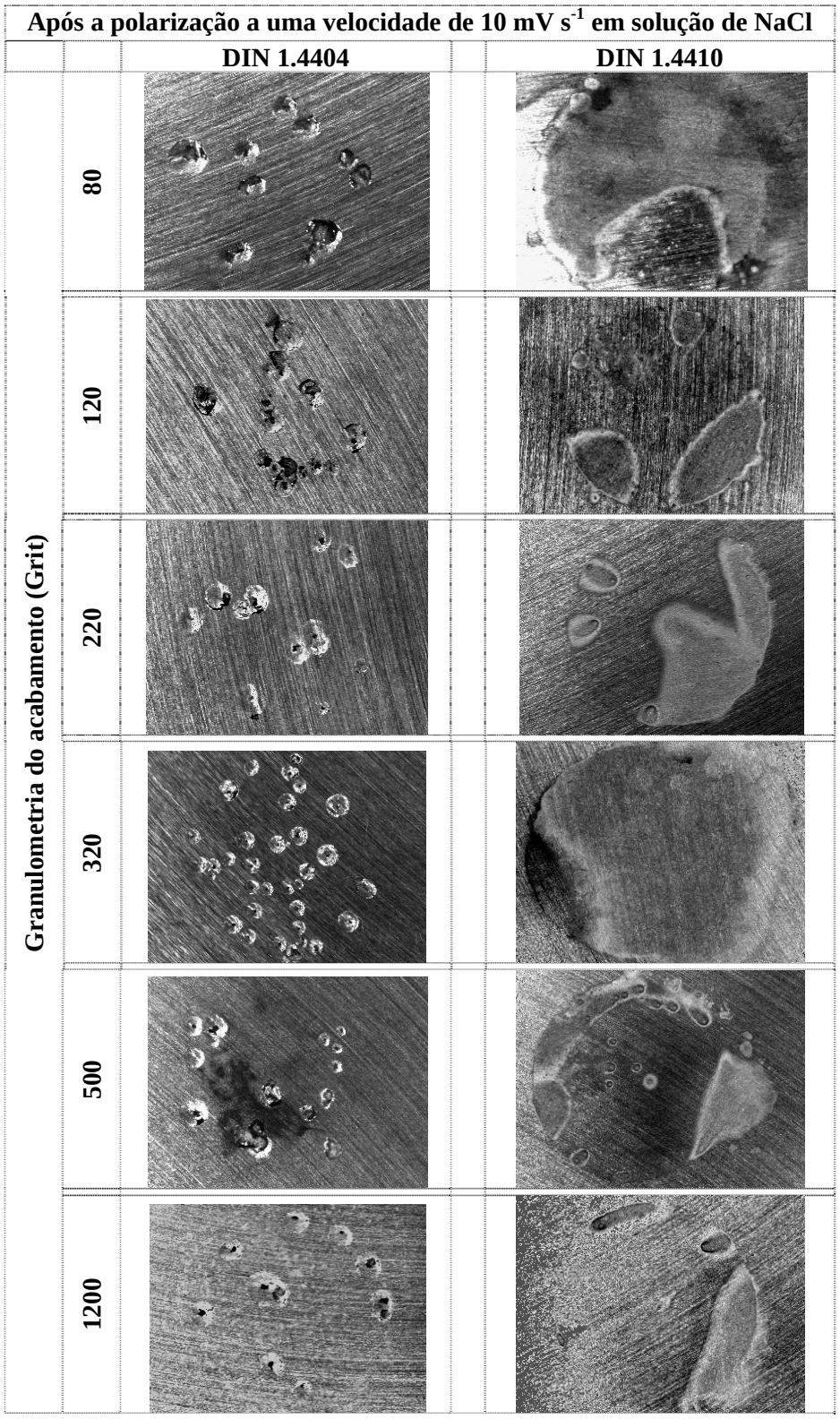


Figura 4.4 – Imagens ópticas das amostras do aço inoxidável DIN 1.4404 e aço inoxidável duplex DIN 1.4410 após polarização anódica na solução aquosa de NaCl 1,0 M. Ampliação de 80X.

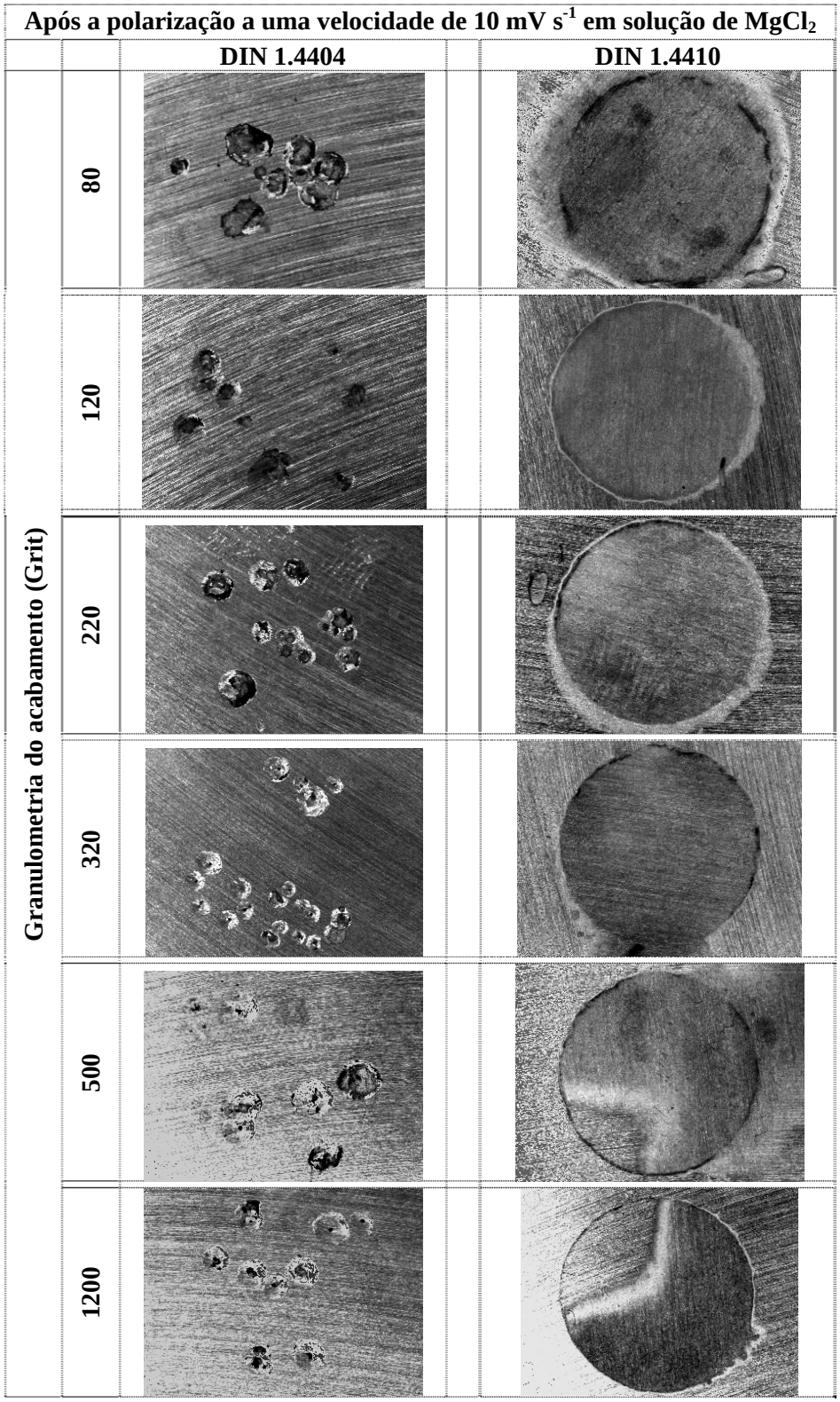


Figura 4.5 – Imagens ópticas das amostras do aço inoxidável DIN 1.4404 e aço inoxidável duplex DIN 1.4410 após polarização anódica na solução aquosa de $MgCl_2$ 0,5 M. Ampliação de 80X.

Na figura 4.4 são apresentadas as micrografias dos dois aços em função do acabamento superficial após polarização em solução de NaCl 1,0 M e na figura 4.5 as correspondentes micrografias dos dois aços após polarização em $MgCl_2$ 0,5 M. Da análise das imagens em particular para o acabamento com lixa de grão 500 μm conclui-se que tanto em NaCl como em $MgCl_2$ os dois aços apresentam ataques distintos entre si.

As imagens das superfícies dos aços inoxidáveis DIN 1.4404 e DIN 1.4410, obtidas por microscopia óptica, após desbaste com papel de carboneto de silício de granulometria 80, 120, 320, 500 e 1200 mostram um decréscimo gradual da rugosidade à medida que a granulometria aumenta, mas apenas até à granulometria 500, pois com a lixa de grão 1200 não se observaram alterações significativas relativamente ao tratamento anterior.

As imagens do DIN 1.4404 após imersão em NaCl, quando comparada com as do aço imerso na solução de $MgCl_2$, apresentam uma maior densidade de picadas, sendo as picadas mais profundas e largas na solução de cloreto de magnésio.

As amostras do aço inoxidável DIN 1.4410 imersas na solução de NaCl apresentam uma corrosão generalizada, contudo a área de teste não se encontra tão desgastada, quanto a das amostras imersas na solução de $MgCl_2$.

Comparando o comportamento dos dois aços e tendo em conta que os ensaios foram realizados em triplicado para cada uma das condições, conclui-se que em solução de $MgCl_2$ ambas as amostras apresentam uma maior degradação do que na solução de NaCl, contudo o tipo de ataque nos dois aços é bem distinto.

4.2. Rugosidade vs. Acabamento Superficial

Na figura 4.6 observam-se as micrografias em MEV das amostras dos aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410 em função do acabamento superficial.

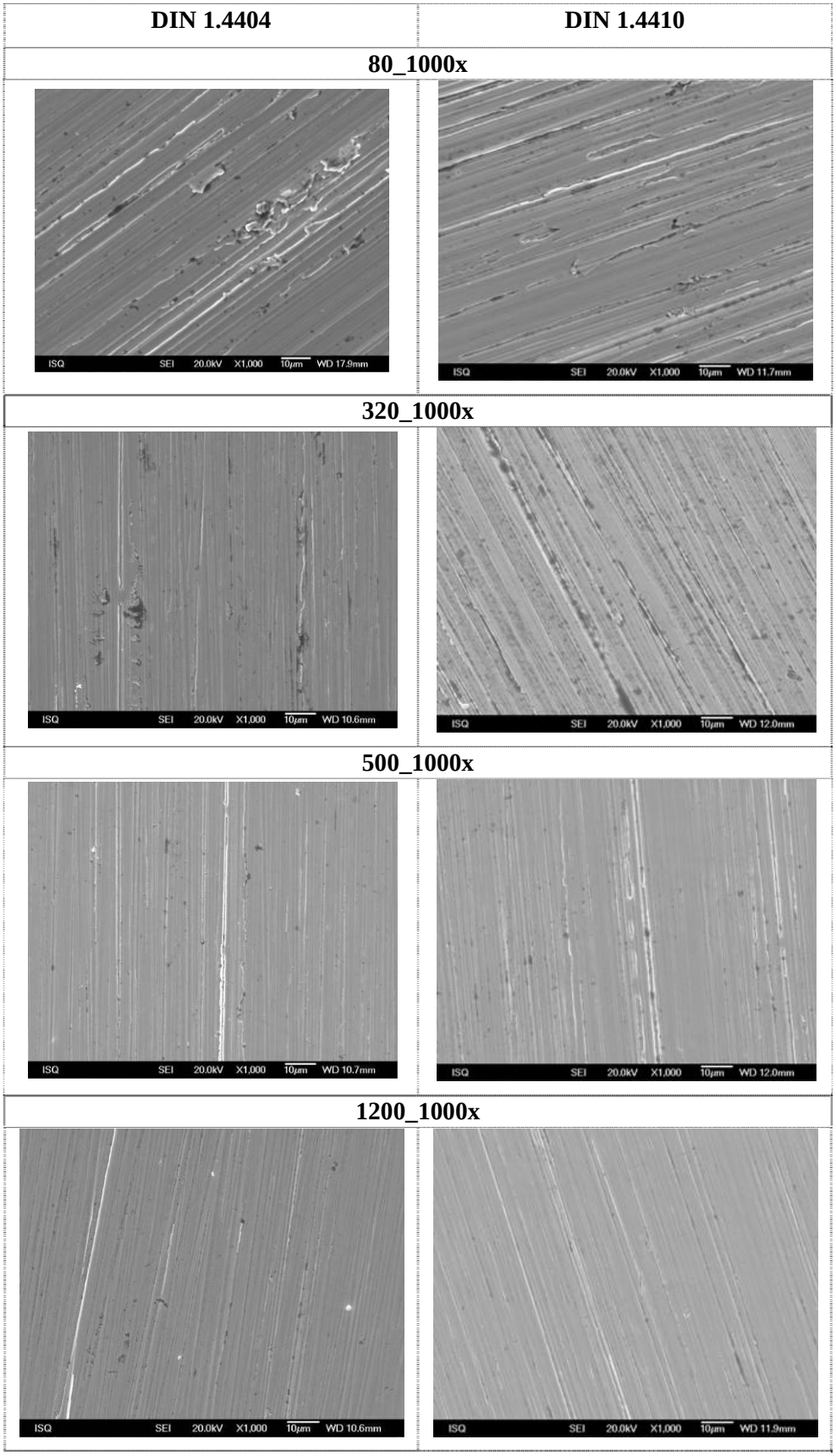


Figura 4.6. Micrografias MEV das amostras dos aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410 em função do acabamento superficial.

A observação óptica das superfícies desbastadas mostra que quando o acabamento é feito com uma lixa de menor granulometria, a superfície das amostras apresenta camadas de metal deformadas, contudo estas deformações decrescem à medida que a granulometria aumenta. As deformações levam à formação de pequenos interstícios ("crevice") quando os eléctrodos estão imersos no electrólito e influenciam assim os resultados electroquímicos (Fig. 4.6). A figura 4.7 apresenta valores de rugosidade média, R_a, para os dois aços em função do acabamento superficial. Os valores da rugosidade média vão de 0,35 μm para 0,1 μm à medida que o acabamento superficial se torna mais fino (de lixa 80 μm para 1200 μm)

Começando com um valor na ordem dos 0,3 e terminando com um valor menor que 0,1.

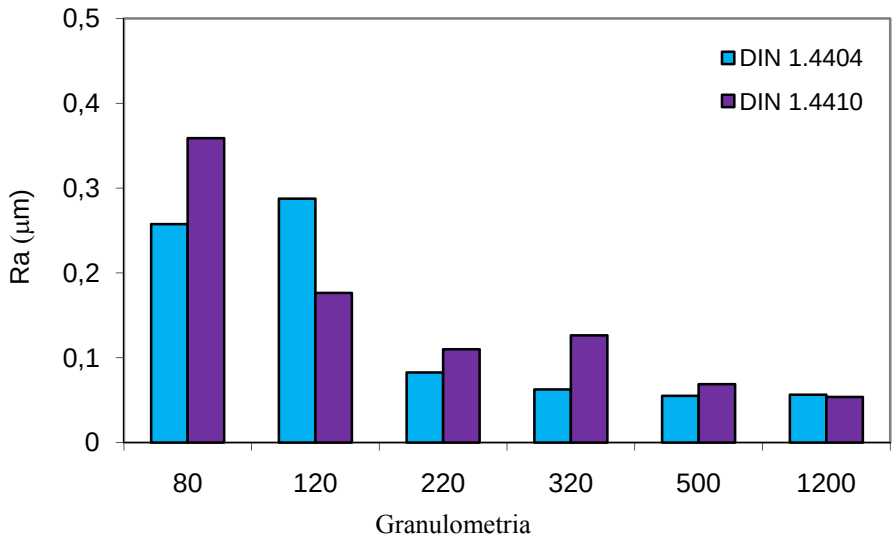


Figura 4.7. Rugosidade média Ra (valor de rugosidade média obtido na direcção longitudinal), para os aços inoxidáveis DIN 1.4404 e DIN 1.4410 em função da granulometria da lixa utilizada no acabamento superficial.

A análise dos dados apresentados na figura 4.7 permitem verificar que as amostras DIN 1.4410 quando comparados com os correspondentes do aço DIN 1.4404 apresentam, de uma forma geral, valores de rugosidade mais elevados, sendo que

essas diferenças deixam de se notar para acabamentos com lixas de granulometria igual ou superior a 500.

O facto de as rugosidades serem em geral maiores para o aço DIN 1.4410 pode ser justificado pelas diferenças de rugosidade apresentada pelas fases: austenite e ferrite.

De facto, os testes de microdurezas realizados nos grãos de austenite e ferrite, do aço DIN 1.4410, mostraram que estas fases têm uma dureza de 329 HV0,015 e 296 HV0,015, respectivamente (ver Figura 4.8).

Ainda assim ambos os aços apresentam igual valor de rugosidade de 0,05 μm, quando o acabamento é feito com a lixa de granulometria 1200.

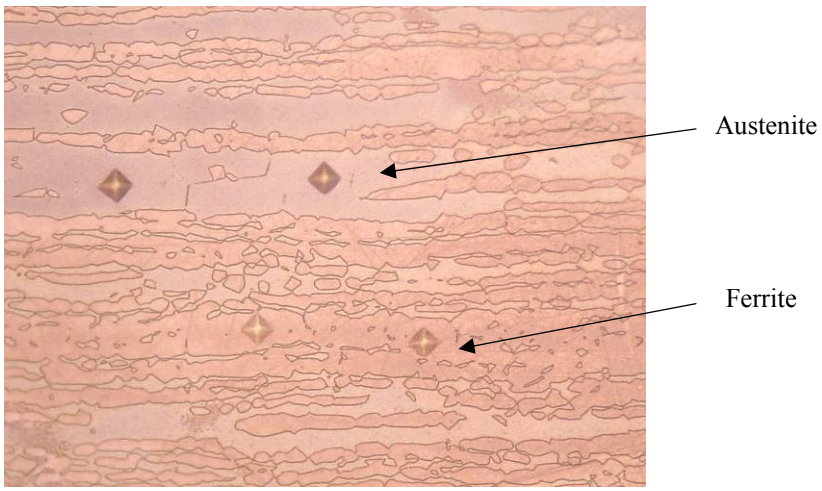


Figura 4.8. Microestrutura do aço inoxidável duplex com identações nas fases austenite e ferrite.

4.3. Tensões Residuais vs. Acabamento Superficial

A medição das tensões residuais foi realizada para avaliar a influência da rugosidade média na tensão residual, τ, e eventualmente, correlacionar estes valores com os parâmetros electroquímicos.

Na representação gráfica de τ vs. Ra, foram escolhidos os valores de tensão residual obtidos na direcção transversal para os aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410, pois os valores de tensão residual obtidos na direcção longitudinal apresentam um comportamento idêntico.

Os resultados presentes da figura 4.9 mostram que as tensões de compressão, de todas as amostras, diminuem à medida que a rugosidade aumenta.

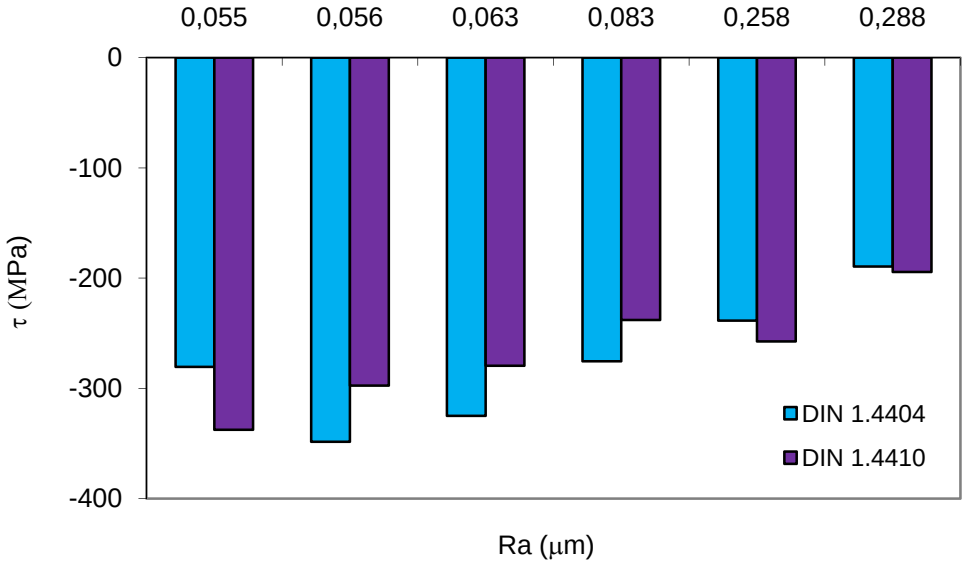


Figura 4.9. Valores de tensão residual (na direcção transversal) das amostras DIN 1.4404 e DIN 1.4410 em função da rugosidade média (valor médio da rugosidade média obtida na direcção longitudinal e transversal).

4.4. Testes electroquímicos

Os testes electroquímicos foram realizados tal como o indicado em 3.3.

As amostras dos dois aços foram submetidas a estudos de polarização anódica.

As curvas de polarização anódicas obtidas em ambos os meios são apresentadas na forma logarítmica nas figuras 4.10 e 4.11.

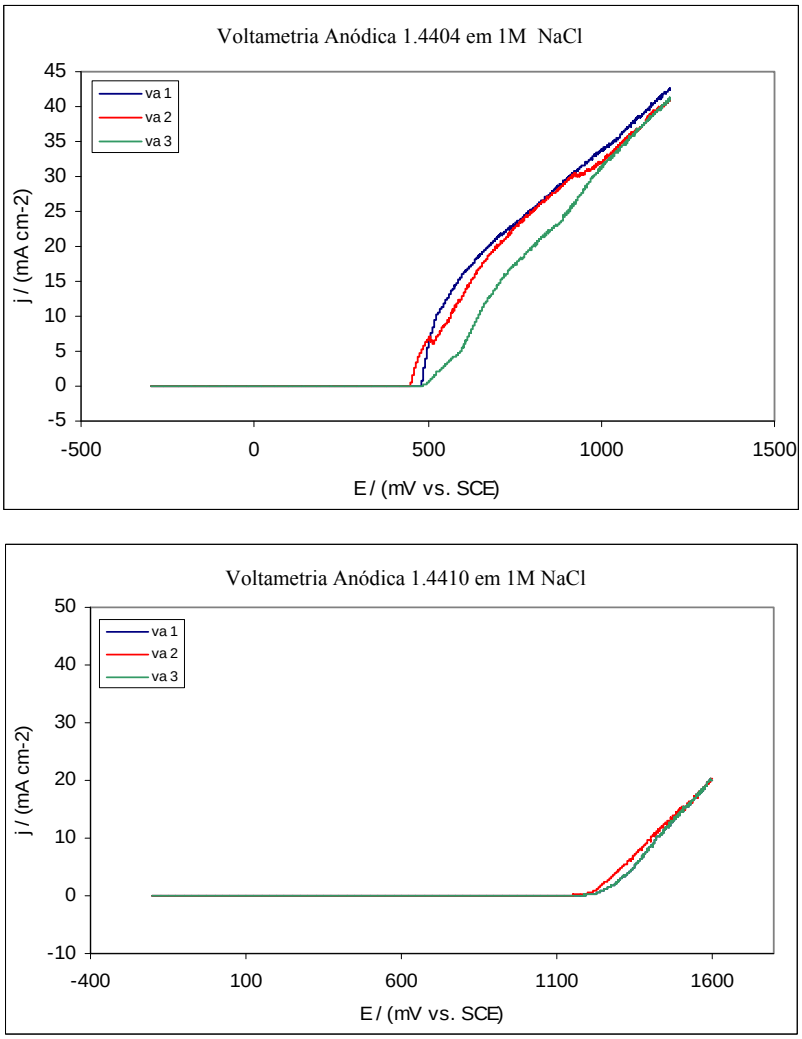
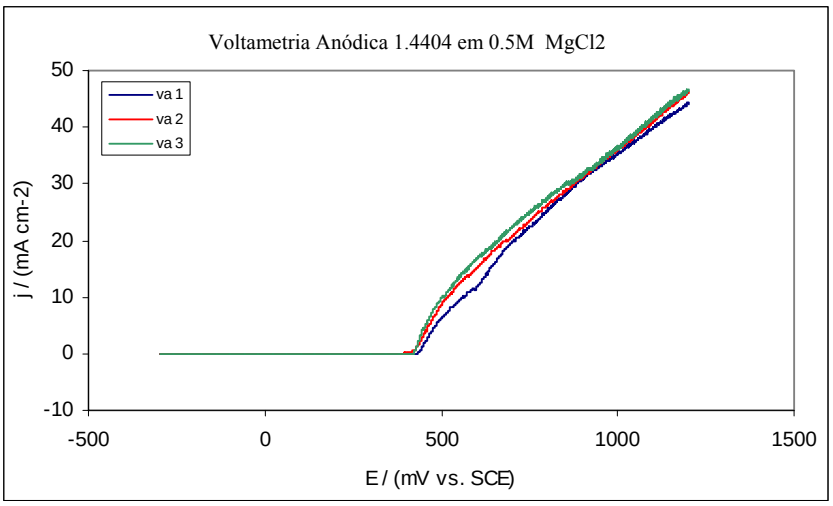


Figura 4.10. Curvas de polarização anódica, obtidas para os aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410 com o acabamento superficial de 500, na solução aquosa NaCl 1,0 M.



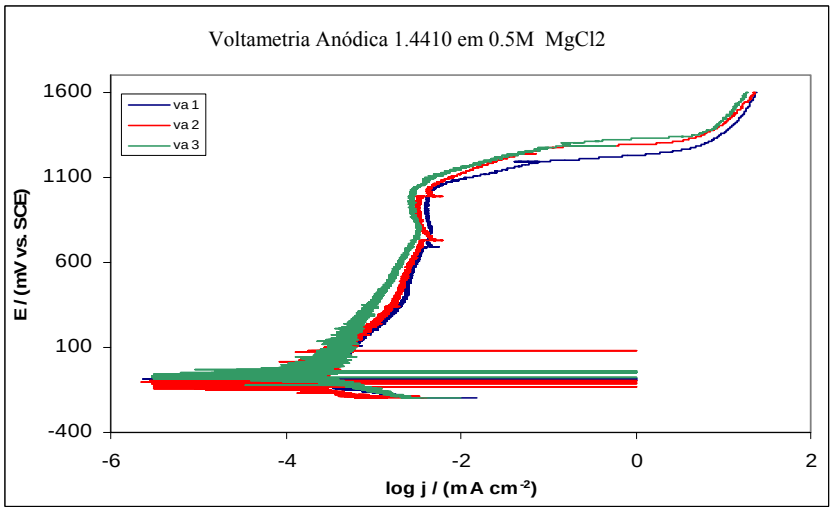


Figura 4.11. Curvas de polarização anódica, obtidas para os aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410 com o acabamento superficial de 500, na solução aquosa $MgCl_2$ 0,5 M.

A tabela 4.1 apresenta os parâmetros electroquímicos obtidos para as medições do potencial em circuito aberto e da polarização cíclica para ambos os materiais, para amostras com um acabamento superficial com as lixas de 80 a 1200 mesh em ambos os meios (NaCl 1,0 M e $MgCl_2$ 0,5 M). Os valores dos parâmetros electroquímicos apresentados são o valor médio de duas réplicas.

Tabela 4.1. Parâmetros de corrosão obtidos por análise dos resultados dos estudos electroquímicos das amostras DIN 1.4404 e DIN 1.4410.

				Potencial Circuito Aberto		**Polarização Potenciodinâmica Cíclica V= 10 mV s^{-1}**					
		pH (Inicial)		**E_{ocp}** (mV vs. ECS)		**E_{zc}** (mV vs. ECS)		**E_b** (mV vs. ECS)		**pH (final)**	
Electrólito	**Acabamento superficial (Grit)**	**DIN 1.4404**	**DIN 1.4410**	**DIN 1.4404**	**DIN 1.4410**	**DIN 1.4404**	**DIN 1.4410**	**DIN 1.4404**	**DIN 1.4410**	**DIN 1.4404**	**DIN 1.4410**
1 M NaCl	80	6.044	6.044	-58.5	34.1	6.044	6.044	444.0	1196.6	7.652	5.703
	120	5.743	5.743	-130.0	99.3	5.743	5.743	428.6	1190.5	6.982	6.583
	220	5.831	5.831	-7.5	10.2	5.831	5.831	427.8	1301.1	7.105	5.308
	320	5.661	5.661	-44.5	176.7	5.661	5.661	473.8	1177.6	7.593	6.491
	500	5.798	5.750	52.0	107.3	5.798	5.750	451.5	1230.1	7.090	4.887
	1200	5.885	5.885	-52.8	32.5	5.885	5.885	433.6	1232.6	6.037	4.595
0.5 M $MgCl_2$	80	5.951	6.084	-77.0	77.6	5.951	6.084	379.9	1103.6	4.753	3.129
	120	5.333	5.333	-50.5	69.2	5.333	5.333	372.2	1226.1	4.741	3.952
	220	5.437	5.437	16.0	80.8	5.437	5.437	425.9	1228.1	4.473	3.565
	320	5.591	5.591	-39.0	45.8	5.591	5.591	425.7	1180.8	4.330	4.005
	500	5.539	5.749	-4.5	136.7	5.539	5.749	405.6	1095.7	4.553	3.482
	1200	5.580	5.369	30.0	36.5	5.580	5.369	438.5	1253.7	4.716	3.433

E_{ocp} – *Potêncial de Circuito Aberto*; E_{zc} – *Potêncial de Corrente Zero* ; E_b – *Potencial de Picada (ou de ruptura)*

Da análise da Tabela 4.1 conclui-se que tanto em NaCl 0,1 M como em $MgCl_2$ 0,5 M as amostras dos aços DIN 1.4404 e DIN 1.4410, para um mesmo acabamento superficial apresentam valores de Eocp distintos nos dois electrólitos. Assim, o aço 1.4410 para acabamentos com lixa de 500 em solução de NaCl, apresenta um valor maior de Eocp (107 contra 52 mV vs ECS); o mesmo se verifica em solução de $MgCl_2$ (136 contra -4 mV vs ECS).

No que se refere ao potencial de corrente zero, Ezc, para o acabamento de 500 mesh em solução de NaCl os valores de Ezc são muito semelhantes para os dois aços, já em solução de $MgCl_2$ 0,5 M o aço DIN 1.4410 apresenta um valor menos negativo (-65 contra -148 mV vs ECS).

Comparando os valores dos potenciais de ruptura de passivação, Eb, tanto em NaCl como em $MgCl_2$ os valores para o aço DIN 1.4410 são em todas as situações muito maiores, mais positivos do que para o aço 1.4404 (≈ +1200 contra ≈ 400 mV vs ECS).

As figuras de 4.12 e 4.13 apresentam a comparação dos potenciais em circuito aberto em função da rugosidade média, para ambos os aços em ambos os meios.

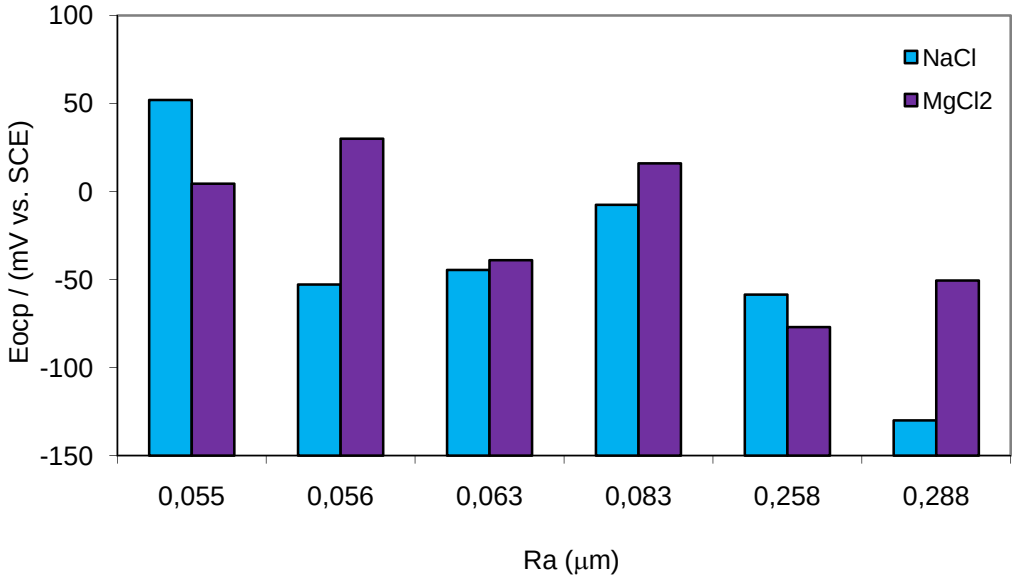


Figura 4.12. Potencial de circuito aberto das amostras DIN 1.4404 nos meios NaCl 1 M e $MgCl_2$ 0,5 M e, em função da rugosidade, Ra (valor médio da rugosidade média obtida nas direcções longitudinal e transversal).

Os valores de potencial em circuito aberto do aço DIN 1.4404 apresentam um ligeiro desvio no sentido negativo, à medida que a rugosidade média aumenta. Observa-se um comportamento semelhante nas amostras do aço DIN 1.4410, apesar da elevada dispersão observada nas superfícies com menor rugosidade.

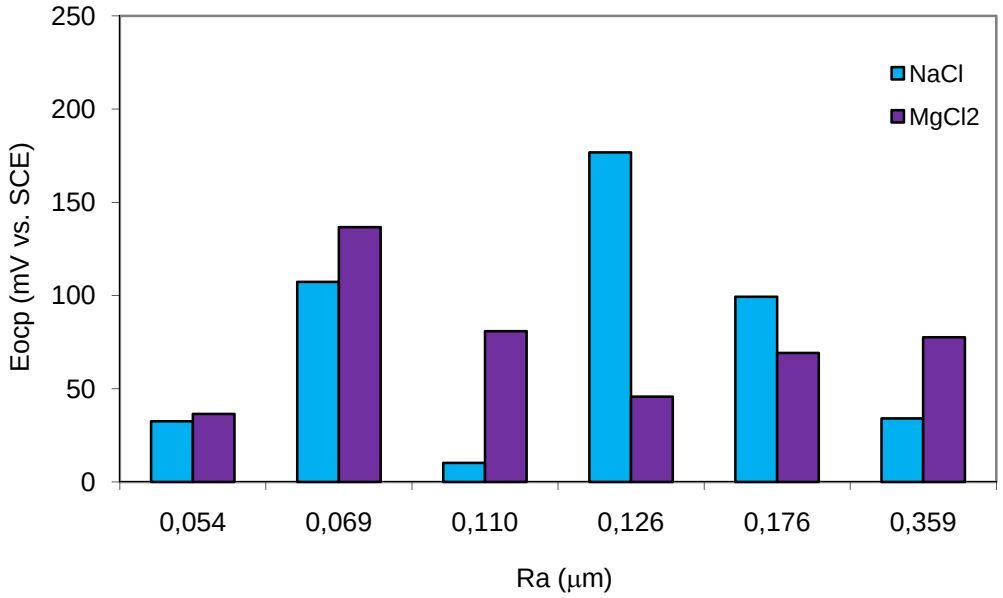


Figura 4.13. Potencial de circuito aberto das amostras DIN 1.4410 nos meios NaCl 1 M e $MgCl_2$ 0,5 M, em função da rugosidade, Ra (valor médio da rugosidade média obtida nas direcções longitudinal e transversal).

Contudo estas diferenças podem não ser relevantes uma vez que, em ambos os meios, os valores do potencial em circuito aberto para o aço DIN 1.4404 apresenta uma dispersão menor que 100 mV, ao passo que para o aço DIN 1.4410, esta dispersão é ligeiramente elevada, 150 mV.

Estes resultados permitem concluir que há variações significativas e não sistemáticas nos valores do potencial em circuito aberto devido à rugosidade.

Nas figuras 4.14 e 4.15 são apresentados os valores dos potenciais de picada para os dois aços em função da rugosidade e do electrólito.

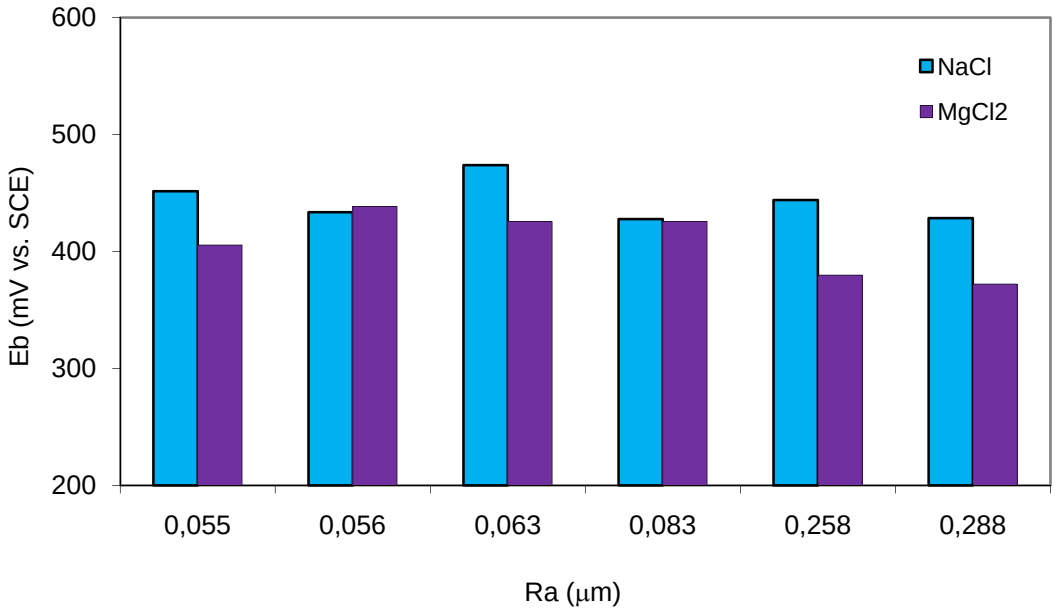


Figura 4.14. Potencial de picada das amostras DIN 1.4404 nos meios NaCl 1 M e $MgCl_2$ 0,5 M, em função da rugosidade, Ra (rugosidade média obtida nas direcções longitudinais e transversais).

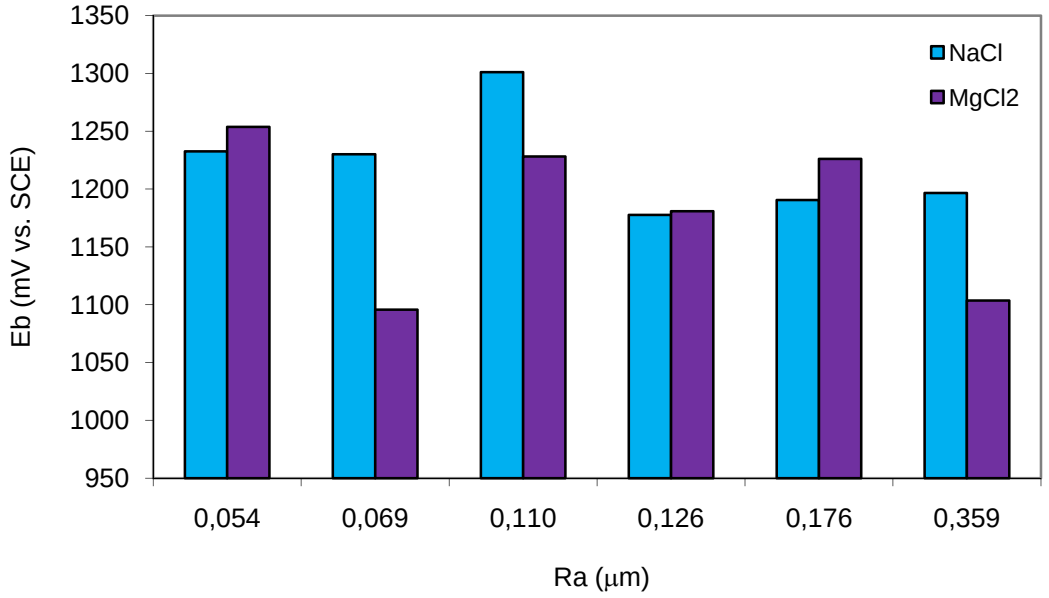


Figura 4.15. Potencial de picada das amostras DIN 1.4410 nos meios NaCl 1 M e $MgCl_2$ 0,5 M, em função da rugosidade, Ra (valor médio da rugosidade média obtida nas direcções longitudinal e transversal).

Da análise dos gráficos é de realçar a gama de valores muito mais positivos (mais nobres) no caso do DIN 1.4410 (1100 a 1300 mV vs ECS) enquanto para o aço DIN 1.4404 se situam entre aproximadamente 350 e 450 mV vs ECS.

A influência do electrólito é muito pouco significativa para ambos os aços.

Nas figuras 4.16 e 4.17 apresentam-se os valores do potencial de picada em função da tensão residual.

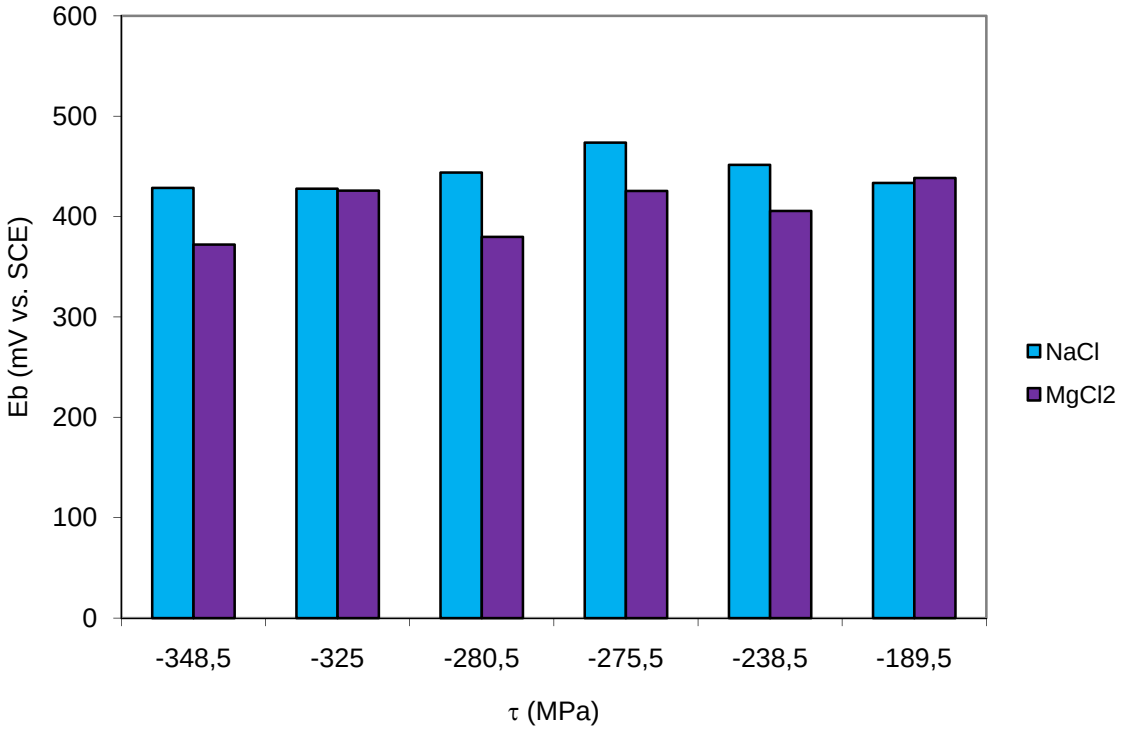


Figura 4.16. Potencial de picada das amostras DIN 1.4404 nos meios NaCl 1 M e $MgCl_2$ 0,5 M, em função da tensão residual na direcção transversal, τ.

Mais uma vez se conclui que a natureza do electrólito tem pouca influência nos valores de E_b em função da tensão residual. Também a influência da tensão residual tem pouca influência no valor de E_b para o aço DIN 1.4404. Já a mesma conclusão não é válida para o aço DIN 1.4410, como mostra o gráfico da fig. 4.17.

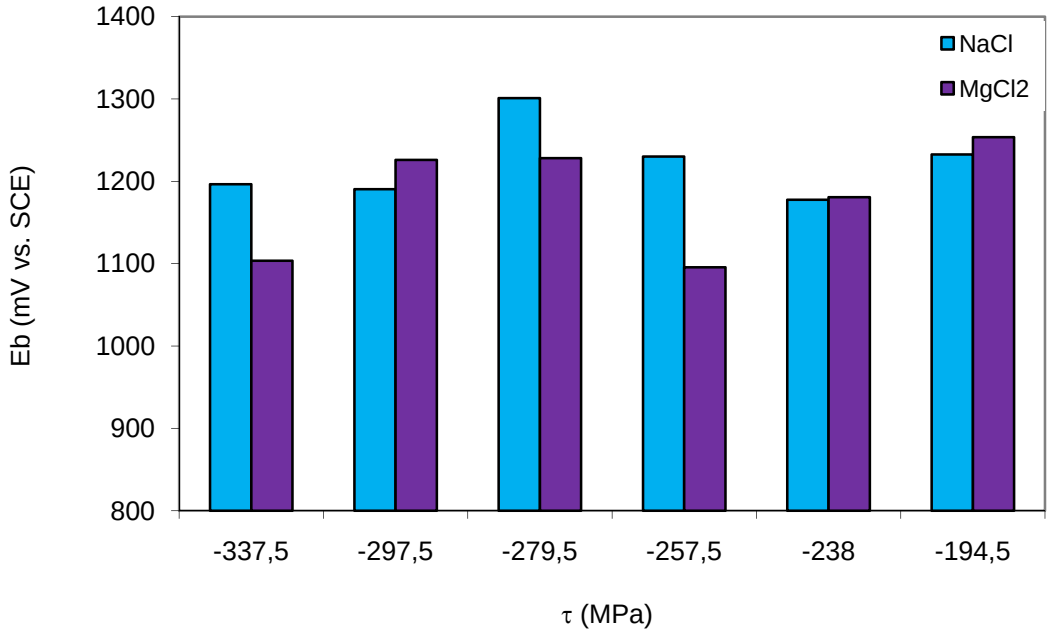


Figura 4.17. Potencial de picada das amostras DIN 1.4410 nos meios NaCl 1 M e $MgCl_2$ 0,5 M, em função da tensão residual na direcção transversal τ.

De acordo com os dados da Fig. 4.17, não se pode concluir sobre alguma variação sistemática de E_b com a tensão residual. Poderá haver indícios com valor máximo para tensões entre -300 e -250 MPa.

4.5. ESTUDOS DE CORROSÃO SOB TENSÃO

4.5.1. RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO

Neste subcapítulo são apresentadas as tabelas resumo da degradação dos provetes ensaiados (DIN 1.4404 e DIN 1.4410).

Provetes do Aço 1.4404 Dobrado em "U"

Nas tabelas 4.2a. e 4.2b. apresentam-se os resultados da observação visual da influência da concentração e da temperatura.

Tabela 4.2a. Resultados das observações visuais dos provetes dobrados em "U" de material DIN 1.4404 após CST em meio aquoso de NaCl com diferentes de concentrações e a diferentes temperaturas.

T (ºC)	Soluções de cloreto de sódio (mol dm^{-3})			
	0,1	1,0	2,5	5,0
5	--	--	--	Sem Degradação
75	--	--	--	Sem Degradação
85	--	--	--	Sem Degradação
95	--	Sem Degradação	Sem Degradação	Algumas Picadas
105	--	--	--	--
115	--	Sem Degradação	Sem Degradação	--
125	Algumas Picadas	Sem Degradação	Algumas Picadas	Sem Degradação

Tabela 4.2b. Resultados das observações visuais dos provetes dobrados em "U" de material DIN 1.4404 após CST em meio aquoso de $MgCl_2$ com diferentes concentrações e temperaturas.

T (ºC)	Soluções de cloreto de magnésio (mol dm^{-3})			
	0,1	1,0	2,5	5,0
65	--	--	--	--
75	Sem Degradação	--	--	Sem Degradação
85	--	--	Sem Degradação	CST severa/sem fracturas
95	--	Sem Degradação	Algumas Picadas /CST severa/sem fracturas	Algumas Picadas / CST severa/sem fracturas
105	--		CST severa/sem fracturas	Provete Fracturado
115	Sem Degradação	Sem Degradação	Algumas Picadas/Pequenas Fissuras	CST severa/sem fracturas /Provete Fracturado
125	Pequenas Fissuras	Algumas Picadas/Pequenas Fissuras	CST severa/sem fracturas	CST severa/sem fracturas

Da análise das tabelas do registo da degradação do aço DIN 1.4404 nos meios de NaCl e $MgCl_2$ verifica-se que a susceptibilidade à corrosão por fissuras, picadas e corrosão sob tensão aumenta com a temperatura e concentração das soluções. Ocorreu contudo um comportamento inesperado em NaCl (5,0 M a 95º C), ocorrendo corrosão onde não era esperado. Tal facto poderá dever-se à presença de entalhes na superfície da amostra devido ao acabamento superficial.

Provetes do Aço 1.4410 Dobrado em "U"

Nas tabelas 4.3a. e 4.3b. apresentam-se os resultados da observação visual da influência da concentração e da temperatura.

Tabela 4.3a. Resultados das observações visuais dos provetes dobrados em "U" de material DIN 1.4410 em meios aquosos de NaCl com diferentes concentrações e temperaturas.

T (ºC)	Soluções de cloreto de sódio (mol dm^{-3})			
	0,1	1,0	2,5	5,0
65	--	--	--	--
75	--	--	Sem Degradação	Sem Degradação
85	--	--	--	Sem Degradação
95	--	--	--	Sem Degradação
105	--	--	--	Sem Degradação
115	--	Sem Degradação	--	Sem Degradação
125	Sem Degradação	Sem Degradação	Sem Degradação	Sem Degradação

Tabela 4.3 b. Resultados das observações visuais dos provetes dobrados em "U" de material DIN 1.4410 em meios aquosos de $MgCl_2$ com diferentes concentrações e temperaturas.

T (ºC)	Soluções de cloreto de magnésio (mol dm^{-3})			
	0,1	1,0	2,5	5,0
65	--	--	--	--
75	--	--	--	--
85	--	--	--	--
95	--	--	--	Algumas Picadas
105	--	--	--	Provete Fracturado
115	--	Sem Degradação	Sem Degradação	CST severa/sem fracturas / Provete Fracturado
125	Sem Degradação	Sem Degradação	Sem Degradação	CST severa/sem fracturas / Provete Fracturado

Da análise das tabelas de resultados, tanto para o aço DIN 1.4404 e para o aço DIN 1.4410, verifica-se que com o aumento da concentração de $MgCl_2$ e aumento da temperatura ocorrem os diversos tipos de degradação caminhando das picadas para a corrosão sob tensão.

O mesmo ocorre com o aço DIN 1.4410, apesar de se apresentar mais resistente do que o aço DIN 1.4404, para as mesmas concentrações e temperaturas.

O aço DIN 1.4410 é resistente ao meio aquoso de NaCl e menos resistente ao meio aquoso de $MgCl_2$.

4.5.2. Observação Óptica / Líquidos Penetrantes

Aço DIN 1.4404

Os resultados da susceptibilidade à corrosão sob tensão para o material DIN 1.4404 obtidos por observação visual são apresentados nas figuras 4.18 e 4.19.

Figura 4.18. Inspecção visual e controlo por líquidos penetrantes dos provetes simples dobrados em "U" após sujeitos a corrosão sob tensão: DIN 1.4404, 2,5 M $MgCl_2$, 85º C.

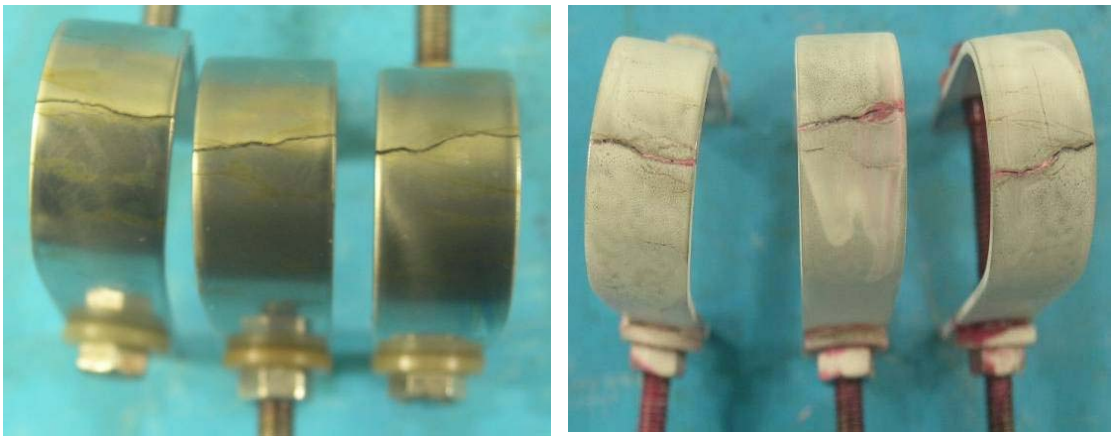


Figura4.19. Inspecção visual e controlo por líquidos penetrantes dos provetes simples dobrados em "U" após sujeitos a corrosão sob tensão: DIN 1.4404, 5,0 M $MgCl_2$, 125º C.

Da análise das figuras 4.18 e 4.19 verifica-se que a fractura dos provetes ocorre para concentrações de cloreto de magnésio e temperaturas mais elevadas. Servem as figuras para apresentar a diferença entre a não ocorrência e ocorrência de fractura. Verificada pelo método de líquidos penetrantes.

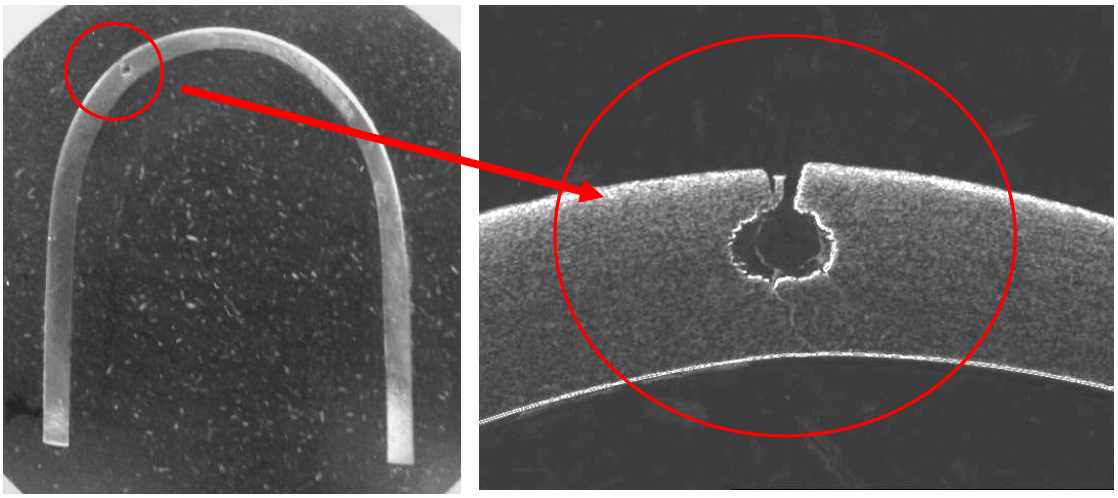


Figura 4.20. Provete DIN 1.4404 após ser sujeito a CST: 2,5 M $MgCl_2$, 95º C e detalhe de uma macrografia.

Aço DIN 1.4410

Os resultados da susceptibilidade à corrosão sob tensão para o material DIN 1.4410 são apresentados nas figuras 4.21 e 4.22.

Figura 4.21. Inspecção visual e controlo por líquidos penetrantes dos provetes simples dobrados em "U" após sujeitos a CST: DIN 1.4410, 2,5 M $MgCl_2$, 105º C.

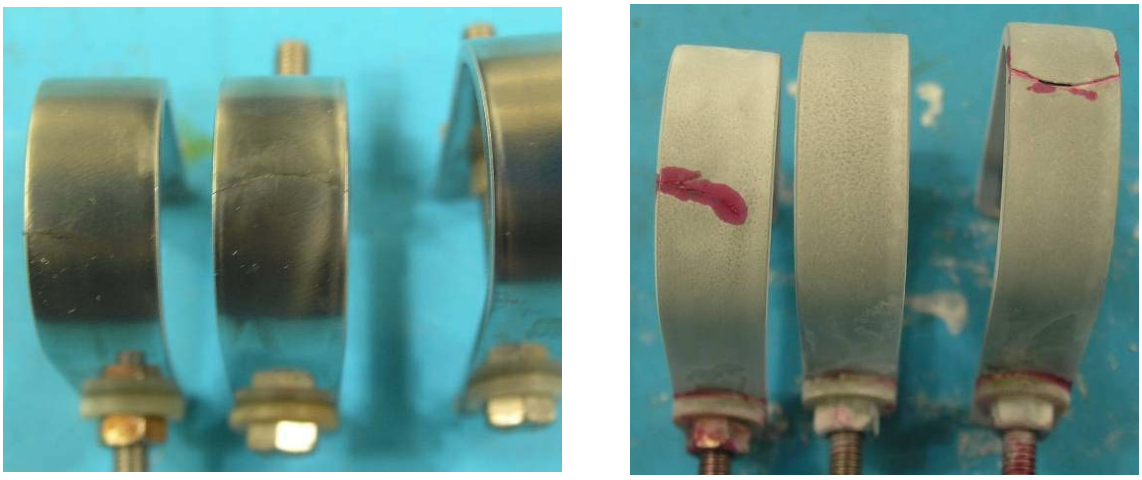


Figura 4.22. Inspecção visual e controlo por líquidos penetrantes dos provetes simples dobrados em "U" após sujeitos a CST: DIN 1.4404, 5,0 M $MgCl_2$, 125º C.

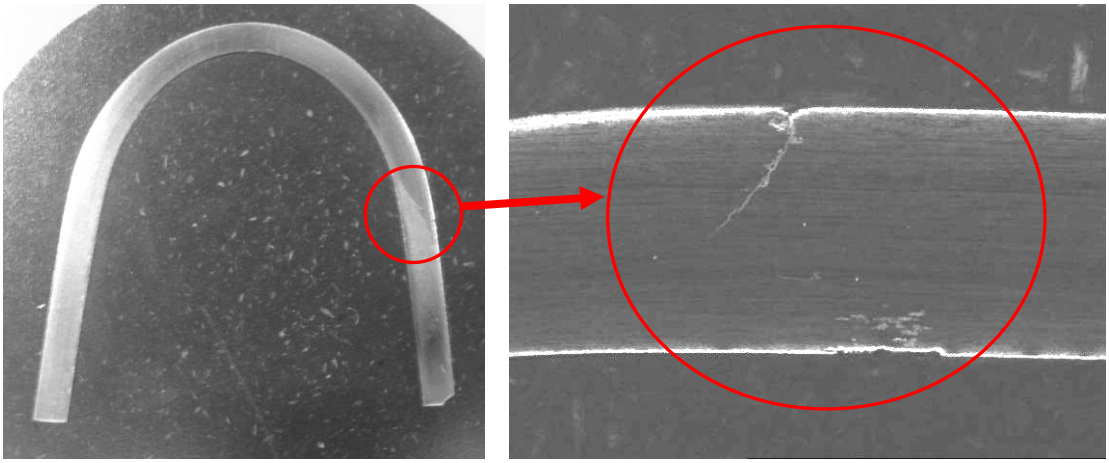


Figura 4.23. Provete DIN 1.4410 após ser CST: 5,0 M $MgCl_2$, 95º C e detalhe de uma macrografia.

As imagens da análise visual e controlo por líquidos penetrantes das amostras do aço DIN 1.4404 dobrado em "U" em solução de $MgCl_2$ 2,5 M não revela CST para os 85ºC mas já revela fissuração (CST) a 125ºC.

Por análise macrográfica verifica-se uma fissura no provete.

4.5.3. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Nas figuras 4.24 e 4.25 apresentam-se os resultados da análise microestrutural dos fenómenos de corrosão sob tensão observados nos dois aços em estudo.

Aço DIN 1.4404

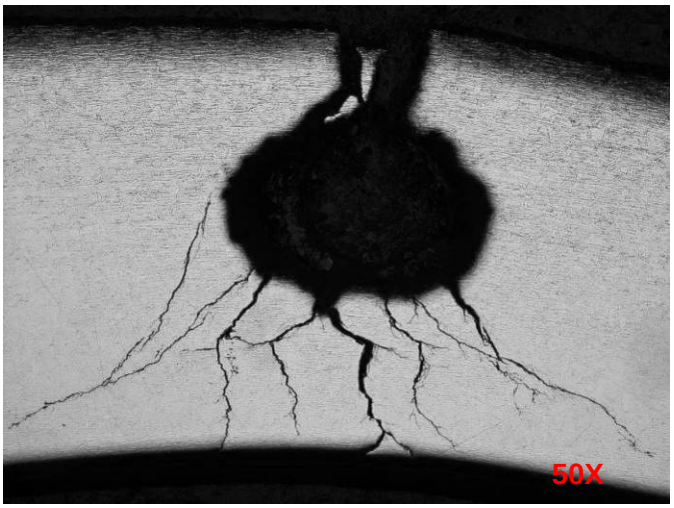


Figura 4.24 - Micrografia do provete DIN 1.4404, condições do teste: 2,5 M $MgCl_2$, 95º C, contrastada com ácido oxálico a 10%.

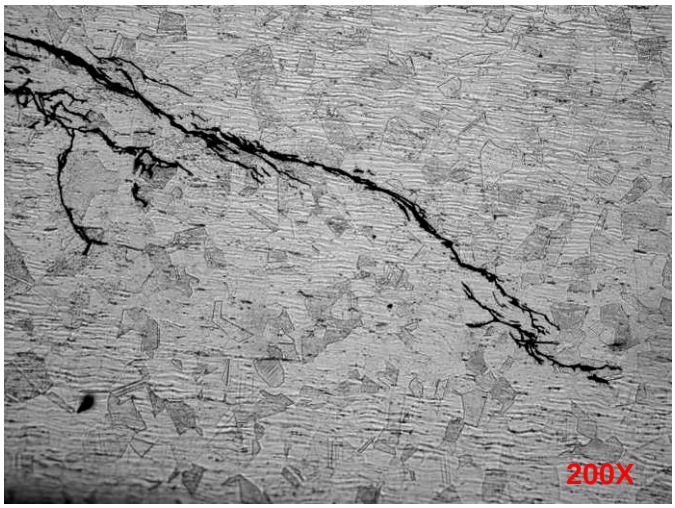


Figura 4.25 - Micrografia do provete DIN 1.4404, condições de teste: 2,5 M $MgCl_2$, 95º C, contrastada com ácido oxálico a 10%.

Aço DIN 1.4410

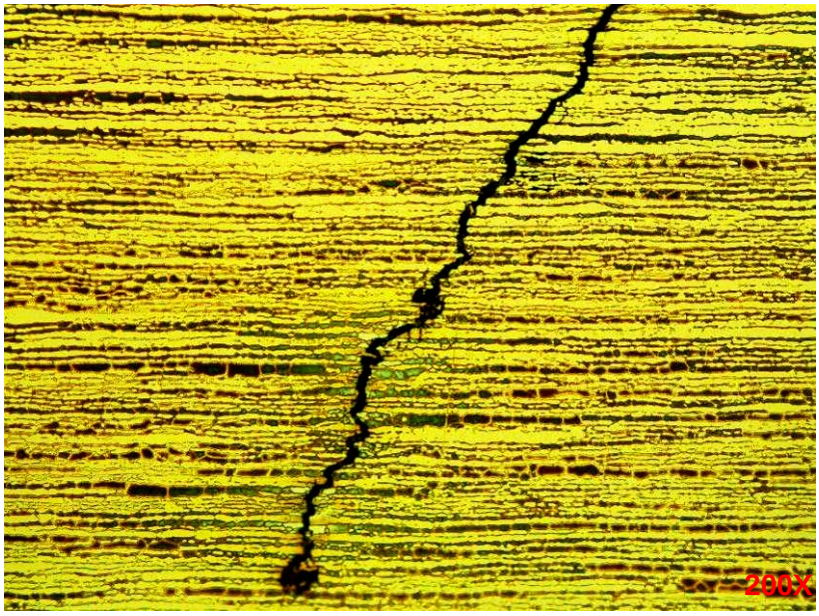


Figura 4.26 - Microestrutura característica do material DIN 1.4410, contrastada com ácido oxálico a 10%.

As imagens da análise microestrutural das amostras do aço DIN 1.4404 em solução de $MgCl_2$ 2,5 M para 95ºC revelam uma propagação da CST a partir de uma picada superficial (figura 4.24), sendo que a fissuração se propaga sob a forma transgranular (figura 4.25). No caso das amostras do aço DIN 1.4410, a CST propaga-se sob a forma transgranular com fissuração preferencial da ferrite (figura 4.26).

Verificou-se assim que:

Os estudos de CST do aço DIN 1.4404 e posterior inspecção por líquidos penetrantes, permitiu observar uma susceptibilidade à CST na presença de cloretos semelhante na solução de $MgCl_2$ (mais agressivo) em comparação com os cloretos na solução de NaCl para as concentrações e temperaturas.

À medida que a concentração de cloretos aumenta o tipo de degradação passa de pequenas fissuras e algumas picadas para CST severa sem fractura e a presença de algumas picadas. A observação da microestrutura revelou a ocorrência de CST transgranular, tendo sido também observada uma picada transpassiva com CST.

Comparando os resultados obtidos com os presentes na literatura observa-se que o aço DIN 1.4404 ensaiado tem uma resistência à corrosão por picada e uma susceptibilidade à CST mais elevadas. A corrosão por picada ocorre a 125º C e 0,35 M, quando seria de esperar que ocorresse a cerca de 25º C. A corrosão sob tensão ocorre maioritariamente a 95º C e 17,72 % de cloretos quando se esperava que ocorresse à mesma temperatura com uma concentração de cloretos menor que 0,0001% de cloretos.

Os estudos de CST do aço DIN 1.4410 revelaram um material muito resistente, tal como o esperado da sua estrutura e características do material, definidas nos artigos da outokumpu, não apresentando degradação na maioria das concentrações de cloretos e temperaturas testadas, tanto na presença do catião sódio ou magnésio.

Observou-se corrosão por picada numa das condições, provavelmente devido à adição de solução ao invés da sua substituição (aumentando assim a sua concentração). Neste teste a observação da microestrutura apresentava CST preferencial por ferrite.

Os valores presentes na literatura indicam que apenas deveria apresentar susceptibilidade à corrosão, por exemplo, a partir de 90º C e 3% de ião cloreto, contudo nas experiências realizadas verificou-se a susceptibilidade à CST a partir dos 95º C e 35,45 % de ião cloreto, uma percentagem bem mais elevada. Quanto à susceptibilidade à CST seria de esperar a observação a temperaturas superiores a 300º C e 10 % de ião cloreto, mas foi observada a 105º C e 35,45 % de ião cloreto, uma concentração bem mais elevada do que o previsto a uma temperatura inferior.

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Dado que o aço DIN 1.4404 apresenta uma microestrutura austenítica e o aço DIN 1.4410 uma microestrutura austenítico-ferrítica, é expectável que a diferente microestrutura lhes confira propriedades diferentes quanto à sua susceptibilidade à corrosão.

As imagens obtidas por microscopia óptica dos diferentes acabamentos superficiais (com lixas de 80 a 1200 μm) em ambos os aços mostraram, que para um acabamento mais grosseiro (acabamentos com lixas de 80-320) existe uma quantidade significativa de material deformado. Estas deformações, levam à formação de pequenos interstícios que podem potenciar a ocorrência de corrosão. Acabamentos com lixas de grão superior a 500 μm conduziram a amostras com rugosidade e tensões residuais constantes.

As amostras do aço DIN 1.4410 apresentam valores de rugosidade mais elevados quando comparados com o aço DIN 1.4404, para os mesmos acabamentos. As diferenças de rugosidade poderão estar relacionadas com o maior valor de dureza presente no aço DIN 1.4410 devido à presença da fase ferrítica (fase austenite e fase ferrítica, com durezas de 329 HV0,015 e 296 HV0,015, respectivamente).

Verificou-se que a preparação superficial (com lixas de 80 a 1200 μm) introduz tensões residuais positivas em ambos os aços (150 a 300 MPa para o aço DIN 1.4404 e 170 a 330 MPa para o aço DIN 1.4410), observando-se um decréscimo à medida que o tratamento superficial origina uma superfície menos rugosa.

Dos testes electroquímicos efectuados, obtiveram-se valores de potencial de picada significativamente mais elevados (mais positivos) no aço DIN 1.4410 quando comparados com o aço DIN 1.4404 (≈1200 contra 400 mV *vs* ECS) nas condições estabelecidas (polimento com lixa de grão 500 μm, soluções de NaCl 1 M e $MgCl_2$ 0,5 M, temperatura ambiente).

Observou-se ainda que o aço DIN 1.4410 apresenta uma maior variação dos valores de potencial de picada do que o aço DIN 1.4404.

O diferente comportamento pode ser explicado pelas diferenças na composição química dos dois materiais e/ou pelas diferenças da microestrutura e não pela tensão residual.

As imagens ópticas mostraram que a corrosão das amostras de aço DIN 1.4404 ocorre sobre a forma de picada em ambos os meios, enquanto para o aço DIN 1.4410 ocorre na forma de corrosão generalizada.

No que se refere aos estudos de corrosão sob tensão do aço DIN 1.4404 dobrado em "U" concluiu-se que mesmo em soluções extremamente concentradas (NaCl 5,0 M e temperaturas de 125 º C) não se regista degradação do material, contudo em soluções de $MgCl_2$ de igual molaridade já se observa degradação e mesmo CST para concentrações da ordem dos 2,5 M e temperaturas mais elevadas (95 – 125º C). Para qualquer concentração (0,1 – 5,0 M) a 125º C observa-se CST, iniciada por fissuras e picadas para as soluções de concentração mais baixa (0,1 e 1,0 M).
No que se refere ao aço DIN 1.4410 (provetes dobrados em "U") não se observou qualquer degradação em NaCl (0,1 a 5,0 M) e no intervalo de temperatura de 65 – 125º C. Nas soluções de cloreto de magnésio o aço DIN 1.4410 apresenta sinais de degradação somente para as soluções altamente concentradas ($MgCl_2$ 5,0 M) e temperaturas superiores a 95º C, sendo as fracturas são bem visíveis nas amostras submetidas a temperaturas de 105, 115 e 125º C.

Tal como no estudo realizado por Johns e Shemwell (1997) o aço duplex apresenta uma maior resistência à susceptibilidade de CST e à corrosão intersticial face ao aço inoxidável austenítico. Também a preparação superficial se revelou fundamental na inibição à corrosão intersticial.

No seguimento do estudo realizado poder-se-ia complementar os resultados obtidos com, por exemplo, ensaios de CST em provetes duplos (dos aços estudados) para a induzir a corrosão intersticial, com as técnicas de emissão acústica e ensaios electroquímicos acopladas.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

Alexander, W., Street, A., *Metals in the Service of Man* (Penguin Science), Penguin Books, UK, 1999 (ISBN: 978-0140134162).

Alyousif, O. M., Nishimura, R., *The effect of test temperature on SCC behavior of austenitic stainless steels in boiling saturated magnesium chloride solution*, Corros. Sci., 48 (2006) 4283-4293.

ASM Handbook, *Volume 9 Metallography and Microstructures*, ASM International, 2004 (ISBN:0-87170-706-3).

ASM Handbook, *Volume 13 Corrosion*, ASM International, 1992 (ISBN:0-87170-007-7V.1).

Avoiding Catastrophic corrosion failure of stainless steels (CORIONOX). Research Programme of the Reasearch Fund for Coal and Steel RTD.

Bertrand, Anne, These de Doctorat de L'Université Pierre et Marie Curie, PARIS VI, *Mise en evidence du phenomene de decuprification*, Décembre 1999.

Brett, Ana Maria Oliveira, Brett, Christopher M. A., *Electroquímica (Princípios, métodos e aplicações)*, Livraria Almedina, Coimbra, 1996.

Chang, R., *Química*, 8ª Ed., McGraw Hill, Lisboa, 2005.

CORINOX Project, *Avoiding catastrophic corrosion failure of stainless steels*, EUROPEAN COMMISION, Research Fund for Coal and Steel, 2006-2009.

CRC Handbook of Chemistry and Physics (87th ed.), Lidel, D. R. (Ed.), CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2007. (ISBN: 978-0849304873).

Denny A. J., *Principles and Prevention of Corrosion*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2nd ed. N.J., 1996. ISBN: 0-13-359993-0.

Dawson, J. L., Ferreira, M. G. S., *Crevice Corrosion on 316 Stainless Steel in 3% Sodium Chloride Solution*, Corros. Sci., 26 (1986) 1027-1040.

Drugli, J. M., Steinsmo, U., *Assessment of susceptibility to chloride stress corrosion cracking of highly alloyed stainless steels*, Avesta Sheffield Corrosion Management and Application Engineering, Norway, 4-1998.

Duplex Stainless Steels, 1008, 5, Centrum Tryck AB, Avesta, Sweden, 2007.

FitzGerald, K.P., Nairn, J., Skennerton, G., Atrens, A., *Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper,* Corros. Sci. 48 (2006) 2480-2509.

Fonseca, I.T.E., Santos, J. L., Proença, L. F.A., *Métodos Electroquímicos,Textos de Apoio a um bloco de aulas do Curso de Formação Profissional em Electroquímica de Materiais*, IST, Lisboa,1994.

Fonseca, I., *in Corrosão atmosférica: mapas de Portugal*, M. Elisabete Almeida, Mário S.G Ferreira. Eds., INETI, Lisboa, 1997 (ISBN: 972-6761611).

Fontana M. G. e Green N. D., Corrosion Engineering, New York, McGraw-Hill Inc, 1967.

Gaben, F., Vuillemin, B., Oltra, R., *Influence of The Chemical Composition and Electronic Structure of Passive Films Grown on 316L SS on Their Transient Electrochemical Behavior*, J. of Electrochem. Soc., 151 (2004) B595-B604.

Gentil, V., *Corrosão*, 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro, 2007 (ISBN: 978-8521615569).

Graedel, T.E., *Copper patinas formed in the atmosphere - II. A qualitative assessment of mechanisms*, Corros. Sci. 27 (1987) 741-769.

Haruna, T., Toyota, R., Shibata, T., *The effect of potencial on initiation and propagation of stress corrosion cracks for type 304L stainless steel in a chloride solution containing thiosulfate*, Corros. Sci., 39 (1997) 1873-1882.

Honess, C. and Harrison, A., *Importance of surface finish in the design of stainless steel*, Stainless Steel Industry, 15 (2006) 14-15.

Hoyt, S. L., *Metals and Alloys Data Book*, Reinhold Publishing Corporation. New York, 1943.

Johns, D. R. and Shemwell, K., *The crevice and stress corrosion cracking resistance of austenitic and duplex stainless steel fasteners",* Corros. Sci. 39 (1997) 473-481.

Kamaya, M., Totsuka, N., *Influence of interaction between multiple cracks on stress corrosion crack propagation*, Corros. Sci. 44 (2002) 2333-2352.

Kudryk, V., *Precious Metals: Mining, Extraction, and Processing*, Metallurgical Society of Aime, 1984 (ISBN: 978-0895204691).

Leckie H. P., Uhlig H. H. , *J.of Electrochem. Soc*. 113 (1966) 1262.

Leygraf, C., Graedel, T.E., *Atmospheric Corrosion*, Wiley-Interscience, New York, 2000 (ISBN: 978-0471372196).

Li, R., Ferreira, M. G. S., *The thermodynamic conditions for hydrogen generation inside a stress corrosion crack*, Corros. Sci. 38 (1996) 317-327.

Liou, H., Hsieh, R., Tsai, W., *Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels*, Corros. Sci., 44 (2002) 2841-2856.

Logan H.L.,*The Stress Corrosion of Metals*, J. Wiley & Sons, 1966.

Malik, A. U., Kutty, P. C. M., Siddiqi, N. A., Anadijani, I. N., Ahmed, S., *The influence of ph and chloride concentration on the corrosion behavior of AISI 316L steel in aqueous solutions*, Corros. Sci., 33 (1992) 1809-1827.

Neto, M. A. M., Sobral, A. V. C., *Caracterização microestrutural e de corrosão do aço inoxidável duplex*, 6º COTEQ Conferencia sobre Tecnologia de Equipamentos, 22º CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão, Salvador –Bahia, 19 a 22 de Agosto de 2002.

Prevéy, Paul S., Residual stress distributions produced by strain gage surface preparation, Proceedings of the 1986 SEM Spring Conference on Experimental Mechanics, Society for Experimental Mechanics, Inc., Bethel, CT, 1986, pp. 216-223.

Prevéy, Paul S., Current applications of X-ray diffraction residual stress measurement, Developments in materials characterization technologies, eds G. Vander Voort & J. Friel, ASM International, Materials Park, OH, 1996, pp 103-110.

Pletcher D., *Industrial Electrochemisty*, Chapman & Hall Ltd., 1st ed., London, 1982. ISBN: 0 412 26530 3.

Pourbaix M., *Corros. Sci. 3* (1963) 239.

Pourbaix M., *Corros. Sci.* 3 (1963) 217.

Refaey, S. A. M., Taha, F., El-Malak, A. M. Abd, *Corrosion and inhbition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of Cl^- and Br^- anions*, Appl. Surf. Sci. 242 (2005) 114-120.

Refaey, S. A. M., Taha, F., El-Malak, A. M. Abd, *Corrosion and Inhibition of 316L stainless steel in neutral medium by 2-Mercaptobenzimidzole*, Int. J. Electrochem. Sci., 1 (2006) 80-91.

Rodrigues, João Alexandre Guarita da Silva, *Estudos Potenciostáticos sobre os processos de passivação e transpassivação do cobre em água do mar*, Relatório de Estágio da Licenciatura em Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Julho de 2002.

Serebrinsky, S. A., Duffó, G.S., Galvele, J. R., *Effect of strain rate on stress corrosion crack velocity: difference between intergranular and transgranular cracking*, Corros. Sci.,41 (1999) 191-195.

Seymour, R. J., O'Farrelly, J. I., *Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.

Standard Cr-Ni-Mo Stainless Steels, 1198, 2, Centrum Tryck AB, Avesta, Sweden, 2006.

Sugimoto K. e Sawada Y., *The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions*, Corros. Sci., 17 (1977) 425-445.

The Columbia Encyclopedia (6th ed.), Columbia University Press, New York, 2000 (ISBN: 0-7876-5015-3).

Wilde B. E., *Corrosion,* Nat. Associ. of Corrosi. Eng. 28 (1972) 283.

Wijensinghe, T. L. S., Blackwood, D. J. , Corrosi. Sci. 49 (2007) 1755-1764

Wranglén G., *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*, Butler and Tanner Ltd, London, 1972.

www.Wikipedia.pt

NP 3690:1989 - Papel, cartão e pastas. Determinação do pH dos extractos aquosos.

ASTM G 61 - 1986: Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-nickel-, or cobalt-based alloys

ASTM F2129 - 08 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices