Campus de São Carlos

**CORROSÃO SOB TENSÃO DE UM AÇO
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO
CLORETOS**

Neide Aparecida Mariano

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

✓

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

**CORROSÃO SOB TENSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO EM SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO
CLORETOS**

NEIDE APARECIDA MARIANO

**Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos, da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Dirceu Spinelli

DEDALUS - Acervo - EESC

31100016387

SÃO CARLOS

1997

Class.	TESE - EESC
Curt.	3294
Tombo	1060/97

Área: Engenharia Metalúrgica.

st 0747193

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP

M333c Mariano, Neide Aparecida
Corrosão sob tensão de um aço inoxidável
austenítico em soluções aquosas contendo cloretos
/ Neide Aparecida Mariano. -- São Carlos, 1997.

Tese (Doutorado). -- Escola de Engenharia
de São Carlos-Universidade de São Paulo, 1997.
Área: Engenharia Metalúrgica
Orientador: Prof. Dr. Dirceu Spinelli

1. Corrosão sob tensão. 2. Cloretos. 3. Aço
inoxidável. 4. Fator limite de intensidade de
tensão. I. Título

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese defendida e aprovada em 20-2-1997
pela Comissão Julgadora:

Prof. Assoc. **DIRCEU SPINELLI** (Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Prof. Assoc. **SAMUEL IRATI NOVAES GOMES**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Prof. Doutor **WALDEK WLADIMIR BOSE FILHO**
(Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Prof. Livre-Docente **ITAMAR FERREIRA**
(UNICAMP - Campinas, SP)

Prof. Dr. **SEBASTIÃO ELIAS KURI**
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)

Prof. Doutor **OVIDIO RICHARD CRNKOVIC**
Coordenador da Área de Engenharia Metalúrgica

JOSE CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

*Ao meu filho Vinícius
e ao meu marido Ossamu*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dirceu Spinelli, pela orientação fornecida durante a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Cândido, da Universidade Federal de Ouro Preto, pela inestimável ajuda nos ensaios eletroquímicos, realizados na UFMG - Laboratório de Corrosão. E ao Prof. Luiz Marino pelas sugestões durante o trabalho.

A Elíria A. Pallone, pela assistência junto ao microscópio eletrônico de varredura do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Ao Tico, do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP pela confecção dos corpos de prova utilizados neste trabalho.

Ao Alemão, da Foto Arte, pela confecção das fotos deste trabalho.

A Eletrometal S/A Metais Especiais, pelo fornecimento do aço utilizado neste trabalho.

A todos os colegas, professores, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP, pela colaboração direta ou indireta prestada na elaboração deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xiv
RESUMO.....	xix
<i>ABSTRACT</i>	xx
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1- Características Gerais dos Aços Inoxidáveis.....	3
2.1.1- Aços Inoxidáveis Ferríticos.....	11
2.1.2- Aços Inoxidáveis Martensíticos.....	14
2.1.3- Aços Inoxidáveis Austeníticos.....	15
2.1.4- Aços Inoxidáveis Duplex.....	20
2.1.5- Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação.....	21
2.2- Efeitos dos Elementos de Liga sobre os Aços Inoxidáveis.....	23
2.3- Aços Inoxidáveis Austeníticos do Sistema Cromo-Manganês-Nitrogênio.....	30
2.3.1- Comportamento Microestrutural.....	32
2.3.2- Comportamento Mecânico.....	38
2.4- Corrosão Sob Tensão.....	44
2.4.1- Considerações Gerais.....	44
2.4.2- Mecanismos de Corrosão Sob Tensão.....	46
2.4.3- Morfologia da Trinca.....	52
2.4.4- Ensaio de Corrosão Sob Tensão.....	53
2.4.5- Corrosão Sob Tensão Associado à Mecânica de Fratura.....	56
2.4.6- Métodos Gerais para Proteção Contra Corrosão.....	60
2.5- Considerações Gerais sobre Eletroquímica.....	60
2.5.1- Passividade.....	67

3- MATERIAL E MÉTODO.....	69
3.1- Caracterização do Aço.....	69
3.2- Tratamento Térmico de Sensitização.....	70
3.3- Tratamento Térmico de Solubilização.....	70
3.4- Análise Metalográfica.....	71
3.5- Ensaio de Dureza.....	71
3.6- Ensaio Dilatométrico.....	72
3.7- Ensaio Eletroquímico.....	73
3.8- Ensaio Mecânico de Tração.....	74
3.8.1- Ensaio de Tração na Temperatura Ambiente.....	74
3.8.2- Ensaio de Tração a Temperatura de 150°C.....	76
3.9- Microanálise Semi-Quantitativa e Qualitativa por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
3.10- Análise da Superfície Fraturada por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	77
3.11- Ensaio de Corrosão Sob Tensão.....	77
3.11.1- Meios Corrosivos Empregados.....	78
3.11.2- Corpos de Prova Utilizados.....	79
3.11.3- Carregamento do Corpo de Prova.....	83
3.11.4- Pré-trinca por Fadiga.....	84
3.11.5- Determinação do Fator de Intensidade de Tensão.....	86
3.11.6- Duração dos Ensaio.....	90
3.11.7- Cálculo da Taxa de Propagação de Trinca.....	91
3.11.8- Procedimento para Realização dos Ensaio.....	93
3.11.9- Validade do Ensaio.....	97
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
4.1- Tratamento Térmico de Sensitização.....	99
4.2- Análise Microestrutural do Aço.....	101
4.2.1- Na Condição Como Recebido.....	102
4.2.2- Na Condição de Sensitizado.....	109

4.2.3- Na Condição de Solubilizado.....	109
4.2.4- Determinação do Tamanho de Grão.....	112
4.3- Propriedades Mecânicas.....	113
4.3.1- Ensaio de Tração.....	113
4.3.2- Ensaio de Dureza.....	125
4.4- Corrosão Sob Tensão do Aço E3949 em Soluções Aquosas Contendo Cloretos	127
4.4.1- Corrosão Sob Tensão do Aço E3949 em Solução de 3,5% em Peso de NaCl e Meio Marinho Sintético.....	127
4.4.2- Corrosão Sob Tensão do Aço E3949 em Solução de 45% em Peso de $MgCl_2$ na Temperatura de Ebulição de 154°C.....	132
4.4.2.1- Cálculo do Fator Limite de Intensidade de Corrosão Sob Tensão.....	132
4.4.2.2- Aspectos Fractográficos do Aço E3949 Após Ensaio de Corrosão Sob Tensão.....	147
4.4.2.3- Taxa de Propagação de Trinca em Função do Fator de Intensidade de Tensão.....	150
4.5- Determinação das Curvas de Polarização Potenciodinâmica.....	157
4.5.1- Morfologia da Superfície Atacada.....	170
5- CONCLUSÕES.....	176
6- SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	178
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	179

LISTA DE FIGURAS

Figura 01-	Esquema mostrando a família dos aços inoxidáveis austeníticos, conforme a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).....	5
Figura 02-	Esquema mostrando a família dos aços inoxidáveis ferríticos, conforme a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).....	6
Figura 03-	Esquema mostrando a família dos aços inoxidáveis martensítico, conforme a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).....	7
Figura 04-	Diagrama de equilíbrio de fases do sistema ferro-cromo, segundo NOVAK (1977).....	10
Figura 05	Representação esquemática da precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão, processo de sensibilização, segundo JONES (1992).....	18
Figura 06	Efeito da temperatura sobre o tempo necessário para sensibilizar os aços inoxidáveis, variando o teor de carbono, segundo DAVISON (1987).....	19
Figura 07-	Diagrama de Schaeffler, segundo SCHAEFFER (1949).....	25
Figura 08-	Diagrama de DeLong, segundo a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).....	26
Figura 09-	Secção do diagrama de equilíbrio do sistema ferro-cromo, (a) sem carbono; (b) mostra o efeito da adição de carbono sobre a liga, segundo LULA (1986).....	29
Figura 10-	Isoterma a 1000°C do diagrama de equilíbrio ternário do	

	sistema Fe-Cr-Mn, para uma liga com 0,1% em peso, segundo COLOMBIER & HOCHMANN (1968).....	33
Figura 11-	Secção transversal do pseudobinário do sistema Fe-Cr-Mn, segundo NOVAK (1977).....	34
Figura 12-	Efeito do teor do níquel, manganês e nitrogênio num aço inoxidável austenítico com 18,5%Cr e 0,05-0,08%C em peso, depois de solubilizado a 1075°C, segundo NOVAK (1977).....	35
Figura 13-	Efeito dos teores de cromo, manganês e níquel, num aço inoxidável austenítico com teores de carbono e nitrogênio respectivamente, nas faixas 0,12-0,15%C e 0,08-0,15%N (ambos em porcentagem em peso), após a solubilização a 1075°C, segundo NOVAK (1977).....	35
Figura 14-	Diagrama estrutural do sistema Fe-Cr-Mn, com dados experimentais de KATO et al.(1976).....	37
Figura 15-	Propriedade mecânica do aço solubilizado em função do teor de (a) nitrogênio, (b) carbono. Segundo, ORITA et al. (1990)..	39
Figura 16-	Efeitos da taxa de deformação à frio dos teores de nitrogênio e carbono sobre as propriedades de alongamento e limite de escoamento com deformação 0,2%. (a) nitrogênio, (b) carbono. Segundo, ORITA et al. (1990).....	40
Figura 17-	Curvas típicas de tensão versus deformação para ligas de Fe-Mn-5Cr. Segundo, KATO et al. (1976).....	41
Figura 18-	Propriedades mecânica das ligas Fe-Mn-5Cr a 20°C e -180 °C. Segundo, KATO et al. (1976).....	42
Figura 19-	Esquema de uma ponta de trinca, mostrando as etapas de propagação de trinca. Segundo CRAIG (1985).....	50
Figura 20-	Representação esquemática da taxa de propagação de trinca em CST em função da intensidade de tensão, segundo conforme SPROWLS (1985).....	58
Figura 21-	Curva típica de polarização anódica potenciodinâmica com os	

	parâmetros eletroquímicos de interesse.....	62
Figura 22-	Representação esquemática da curva de polarização por ativação, combinada à reações anódicas e catódicas de um metal sofrendo corrosão.....	65
Figura 23-	Representação esquemática do corpo de prova para ensaio de tração, segundo a norma ASTM E 8M-94b (1994). Dimensões em mm.....	75
Figura 24-	Esquema do sistema usado para a realização dos ensaios de corrosão sob tensão empregando solução de 45% em peso de $MgCl_2$ e meio marinho sintético, ambos na temperatura de ebulição.....	80
Figura 25-	Esquema mostrando a configuração da retirada dos corpos de prova, tipo DCB e C(T) do tubo. Todos foram posteriormente usinados com o plano da trinca na orientação R-L.....	81
Figura 26-	Esquema do corpo de prova, tipo DCB, usado nos ensaios de corrosão sob tensão, segundo a norma BSI 6980. Dimensões em mm.....	82
Figura 27-	Esquema do corpo de prova, tipo DCB, usado nos ensaios de corrosão sob tensão, segundo a norma NACE TM 177-90. Dimensões em mm.....	82
Figura 28-	Esquema do corpo de prova, tipo C(T), usado nos ensaios de corrosão sob tensão, segundo a norma ASTM E 647-93. Dimensões em mm.....	83
Figura 29-	Representação esquemática da cunha empregada nos ensaios de corrosão sob tensão.....	84
Figura 30-	Fotomicrografia eletrônica de varredura do aço inoxidável austenítico E3949 na condição sensibilizada, tratamento a 650°C pelo período de (a) vinte horas, (b) cinco horas. Seção transversal. Ataque eletrolítico: ácido oxálico.....	100

Figura 31-	Fotomicrografia eletrônica de varredura do aço inoxidável austenítico E3949 na condição sensitizada, tratamento a 650°C por cinco horas, indicando as regiões da realização das microanálises. Seção transversal. Ataque eletroquímico: ácido oxálico.....	101
Figura 32-	Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura típica apresentada pelo aço inoxidável E3949 como recebido, nas seções: (a) transversal; (b) longitudinal radial e (c) longitudinal tangencial. Ataque químico: 3ml HF + 10ml HNO ₃ + 87ml H ₂ O.....	103
Figura 33-	Curva de resfriamento e aquecimento do ensaio dilatométrico.....	105
Figura 34-	Curva do ensaio dilatométrico realizado a baixa temperatura.....	106
Figura 35-	Fotomicrografia eletrônica de varredura do aço inoxidável E3949 como recebido, amostra retirada do centro da espessura do tubo e na seção transversal, mostrando a presença de maclas.....	106
Figura 36-	Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando inclusões esféricas alojadas na matriz do aço inoxidável E3949 como recebido. (a) inclusão rica em Si e Mn; (b) inclusão rica em Mo e Mn; (c) inclusão rica em Nb alojada numa microcavidade.....	108
Figura 37-	Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura apresentada pelo aço E3949 sensitizado nas seções. (a) transversal; (b) longitudinal radial; (c) longitudinal tangencial. Ataque químico: 3mlHF + 10ml HNO ₃ + 87ml H ₂ O.....	110
Figura 38-	Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura apresentada pelo aço E3949 solubilizado nas	

	seções: (a) transversal; (b) longitudinal radial; (c) longitudinal tangencial. Ataque químico: 3mlHf + 10ml HNO ₃ + 87ml H ₂ O.....	111
Figura 39-	Microfratografia eletrônica de varredura da superfície de fratura do corpo de prova de tração do aço E3949 como recebido, mostrando o aspecto de fratura dúctil. Corpos de prova ensaiados a temperatura ambiente e tracionados nas direções: (a) longitudinal; (b) radial e mostrando microvazios com a presença de inclusões como (1) Mn; (2) Mn e Si; (c) tangencial; (d) corpo de prova tracionado na direção longitudinal, ensaiado a 150°C.....	120
Figura 40-	Espectro de EDX do corpo de prova tracionado na direção radial, mostrando picos indicando a presença de inclusões: (a) matriz do aço; (b) inclusão rica em Mn; (c) inclusão rica em Mn e Si.....	122
Figura 41-	Microfratografia eletrônica de varredura da superfície fraturada dos corpos de prova de tracionados na direção longitudinal do tubo do aço E3949 sensibilizado, mostrando o aspecto de fratura dúctil. (a) ensaiado a temperatura ambiente; (b) ensaiado a 150°C.....	123
Figura 42-	Microfratografia eletrônica de varredura da superfície de fratura do corpo de prova de tracionados na direção longitudinal do tubo do aço E3949 solubilizado, mostrando o aspecto de fratura dúctil. (a) ensaiado a temperatura ambiente; (b) ensaiado a 150°C.....	124
Figura 43-	Aspecto macroscópicos típicos da superfície de fratura de um corpo de prova do aço E3949. (a) ensaiado na temperatura ambiente; (b) ensaiado a 150°C.....	126
Figura 44-	Vista macroscópica de um corpo de prova fraturado do tipo DCB, segundo a norma BSI 6980 (1990), do aço E3949 como	

	recebido, ensaiado por 90 dias em meio marinho sintético na temperatura ambiente. Região: 1-entalhe; 2-pré-trinca por fadiga; 3-ruptura final.....	130
Figura 45-	Vista macroscópica de um corpo de prova fraturado do tipo DCB, segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990), do aço E3949 como recebido, ensaiado por 55 dias em meio marinho sintético na temperatura de ebulição. Região: 1-entalhe; 2-pré-trinca por fadiga; 3-ruptura final.....	131
Figura 46-	Fator de intensidade de tensão calculado em função do comprimento da trinca, a_o , para vários deslocamentos aplicados. Para corpos de prova do tipo DCB com entalhe lateral e dimensões especificadas neste trabalho, segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990).....	138
Figura 47-	Fator de intensidade de tensão calculado em função do comprimento da trinca, a_o , para vários deslocamentos aplicados. Para corpos de prova do tipo DCB com entalhe lateral e dimensões especificadas neste trabalho, segundo a norma BSI 6980 (1990).....	138
Figura 48-	Fator de intensidade de tensão calculada em função do comprimento da trinca, a_o , para várias cargas, P_o , aplicadas pelas cunhas. Para corpos de prova do tipo DCB com entalhe lateral e dimensões especificadas neste trabalho, segundo a norma BSI 6980 (1990).....	140
Figura 49-	Fator de intensidade de tensão calculada em função do comprimento da trinca, a_o , para várias cargas, P_o , aplicadas pelas cunhas. Para corpos de prova do tipo DCB com entalhe lateral e dimensões especificadas neste trabalho, segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990).....	140
Figura 50-	Fator de intensidade de tensão calculada em função do comprimento da trinca, a_o , para várias cargas, P_o , aplicadas	

	pelas cunhas. Para corpos de prova do tipo DCB com entalhe lateral e dimensões especificadas neste trabalho, segundo a norma ASTM E647-93 (1993).....	141
Figura 51-	Aspectos macroscópicos de uma frente de trinca coplanar (côncava) típica, de um corpo de prova do tipo DCB. Segundo a norma BSI 6980 (1990). Região: 1- entalhe; 2- pré-trinca por fadiga; 3- propagação de trinca por CST; 4- ruptura final.....	142
Figura 52-	Aspectos macroscópicos de uma frente de trinca coplanar (côncava) típica, de um corpo de prova do tipo C(T). Segundo a norma ASTM E 647-93 (1993). Região: 1- entalhe; 2- pré-trinca por fadiga; 3- propagação de trinca por CST; 4- ruptura final.....	142
Figura 53-	Aspectos macroscópicos de uma frente de trinca não coplanar (convexa) típica, em um corpo de prova do tipo DCB. Segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990). Região: 1- entalhe; 2- pré-trinca por fadiga; 3- propagação de trinca por CST; 4- ruptura final.....	143
Figura 54-	Vista macroscópica de um corpode prova fraturado do tipo C(T) do aço E3949 solubilizado, ensaiado por 40 dias em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição. Região: 1-entalhe; 2-pré-trinca por fadiga; 3-propagação de trinca por CST; 4-ruptura final.....	145
Figura 55-	Microfratografia dos corpos de prova do aço como recebido trincas predominantemente transgranulares. (a) corpo de prova DCB, segundo a norma BSI 6980 (1990); (b) corpo de prova DCB, segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990); (c) corpo de prova C(T), segundo a norma ASTM E 647-93 (1993). (direção de propagação da trinca, de cima para baixo).....	148
Figura 56-	Microfratografia dos corpos de prova do aço sensitizado,	

	mostrando trincas predominantemente intergranular. Corpo de prova DCB, segundo a norma BSI 6980 (1990). (direção de propagação da trinca, da esquerda para direita).....	149
Figura 57-	Fotomicrografia eletrônica de varredura da superfície de propagação da trinca, preparada metalograficamente, mostrando a forma típica de propagação da trinca no aço E3949. (a) Como recebido. (b) Sensitizado.	151
Figura 58-	Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando o caminho típico em zigue-zague de uma trinca principal com ramificações secundárias no aço E3949.....	152
Figura 59	Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a superfície lateral de um corpo de prova do aço E3949 como recebido submetido à ensaio de CST de longa duração.....	152
Figura 60-	Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a superfície lateral de um corpo de prova do aço E3949 sensitizado submetido à ensaio de CST de longa duração.....	153
Figura 61-	Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a superfície lateral de um corpo de prova do aço E3949 solubilizado submetido à ensaio de CST de longa duração.....	153
Figura 62	Curva do comprimento da trinca em função do tempo de ensaio, para os corpos de prova A5, A8 e A10 do tipo DCB em solução de 45% de $MgCl_2$ a $154^{\circ}C$	155
Figura 63-	Taxa de propagação da trinca em função do fator de intensidade de tensão para corpos de prova DCB em solução de 45% de $MgCl_2$ a $154^{\circ}C$	156
Figura 64-	Curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido em meio marinho sintético, na temperatura ambiente. (a) meio aerado; (b) meio desaerado.....	159
Figura 65-	Diagrama das curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido, em meio marinho sintético aerado e	

	desaerado, à temperatura ambiente.....	160
Figura 66-	Curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido em 3,5% em peso de NaCl, na temperatura ambiente. (a) meio aerado; (b) meio desaerado.....	161
Figura 67-	Diagrama das curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido, em 3,5% em peso de NaCl aerado e desaerado, na temperatura ambiente.....	162
Figura 68-	Curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949, no meio 35% em peso de $MgCl_2$, na temperatura ambiente. (a) aço como recebido; (b) aço sensitizado; (c) aço solubilizado....	165
Figura 69-	Diagrama das curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 no meio 35% em peso de $MgCl_2$ na temperatura ambiente.....	166
Figura 70-	Curvas de polarização potenciodinâmica do aço no meio 45% em peso de $MgCl_2$, na temperatura de ebulição. (a) aço como recebido; (b) aço sensitizado; (c) aço solubilizado.....	168
Figura 71-	Diagrama das curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949, no meio 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição.....	169
Figura 72-	Curvas de polarização potenciodinâmica aço E3949 como recebido, em meios sem a presença de oxigênio.....	169
Figura 73-	Aspectos da superfície do aço E3949 como recebido. (a) em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ temperatura de ebulição; (b) em solução de 35% em peso de $MgCl_2$ na temperatura ambiente; (c) em meio marinho sintético aerado; (d) em solução de 3,5% em peso de NaCl aerado.....	172
Figura 74-	Detalhe da superfície do aço E3949 como recebido. (a) em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição; (b) em solução de 35% em peso de $MgCl_2$ na temperatura ambiente; (c) em meio marinho sintético aerado;	

(d) em solução de 3,5% em peso de NaCl aerado..... 173

Figura 75- Detalhe dos pites do aço E3949 como recebido. (a) em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição; (b) em solução de 35% em peso de $MgCl_2$ na temperatura ambiente; (c) em meio marinho sintético aerado; (d) em solução de 3,5% em peso de NaCl aerado..... 175

LISTA DE TABELAS

Tabela 01-	Teores de carbono e nitrogênio (% em peso), obtidos nos processos de fabricação dos aços inoxidáveis segundo PICKERING (1978).....	8
Tabela 02-	Composição química de alguns aços inoxidáveis típicos, em porcentagem peso, segundo a classificação AISI e UNS, conforme a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).....	12
Tabela 03-	Efeitos dos elementos de liga sobre as fases presentes em várias ligas, conforme HADDICK et al. (1978).....	38
Tabela 04-	Características do encruamento das ligas Fe-Cr a temperatura ambiente, segundo KATO et al. (1996).....	44
Tabela 05-	Composição química do aço E3949, em % em peso.....	69
Tabela 06-	Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração a temperatura ambiente e na temperatura a 150°C.....	75
Tabela 07-	Resultados da microanálise semi-quantitativa por EDX.....	107
Tabela 08-	Resultados do tamanho médio de grão do aço E3949, segundo o método de Jeffries. Valores fornecidos em μm	113
Tabela 09-	Resultados experimentais das propriedades mecânicas de tração do aço inoxidável E3949 nas condições: como recebido, sensibilizado e solubilizado, a temperatura ambiente e a 150°C.....	115
Tabela 10-	Propriedades mecânicas de tração de aços inoxidáveis austeníticos a temperatura ambiente, conforme dados de literatura.....	117
Tabela 11-	Resultados das medidas de dureza em Vickers (HV10) nas seções transversal e longitudinal radial do tubo do aço inoxidável E3949 nas condições como recebido, sensibilizado e solubilizado...	125
Tabela 12-	Resultados experimentais de corrosão sob tensão do aço austenítico E3949, em meios marinho sintético na temperatura	

	ambiente e de ebulição e 3,5% em peso de NaCl na temperatura ambiente.....	129
Tabela 13-	Resultados experimentais de corrosão sob tensão do aço E3949, em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição.....	134
Tabela 14-	Parâmetro experimental de deslocamento envolvidos nos ensaios de corrosão sob tensão do aço E3949 como recebido, em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição, para corpos de prova DCB.	
Tabela 15-	Resultados do ensaio de CST com frente de propagação da trinca convexa.....	143
Tabela 16-	Resultados experimentais de corrosão sob tensão do aço E3949 solubilizado, em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição.....	145
Tabela 17-	Resultados das medidas de dureza dos corpos de prova de CST, no início e final dos ensaios em solução de 45% em peso de $MgCl_2$	147
Tabela 18-	Resultados dos ensaios da taxa de crescimento da trinca.....	154
Tabela 19-	Parâmetros da equação obtidos a partir dos dados experimental...	155
Tabela 20-	Valores de K_{ISCC} e taxa de propagação de trinca (da/dt), na região de plato, de alguns aços inoxidáveis em solução de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição.....	157
Tabela 21-	Parâmetros eletroquímicos característicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica para o aço E3949, e as concentrações de íons de cloreto e oxigênio nos meios marinho sintético e solução aquosa contendo 3,5% em peso de NaCl, à temperatura ambiente.....	160
Tabela 22-	Parâmetros eletroquímicos característicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica para o aço E3949.....	170
Tabela 23-	Parâmetros eletroquímicos característicos obtidos de curvas de	

polarização potenciodinâmica, segundo CÂNDIDO & VILLEGAS (1996).....	170
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

a	- comprimento de trinca.
a_{cr}	- comprimento crítico da trinca.
a_n	- distância do centro aplicação de carga até a ponta do entalhe, no corpo de prova dos ensaios de corrosão sob tensão.
a_o	- distância entre a ponta da trinca e a cunha.
a_l	- distância entre a ponta da trinca e o centro de aplicação de carga.
a_{ext}	- distância da ponta da pré
A	- seção útil do corpo de prova de tração.
A_o	- área inicial da seção transversal do corpo de prova de tração.
AISI	- American Iron and Steel Institute.
AOD	- Descarbonetação Argônio.
ASTM	- American Society for Testing and Materials.
B	- espessura do corpo de prova de ensaio de corrosão sob tensão.
B_n	- espessura do corpo de prova de ensaio de corrosão sob tensão, medida entre as raízes dos entalhes laterais.
BSI	- British Standard Institution.
C	- comprimento total dos corpos de prova de ensaio de corrosão sob tensão.
$C(T)$	- compact tension.
CCC	- estrutura cúbica de corpo centrado.
CFC	- estrutura de face centrada.
CST	- corrosão sob tensão.
CSF	- corrosão sob fadiga.
D	- diâmetro de corpo de prova.
DCB	- double cantilever beam.
$(da/dt)_p$	- taxa de propagação de trinca por corrosão sob tensão, na região do

	plato.
E	- módulo de elasticidade.
E_{crit}	- potencial crítico.
E_{corr}	- potencial de corrosão.
EDX	- Energy Dispersive X-Ray
$E_{el(liga)}$	- equivalente eletroquímico da liga.
E_p	- potencial de passivação.
E_{pit}	- potencial de pite.
FN	- Ferrite Number
H	- metade da altura dos corpos de prova de ensaio de corrosão sob tensão.
HC	- estrutura hexagonal compacta.
HV10	- medida de dureza Vickers, com carga de 10kg.
i_{corr}	- densidade de corrente de corrosão.
i_{crit}	- densidade de corrente crítica.
i_{pass}	- densidade de corrente de passivação.
I_a	- corrente de polarização anódica.
I_c	- corrente de polarização catódica.
I_{corr}	- corrente de corrosão.
K	- coeficiente de resistência.
K_I	- fator de intensidade de tensão.
K_{IC}	- intensidade de tensão crítica (tenacidade à fratura).
K_{IO}	- fator inicial de intensidade de tensão em corrosão sob tensão.
K_{ISCC}	- fator limite de intensidade de tensão .
l_o	- comprimento inicial do corpo de prova de tração.
L	- direção longitudinal do tubo.
M	- comprimento total da cunha.

M_d	- temperatura de transformação da austenita em martensita por deformação.
M_s	- temperatura de transformação da austenita em martensita por solubilização.
MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura.
MTS	- Material Test System
MWD	- Measuring While Drilling.
n	- expoente de encruamento.
N	- largura do entalhe de corpos de prova do tipo DCB.
nK	- índice de taxa de encruamento.
P	- carga aplicada.
P_0	- carga aplicada pela cunha.
P_1	- carga aplicada pela máquina de tração sobre a linha de carga.
r_p	- tamanho da zona plástica.
R	- direção radial do tubo.
R.A.	- redução de área.
RE	- aço como recebido.
R_{corr}	- taxa de corrosão.
R_p	- resistência de polarização.
SAE	- Society for automotive Engineers.
SE	- aço sensitizado.
SEM	- Scanning Electron Microscope.
SO	- aço solubilizado.
t	- tempo de ensaio.
T	- direção tangencial ou circunferencial do tubo.
UNS	- Unified Numbering System.
V	- deslocamento do braço do corpo de prova, devido a inserção de uma cunha.

V_{ext}	- deslocamento do braço do corpo de prova na posição onde foi acoplado o extensômetro.
V_o	- deslocamento do braço do corpo de prova na posição onde a cunha foi alojada.
V_l	- deslocamento do braço do corpo de prova no centro da linha de carga.
W	- distância do centro de aplicação de carga até o final do corpo de prova de ensaio de corrosão sob tensão = largura do corpo de prova.
X	- espessura da cunha.
Y	- largura da cunha.
α'	- fase alfa primária.
α	- fase alfa (ferrita).
β_a	- constante de Tafel anódica.
β_c	- constante de Tafel catódica.
γ	- fase gama (austenita).
ε	- fase martensita epsilon.
ε_p	- deformação plástica real.
ε_t	- alongamento total.
δ	- fase ferrita delta.
σ	- fase sigma.
σ_E	- limite de escoamento com deformação a 0,2%.
σ_r	- tensão real.
σ_R	- limite de resistência.
σ_T	- tensão de tração uniaxial
ρ_{liga}	- densidade da liga.
ΔE	- variação do potencial.
ΔI	- variação da corrente.

- ΔK_I - variação do fator de intensidade de tensão.
 Δl - elongação útil do corpo de prova de tração.

RESUMO

MARIANO, N.A. *Corrosão sob tensão de um aço inoxidável austenítico em soluções aquosas contendo cloretos*. São Carlos, 1997. 194p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

No presente trabalho foi estudado o comportamento de um aço inoxidável austenítico do sistema Fe-Cr-Mn-N, nas condições como recebido, solubilizado e sensibilizado, quando submetidos à meios contendo cloretos. Para analisar a suscetibilidade à corrosão sob tensão foram utilizados corpos de prova dos tipos DCB ("Double Cantilever Beam") e C(T) ("Compact-Tension"), pré-trincados em fadiga, com entalhes laterais e carregados com cunhas. Os meios empregados foram as soluções aquosas 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição de $154^{\circ}C$, água do mar sintética na temperatura ambiente e de ebulição de $100^{\circ}C$ e 3,5% em peso de NaCl na temperatura ambiente. A suscetibilidade à corrosão sob tensão foi avaliada em termos do fator limite de intensidade de tensão, K_{ISCC} , e foram caracterizados os aspectos fractográficos dos corpos de prova em que ocorreram propagação de trinca por corrosão sob tensão. Foi verificado que apenas os corpos de prova do aço E3949 nas condições como recebido e sensibilizado, foram suscetíveis à corrosão sob tensão em solução aquosa de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição. Também foi determinado o comportamento eletroquímico do material nas condições citadas acima com relação aos meios empregados. Os resultados das curvas de polarização obtidas mostraram que o material apresenta baixa resistência à corrosão, principalmente em meios de $MgCl_2$.

Palavras Chaves: corrosão sob tensão, cloretos, aço inoxidável, fator limite de intensidade de tensão.

ABSTRACT

MARIANO, N.A. *Stress Corrosion Cracking of austenitic stainless steel in chlorides environments*. São Carlos, 1997. 194p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

The present work studies the stress corrosion cracking behavior in austenitic Fe-Cr-Mn-N stainless steel, in as received, solubilized and sensitized conditions, when submitted to several chlorides environments. To evaluate the stress corrosion cracking susceptibility, DCB ("Double Cantilever Beam") and C(T) ("Compact-Tension") specimens, fatigue precracked, side grooved and wedge loaded were used. The environments employed were boiling solution of 45 wt% of MgCl_2 at 154°C , synthetic sea water at room and 100°C temperatures, and a solution with 3,5 wt% of NaCl at room temperature. The susceptibility to stress corrosion cracking has been evaluated in terms of the threshold stress intensity factor, K_{ISCC} , and the fracture surface appearance of those specimens whose the crack propagation took place was characterized. The results showed that only the specimens in the as received and sensitized conditions, were susceptible to the stress corrosion cracking effect in the solution with 45 wt% of MgCl_2 at the boiling temperature. Also, it has been verified the electrochemical behavior of this steel when submitted in the above environments. The results of polarization curves showed that the material presents low corrosion strength, mainly in MgCl_2 environments.

key-Words: stress corrosion cracking, austenitic stainless steel, chloride, threshold stress intensity factor.

1-INTRODUÇÃO

Devido a escassez do níquel durante a Segunda Guerra Mundial, houve a necessidade de desenvolver novas ligas de aços inoxidáveis com teores de níquel menores do que eram utilizados normalmente, desta forma, o primeiro substituto parcial do níquel nos aços do grupo austenítico foi o manganês.

Desde então, intensificou-se os estudos sobre os aços inoxidáveis austeníticos do sistema Ferro-Cromo-Manganês-Nitrogênio (Fe-Cr-Mn-N).

O manganês não possui os mesmos efeitos de resistência que o níquel e o cromo normalmente apresentam, assim, para fabricar tais aços e manter as mesmas características de resistência à corrosão dos inoxidáveis é necessário manter um teor mesmo que mínimo de níquel (normalmente menor que 5,0%Ni em peso), em sua composição.

Os aços inoxidáveis austeníticos pertencentes ao sistema Fe-Cr-Mn-N são reconhecidamente adequados para aplicações industriais especiais, normalmente utilizados na fabricação de colares para brocas de perfuração de petróleo, pois as condições de serviço nestas indústrias normalmente exigem materiais resistentes, tanto a esforços estáticos como dinâmicos, como a meios corrosivos.

A função destes colares é a de alojar instrumentos no sentido de direcionar a perfuração de poços de petróleo e para isto se faz necessário que o material usado apresente baixa permeabilidade magnética, elevada resistência à tração e à fadiga, além de resistência à corrosão e ao desgaste.

Como os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidos por tratamentos térmicos, a resistência mecânica desejada é obtida por trabalho mecânico. Os aços do sistema Fe-Cr-Mn-N empregados nos serviços descritos acima são geralmente forjados a morno e por esta razão somente os aços com estrutura austenítica altamente estável são desejáveis, nos quais até mesmo um elevado grau de deformação à frio não produzirá martensita, que poderá ser prejudicial às propriedades não magnéticas.

Desta forma, é necessário o conhecimento do comportamento deste aço frente a corrosão provocada pela interação com o meio corrosivo e a solicitação mecânica exigida sobre o material.

Corrosão sob tensão é um processo resultante da interação entre um material metálico e um meio corrosivo, o qual levará à fratura precoce do material devido a determinados níveis de tensão aplicados ou já existentes sobre o mesmo. Os ensaios são geralmente efetuados com o objetivo de selecionar adequadamente o material para uma aplicação específica ou de comparar o comportamento do material sob variações do meio corrosivo, e simulam as condições de serviço do material empregado em determinado meio de trabalho.

Este trabalho tem como objetivo o estudo do comportamento de um aço inoxidável austenítico do sistema Fe-Cr-Mn-N quanto a suscetibilidade à corrosão sob tensão, (CST), em solução aquosa contendo 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição, água do mar sintética na temperatura ambiente e na de ebulição e 3,5% em peso de NaCl na temperatura ambiente, aplicando o conceito de fator limite de intensidade de tensão, K_{ISCC} , da mecânica da fratura, e empregando corpos de prova dos tipos DCB (Double Cantilever Beam) e C(T) (Compact Tensile), entalhados e pré-trincados por fadiga .

Caracterizou-se o aço em estudo, através da obtenção de suas propriedades mecânicas, análise microestrutural, determinação da condição de sensibilização do aço e obtenção das curvas de polarização e parâmetros eletroquímicos, nos meios corrosivos estudados.

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Características Gerais dos Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas basicamente de ferro, cromo e certos elementos de liga como níquel, molibdênio, manganês, nióbio, titânio e outros, que são adicionados com o propósito de melhorar as propriedades mecânicas e conferir sua principal característica, que é a resistência à corrosão em diversos meios, associados ou não ao efeito da temperatura, daí advém o termo “inoxidável”.

Os aços inoxidáveis geralmente apresentam um teor de cromo no mínimo de 10-12%Cr em peso, para garantir a resistência à corrosão, e no máximo 30%Cr em peso.

A descoberta e desenvolvimento dos aços inoxidáveis ocorreu simultaneamente em diversos países como França, Alemanha, Canadá, Inglaterra e Estados Unidos, entre 1912 e 1917, por vários pesquisadores, conforme relatam PECKNER & BERNSTEIN (1977); STREICHER (1977); LULA (1986); AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

Há muita controvérsia sobre o responsável pela descoberta dos aços inoxidáveis, porém de acordo com LULA (1986) é atribuído a Guillet os fundamentos metalúrgicos sobre os aços inoxidáveis, Monnarte descobriu a resistência à corrosão destes aços, Giesen e Portevim complementaram o trabalho de Guillet e finalmente Brearley e Maurer comprovaram a importância e o valor industrial destas ligas.

A produção comercial e o uso em grande escala começou nos Estados Unidos por volta de 1920, com os fabricantes: Allegheny, Armco, Carpenter, Crucible, Ludlum, Republic, U.S. Steel, segundo a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

Desde sua descoberta muitas modificações tanto em sua composição química como microestrutura e propriedades foram pesquisadas, com o intuito de melhorar seu desempenho quanto à resistência mecânica, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, soldabilidade e aplicabilidade.

Estas modificações levaram as ligas a serem divididas comumente em cinco grupos: aço inoxidável austenítico, aço inoxidável ferrítico, aço inoxidável martensítico, aço inoxidável duplex (austenítico-ferrítico) e aço inoxidável endurecido por precipitação.

A nomenclatura padrão utilizada para os aços inoxidáveis está baseada conforme classificação realizada pela American Iron and Steel Institute (AISI), a qual utiliza a designação AISI, seguida de número de três dígitos, que indicam a série do aço inoxidável, segundo FISCHER & MACIAG (1977).

Os aços inoxidáveis austeníticos estão classificados nas séries 300 e 200, enquanto que a classe dos ferríticos e martensíticos são designadas pela série 400, normalmente os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são da série 600.

As Figuras 1, 2 e 3, segundo AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990), mostram de forma esquemática que para cada um dos três grupos básicos de aços inoxidáveis, austeníticos, ferríticos e martensíticos há um tipo básico de liga, que variando sua composição leva a formação de diversas outras ligas em função das necessidades de aplicações.

Outra forma de classificar estes aços, conforme mostra a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990), é segundo a UNS (UNIFIED NUMBERING SYSTEM), que foi o resultado de um estudo cooperativo entre a AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) e SOCIETY FOR AUTOMOTIVE ENGINEERS (SAE), para designar e identificar os metais e ligas comercialmente usados nos Estados Unidos.

FIGURA 2- Esquema mostrando a família dos aços inoxidáveis ferríticos, conforme a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

ligas de níquel, que apresentam elevado teor de níquel e baixo teor de ferro (menos que 50%Fe em peso), são identificadas pela Letra N, também seguido de cinco dígitos.

Foram desenvolvidas várias técnicas de fabricação para os aços inoxidáveis, com o objetivo de reduzir o teor dos intersticiais (carbono e nitrogênio), na estrutura destes aços para diminuir a tendência à corrosão intergranular, à fragilização e reduzir a corrosão por pite, conforme relatam PICKERING (1978) e SEDRIKS (1979).

Há modernas técnicas de fabricação para estes aços, dependendo do teor final de intersticiais desejados no material.

A Tabela 1 indica as técnicas de fabricação dos aços inoxidáveis austeníticos e os teores mínimos de carbono e nitrogênio obtidos no final de

cada processo, pois teores maiores levariam a perda do cromo presente na composição inicial do aço, e consequentemente à oxidação do material.

FIGURA 3- Esquema mostrando a família dos aços inoxidáveis martensíticos, conforme a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

Como apresentado na Tabela 1 os aços podem ser fundidos em fornos à Arco Elétrico e insuflados com oxigênio que atuam como refinadores para diminuir o teor de carbono e nitrogênio.

Segundo SEDRIKS (1979), em 1968 a Union Carbide iniciou a comercialização dos aços inoxidáveis fabricados por uma nova técnica, conhecida como Descarbonetação Argônio-Oxigênio (AOD), e esta técnica tem sido muito aceita pela U.S. Stainless Steel Producers.

Na técnica de fabricação por AOD, o teor de carbono é reduzido pela insuflação da mistura argônio-oxigênio, uma das vantagens deste procedimento é a redução do teor de carbono com uma perda mínima de cromo pela oxidação.

TABELA 1- Teores de carbono e nitrogênio (% em peso), obtidos nos processos de fabricação dos aços inoxidáveis segundo PICKERING (1978)

Processo de fabricação	carbono	nitrogênio
Arco elétrico	0,05	0,03
Descarbonetação argônio-oxigênio (AOD)	0,01-0,02	0,02
Feixe eletrônico (Electron Beam)	0,002	0,008

A redução do teor de carbono ocorre na faixa de 0,01-0,02%C em peso, e assim os aços inoxidáveis recebem a denominação de grau L, que corresponde a teores de carbono abaixo de 0,03%C (máximo) em peso.

A terceira técnica de produção destes aços é por Feixe Eletrônico (Electron Beam), empregada quando se deseja obter aços com teores de intersticiais extremamente baixos, e consequentemente a produção de aços inoxidáveis por esta técnica se torna restrita por limitações econômicas.

Para melhor compreender a constituição dos aços inoxidáveis e analisar as reações metalúrgicas que ocorrem em função do resfriamento e composição química destes aços, torna-se necessário o conhecimento do diagrama de equilíbrio de fases.

A Figura 4 apresenta o diagrama binário de equilíbrio de fases do sistema Fe-Cr, de acordo com NOVAK (1977).

O cromo é um elemento com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e pertence ao grupo de elementos chamados alfa-gêneos, estabilizadores da fase ferrítica, desta forma o teor de cromo aumenta o campo da fase alfa (ferrita alfa, α) e consequentemente diminui o campo da fase gama (austenita, γ).

Analisando o diagrama a partir do ferro puro, verifica-se que em torno de 910°C há uma região de transformação da fase alfa para a fase gama, e que a adição de teores de cromo até aproximadamente 8,0%Cr em peso provoca um deslocamento desta região de transformação, para próximo a 850°C. A partir deste ponto, adições de cromo provocam uma rápida ascensão dos limites do campo da fase gama, atingindo um máximo em torno de 12-13%Cr em peso, ao redor de 1000°C.

Por outro lado por volta de 1400°C, para o ferro puro ocorre a transformação da fase gama em ferrita delta (δ). Segundo NOVAK (1977) a fase denominada de ferrita delta (δ) ou ferrita de alta temperatura, apresenta a mesma estrutura cristalina, cúbica de corpo centrada, da ferrita alfa (α).

Deve-se utilizar nomenclaturas diferentes para estas duas formas de ferrita, pois além de serem formadas de maneiras diferentes, apresentam aspectos microscópicos e propriedades distintas.

A fase chamada de ferrita delta (δ) é proveniente do processo de precipitação primária da liga fundida, enquanto a ferrita alfa é formada por um processo de precipitação secundária a partir da fase gama em transformação em temperaturas abaixo de 910°C.

A linha pontilhada da Figura 4 representa uma região de transformação magnética, acima desta linha a liga é paramagnética e abaixo é ferromagnética.

Ferro paramagnético é não magnético, com permeabilidade até 1,00 enquanto ferro ferromagnético é magnético com permeabilidade maior que 1,0.

Assim, a austenita que apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada é não magnética à temperatura ambiente, enquanto a ferrita alfa de estrutura cúbica de corpo centrado é magnética.

Na Figura 4 pode-se ainda observar que para teores maiores que 13%Cr em peso, a transformação da fase alfa para gama não mais ocorrerá e as ligas

permanecerão com a estrutura ferrítica até suas respectivas temperatura de fusão.

Em temperaturas abaixo de 820°C e com elevados teores de cromo observa-se o aparecimento da fase sigma (σ), que é um composto intermetálico, frágil e com estrutura tetragonal.

A formação da fase sigma (σ) ocorre a partir da ferrita (α), em torno de 820°C, a precipitação desta fase provoca uma diminuição do teor de cromo da matriz e conseqüentemente provocará uma diminuição da resistência à corrosão.

FIGURA 4- Diagrama de equilíbrio binário de fases do sistema ferro-cromo, segundo NOVAK (1977).

A Tabela 2 apresenta a composição química de alguns aços inoxidáveis típicos, fornecido pela AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990) segundo a classificação AISI (AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE) e UNS (UNIFIED NUMBERING SYSTEM).

2.1.1- Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas da série 400 segundo a AISI e possuem um teor de cromo na faixa de 11-27%Cr em peso, baixo teor de carbono e adições de certos elementos de liga (Mn, Mo, Si, P, Nb, Ti e outros) e livre de níquel.

As ligas de ferro-cromo (Fe-Cr), nesta composição normalmente apresentam estrutura predominantemente ferrítica (estrutura cúbica de corpo centrado-CCC), não apresentando transformação austenítica, como pode ser observado na Figura 4, desta forma, pode-se dizer que é um material facilmente conformado.

Os aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos são normalmente endurecidos por tratamentos mecânicos que provocam deformação plástica, enquanto os aços inoxidáveis martensíticos são obtidos por tratamento térmico de têmpera, seguido do tratamento térmico de revenido.

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam moderada resistência à corrosão, podendo substituir os aços inoxidáveis austeníticos em aplicações onde as exigências de resistência à corrosão não são muito severas, pois apresentam custo de fabricação menor que os inoxidáveis austeníticos.

Alguns problemas metalúrgicos são encontrados nestas ligas devido sua estrutura ferrítica, como fragilização a 475°C, formação da fase sigma, transição dúctil-frágil, baixa ductilidade na condição de soldado e sensibilizado, conforme discutido extensamente por PICKERING (1978) e SEDRIKS (1979).

A fragilização a 475°C ocorre quando estas ligas são aquecidas na faixa de 340-500°C, provocando a diminuição da ductilidade e resistência ao impacto, este fenômeno ocorre devido a precipitação da fase alfa primária (α') rica em cromo, a precipitação desta fase é devido a decomposição da

TABELA 2- Composição química de alguns aços inoxidáveis típicos, em porcentagem em peso, segundo a classificação AISI e UNS, conforme a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

Tipo	UNS	C (máx)	Cr	Mn (máx)	Ni	Si (máx)	S (máx)	P (máx)	Outros
201	S20100	0,15	16-18	5,5-7,5	3,5-5,5	1,00	0,03	0,06	0,25%N
202	S20200	0,15	17-19	7,5-10,0	4,0-6,0	1,00	0,03	0,06	0,25%N
205	S20500	0,12	16,5-18	14,0-15,5	1,0-1,75	1,00	0,03	0,06	0,32-0,40%N
301	S30100	0,15	16-18	2,00	6,0-8,0	1,00	0,03	0,045	-
302	S30200	0,15	17-19	2,00	8,0-10,0	1,00	0,03	0,045	-
302B	S30215	0,15	17-19	2,00	8,0-10,0	2,00	0,03	0,045	-
303	S30300	0,15	17-19	2,00	8,0-10,0	1,00	0,15 (min)	0,20	0,6%Mo
303Se	S30323	0,15	17-19	2,00	8,0-10,0	1,00	0,06	0,20	0,15%Se (min)
304	S30400	0,08	18-20	2,00	8,0-10,5	1,00	0,03	0,045	-
304H	S30409	0,04	18-20	2,00	8,0-10,5	1,00	0,03	0,045	-
304L	S30403	0,03	18-20	2,00	8,0-12,0	1,00	0,03	0,045	-
304LN	-	0,03	18-20	2,00	8,0-10,5	1,00	0,03	0,045	0,10-0,15%N
304N	S304451	0,08	18-20	2,00	8,0-10,5	1,00	0,03	0,045	0,10-0,16%N
305	S30500	0,12	17-19	2,00	10,5-13,0	1,00	0,03	0,045	-
308	S30800	0,08	19-21	2,00	10,0-12,0	1,00	0,03	0,045	-
309	S30900	0,20	22-24	2,00	12,0-15,0	1,00	0,03	0,045	-
310	S31000	0,25	24-26	2,00	19,0-22,0	1,50	0,03	0,045	-
314	S31400	0,25	23-26	2,00	19,0-22,0	1,50	0,03	0,045	-
316	S31600	0,08	16-18	2,00	10,0-14,0	1,00	0,03	0,045	2,0-3,0%Mo
316L	S31603	0,03	16-18	2,00	10,0-14,0	1,00	0,03	0,045	2,0-3,0%Mo
316LN	-	0,03	16-18	2,00	10,0-14,0	1,00	0,03	0,045	2,0-3,0%Mo; 0,10%N
316N	S31651	0,03	16-18	2,00	10,0-14,0	1,00	0,03	0,045	2,0-3,0%Mo; 0,10%N
317	S31700	0,08	18-20	2,00	11,0-15,0	1,00	0,03	0,045	3,0-4,0%Mo
317L	S31703	0,03	18-20	2,00	11,0-15,0	1,00	0,03	0,045	3,0-4,0%Mo
321	S32100	0,08	17-19	2,00	9,0-12,0	1,00	0,03	0,045	Ti (5x%C)
329	S32900	0,10	25-30	2,00	3,0-6,0	1,00	0,03	0,045	1,0-2,0%Mo

solução sólida na fase alfa rica em cromo à temperatura na faixa de 400-500°C.

O efeito de precipitação e consequentemente fragilização se torna mais pronunciado com o aumento do teor de cromo, porém com baixos teores de intersticiais o efeito da fragilização a 475°C é retardado, porém não eliminado.

A formação da fase sigma que é característica nos inoxidáveis ferríticos pode ser favorecida pelo elevado teor de cromo ou de molibdênio, assim como pela deformação a frio, e como consequência provocar um aumento na dureza, diminuição da ductilidade, diminuição da tenacidade, diminuição da resistência à corrosão e fragilização da liga.

Como pode ser observado na Figura 4 a formação da fase sigma é possível na faixa de 565-820°C e também pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos contendo mais de 16%Cr e menos que 32%Ni, ambos em porcentagem peso, porém estes não sofrem fragilização a 475°C.

A fase sigma pode ser transformada em ferrita eliminando assim a fragilidade da liga pelo aquecimento entre 800-859°C.

Os aços inoxidáveis ferríticos AISI 405 e 409 possuem baixa concentração de cromo (em torno de 11%Cr em peso), moderada resistência à corrosão e a estabilidade da ferrita se dá pela presença do alumínio, são aços que apresentam boas características para soldagem, usados em tubos de radiadores (AISI 405) e sistemas de exaustão de automóveis (AISI 409).

O AISI 430 apresenta fácil conformação e boa resistência à corrosão, empregado geralmente em peças de fornos, materiais para indústria química e decorações.

Nos aços inoxidáveis ferríticos ocorre um fenômeno dito sensitização, que é a precipitação de carbeto de cromo ($M_{23}C_6$), nos contornos de grão da ferrita, levando a um empobrecimento de cromo nas regiões vizinhas aos contornos de grão, este fenômeno ocorre também nos aços inoxidáveis austeníticos, porém na faixa de aquecimento 550-700°C, enquanto nos aços

inoxidáveis ferríticos ocorre somente acima de 900°C, conforme PICKERING (1978).

A solubilidade do carbono e nitrogênio é baixa nos aços inoxidáveis ferríticos com alto teor de cromo à elevadas temperaturas, de modo que no resfriamento ocorre a precipitação de carbeto e nitreto de cromo nos contornos de grão.

Porém este problema pode ser contornado pelo recozimento da liga na faixa 650-850°C, permitindo a difusão do cromo para regiões empobrecidas ou então pela adição de elementos estabilizadores como nióbio e titânio.

Estes elementos combinam com o carbono e nitrogênio formando carbeto ou nitreto de nióbio ou titânio, insolúveis e assim evitando a precipitação do cromo nos contornos de grão, provocando a corrosão intergranular.

2.1.2- Aços Inoxidáveis Martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas de ferro-cromo (Fe-Cr), contendo um teor de cromo na faixa de 11,5-18%Cr, carbono 0,1-1,0%C, ambos os valores são dados em porcentagem peso, e elementos de liga (Ni, Mo, Mn, P, S, Se e outros).

Estas ligas apresentam estrutura austenítica a elevadas temperaturas (950-1000°C), mas se transformam em martensítica quando resfriadas convenientemente à temperatura ambiente, e apresentam a estrutura tetragonal de corpo centrado, segundo PICKERING (1978) e AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

Os aços inoxidáveis martensíticos são endurecidos por tratamento térmico de têmpera, seguido de tratamento térmico de revenido para obter combinações úteis como moderada resistência à corrosão associada a propriedades mecânicas (elevada resistência mecânica, boa ductilidade e

tenacidade, boa resistência à fadiga e endurecimento em toda espessura da liga).

Estes aços são largamente empregados em engrenagens, mancais, agulhas de válvulas, instrumentos cirúrgicos e de cutelaria e componentes gerais para usos à elevadas temperaturas.

Os aços inoxidáveis martensíticos podem ser classificados de acordo com o teor de carbono em: baixo teor de carbono, médio teor de carbono e alto teor de carbono.

O aço inoxidável martensítico de baixo teor de carbono, mais conhecido e usado, segundo SMITH, C.O. (1981), 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), e foi o precursor para fabricação de outros tipos como mostra a Figura 3.

O tipo AISI 420 é classificado como de médio teor de carbono e se for adicionado enxofre ou selênio para melhorar a usinabilidade teremos o tipo AISI 420F.

As ligas que apresentam elevada dureza e resistência ao desgaste são classificadas como de alto teor de carbono e os tipos mais usados são AISI 440A, 440B, 440C.

A maioria dos estudos relativos à corrosão intergranular nos aços inoxidáveis, referem-se aos aços inoxidáveis ferríticos e principalmente austeníticos, porém, através de estudos realizados por MAGRI & ALONSO (1995), foram constatadas falhas de componentes fabricados com aços inoxidáveis martensíticos, associadas à presença de corrosão intergranular, mostrando que estes aços também estão sujeitos à sensitização.

2.1.3- Aços inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas de ferro e cromo (Fe-Cr), formadas basicamente pela adição de elementos de liga austenitizantes como

níquel, manganês e nitrogênio, contendo geralmente 16-26% Cr, 35%Ni (máximo), 15%Mn (máximo) e carbono podendo chegar até a valores inferiores à 0,02%C, todos os valores são dados em porcentagem peso.

Geralmente os aços deste grupo apresentam estrutura cúbica de face centrada (CFC), são não magnéticos quando comparados aos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos, são endurecidos por trabalho mecânico (deformação plástica), possuem elevada resistência à corrosão e oxidação, apresentam excelentes propriedades criogênicas e boa resistência mecânica a elevadas temperaturas, segundo SMITH, W.F. (1981) e ASKELAND (1984).

Os tipos mais comuns dos aços inoxidáveis austeníticos são da série 300 que contém um elevado teor de níquel e até 2,0%Mn em peso, e a série 200 onde o manganês substitui parcialmente o níquel, com teores variando de 4 a 15,5%Mn; 7,0%Ni (máximo) e 0,02-0,05%N, todos os valores são dados em porcentagem peso.

Alguns elementos de liga como molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e nióbio podem ser adicionados nestas ligas com o objetivo de melhorar a resistência à oxidação e corrosão por pite, o enxofre e selênio são adicionados quando se deseja melhorar a usinabilidade.

O campo de aplicação dos aços inoxidáveis austeníticos é bastante vasto e pode abranger desde produtos de uso doméstico até produtos empregados em indústrias química, petroquímica, alimentícia, farmacêutica, médico-hospitalar e outras. Devido às excelentes propriedades mecânicas à elevadas temperaturas apresentadas por estes aços, é comum sua aplicação em serviços envolvendo altas temperaturas por longos períodos de tempo, como válvulas de pressão, aquecedores, trocadores e condensadores de calor, conforme CLIMAX MOLYBDENUM (1966); COLOMBIER & HOCHMANN (1968).

Os aços inoxidáveis austeníticos, independente da taxa de resfriamento, apresentam estrutura austenítica na temperatura ambiente e são menos suscetíveis ao fenômeno de fragilização que os ferríticos que ocorre a partir de 475°C.

Porém, aquecendo os aços inoxidáveis austeníticos na faixa 700-950°C, pode ocorrer a formação de um composto intermetálico frágil, a fase sigma (σ), com estrutura tetragonal a partir da ferrita delta (δ), segundo PICKERING (1978).

A fase sigma forma-se muito lentamente a partir da estrutura austenítica completa, mas se houver ferrita delta presente a precipitação da fase sigma ocorrerá mais rapidamente, e sua precipitação pode ser acompanhada por uma diminuição no teor de cromo da matriz, consequentemente provocando prejuízo na resistência à corrosão da liga.

Alguns elementos de liga (molibdênio, titânio e silício) e o aumento do teor de cromo na liga tendem a favorecer a formação da fase sigma, e sua precipitação leva a uma diminuição da ductilidade e tenacidade da liga.

Assim como nos aços inoxidáveis ferrítico ocorre também o fenômeno de sensitização, quando estes aços são aquecidos e mantidos na faixa de temperatura de 550-700°C durante certo tempo e resfriado lentamente, conforme relatado por SEDRICKS (1979); UHLIG (1985); JONES (1992).

A sensitização é um fenômeno que consiste na formação de finos e frágeis precipitados de carbeto ricos em cromo, nos contornos de grão, enquanto as regiões adjacentes aos contornos de grão se tornam empobrecidas de cromo, pois a velocidade de difusão do cromo é menor que a do carbono, segundo FONTANA (1986) e SEDRICKS (1979).

A Figura 5, segundo JONES (1992), representa esquematicamente a precipitação dos carbeto de cromo no contorno de grão e a região adjacente ao contorno de grão empobrecida de cromo, a qual sofrerá intensa corrosão quando em contato com meio corrosivo, pois estas regiões apresentam um potencial anódico maior que o dos precipitados de carbeto e o interior dos grãos.

Os precipitados de carbeto geralmente apresentam a composição $M_{23}C_6$, onde M corresponde $Fe_{0,2-0,3}Cr_{0,7-0,8}$, ou seja, os carbeto contém de 70-

80%Cr em peso, enquanto a matriz adjacente aos contornos apresenta teores abaixo de 12%Cr em peso, tornando-se suscetíveis a corrosão intergranular.

FIGURA 5- Representação esquemática da precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão, processo de sensibilização, segundo JONES (1992).

O grau de sensibilização assim como a suscetibilidade à corrosão intergranular dependem do tempo de permanência do aço na faixa de temperatura de sensibilização, da taxa de resfriamento, composição do aço e principalmente o teor de carbono, conforme mostra a Figura 6, onde representa o efeito da temperatura sobre o tempo necessário para sensibilizar aços inoxidáveis austeníticos com diferentes teores de carbono segundo DAVISON et al. (1987).

FIGURA 6- Efeito da temperatura sobre o tempo necessário para sensibilizar os aços inoxidáveis austeníticos, variando o teor de carbono, segundo DAVISON et al. (1987).

O fenômeno de sensibilização pode ser prevenido, através da difusão do cromo para regiões empobrecidas, aquecendo a liga à temperaturas maiores da que ocorre a sensibilização, ou seja, solubilizando o aço na faixa de temperatura 900-1100°C e resfriada rapidamente, tornando a liga mais resistente à corrosão.

A redução do teor de carbono da liga também previne a sensibilização, e consequentemente leva ao desenvolvimento de aços inoxidáveis do tipo AISI 304L e AISI 316L, cujos teores de carbono são controlados a um nível máximo de 0,03%C em peso, o índice L indica que houve redução do teor de carbono a partir do aço base.

Outra maneira de prevenir a sensibilização é através da adição de elementos de liga estabilizantes como nióbio e titânio, estes elementos têm uma afinidade maior por carbono, formando carbeto de nióbio ou titânio preferencialmente a temperaturas acima da faixa de ocorrência do fenômeno

de sensitização, assim, foram desenvolvidos a partir do aço AISI 304 aços estabilizados com titânio e nióbio respectivamente AISI 321 e AISI 347, com elevada resistência à corrosão intergranular.

2.1.4-Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex apresentam uma mistura da estrutura ferrítica (cúbica de corpo centrado-CCC) e austenítica (cúbica de face centrada-CFC), sendo que a composição final de cada fase é função da composição química e tratamento térmico usado.

Os principais elementos presentes na composição destes aços são o cromo e níquel, outros elementos de liga como nitrogênio, molibdênio, cobre, silício e tungstênio são adicionados com o objetivo de controlar o balanceamento estrutural e manter a resistência à corrosão, propriedades características destes aços.

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex é semelhante a dos aços inoxidáveis austeníticos com teores de elementos de liga similares e ainda apresentam as características de serem magnéticos e possuir melhor resistência à propagação de trinca em corrosão sob tensão, que os aços inoxidáveis austeníticos.

Geralmente os aços inoxidáveis duplex apresentam maior limite de escoamento com deformação a 0,2% e limite de resistência à tração, na condição de recozido, quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, conforme demonstrado pela AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

O aço duplex AISI 329 recozido apresenta um limite de escoamento de 485MPa, enquanto os aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L recozido, apresentam um limite de escoamento de 170MPa.

O limite de resistência máxima do duplex AISI 329 recozido é de 620MPa e do AISI 316L recozido é em torno de 480MPa.

Os aços inoxidáveis duplex geralmente possuem elevada condutibilidade térmica e um menor coeficiente de expansão térmica em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos e por isto os duplex geralmente apresentam menor distorção durante a soldagem.

2.1.5- Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação

A elevada resistência mecânica características dos aços inoxidáveis podem ser obtidas através de tratamentos térmicos, como nos aços inoxidáveis martensíticos, ou por deformação como nos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, contudo algumas vezes estes tratamentos não fornecem a resistência desejada, então foram desenvolvidos os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação, como alternativa para obter estas características conjuntamente com elevada resistência à corrosão.

Estes aços apresentam um teor de carbono maior que dos aços inoxidáveis ferríticos, porém em níveis suficientes para conseguir uma estrutura martensítica, que terá sua resistência mecânica elevada posteriormente à fabricação, por tratamento de endurecimento por precipitação (ou envelhecimento) entre 450-570°C.

Estes aços são divididos em três grupos de acordo com sua microestrutura: martensíticos, semi-austeníticos e austeníticos, a classificação destes aços, conforme a norma AISI, é designada por três dígitos pertencendo a série 600, ou ainda recebe a designação dos fabricantes.

Em 1946 foram desenvolvidos comercialmente, os primeiros aços inoxidáveis endurecidos por precipitação com estrutura martensítica, os AISI 630 (17-4PH, designação comercial) e AISI 635 (designação comercial

“Stainless W”), posteriormente foram fabricados os aços Custom 450 e 15-5PH (designação do fabricante).

Estes aços são solubilizados à 1040°C e resfriados rapidamente à temperatura ambiente, posteriormente são submetidos a um tratamento de envelhecimento na faixa de 480-620°C, que reforçará a matriz da liga e consequentemente fornecerá a resistência mecânica desejada.

Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação semi-austenítico são solubilizados à 1040°C e resfriados rapidamente (em água) à temperatura ambiente, e apresentam uma estrutura austenítica.

A estrutura austenítica pode ser transformada em martensítica nestes aços pelo aquecimento a 925°C, seguido de resfriamento à temperatura ambiente e posteriormente realizar um tratamento térmico sub-zero a -75°C. Ou então realizar um tratamento térmico a 760°C, que envolve a precipitação de complexos carbeto de cromo, diminuindo assim o teor destes elementos na matriz, a martensita é formada durante o resfriamento até a temperatura ambiente, porém a temperatura na qual ocorre sua formação depende principalmente do teor de carbono e cromo que precipitaram da matriz.

Mas em ambos os casos a resistência mecânica desejada é obtida pelo subsequente tratamento de envelhecimento na faixa de 450-565°C.

A obtenção das propriedades de resistência mecânica, nos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação com estrutura austenítica, envolve o processo de precipitação de carbeto de cromo na matriz austenítica, e isto é feito inicialmente por um tratamento de solubilização a 1120°C, seguido por uma têmpera à temperatura ambiente e envelhecimento a aproximadamente 750°C, segundo LULA (1986).

Porém, estes aços apresentam menor resistência mecânica à temperatura ambiente quando comparado aos martensíticos e semi-austeníticos endurecidos por precipitação, mas à altas temperaturas (acima de 540°C), apresentam maior resistência mecânica.

2.2- Efeito dos Elementos de Liga sobre os Aços Inoxidáveis

Vários estudos foram sido realizados por pesquisadores como Schaeffler e DeLong, sobre o efeito dos elementos de liga sobre a constituição dos aços inoxidáveis austeníticos, principalmente com relação aos teores dos elementos cromo e níquel.

O teor de cromo acima de 10% Cr em peso, confere a passividade característica dos aços inoxidáveis, pela formação de uma camada de óxido, fina, aderente e impermeável sobre a superfície do aço que retarda a ação corrosiva em certos meios agressivos.

O cromo faz parte do grupo dos chamados elementos alfa, ou seja, aqueles que aumentam o campo da fase alfa e diminuem o campo da fase gama do diagrama de equilíbrio ferro-cromo, como mostra a Figura 4.

O teor de níquel acima de 8% Ni em peso, eleva a resistência à corrosão, ao choque e facilita a passivação do aço principalmente em meios redutores, o níquel é um elemento que faz parte do grupo dos gama, e portanto aumenta a curva da fase gama do diagrama de equilíbrio ferro-cromo, conforme mostra a Figura 4.

O teor de níquel também aumenta a estabilidade da austenita à temperatura ambiente nos aços inoxidáveis austeníticos, ou seja, para um teor de cromo de aproximadamente 18%Cr em peso, é suficiente 8%Ni em peso para a formação da austenita estabilizada à temperatura ambiente.

Desta forma, quando o aço apresenta cromo e níquel em sua composição, o teor destes elementos de maneira combinada é que produzirão ligas de estruturas variadas.

SCHAEFFER(1949) desenvolveu um diagrama denominado de diagrama de Schaeffer, com o objetivo de compreender a microestrutura resultante do metal de solda de aços inoxidáveis, apresentado na Figura 7.

Este diagrama mostra os efeitos dos teores dos elementos de liga níquel

e cromo equivalentes sobre a estrutura dos aços inoxidáveis, onde os termos cromo e níquel equivalentes são determinados pelas eqs. (1) e (2).

Observa-se neste diagrama que foram traçados linhas limites de composição, indicando a estrutura obtida depois do aquecimento a 950-1050°C e resfriamento rápido até a temperatura ambiente.

$$Cr_{eq.} = (Cr) + (Mo) + 1,5(Si) + 0,5 (Nb) \quad (1)$$

$$Ni_{eq.} = (Ni) + 30(C) + 0,5 (Mn) \quad (2)$$

Nas equações acima tanto o cromo como o níquel equivalentes são expressos em porcentagem peso, assim como os elementos de liga constituintes do aço.

O diagrama de Schaeffler foi inicialmente estabelecido para estimar o teor de ferrita delta em metais de solda, pois como pode ser observado o diagrama utiliza linhas retas que tendem a uma região comum que representa as quantidades de ferrita, obtidas por técnicas metalográficas, na forma de percentual volumétrico variando de 0-100%.

A estabilidade da austenita se deve essencialmente ao níquel, mas a possibilidade de substituir este elemento caro por outros elementos gamagênicos foi extensamente pesquisado. DeLong em 1956, conforme DELONG (1960a) modificou o diagrama de Schaeffler devido a introdução do efeito do nitrogênio sobre a microestrutura resultante, conforme representado na Figura 8 segundo DELONG (1960b).

Este diagrama apresenta linhas paralelas que representam as quantidades de ferrita e o índice de ferrita, FN (FN-Ferrite Number), define o teor de ferrita delta por resposta magnética, segundo AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

FIGURA 7- Diagrama de Schaeffler, segundo SCHAEFFER (1949).

Neste caso, apenas o teor de níquel equivalente foi recalculado segundo a eq. (3):

$$Ni_{eq} = (Ni) + 0,5(Mn) + 30(C) + 30(N) \quad (3)$$

Porém para aços inoxidáveis com teores de manganês maiores que 5,0% em peso foi proposto por HULL¹ apud DEGALLAIX; FOCT (1987), as eqs. (4) e (5) para definir os teores de cromo e níquel equivalentes:

$$Cr_{eq} = (Cr) - 1,21(Mo) + 0,48(Si) + 0,14(Nb) + 2,2(Ti) \quad (4)$$

$$Ni_{eq} = (Ni) + [0,11(Mn) - (0,0086(Mn)^2)] + 24,5(C) + 18,4(N) + 0,44(Cu) \quad (5)$$

¹ HULL, F.C. apud DEGALLAIX, S.; FOCT, J. L. azote dans les aciers inoxydables austénitiques I ère partie: influence sur les caractéristiques métallurgiques. Mémoires et études scientifiques revue de métallurgie. n.12, p.645-652, dec. 1987.

FIGURA 8- Diagrama de DeLong, segundo a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

O molibdênio é um elemento estabilizador de ferrita, e geralmente é adicionado nos aços inoxidáveis com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão, principalmente corrosão por pite e por fresta, assim como a resistência mecânica à elevadas temperaturas. Em combinação com o cromo é muito efetivo em termos de estabilizar a camada passiva característica nestes aços, principalmente em meios corrosivos contendo íons de cloro, segundo SEDRICKS (1979) e DAVISON et al. (1987).

O manganês e o nitrogênio substituem parcialmente o níquel, agindo como estabilizadores da austenita, o melhor conhecimento da aplicação do nitrogênio como elemento de liga, foi desenvolvido em 1950 nas ligas do grupo austenítico tipo AISI 201 e 202, conforme NOVAK (1977).

O teor de manganês em torno de 11%Mn em peso, (no mínimo) aumenta a solubilidade do nitrogênio em solução e conseqüentemente diminui

o teor necessário de níquel.

Desta forma, nos últimos anos têm sido desenvolvido várias pesquisas sobre as ligas do grupo austenítico que têm em sua composição quantidades combinadas de manganês, nitrogênio e níquel, para ajustar às propriedades desejadas de resistência à corrosão e resistência mecânica, segundo RAWERS & KIKUCHI (1993).

O nitrogênio age de forma análoga ao carbono e sendo um elemento altamente gamagêneo é muito usado para formar a austenita, principalmente em aços inoxidáveis austeníticos que tiveram o teor de níquel reduzido entre 3,5-6,0%Ni em peso, então a austenitização é realizada pela adição de 5-10%Mn em peso, e o nitrogênio não excedendo 0,25%N em peso, segundo LULA (1986).

O nitrogênio em teores adequados, provoca um reforço na microestrutura do aço inoxidável austenítico, tanto por solução sólida como por endurecimento por precipitação, e conseqüentemente leva a aumentos nas propriedades mecânicas, e ainda melhora a estabilidade da fase austenita, conforme relatado por DEGALLAIX et al. (1986) e DEGALLAIX & FOCT (1987).

Foi reportado por HARTLINE (1974) e SEDRIKS (1986), o efeito benéfico do nitrogênio contra a corrosão por pite nos aços inoxidáveis ferríticos, duplex fundidos e nos austeníticos do sistema Fe-Cr-Mn-N.

A adição de nitrogênio em até 0,16%N em peso, pode retardar a sensibilização dos aços inoxidáveis austeníticos, segundo MOZHI et al. (1985) e BETRABET et al. (1987), e assim aumentar o potencial crítico para a propagação de trinca em corrosão sob tensão.

Há em literatura, vários trabalhos relatando que a adição de nitrogênio em até 0,16%N em peso, reduz a difusibilidade do cromo e do carbono nos aços inoxidáveis austeníticos com composição de até 0,07%C em peso, diminuindo a precipitação de carbeto de cromo ($M_{23}C_6$) na matriz e assim

retardando a sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos, conforme TSAI et al. (1993), LEVEY & BENNEKOM (1995).

Contudo adições de nitrogênio na faixa de 0,16-0,25%N em peso, promovem a precipitação intergranular dos carbeto de cromo, conforme MOZHI et al. (1985); BETRABET et al. (1987) e DEGALLAIX & FOCT (1987).

O carbono é um elemento formador de austenita, ou seja, pertence ao grupo dos elementos gamagêneos e o aumento do teor de carbono nas ligas Fe-Cr leva a uma expansão no "loop" da fase gama (γ) do diagrama de equilíbrio Fe-Cr, apresentado na Figura 4.

Assim, é possível produzir uma liga que tenha um teor de carbono suficiente em sua composição para oferecer razoável resistência mecânica e dureza, e tal efeito pode ser observado nas Figuras 9a e 9b, segundo LULA (1986)

A Figura 9a representa uma secção do diagrama de equilíbrio binário do sistema ferro-cromo, sem adição de carbono e a Figura 9b mostra o efeito de 0,2%C em peso, sobre as ligas de ferro-cromo.

Tanto o carbono como o nitrogênio são solutos intersticiais e provocam efeitos de endurecimento por solução sólida na estrutura austenítica, pois dependendo dos teores podem ocorrer a precipitação de carbeto e nitreto complexos juntamente com o cromo, levando à prejuízos na resistência à corrosão, diminuição da tenacidade e ductilidade do aço, segundo SIMMONS (1996).

O nióbio e titânio são elementos formadores de ferrita, portanto são elementos alfa-gêneos, e também atuam como estabilizadores do carbono e nitrogênio, que combinando com estes elementos levam a formação de carbeto e nitreto de nióbio ou titânio, evitando assim a formação de precipitados de carbeto de cromo, e conseqüentemente a corrosão intergranular.

FIGURA 9- Secção do diagrama de equilíbrio do sistema ferro-cromo, (a) sem carbono; (b) mostra o efeito da adição de carbono sobre a liga, segundo LULA (1986).

A quantidade adicionada destes elementos está relacionada ao teor de carbono do aço inoxidável, ou seja, o teor de titânio recomendado é de 6 a 8 vezes o teor de carbono, enquanto para nióbio é de 10 a 12 vezes o teor de carbono, segundo SEDRICKS (1979) e DEGALLAIX & FOCT (1987).

Estes elementos podem também atuar como refinadores de grão, pois durante a recristalização num tratamento térmico funcionam como barreiras contra o crescimento de grão.

Os elementos de liga enxofre e selênio melhoram a usinabilidade do aço.

Os elementos de liga alumínio, cobre e berílio são adicionados aos aços inoxidáveis para promoverem reações de envelhecimento, principalmente nos aços inoxidáveis austeníticos, normalmente são adicionados teores de alumínio na faixa 1,8-2,0%Al, cobre na faixa 1,0-3,0%Cu, e berílio na faixa 0,03-0,05%Be, todos os teores são dados em porcentagem em peso, conforme

ISOBE et al. (1990), com o objetivo de aumentar a resistência mecânica e a resistência à corrosão, principalmente nos aços inoxidáveis austeníticos.

2.3- Aço Inoxidável Austenítico do Sistema Cromo-Manganês-Nitrogênio

Devido a escassez do níquel durante a Segunda Guerra Mundial, houve a necessidade de desenvolver novas ligas de aços inoxidáveis com teores de níquel menores do que eram utilizados normalmente, desta forma, o primeiro substituto parcial do níquel nos aços do grupo austenítico foi o manganês.

Desde então, intensificou-se os estudos sobre os aços inoxidáveis austeníticos do sistema Ferro-Cromo-Manganês-Nitrogênio (Fe-Cr-Mn-N).

O manganês não possui os mesmos efeitos de resistência que o níquel e o cromo normalmente apresentam, assim para fabricar tais aços e manter as mesmas características de resistência dos inoxidáveis é necessário manter um teor mesmo que mínimo de níquel (normalmente menor que 5,0%Ni em peso), em sua composição.

Os aços inoxidáveis austeníticos pertencentes ao sistema Fe-Cr-Mn-N são conhecidos como materiais para aplicações industriais especiais, normalmente utilizados na fabricação de colares para brocas de perfuração de petróleo, anéis de retenção, fios resistentes à corrosão, etc. Desta forma, desde 1960 vários trabalhos e estudos sobre o comportamento destes aços têm sido realizados.

As condições de serviços dos tubos usados para perfuração de petróleo pelas indústrias de exploração de petróleo, normalmente exigem materiais resistentes tanto a esforços estáticos como dinâmicos e também resistentes a meios corrosivos, conforme demonstram DEGALLAIX et al. (1986); KOHL (1987); NAKAZAWA et al. (1989); PANZENBOCK et al. (1990); DUTTA & GADIYAR (1993).

Desta forma, é necessário o conhecimento do comportamento destes aços frente a corrosão provocada pela interação com meio corrosivo e a solicitação mecânica exigida sobre o material, que são os objetivos deste trabalho.

Quando em serviço, a pressão que a broca de perfuração sofre é aplicada pelo peso dos colares que ficam localizados diretamente acima desta, e as dimensões típicas dos colares são 9 metros de comprimento, com diâmetro entre 250-350 mm e uma parede de espessura de aproximadamente 100 mm.

Segundo PANZENBOCK et al. (1990), o recente sistema conhecido como MWD (Measuring While Drilling), foi desenvolvido para a determinação de parâmetros de perfuração tal como Azimute, que orienta a face da ferramenta no caso de perfurações profunda.

Aplicações para este sistema podem ser encontradas predominantemente em perfurações realizadas no mar (Off-Shore), onde várias perfurações são realizadas numa mesma plataforma.

A medida do Azimute está baseada no campo magnético terrestre, assim é necessário a utilização de materiais não magnéticos e com uma baixa permeabilidade magnética ($\mu < 1,01$), conforme CORDEA et al. (1985).

Alguns dos materiais não magnéticos usados na confecção de colares para perfuração são ligas de níquel, ferro-cromo-manganês, ferro-cromo-níquel e cobre-berílio.

E não somente as propriedades magnéticas são importantes requisitos para a seleção adequada do material para a fabricação de colares para brocas de perfuração, como também, as propriedades mecânicas como resistência à tração, resistência à fadiga, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, boa conformabilidade e soldabilidade.

Atualmente os aços austeníticos baseados no sistema Fe-Cr-Mn-N são os mais frequentes nestas aplicações, devido a sua excelente combinação de propriedades.

Os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidos por tratamentos térmicos, a resistência mecânica desejada é obtida por trabalho mecânico.

Os aços do sistema Fe-Cr-Mn-N empregados nos serviços descritos acima são geralmente forjados a morno e por esta razão somente os aços com estrutura austenítica altamente estável são desejáveis, nos quais até mesmo um elevado grau de deformação à frio não produzirá martensita, que poderá ser prejudicial às propriedades não magnéticas, conforme relatam HADDICK et al. (1978) e KOHL (1987).

A maneira convencional de fabricação dos colares consiste inicialmente em realizar um forjamento grosseiro a temperaturas na faixa 982-1140°C, seguido de reaquecimento e um novo forjamento realizado na faixa de temperatura de 704-815°C e resfriado ao ar.

2.3.1- Comportamento Microestrutural

Várias ligas livre de níquel têm sido desenvolvidas como substitutas para o convencional aço inoxidável austenítico usado em ambientes e serviços criogênicos e aplicações que requerem boa resistência à corrosão, desta forma estudos realizados resultaram na substituição do níquel pelo manganês, e a redução do teor de cromo de 18%Cr para 13%Cr, ambos em porcentagem em peso, característico dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300.

A Figura 10 representa a isoterma a 1000°C do diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Mn, para uma liga com teor de carbono de 0,1%C em peso, segundo COLOMBIER & HOCHMANN (1968), a linha AB mostra a separação das fases gama (γ) e gama-alfa (γ - α) e verifica-se que para esta isoterma, o teor de cromo é praticamente constante na faixa de 13-15%Cr em peso, para qualquer teor de manganês.

A linha descontínua representa o ponto de formação da austenita para o sistema Fe-Cr-Ni. A linha AB' é relativa ao níquel e mostra que a medida que o teor de níquel aumenta, o teor de cromo necessário a formação da fase gama (austenita), também aumenta. A austenita formada no sistema Fe-Cr-Mn apresenta um maior endurecimento após a deformação à frio que a austenita formada no sistema Fe-Cr-Ni.

A Figura 11 representa a seção transversal do pseudobinário do sistema Fe-Cr-Mn, conforme NOVAK (1977), mostrando que para um teor de manganês de até 20%Mn, o limite máximo de adição de cromo para manter uma estrutura austenita é aproximadamente 12%Cr, ambos em porcentagem em peso.

Porém, como já visto anteriormente é necessário um teor maior de cromo para promover a resistência à corrosão, portanto os aços inoxidáveis austeníticos pertencentes ao sistema Fe-Cr-Mn não podem ser baseados somente neste sistema ternário, deve-se também levar em consideração o efeito causado pela adição de outros elementos de liga, como o níquel e o nitrogênio que promovem a formação de uma estrutura austenítica.

FIGURA 10- Isoterma a 1000°C do diagrama de equilíbrio ternário do sistema Fe-Cr-Mn, para uma liga com 0,1%C em peso, segundo COLOMBIER & HOCHMANN (1968).

FIGURA 11- Seção transversal do pseudobinário do sistema Fe-Cr-Mn, segundo NOVAK (1977).

A adição do nitrogênio à liga reduz o teor níquel e aumenta o teor de manganês necessários para assegurar a formação da estrutura austenítica, conforme relatado por RAWERS & KIKUCH (1993), e tal efeito pode ser visto na Figura 12, segundo NOVAK (1977).

Deve-se levar em consideração os teores dos elementos de liga cromo, manganês, níquel, carbono e nitrogênio nas ligas do sistema Fe-Cr-Mn-N, para se obter uma estrutura austenítica estável.

Desta forma, NOVAK (1977) através da Figura 13 demonstrou o efeito em conjunto destes elementos para se obter uma estrutura austenítica estável, em uma liga solubilizada a 1075°C, e contendo carbono na faixa 0,12-0,15%C e nitrogênio na faixa 0,08-0,15% N, ambos em porcentagem em peso.

FIGURA 12- Efeito do teor do níquel, manganês e nitrogênio num aço inoxidável austenítico com 18,5%Cr e 0,05-0,08%C em peso, depois de solubilizado a 1075°C, segundo NOVAK (1977).

FIGURA 13- Efeito dos teores de cromo, manganês e níquel, num aço inoxidável austenítico com teores de carbono e nitrogênio respectivamente, nas faixas 0,12-0,15%C e 0,08-0,15%N (ambos em porcentagem em peso), após a solubilização a 1075°C, segundo NOVAK (1977).

Na composição química de várias ligas comerciais, foram introduzidos teores de manganês e nitrogênio adequados para promover o balanço desejado entre as propriedades de resistência à corrosão e resistência mecânica.

As ligas do sistema Fe-Cr-Mn, solubilizadas a 1100°C e resfriadas em água, apresentam várias transformações de fase segundo KATO et al. (1976).

Kato, Fuku e Ishida, estudaram algumas ligas do sistema Fe-Cr-Mn, variando os teores de cromo e manganês e mantendo praticamente os mesmos teores dos demais elementos de liga: 1,0%Si; 0,05-0,07%C; 0,004-0,009%P; 0,008-0,013%S; 0,04-0,05%Cu; 0,02-0,1%Ni e 0,025-0,15%N, todos os valores são dados em porcentagem em peso.

Usando o método de difração de Raio-X, foi possível construir o diagrama estrutural a 20°C, para estas ligas solubilizadas a 1100°C e resfriadas em água, conforme mostra a Figura 14, segundo KATO et al. (1976).

Analisando o diagrama observa-se a existência de três regiões típicas em função do teor de cromo e manganês presentes nas ligas.

Na primeira região onde as ligas apresentam teores de manganês menores que 18%Mn e cromo menores que 15%Cr, ambos em porcentagem em peso, observa-se a existência de três fases distintas: austenita (gama, γ), com estrutura cúbica de face centrada (CFC); ferrita (alfa, α), com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e martensita (epsilon, ϵ), com estrutura hexagonal compacta (HC).

Na segunda região observa-se ligas com teores de manganês entre 18%-28%Mn e cromo menor que 15%Cr, ambos em porcentagem em peso, verifica-se a presença de duas fases distintas: austenita (γ) e martensita epsilon (ϵ).

A terceira região corresponde à ligas com teor de manganês maior que 28%Mn e cromo menor que 15%Cr ambos em porcentagem em peso, observa-se a presença da fase austenita (γ).

Porém não é somente o teor de cromo e manganês que influenciam nas fases existentes destas ligas, conforme relatam HADDICK et al. (1978), que

FIGURA 14- Diagrama estrutural do sistema Fe-Cr-Mn, com dados experimentais de KATO et al. (1976).

pesquisaram sobre ligas de Fe-16Mn-13Cr (valores em porcentagem em peso), variando certos elementos de liga como nitrogênio, silício e molibdênio e em todas as ligas foram realizados os mesmos tratamentos térmicos.

Foi constatado que a liga de composição básica Fe-16Mn-13Cr, apresentou uma estrutura com três fases, austenita (γ), martensita epsilon (ϵ) e ferrita (α), enquanto que a liga Fe-16Mn-13Cr-0,13N, apresentou as fases austenita (γ) e martensita epsilon (ϵ), e as ligas Fe-16Mn-13Cr-2Mo-0,2N e Fe-16Mn-13Cr-1,5Si-0,2N apresentaram apenas a fase austenita.

A Tabela 3 mostra as ligas estudada por Haddick, Thompson, Parker e Zackay, com suas respectivas fases, dadas em porcentagem por volume.

Analisando a Tabela 3, verifica-se que apesar dos teores de cromo e manganês serem constantes a adição de elementos de liga como nitrogênio, silício e molibdênio, modificam as fases presentes nas ligas, em particular à adição de nitrogênio é atribuído o aumento da quantidade da fase austenita, uma vez que tanto o molibdênio como o silício são elementos estabilizadores de ferrita.

TABELA 3- Efeitos dos elementos de liga sobre as fases presentes em várias ligas, conforme HADDICK et al. (1978).

Composição (% peso)	Fase (%volume) γ (austenita)	Fase (%volume) ϵ (martensita)	Fase (%volume) α (ferrita)
Fe-16Mn-13Cr	31	33	36
Fe-16Mn-13Cr-0,13N	83	17	00
Fe-16Mn-13Cr-2Mo-0,2N	100	00	00
Fe-16Mn-13Cr1,5Si-0,2N	100	00	00

2.3.2- Comportamento Mecânico

Uma das principais exigências dos materiais empregados na fabricação de colares para broca para perfuração de petróleo é apresentar uma estrutura austenítica estável sem a presença da estrutura magnética ferrita delta como já comentado anteriormente.

E a elevada resistência mecânica apresentada por estes materiais se deve tanto a sua composição química quanto aos tratamentos por endurecimento.

Segundo ORITA et al. (1990) foram estudados ligas do sistema Fe-Cr-Mn-N, com a composição química 18% em peso de Mn, 18% em peso de Cr, 0,04-0,2% em peso de C e 0,567-0,840% em peso de N, estas ligas após serem fundidas foram forjadas e solubilizadas a 1050°C por duas horas e resfriadas em água, e investigou-se o aumento da resistência mecânica das ligas em função do endurecimento por solução sólida, através da variação dos teores dos elementos de liga carbono e nitrogênio, e pelo endurecimento por deformação à frio.

Os efeitos causados nos parâmetros mecânicos desta liga solubilizada e endurecida por solução sólida, estão apresentados na Figura 15, e pode-se observar que o limite de resistência (σ_R) e o limite de escoamento com

deformação a 0,2% (σ_E), aumentam com o teor de nitrogênio e de carbono respectivamente.

FIGURA 15- Propriedades mecânicas do aço solubilizado em função do teor de (a) nitrogênio, (b) carbono. Segundo, ORITA et al. (1990).

O alongamento total (ϵ_t) é praticamente independente dos teores de carbono e nitrogênio, enquanto que a redução de área (R.A.) decresce ligeiramente com o teor de carbono e permanece praticamente constante com o teor de nitrogênio, desta forma, fica claro que o efeito do teor do nitrogênio em soluções sólida sobre os parâmetros mecânicos de alongamento total e redução de área são desprezíveis.

A Figuras 16 mostra o efeito do teor do nitrogênio e do carbono, nas propriedades mecânicas do aço quando deformado à frio. Observa-se que o limite de escoamento aumenta com a taxa de deformação à frio e com o aumento do teor do nitrogênio e do carbono da liga.

O alongamento diminui com o aumento da taxa de deformação e observa-se que os valores de alongamento nas várias taxas de deformação à

frio foram praticamente idênticos tanto para os teores de nitrogênio como para os teores de carbono. Isto ocorre porque o alongamento nestas ligas solubilizadas são independentes dos teores de nitrogênio e carbono, como já foi mostrado na Figura 15.

FIGURA 16- Efeitos da taxa de deformação à frio dos teores de nitrogênio e carbono sobre as propriedades de alongamento e limite de escoamento com deformação a 0,2%. (a) nitrogênio, (b) carbono. Segundo, ORITA et al. (1990).

A Figura 17 apresenta curvas típicas de tensão versus deformação para as ligas Fe15Mn5Cr (fases presentes $\alpha + \gamma + \epsilon$), Fe25Mn5Cr (fases presentes $\gamma + \epsilon$) e Fe35Mn5Cr (fase presente γ), todos os valores são dados em porcentagem em peso, e ensaiadas a temperatura ambiente e a -180°C , conforme relatado por KATO et al. (1976).

Foi verificado que para altas deformações ocorriam pequenos serrilhamento nas curvas tensões versus deformações nas ligas que apresentam

as fases $\alpha + \gamma + \epsilon$ e $\gamma + \epsilon$, causadas pelas transformações induzidas por deformação da martensita em ferrita ($\epsilon \rightarrow \alpha$), enquanto que na temperatura a -180°C as curvas tensão versus deformação não apresentaram este serrilhamento, devido a baixa estabilidade da austenita que resulta na transformação da martensita induzida, neste caso por tensões.

FIGURA 17- Curvas típicas de tensão versus deformação para ligas de Fe-Mn-5Cr. Segundo, KATO et al. (1976).

Ainda foi constatado que as ligas com baixos teores de manganês apresentavam elevado limite de resistência à tração porém baixo alongamento total, enquanto que as ligas com alto teor de manganês, apresentavam baixo limite de resistência à tração e limite de escoamento, aliada a uma alta ductilidade (alongamento total e redução de área), isto pode ser observado na Figura 18.

Desta forma, para esclarecer a relação entre as características de endurecimento pela deformação a frio (encruamento) e a estabilidade da austenita, Kato e demais colaboradores analisaram as curvas de tensão real versus deformação real segundo a equação (6), de Hollomon.

FIGURA 18- Propriedades mecânica das ligas Fe-Mn-5Cr a 20°C e -180°C. Segundo, KATO et al. (1976).

O encruamento é definido como o aumento da resistência mecânica em função da quantidade de deformação imposta a um material, este comportamento é devido ao acúmulo de discordâncias na microestrutura do material, por isto é também chamado de endurecimento por deformação.

A curva tensão versus deformação não representa as verdadeiras características de deformação de um material, quando seus pontos são baseados nas dimensões originais dos corpos de prova, pois estas dimensões mudam continuamente durante o ensaio. Portanto são necessárias algumas correções para a elaboração do gráfico tensão versus deformação real, que representem as verdadeiras características de deformação de um material, conforme ASTM E 646-78 (1984).

A tensão real é a tensão baseada na área real da seção transversal do corpo de prova, aumentando continuamente até a fratura do corpo de prova, e

do mesmo modo que a tensão real a deformação real também é determinada através de medidas instantâneas de deformação.

Desta forma, existem várias equações empíricas conforme descrito por KLEEMOLA & NIEMINEN (1974), que descrevem o encruamento de um material, através do comportamento plástico da curva tensão versus deformação real e a expressão mais empregada é a equação de Ludwik modificada por Hollomon:

$$\sigma_r = K \varepsilon_p^n \quad (6)$$

onde σ_r é a tensão real, K é o coeficiente de resistência, ε_p é a deformação plástica real e n é o expoente de encruamento. Os valores do expoente de encruamento e do coeficiente de resistência podem ser determinados por regressão linear utilizando a eq. (6).

A tensão real e a deformação plástica real são calculadas pelas equações:

$$\sigma_r = \frac{P}{A_o} (1 + \varepsilon_t) \quad (7)$$

$$\varepsilon_p = \ln(1 + \varepsilon_t) \quad (8)$$

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta l}{l_o} \quad (9)$$

onde P é a carga aplicada, A_o é a área inicial da seção transversal do corpo de prova, ε_t alongamento total, Δl é alongação útil do corpo de prova e l_o é o comprimento inicial do corpo de prova.

Os valores do expoente de encruamento e coeficiente de resistência para algumas ligas do sistema Fe-Mn e Fe-Mn-Cr estão apresentados na

Tabela 4 conforme relatado por KATO et al. (1976). E verificaram que os altos valores de nK , índice de taxa de encruamento, estavam associados com a presença das fases $\gamma + \alpha + \epsilon$. E também pode ser observado pelos dados apresentados que o manganês tem um efeito significativo na taxa de encruamento, mas que o cromo tem pouca influência.

TABELA 4- Características do encruamento das ligas Fe-Mn-Cr a temperatura ambiente, segundo KATO et al. (1976).

Ligas	Fase	K (kg/mm ²)	n	nK (kg/mm ²)
Fe15Mn	$\gamma + \alpha + \epsilon$	296	0,639	189
Fe15Mn5Cr		313	0,700	219
Fe15Mn10Cr		270	0,680	184
Fe20Mn	$\gamma + \epsilon$	202	0,506	102
Fe20Mn5Cr		201	0,570	115
Fe20Mn10Cr		186	0,576	107
Fe25Mn		187	0,482	90
Fe25Mn5Cr		185	0,619	115
Fe25Mn10Cr		176	0,617	109
Fe30Mn	γ	132	0,578	76
Fe30Mn5Cr		120	0,473	57
Fe30Mn10Cr		128	0,509	65
Fe35Cr		121	0,482	58
Fe35Mn5Cr		115	0,426	49
Fe35Mn10Cr		112	0,404	45
Fe40Mn		122	0,418	55
Fe40Mn5Cr		119	0,431	51
Fe40Mn10Cr		113	0,405	46

2.4- Corrosão Sob Tensão

2.4.1- Considerações Gerais

Alguns metais e ligas quando submetidos a determinadas condições em contato com meios corrosivos, formam produtos de corrosão que ficam deposi-

tados sobre a superfície do material na forma de uma película que pode exercer a função de proteção ao ataque corrosivo.

Porém, se esta película for removida ou danificada por solicitação mecânica, o material ficará diretamente exposto ao meio corrosivo na região afetada e isto poderá levar o material à fratura.

Os principais tipos de corrosão associada a fenômenos mecânicos podem ser classificados segundo FONTANA (1986) em: corrosão por erosão, corrosão por cavitação, corrosão sob atrito, corrosão sob tensão (CST), corrosão sob fadiga (CSF).

Corrosão sob tensão é um processo resultante da interação entre um material metálico submetido a determinados níveis de tensão e um meio de agressividade relativa que promoverá o aparecimento de microtrincas levando o material à fratura precoce.

Os estudos da propagação de trinca por corrosão sob tensão têm despertado interesse tanto no campo acadêmico como tecnológico, pois através de ensaios pode-se prever riscos, estimar o tempo de vida útil de equipamentos em meios agressivos, selecionar adequadamente o material para uma aplicação específica ou comparar o comportamento do material sob variações do meio corrosivo.

Nas últimas décadas muitos trabalhos de propagação de trinca por corrosão sob tensão em determinados meios, têm sido objetos de estudos de vários pesquisadores como LOGAN et al. (1963); LOGAN (1966); RADHAKRISHNAN et al. (1980); IJSSELINK (1989); KUSHNARENKO et al. (1989); NEWMAN & PROCTER (1990); com o objetivo de estudar os fatores que controlam e provocam a propagação de trincas em corrosão sob tensão.

Contudo até 1980 a grande maioria dos trabalhos de pesquisa sobre corrosão sob tensão, foram concentrados principalmente em aços de alta resistência e baixa liga em meios contendo sulfetos (H_2S) e Cl_2 gasoso. Isto porque os aços de alta resistência mecânica são geralmente empregados na

fabricação de componentes que operam em meios agressivos, principalmente em poços de perfuração de petróleo e de gás, conforme KERNS & STAEHLE (1972a) e KERNS & STAEHLE (1972b).

Com o avanço da tecnologia nas últimas décadas foi intensificado este estudo tanto em ligas de alta resistência e baixa liga como em aços inoxidáveis, em contato com meios agressivos, como em soluções contendo cloretos, soluções cáusticas e sulfetos, conforme reportado por PRUITT et al. (1988); MAGNIN et al. (1990); KWON & KIM (1993); TSUJIKAWA et al. (1993); MARIANO & SPINELLI (1996).

BULLOCH (1991), em seu trabalho estudou a corrosão sob tensão em aços de baixa liga em meio marinho natural, e constatou que a forma do tratamento térmico afetava tanto a taxa de propagação de trinca, da/dt , como o fator limite de intensidade de tensão, K_{ISCC} . E pelos seus resultados apresentados, foi verificado que o aço revenido apresentava maior valor de K_{ISCC} e menor (da/dt) , que o mesmo aço temperado, sob as mesmas condições de ensaio de CST. Em seus estudos observou ainda, que o aumento do teor de carbono na composição do aço provocava uma redução no valor de K_{ISCC} e um acréscimo no valor de (da/dt) .

A corrosão sob tensão pode ainda ser influenciada por: valor do fator inicial de intensidade de tensão, composição da liga, condições metalúrgicas (presença de segunda fase na matriz e nos contornos de grão, composição das fases, tamanho de grão, tensão residual), geometria da trinca (comprimento, abertura e fechamento da ponta da trinca) e as condições do meio do meio corrosivo (concentração, pH, potencial, temperatura).

2.4.2- Mecanismos de Corrosão Sob Tensão

A propagação de trinca por CST está diretamente relacionada ao meio corrosivo, ao material e aos níveis de tensão aplicados ou residuais presentes no material. E independente do mecanismo de propagação de trinca sempre

ocorre uma concentração de tensões na ponta da trinca, levando à deformação plástica nessa região, fato que acentua a ação corrosiva e como consequência pode levar à fratura mecânica do material, segundo BROWN (1983).

O processo de corrosão sob tensão é geralmente dividido em três estágios: período de indução, de iniciação (nucleação da trinca) e propagação da trinca até ocorrer a fratura, ou a tensão responsável pela propagação da trinca for aliviada, conforme KRUGER (1980) e CRAIG (1985). O período de indução é definido como o tempo de exposição no meio corrosivo antes da nucleação da primeira trinca, este período é frequente, mas não necessariamente constante em todos os processos.

Este período é maior em corpos de prova que não apresentam elementos que facilitam a propagação da trinca (entalhes e pré-trincas), quando comparados à corpos de prova entalhados e pré-trincados sob condições semelhantes.

As trincas causadas por corrosão sob tensão, podem iniciar e propagar com poucas evidências macroscópicas de corrosão, levando à falhas ou fraturas catastróficas.

A literatura mostra que a iniciação e a propagação de trincas por corrosão sob tensão podem ser originadas de tensões aplicadas ao material segundo tensões externas (cargas aplicadas) ou tensões residuais (geradas por tratamentos térmicos, processos de soldagem e conformação mecânica à frio), associadas a um meio corrosivo, conforme, HOAR & HINES (1956); LOGAN (1966); SHREIR (1976) e WALLÉN & OLSSON (1977);.

O processo de iniciação de trinca pode ser causado por uma descontinuidade da superfície, corrosão por pite ou ainda corrosão intergranular.

A iniciação de trinca por CST, causada por uma descontinuidade da superfície, pode ocorrer devido a uma falha preexistente ou induzida na superfície do material, tal como: entalhe, defeitos superficiais ou resultantes do processo de fabricação.

A iniciação de trinca causada por pites, forma-se durante a exposição do material no meio de serviço, a transição de pite para trinca é dependente da geometria do pite, composição do material, valor do fator de intensidade de tensão ou deformação imposta.

A trinca pode ainda ser iniciada na ausência de pite, pelo processo de corrosão intergranular, o qual requer que a região do contorno de grão apresente uma composição química diferente da matriz do material.

Esta condição ocorre em aços inoxidáveis sensitizados, ou em aços que apresentam segregações de impurezas tal como o fósforo, enxofre e silício.

O estágio de propagação de trinca pode ser afetado por fatores do meio corrosivo, composição química, microestrutura do material e fatores mecânicos a que o material está submetido.

Existem vários mecanismos propostos para explicar as interações que ocorrem na ponta da trinca quando o material está submetido à corrosão sob tensão. Os mecanismos propostos podem ser classificados em duas categorias: mecanismo anódico e mecanismo catódico, conforme NACE (1984) e CRAIG (1985).

Durante o processo de CST ocorrem reações anódicas e catódicas simultaneamente, que associadas a tensão aplicada ou as tensões residuais presentes no material, definirão qual reação dominará no processo de corrosão, em função dos efeitos provocados mais intensamente por uma ou outra reação.

Desta forma, aspectos relacionados tanto ao material (composição química, tratamentos térmicos, fases presentes, presença e distribuição de precipitados), quanto ao meio (composição química, presença de íons agressivos, pH, presença de oxigênio, gases dissolvidos, temperatura, impurezas, agitação), e em conjunto definirão a suscetibilidade à corrosão sob tensão de um material em um meio específico.

De maneira geral, a corrosão sob tensão de natureza anódica se baseia na dissolução e remoção do metal por caminhos ativos, durante os estágios de iniciação e propagação de trinca.

Enquanto a corrosão sob tensão de natureza catódica (fragilização por hidrogênio), envolve principalmente a formação de hidrogênio atômico como produto da reação, podendo difundir no metal e reagir na superfície ou na frente das trincas ou dos defeitos, e provocar o desenvolvimento de uma trinca de tamanho crítico, que poderá levar à fragilização do metal, conforme descrito por SHREIR (1976) e CHU & WEI (1990).

Os mecanismos que têm sido propostos para a corrosão sob tensão, requer que certos processos ocorram em sequência para possibilitar a propagação de trinca.

A propagação de trinca pelo mecanismo catódico é o resultado de reações que ocorrem no metal à frente da propagação da trinca, conforme o esquema geral apresentado na Figura 19, e as etapas que geralmente ocorrem são: transporte de massa para a ponta da trinca; reação na solução próximo à trinca; adsorção superficial próximo à ponta da trinca; difusão superficial; reações na superfície; absorção; difusão para a zona plástica à frente do avanço da trinca; reações química no estado sólido e a ruptura das ligações interatômicas (processo de fratura), segundo CRAIG (1985).

Mudanças nas condições do meio podem modificar uma destas etapas, que terá grande influência na taxa de propagação de trinca.

Devido a complexidade dos mecanismos anódicos envolvidos nos processos de CST, iremos nos ater ao mecanismo de propagação de trinca por CST que assume que a quebra das ligações interatômicas na ponta da trinca ocorre pelo mecanismo de dissolução. Este mecanismo também é o proposto para descrever a propagação de trincas por CST em aços inoxidáveis austeníticos em meios contendo íons de cloro, conforme HOAR & HINES (1966); SHREIR (1976); JONES & RICKER (1985); FONTANA (1986) e RAMANATHAN.

FIGURA 19- Esquema de uma ponta de trinca, mostrando as etapas de propagação de trinca. Segundo CRAIG (1985).

No período de indução, a sequência de reações que ocorrem num aço inoxidável em solução contendo íons de cloro, é similar à que ocorre quando é formado pite, por uma reação autocatalítica. Em algumas situações a duração do período de indução é consideravelmente elevado, devido a necessidade de desenvolver condições adequadas para iniciar a trinca.

BERGEN (1964), estudou CST em aços inoxidáveis, utilizando corpos de prova lisos, sem pré-trinca e meios cloretados. E através da técnica de traços de radioisótopo, verificou que os íons de Cl^- migravam por difusão através do filme de óxido, para a região de maior concentração de tensão no corpo de prova, e este período seria o chamado de indução, que é o tempo necessário à formação de pites na superfície para posteriormente iniciar uma trinca.

Berger ainda relata que aços inoxidáveis com elevado teor de níquel apresentam certa resistência à corrosão em meios cloretados, pois segundo

suas pesquisas, o níquel presente na camada apassivada tende a bloquear a migração dos íons de cloro, evitando assim a formação de um local favorável para iniciar o ataque corrosivo localizado, que resultaria em pites.

O avanço da trinca por dissolução é atribuído à formação de caminhos ativos no material, como tensões na ponta da trinca e interações mecânica-química.

Contudo, pesquisas realizadas levaram a um modelo denominado ruptura do filme, o qual assume que a tensão age no sentido de abrir a trinca e romper o filme de óxido formado sobre a superfície do material.

Desta forma, é no período de indução que ocorre a ruptura do filme apassivado, pelo agente agressivo do meio (íons de Cl^-) ou pela deformação plástica à frente da trinca, devido às tensões mecânicas aplicadas sobre o material. A exposição do material ao meio corrosivo provocará a rápida dissolução do metal ($\text{M}^0 \rightarrow \text{M}^{+n} + n\text{e}^-$), resultando no aparecimento de uma área anódica que promoverá a nucleação da trinca (estágio de iniciação de trinca).

Esta área é sempre muito pequena quando comparada com a área catódica que é a região lateral da trinca, ou seja, região do metal que ainda não sofreu a dissolução e assim, uma área superficial disponível para a reação anódica.

As laterais da trinca, assim como a maioria das áreas expostas do material formam uma grande área catódica, enquanto a ponta da trinca torna-se uma região anódica, ou seja, suscetível ao ataque corrosivo localizado.

Desta forma, as regiões do material ora ativas passam para inativas, levando assim a propagação da trinca e conseqüentemente à fratura do material, este mecanismo de propagação de trinca também é dito eletroquímico, segundo SHREIR (1976) e NACE (1984).

Conforme relatado por JONES & RICKER (1985), alguns pesquisadores constataram que uma vez iniciada a propagação de trinca, a ponta da trinca permanece exposta porque a velocidade de ruptura do filme na ponta da trinca é maior que a velocidade de reapassivação. No entanto, outros

pesquisadores assumem que a ponta da trinca reapassiva completamente e é periodicamente rompida pelo acúmulo de discordâncias à frente da trinca, sendo assim, a formação da trinca é um processo descontínuo.

SHREIR (1976) e SCULLY (1990) relataram também um outro mecanismo para descrever o estágio de propagação de trinca, conhecido como químico-mecânico, no qual as discordâncias presentes no material dirigem-se à frente da trinca, provocando uma intensificação na reação anódica, até que o acúmulo destas discordâncias sejam suficientes para provocar o avanço da trinca por esta região, provocando assim, a propagação da trinca de maneira descontínua.

2.4.3- Morfologia da Trinca

A trinca principal geralmente propaga em uma direção perpendicular à de aplicação da tensão, apresentando variações na morfologia tanto da trinca principal como das trincas secundárias.

A trinca ocorrida por CST pode seguir caminhos trasgranulares, intergranulares, ou as duas formas em conjunto, que são dependentes de fatores ambientais, intensidade de tensão aplicada, microestrutura, composição e tratamento térmico sofrido pelo material.

As trincas intergranulares são características de ligas que apresentam em sua microestrutura segregações ou precipitação de elementos nos contornos de grãos, que provocam o aparecimento de células de ação local. Desta forma, as trincas se originam nos contornos dos grãos e a região à frente da trinca torna-se um agente concentrador de tensão que levará a quebra e retardamento da restauração da película protetora na ponta da trinca e ocorrerá a propagação da trinca pelos mecanismos comentados no item 2.4.2. Este caminho de propagação da trinca é também chamado de caminho ativo preexistente, conforme LOGAN (1966); CRAIG (1985) e RAMANATHAN.

As trincas transgranulares ocorrem geralmente em ligas que apresentam variações locais na composição do material, na espessura da película protetora e concentração do meio agressivo. A quebra da película protetora ocorrerá devido às deformações decorrentes da aplicação de uma tensão, ou devido a tensões já presentes no material, favorecendo o ataque corrosivo nesta região, resultando na iniciação da trinca. Este caminho de propagação da trinca é também chamado de caminho ativo auxiliado pela deformação, conforme LOGAN (1966) e CRAIG (1985).

2.4.4- Ensaios de Corrosão Sob Tensão

A corrosão sob tensão é um processo que envolve simultaneamente a ação do meio e tensões de tração estática ou dinâmica, seu estudo dependerá do tipo de informações que se deseja, tempo e recursos disponíveis.

Os ensaios de CST têm o propósito de determinar a resistência à propagação de trincas e assim prever o desempenho do material em serviço quando solicitado por CST, selecionar novas ligas e tratamentos térmicos em determinados meios, desenvolver técnicas de controle de qualidade, avaliar a eficácia dos tratamentos superficiais e pesquisar novos mecanismos de corrosão sob tensão.

Os ensaios de CST podem ser classificados em três categorias: ensaios com corpos de prova liso carregados estaticamente (ensaios de deformação constante), ensaios com corpos de prova carregados dinamicamente (ensaios de taxa de deformação constante) e ensaios com corpos de prova pré-trincados carregados estaticamente, segundo CRAIG et al. (1971) e JONES & RICKER (1985).

Será dado mais ênfase aos ensaios com corpos de prova pré-trincados carregados estaticamente, que foi o empregado neste trabalho.

Nos ensaios com corpos de prova liso e carregados estaticamente, as tensões são induzidas, submetendo o corpo de prova a uma deflexão pré-determinada e constante, obtida ou por curvar o corpo de prova ou por tensioná-lo e manter sob tensão constante, conforme utilizado por HARSTON & SCULLY (1970) e DEVASENAPATHI et al. (1995) em suas pesquisas.

A suscetibilidade à CST é então determinada impondo valores de tensões sobre os corpos de prova e determinando o tempo que decorreu para ocorrência da propagação de trincas num determinado meio, o tempo de falha aumenta com o decréscimo do valor de tensão imposta, assim deve-se impor valores de tensão até obter um tempo em que não mais ocorra falha, determinando assim o máximo valor da tensão que pode ser aplicada para evitar a propagação de trinca por CST.

Nestes ensaios os corpos de prova são geralmente usinados na forma de chapas fina, barras, fios, ou “C ou O-rings”, cujas dimensões e geometrias são padronizadas, conforme SPROWLS (1985) e NACE (1990).

Ensaio de taxa de deformação constante é um método que permite acelerar a propagação de trinca por CST, e envolve a aplicação de uma taxa de deformação lenta ou carga em corpos de prova liso ou pré-trincados durante a exposição em meios corrosivos.

Vários pesquisadores têm empregado este tipo de ensaios em suas pesquisas para relatar a suscetibilidade à CST de vários materiais em diversos meios, como CONGLETON et al. (1990); CONGLETON et al. (1995) e QIAO et al (1996).

Nestes ensaios sempre ocorre a fratura dos corpos de prova, seja devido à falha por CST ou apenas falha mecânica simples, desta forma, após os ensaios é necessário examinar a superfície de fratura para assegurar que a propagação da trinca foi causada por efeitos de CST.

Os resultados são geralmente expressos em termos de redução de área, alongamento, taxa de propagação da trinca ou tempo de falha.

Ensaaios com corpos de prova pré-trincados e carregados estaticamente, geralmente são realizados com a aplicação de uma carga constante ou um deslocamento constante, geralmente os resultados são expressos pelo fator limite de intensidade de tensão, K_{ISCC} , e a taxa de propagação de trinca, da/dt.

Os ensaios são realizados com corpos de prova padronizados e pré-trincados segundo as normas ASTM E399-83 (1989), BSI 6980 (1990) e NACE TM 0177-90 (1990).

A utilização de corpos de prova com pré-trincas agudas produzidas em máquinas de ensaio por fadiga, têm aumentado consideravelmente e têm sido reportado por diversos pesquisadores como HYATT (1970a); HYATT (1970b); HEADY (1977); PRUIT et al. (1988); MAGNIN et al. (1990); ASTAFIEV & TETJUEVA (1994); BROOK et al. (1994) e CÂNDIDO & VILLEGAS (1996).

Nos ensaios que empregam o método de carga constante, os corpos de prova geralmente necessitam de um sistema de aplicação de tensão, por meio de uma carga externa constante, e para isto, é necessário uma máquina acoplada ao sistema, fato que torna o ensaio relativamente dispendioso além de dificultar a operacionalidade dos ensaios, pois, são relativamente longos.

O crescimento de trinca em corpos de prova pré-trincados e com carga constante, provoca uma abertura crescente da trinca, diminuindo assim a probabilidade de formação do filme de óxido ou produto de corrosão que poderão bloquear a propagação da trinca.

Outro método bastante empregado é de deslocamento constante, que foi empregada neste trabalho. Este método consiste basicamente em impor um valor conhecido de deslocamento, que permanece inalterado no decorrer do ensaio.

Nesta condição, tanto o valor do fator de intensidade de tensão, K_I , como o valor da carga inicial diminuem a medida que a trinca se propaga. Quando a trinca cessa de propagar é possível determinar o valor de K_{ISCC} , por métodos analíticos descritos nos itens 3.11.5 e 3.11.7.

Este método apresenta vantagens tanto econômicas como técnicas, pois, não requer o uso de equipamentos sofisticados para manter a aplicação de tensão sobre o corpo de prova e os tipos de corpos de prova recomendados apresentam dimensões compactas que facilitam a exposição ao meio corrosivo.

Pórem, também apresenta algumas desvantagens conforme apresentado na norma BSI 6980 (1990):

- a carga inicialmente aplicada é geralmente obtida indiretamente, pelo deslocamento provocado;
- ocorre a formação de óxido ou outros produto de corrosão que poderão bloquear o crescimento da trinca ou ainda provocar mudanças no deslocamento aplicado;
- pode ocorrer com maior frequência o aparecimento de trincas ramificadas e fora do plano de propagação invalidando o ensaio;
- pode ocorrer uma relaxação elástica no sistema de carregamento durante a propagação da trinca, causando um aumento no deslocamento e assim dificultando a determinação precisa de K_I durante o processo de propagação.

2.4.5- Corrosão Sob Tensão Associado à Mecânica de Fratura

O comportamento de um material quanto ao fenômeno de CST em meios corrosivos pode ser estudado aplicando os conceitos de mecânica da fratura e utilizando corpos de prova pré-trincados, e têm sido intensamente estudado por vários pesquisadores como HEADY (1977); AKSUT (1989); BALLADON et al. (1980) e PEREZ et al. (1993).

Desta forma, a suscetibilidade à propagação de trincas por CST pode ser avaliada em termos do fator limite de intensidade de tensão, K_{ISCC} , empregando os conceitos da Mecânica de Fratura Linear Elástica.

Os parâmetros geralmente necessários para calcular o valor de K_{ISCC} são carga aplicada, tamanho da trinca e dimensões do corpo de prova. No item

3.11.5 estão apresentados os métodos analíticos para a determinação de K_{ISCC} usando a técnica de deslocamento constante.

Para que uma trinca na superfície de um determinado material submetido a um determinado meio corrosivo se propague, deverá apresentar um tamanho maior do que um valor denominado de a_{cr} . As trincas com comprimentos menores do que a_{cr} não se propagarão nas mesmas condições.

O valor de comprimento crítico da trinca, a_{cr} , pode ser determinado por meio da eq. (10), segundo KRUGER (1980) e SPROWLS (1985).

$$a_{cr} = 0,2 \left(\frac{K_{ISCC}}{\sigma_E} \right)^2 \quad (10)$$

onde σ_E é o limite de escoamento com deformação a 0,2%, K_{ISCC} é o fator limite de intensidade de tensão e a_{cr} é o comprimento crítico de trinca (para valores menores que este não ocorre propagação de trinca).

Segundo HEADY (1977), para materiais de baixa resistência que apresentam uma significativa zona plástica à frente da trinca, deve-se fazer uma correção para calcular o valor de K_{ISCC} , calculando o tamanho da zona plástica, r_p , pela eq. (11), este valor deve ser somado ao comprimento final da trinca e recalcular o valor de K_{ISCC} .

$$r_p = \frac{\left(K_{ISCC}^* / \sigma_E \right)^2}{6\pi} \quad (11)$$

onde, K_{ISCC}^* é calculado levando-se em conta só o comprimento final da trinca. Porém, normalmente esta correção não é necessário.

A taxa de crescimento da trinca, (da/dt) , depende do fator de intensidade de tensão, K_I , como mostrado esquematicamente na Figura 20,

conforme SPROWLS (1985). O fator de intensidade de tensão é determinado pela equação genérica (12), na condição linear-elástica, para o modo I de fratura, segundo CRAIG (1985).

O subscrito I, refere-se ao modo de fratura, que na mecânica da fratura indica que o plano de propagação da trinca é perpendicular à direção da tensão aplicada.

FIGURA 20- Representação esquemática da taxa de propagação de trinca em CST em função da intensidade de tensão, segundo SPROWLS (1985).

A equação (12), descreve o campo de tensões elástica à frente de uma trinca de comprimento a , numa chapa, submetida a uma tensão de tração uniaxial σ_T , e as componentes de tensão à frente da trinca correspondem a

uma condição de tensão plana, segundo JONES & RICKER (1985) e SCULLY (1990).

$$K_I = \frac{A\sigma_T\sqrt{\pi a}}{B} \quad (12)$$

onde A e B são constantes geométricas.

A forma da curva pode variar com a resistência à propagação da trinca por CST e a tenacidade à fratura da liga. Analisando a curva da Figura 20, pode-se observar que há três regiões típicas, denominadas de estágios I, II e III.

Por meio desta curva, também é possível prever o valor do fator limite de intensidade de tensão, K_{ISCC} , o qual corresponde à mínima tensão necessária para interagir com o meio, e assim, estimar a suscetibilidade à propagação de trinca em CST de um material num meio específico.

O valor de K_{ISCC} é determinado não somente em função do material, mas também pelo meio com o qual interage e as condições metalúrgicas a que o material foi submetido.

Não haverá propagação de trinca quando os valores de K_I forem menores do que o K_{ISCC} . No estágio I da Figura 20, a taxa de propagação de trinca aumenta rapidamente com o fator de intensidade, enquanto que no estágio II, a taxa de propagação de trinca se aproxima de um valor constante, denominada de plato ou patamar, $(da/dt)_p$, e é praticamente independente da intensidade de tensão, porém, dependente de fatores eletroquímicos e difusionais que ocorrem na ponta da trinca, envolvendo o material e o meio.

No estágio III, a taxa de propagação de trinca excede o valor da região de plato, pois os valores de intensidade de tensão se aproxima do valor da tenacidade à fratura, K_{IC} .

2.4.6- Métodos Gerais para Proteção Contra Corrosão

A prevenção ou redução da propagação de trinca por corrosão sob tensão pode ser realizada aplicando uma ou mais das seguintes recomendações, conforme FONTANA (1986):

- 1- Reduzir o nível de tensão sobre o material, através de um tratamento de alívio de tensões ou diminuição da carga externa aplicada.
- 2- Eliminar elementos críticos do meio corrosivo como eliminação de cloretos (no caso do material ser da classe dos aços inoxidáveis), amônia (no caso do material ser da classe dos latões), modificações no pH da solução e eliminação do oxigênio dissolvido.
- 3- Quando possível, substituir o material, caso o meio e a tensão não possam ser modificados, por exemplo utilizar Inconel quando o aço inoxidável austenítico AISI 304 não for satisfatório, usar aços inoxidáveis ferríticos ou duplex que apresentam maior resistência à corrosão sob tensão que os aços inoxidáveis austeníticos ou ainda empregar aços austeníticos com teor de níquel maior que 40%.
- 4- Aplicar a proteção catódica, utilizando recobrimentos metálicos com metal menos nobre que o metal base, no caso de ligas de alumínio de elevada resistência recomenda-se realizar a cladização.

2.5- Considerações Gerais sobre Eletroquímica

Para avaliar a suscetibilidade à corrosão em um material metálico a literatura, SHREIR (1976); UHLIG (1985); GENTIL (1982); FONTANA (1986) e RAMANATHAN, mostraram que o método eletroquímico tem sido eficiente.

A maioria dos métodos eletroquímicos desenvolvidos para medir a velocidade de corrosão baseiam-se no levantamento das curvas de polarização, que são obtidas com o auxílio de um potenciostato.

O potenciostato pode ser usado potenciostaticamente, 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, potenciostática ou potenciodinâmica.

A Figura 21 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.

A região anódica é composta por: região ativa, passiva e transpassiva, o trecho da curva denominada de região ativa é caracterizada 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.

Na região passiva ocorre a formação de uma película protetora sobre a superfície do metal, proveniente do produto de corrosão, ocorrendo um equilíbrio dinâmico entre a superfície do metal e os íons em solução. Nesta região, a densidade de corrente é praticamente independente do potencial.

Porém, este equilíbrio deixará de existir após ser atingido um certo potencial, E_{pit} , devido a ruptura da película protetora e isto levará novamente à dissolução do metal, caracterizando assim, a região denominada de transpassiva.

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 é dito potencial de pite, E_{pit} .

FIGURA 21- Curva típica de polarização anódica potenciodinâmica com os parâmetros eletroquímicos de interesse.

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 necessário para que ocorra a passivação. O potencial de corrosão, E_{corr} , corresponde ao potencial no qual 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.

A corrente de corrosão pode ser determinada graficamente pelo método de extrapolação de Tafel, baseado na teoria do potencial misto, conforme representado na Figura 22, segundo, UHLIG (1970); FONTANA (1986); ASTM G5-94 (1994) e ASTM G3-94 (1994), o qual consiste na extrapolação das retas de Tafel catódicas e anódicas e no ponto de encontro devem ser traçadas duas perpendiculares, uma em relação ao eixo de potenciais cuja interseção determinará o E_{corr} , e outra em relação ao eixo das densidades de corrente cuja interseção determinará o i_{corr} .

O método de polarização linear ou de polarização de resistência, conforme STERN & GEARY (1957); STERN (1958) é outro método eletroquímico empregado para medir a velocidade de corrosão, onde a densidade de corrente de corrosão é determinada a partir do declive da curva da variação do potencial em função da densidade de corrente que ocorre no potencial de corrosão.

Este método baseia-se num sistema genérico de corrosão de um metal, onde deve haver pelo menos um processo de oxidação e um de redução, caracterizado pela reação anódica e catódica respectivamente representadas pelas eqs. (13) e (14), e no qual o potencial de corrosão, E_{corr} , e a densidade de corrente, i_{corr} , são definidos pelas polarizações de ativação dessas reações, conforme representado na Figura 22.

Experimentalmente podem ser medidos ΔE , que são as variações entre os valores do potencial de corrosão, E_{corr} , e de um potencial, E , assim como a corrente requerida, ΔI , que é a diferença entre a corrente de polarização anódica I_a , e a corrente de polarização catódica, I_c , sendo β_a e β_c as constantes de Tafel das reações de polarização, cujo objetivo é determinar a corrente de corrosão, I_{corr} , podendo ser escrito pelas equações:

$$\Delta E = E - E_{corr} \quad (15)$$

$$\Delta I = I_a - I_c \quad (16)$$

$$\Delta E = \beta_a \log \frac{I_a}{I_{corr}} \quad (17)$$

$$\Delta E = -\beta_c \log \frac{I_{corr}}{I_c} = \beta_c \log \frac{I_c}{I_{corr}} \quad (18)$$

as eqs. (17) e (18) resultam em:

$$I_a = I_{corr} \exp\left(\frac{2,30\Delta E}{\beta_a}\right) \quad (19)$$

$$I_c = I_{corr} \exp\left(\frac{2,30\Delta E}{\beta_c}\right) \quad (20)$$

substituindo as eqs. (19) e (20) na eq. (17) teremos:

$$\Delta I = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,30\Delta E}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2,30\Delta E}{\beta_c}\right) \right] \quad (21)$$

A eq. (21) que é utilizada para determinar a velocidade de corrosão, é válida somente quando as porções que definem o potencial de corrosão e a corrente de corrosão no diagrama potencial em função do logaritmo da corrente são retas, desta forma, esta expressão não é aplicável aos casos em que o potencial de corrosão fica muito próximo de um dos valores dos potenciais

FIGURA 22- Representação esquemática da curva de polarização por ativação, combinando as reações anódicas e catódicas de um metal sofrendo corrosão.

reversíveis E_M ou E_R , geralmente a menos de 60mV destes potenciais, pois neste intervalo a equação de Tafel não é válida.

Stern e Geary determinaram uma expressão mais simples para a velocidade de corrosão, derivando a eq. (21) com relação a ΔE , obtém-se para $\Delta E=0$, o potencial de corrosão dado pela expressão:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{dI}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} \quad (22)$$

onde a resistência de polarização é definida como:

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta I} \right)_{\Delta E=0} \quad (23)$$

Por meio de resultados experimentais, Stern e outros pesquisadores observaram uma boa correlação empírica entre os valores de $\Delta E/\Delta I$, obtidos para pequenos valores de ΔE (em torno de 10 mV). E propuseram que a determinação da resistência de polarização poderia ser obtida por meio da simples relação $\Delta E/\Delta I$, desde que ΔE fosse suficientemente pequeno (menor que 10mV), pois próximo à origem a curva $\Delta E = f(\Delta I)$ é aproximadamente linear.

Desta forma a expressão para o cálculo da corrente de corrosão pode ser simplificada:

$$I_{corr} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \left[\frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \right] = \frac{1}{R_p} \left[\frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \right] \quad (24)$$

Várias investigações foram realizadas com o intuito de prever as constantes de Tafel e segundo MANSFELD (1973a); MANSFELD (1973b); MANSFELD (1974), para valores de ΔE de 10mV, o menor erro para as várias combinações de inclinação de Tafel para este valor de ΔE , foi de 0,6% quando $\beta_a = \beta_c = 120\text{mV}$.

A taxa de corrosão pode ser calculada pela expressão:

$$R_{corr} = 0,13(i_{corr}) \frac{E_{el(liga)}}{\rho_{liga}} \quad (25)$$

onde R_{corr} é a taxa de corrosão; i_{corr} é densidade de corrente; $E_{\text{el(liga)}}$ é o equivalente eletroquímico da liga e ρ_{liga} é a densidade da liga.

2.5.1- Passividade

Durante a transição do estado ativo para passivo ocorre a formação de uma película de óxido, resultante da corrosão do metal, fornecendo assim as características passivante ao metal.

Os íons Cl^- , Br^- e I^- afetam consideravelmente a passividade dos metais, provocando a ruptura localizada da película passiva e consequentemente o desenvolvimento de pites.

A quebra da camada passiva e consequentemente 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 heterogeneidades do próprio metal base ou provocadas pelo meio, como o ataque por íons de Cl^- em solução.

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 segundo a teoria da película de óxido, o íon Cl^- penetra na película do óxido através dos seus defeitos com maior facilidade que os demais íons, devido seu pequeno tamanho.

Porém, segundo a clássica teoria da adsorção competitiva para a nucleação de pites, os íons cloreto adsorvem sobre a superfície metálica em competição com o oxigênio ou OH^- , e em contato com o metal favorece a hidratação dos íons metálicos e consequentemente provoca sua dissolução, segundo UHLIG (1985) e JONES (1992).

A quebra da passividade pelos íons cloreto ocorre localmente em pontos preferenciais, devido as heterogeneidades da película passivadora, provocando inicialmente o ataque localizado, que leva a formação de pites.

O potencial em que ocorre o início da formação de pites ou a quebra da passividade é dito potencial de pite, como mostrado na Figura 21.

3- MATERIAL E MÉTODO

3.1- Caracterização do Aço

O aço inoxidável austenítico em estudo é do sistema Fe-Cr-Mn-N e tem a denominação de E3949 dada pelo fabricante. É um material não padronizado por normas e foi fornecido pela Eletrometal S/A Metais Especiais na forma de tubo com 170mm de diâmetro externo e parede com espessura de 50mm, do qual foram retirados os corpos de prova para os ensaios.

Estes aços pertencem ao sistema Fe-Cr-Mn-N, e são convencionalmente produzidos por forjamento a morno (na faixa de 500-600°C) e resfriados ao ar, para apresentarem elevados níveis de limite de escoamento e limite de resistência.

A análise da composição química nominal do aço foi obtida junto ao próprio fabricante, e está apresentada na Tabela 5.

Esta análise envolveu a aplicação de análises química por via úmida, utilizando o método volumétrico para as determinações dos teores de ferro, cromo, cobre e enxofre, pelo método gravimétrico foi possível obter os teores de níquel, molibdênio e silício, através do método de colorimétrico determinou-se os teores de manganês e fósforo, pelo método de volumetria gasosa obteve-se o teor de carbono e pelo método de análise de gases por queima foi determinado o teor de nitrogênio.

TABELA 5- Composição química do aço E3949, em % em peso.

C	Cr	Mn	N	Ni	Mo	Si	Nb	Cu	Co	P	V	S
0,04	13,2	16,7	0,22	2,24	0,50	0,35	0,21	0,08	0,04	0,03	0,02	0,002

3.2- Tratamento de Sensitização

A suscetibilidade à corrosão intergranular depende do tempo no qual as amostras são mantidas na faixa de temperatura de sensitização, assim foram realizados testes para determinar as condições de sensitização do material em estudo, de acordo com a norma ASTM A 262-93a (1994).

O material como recebido foi cortado na forma de barras e submetido a um aquecimento na faixa de 550 -650°C, por períodos que variaram de cinco a vinte horas e resfriado lentamente (dentro do próprio forno), para ocorrer a precipitação de carbeto de cromo sobre os contornos de grão, deixando as regiões circunvizinhas empobrecidas de cromo e provocando a corrosão intergranular.

O material sensitizado foi usinado na forma cilíndrica e amostras com aproximadamente 1cm² de área foram cortadas, embutidas em resina poliéster, polidas manualmente em lixas 180 até 600 mesh, polidas em óxido de cromo e aluminas 0,3µm e 0,05µm e posteriormente atacadas eletroliticamente com solução 10% em peso de ácido oxálico (H₂C₂O₄.2H₂O), segundo a norma ASTM A 262-93a (1994), utilizando uma densidade de corrente de 1A/cm², a temperatura ambiente, por 45 segundos.

Em seguida as amostras foram observadas e fotografadas no Microscópio Eletrônico de Varredura, marca ZEISS modelo DSM 940A com aumentos de 500x, conforme recomendação da norma.

3.3- Tratamento Térmico de Solubilização

O tratamento térmico de solubilização realizado consistiu em aquecer o material a 1100°C por uma hora e resfriar em água à 20°C, foi utilizado um

forno tipo mufla e para o controle da temperatura foi usado um termopar de Chromel-Alumel, acoplado ao próprio sistema de aquecimento do forno.

3.4- Análise Metalográfica

A avaliação e a caracterização microestrutural foram realizadas na liga sob as condições do material como recebido, sensitizado e solubilizado, após a retirada de amostras no centro da espessura do tubo, nas seções: transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial ou circunferencial, segundo a norma ASTM E3-80 (1986).

O método de preparação das amostras para análise metalográfica consistiu em cortar as amostras com disco abrasivo sob refrigeração a partir de barras retiradas do tubo, embutir as amostras em resina de poliéster ou baquelite, posteriormente as amostras foram lixadas em lixas de granulometria 180, 240, 320, 400, 500 e 600 mesh.

Em seguida foram lavadas com álcool isopropílico com o auxílio de um aparelho de ultra-som, secadas e polidas em óxido de cromo, lavadas novamente com álcool isopropílico como descrito acima e depois polidas em aluminas $0,3\mu\text{m}$ e $0,05\mu\text{m}$, lavadas novamente com álcool isopropílico e para finalizar realizou-se um polimento fino com sílica coloidal de $0,05\mu\text{m}$, para garantir uma superfície polida e limpa, em seguida as amostras foram lavadas com álcool isopropílico e secadas em jato de ar quente.

Para revelar a microestrutura foram utilizados vários reagentes químicos, porém o de melhor efeito foi com a composição: 3ml de ácido fluorídrico, 10ml de ácido clorídrico e 87ml de água destilada, por imersão, conforme METALS PROGRESS (1980) E VANDER-VOORT (1984).

As amostras foram observadas e fotografadas em Microcópio Eletrônico de Varredura (MEV).

3.5- Ensaio de Dureza

Foram realizadas medidas de dureza Vickers segundo a norma ASTM E92-82 (1992), no material como recebido, sensibilizado e solubilizado.

Os ensaios foram realizados em uma máquina VICKERS LIMITE GRAYFORT KENT, com carga de 10kg, e um mínimo de cinco impressões foram realizadas sobre a superfície de cada amostra, e o valor final foi a média destes resultados.

3.6- Ensaio Dilatométrico

Dilatometria é uma técnica utilizada para investigar o comportamento físico-químico dos materiais, com o objetivo de determinar as variações volumétricas dos materiais sujeitos às diferentes taxas de aquecimento e resfriamento (dilatograma), e consequentemente determinar possíveis transformações de fases existentes.

Neste trabalho, esta técnica foi empregada com o intuito de investigar possíveis transformações de fases no material, quando submetido à tratamento térmico de solubilização.

As curvas obtidas são variações do comprimento do corpo de prova, padronizado, em função da taxa de temperatura requerida, estes dados são registrados num dilatograma $dL/L_0 = f(\theta)$, sendo θ a temperatura em °C e dL/L_0 é a variação do comprimento do corpo de prova.

Para realizar os ensaios foi utilizado um dilatômetro mecânico de resfriamento rápido da marca ADAMEL-LHOMARGY, modelo DT-1000 e os corpos de prova utilizados foram de geometria cilíndrica com diâmetro de 0,2mm e comprimento de 12mm.

3.7- Ensaio Eletroquímico

Os estudos de corrosão foram realizados utilizando a técnica de curva de polarização potenciodinâmica, segundo as normas ASTM G5-94 (1994) e G3-94 (1994), com o objetivo de obter os parâmetros eletroquímicos.

Os ensaios foram realizados em soluções aquosas de 3,5% em peso de NaCl, 35% em peso de $MgCl_2$ e meio marinho sintético (ou água do mar sintética), na temperatura ambiente.

Os ensaios feitos em solução aquosa de 45% em peso de $MgCl_2$ foram realizados na temperatura de ebulição.

Foi utilizado um eletrodo auxiliar de platina ou grafite, um de referência de calomelano saturado com KCl e um de trabalho.

Antes de iniciar o ensaio, o eletrodo de trabalho era deixado na célula de polarização em solução eletrolítica (meio utilizado), por 10 minutos a um potencial em torno de -1500mV, com o intuito de reduzir os óxidos que pudessem ter se formado na superfície do eletrodo.

Nos ensaios realizados na temperatura ambiente, sem a presença de oxigênio, desarejou-se a célula de polarização durante 45 minutos, pelo borbulhamento de nitrogênio. As medidas potenciodinâmicas, tanto para a condição desaerado como aerado, foram obtidas com velocidade de varredura de 1mV/seg, a partir de um potencial pré-estabelecido de -1000mV, utilizando uma célula de polarização, um potenciostato/galvanostato marca EG & G-INSTRUMENTS PAR, modelo 273, acoplado a um microcomputador AT386/40MHz, para aquisição e tratamento dos dados por meio do programa M342 Corrosion Measurements.

Este programa fornece a curva de polarização anódica e os parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão, E_{corr} , densidade de corrente de

corrosão, i_{corr} , taxa de corrosão, R_{corr} , e resistência de polarização, R_p , empregando o método de polarização de resistência.

Nos ensaios empregando como eletrólito uma solução de 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição, foi utilizado uma célula de polarização com condensador de topo para manter constante a concentração do meio no decorrer do ensaio, esta célula foi acoplada a um potenciostato/galvanostato marca FAC, modelo 200A.

Para estes ensaios as curvas de polarização potenciodinâmica foram traçadas ponto a ponto, através de leituras periódicas de corrente e potencial, com uma velocidade de varredura de 0,17mV/seg (50mV cada cinco minutos), a partir de um potencial pré-estabelecido de -650mV.

Os eletrodos de trabalho empregados nos ensaios com soluções de 3,5% em peso de NaCl e meio marinho sintético foi o aço E3949 como recebido, enquanto para os ensaios em soluções de 35% em peso de MgCl_2 e 45% em peso de MgCl_2 foram empregados eletrodos do aço E3949 como recebido, sensitizado e solubilizado.

3.8- Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de tração foram realizados com o objetivo de obter os parâmetros mecânicos: limite de resistência à tração (σ_R), limite de escoamento com deformação a 0,2% (σ_E), alongamento total (ϵ_l), redução de área (R.A.), módulo de elasticidade ou Young's (E).

Foram realizados ensaios no material nas condições como recebido, sensitizado e solubilizado, a temperatura ambiente e a temperatura de 150°C e utilizou-se uma média de três corpos de prova para cada condição de ensaio.

3.8.1- Ensaio de Tração na Temperatura Ambiente

Os ensaios de tração na temperatura ambiente foram realizados segundo a norma ASTM E 8M-94b (1994), utilizando uma máquina INSTRON UNIVERSAL, modelo TTDM-L, com célula de carga de 10.000 kg, e para determinar com maior precisão o valor do limite de escoamento e o módulo de elasticidade foi utilizado um extensômetro INSTRON, modelo G-51-11M, série 3824, com abertura de 0-25mm, a velocidade do travessão da máquina foi de 0,2cm/min

Para os ensaios realizados com o material nos estados como recebido foram confeccionados corpos de prova nas direções longitudinal (L), radial (R) e tangencial (T). Nos ensaios realizados com o material no estado sensitizado e solubilizado foram confeccionados corpos de prova apenas na direção longitudinal (L).

As dimensões e geometria dos corpos de prova usados nestes ensaio estão apresentados na Figura 23 e Tabela 6.

FIGURA 23- Representação esquemática do corpo de prova para ensaio de tração, segundo a norma ASTM E 8M-94b (1994). Dimensões em mm.

TABELA 6- Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração a temperatura ambiente e na temperatura a 150°C.

T(°C)	A (mm)	D (mm)
Ambiente	55±0,1	5,0±0,05
150	50±0,1	4,0±0,05

3.8.2-Ensaio de Tração a Temperatura de 150°C

Os ensaios de tração na temperatura de 150°C foram realizados segundo a norma ASTM E21-79 (1991), e utilizaram uma câmara ambiental, acoplado à máquina de ensaio MATERIAL TEST SYSTEM (MTS), modelo 810, com célula de carga de 250kN e foi possível utilizar um extensômetro nesta faixa de temperatura, da marca MTS, modelo 632.11C-20, com abertura 0-25mm, para determinar com maior precisão o limite de escoamento, bem como obter o módulo de elasticidade nesta faixa de temperatura.

O controle da temperatura da câmara foi realizado através de um termopar de Chromel-Alumel acoplado no interior da câmara próximo ao corpo de prova e conectado a um multímetro digital marca ECB, modelo MDM-220, após a temperatura do ensaio ser atingida, espera-se por aproximadamente 10 minutos para homogeneização da temperatura antes de iniciar os ensaios.

Os ensaios foram realizados com o material no estado como recebido, sensitizado e solubilizado, para estas condições foram confeccionados corpos de prova apenas na direção longitudinal (L) e próximo ao diâmetro externo do tubo.

As dimensões e geometria dos corpos de prova empregados nestes ensaios estão apresentadas na Figura 23 e Tabela 6.

3.9- Microanálise Semi-Quantitativa e Qualitativa por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise semi-quantitativa foi realizada por Espectrometria por Dispersão de Energia de Raio-X- EDX (“Energy Dispersive X-Ray”), com o auxílio de um microanalisador multicanal computadorizado QX-2000 da

LINK ANALYTICAL, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (SEM- “Scanning Electron Microscope”).

Os resultados obtidos pelo EDX são automaticamente convertidos em porcentagem em peso para cada elemento analisado, utilizando um programa conhecido como método de ZAF, com correção simultânea do número atômico (Z), absorção (A) e fluorescência (F).

A análise semi-quantitativa foi realizada com o objetivo de analisar os precipitados presentes na microestrutura.

Foi também realizado análise qualitativa por Espectrometria por Dispersão de Energia de Raio X-EDX, com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), com analisador multicanal computadorizado QX-2000 da LINK ANALYTICAL.

3.10- Análise da Superfície Fraturada por Microscopia Eletrônica de Varredura

Todas as amostras antes de serem submetidas às análises fractográficas, passaram por um processo de limpeza superficial, que consistia em lavar as amostras várias vezes com álcool isopropílico com o auxílio de um aparelho de ultra-som. Foram analisadas as superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tração e corpos de prova dos ensaios de corrosão sob tensão em que ocorreram propagação de trinca.

3.11- Ensaio de Corrosão sob Tensão

Os ensaios de corrosão sob tensão foram realizados utilizando a técnica de deslocamento constante, sendo os corpos de prova carregados com uma

cunha, colocada tracionando os braços laterais dos corpos de prova e posteriormente colocados nos meios de testes.

Foram determinando os valores do fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão conhecido como K_{ISCC} , e a taxa propagação de trinca durante os ensaios, da/dt , através do estudo do comportamento do material.

3.11.1- Meios Corrosivos Empregados

As soluções aquosas utilizadas no estudo da corrosão sob tensão neste trabalho foram: 3,5% em peso de NaCl a temperatura ambiente, meio marinho sintético na temperatura ambiente e de ebulição na 100°C, conforme a norma ASTM D-1141-90 (1990), e solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição 154°C, segundo a norma ASTM G36-94 (1994).

Para os meios aquosos 3,5% em peso de NaCl e meio marinho sintético na temperatura ambiente, foram utilizados apenas corpos de prova do tipo DCB, segundo a norma BSI 6980 (1990). Estes foram acondicionados em uma célula de ensaio e mantidos nos respectivos meios em imersão total.

Para os meios marinho sintético na temperatura de ebulição a 100°C e solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição a 154°C, foram utilizados corpos de prova dos tipos DCB e C(T), e o equipamento utilizado para a realização dos ensaios foi o recomendado pela norma ASTM G36-94 (1994).

O equipamento consistiu de uma célula de ensaio que apresentava um diâmetro interno de 150 mm e altura de 300 mm, com volume suficiente para colocar três corpos de prova posicionados verticalmente e totalmente submersos dentro da célula de ensaio.

A esta célula foram acoplados um termômetro e um condensador do tipo ALLIHN com um “trap” no topo, para prevenir a perda de vapor no decorrer do ensaio.

A solução utilizada no “trap” foi o meio marinho sintético com uma concentração de 10% da solução original, para o ensaio empregando meio marinho sintético, enquanto que para o ensaio com solução de 45% em peso de $MgCl_2$, foi utilizado uma solução de 25% em peso de $MgCl_2$, segundo recomendação da norma ASTM G36-94 (1994).

Todo o sistema foi mantido sobre uma placa de aquecimento para manter a solução na temperatura de ebulição.

A Figura 24 mostra o esquema do sistema usado para realização dos ensaios de corrosão sob tensão, empregando os meios corrosivos na temperatura de ebulição.

Foram medidas as concentrações de cloro no início e no final dos ensaios utilizando o método gravimétrico, o qual emprega uma solução padrão de cloreto de prata

Foi também determinado as concentrações de oxigênio no início e no final de todos os ensaios que utilizaram como meio corrosivo as soluções de 3,5% em peso de NaCl e água do mar sintética, na temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no laboratório químico do Departamento de Hidráulica da Universidade de São Paulo, São Carlos, empregando o método de volumétrico de Winkler.

3.11.2- Corpos de Prova Utilizados

Os corpos de prova utilizados foram usinados com o entalhe na direção longitudinal (L) e a aplicação da carga de tração na direção radial (R) do tubo, conforme mostra a Figura 25.

FIGURA 24- Esquema do sistema usado para realização dos ensaios de corrosão sob tensão empregando solução de 45% em peso de MgCl_2 e meio marinho sintético, ambos na temperatura de ebulição.

Foram utilizados corpos de prova do tipo DCB de acordo com as normas BSI 6980 (1990) e NACE TM 0177-90 (1990) e C(T) (Compact Tension), segundo a norma ASTM E 647-93 (1993), conforme mostram as Figuras 26, 27 e 28 respectivamente.

L - Longitudinal; T - Tangencial ou Circunferencial; R - Radial

FIGURA 25- Esquema mostrando a configuração da retirada dos corpos de prova, tipos DCB e C(T) do tubo. Todos foram posteriormente usinados com o plano da trinca na orientação R-L.

Foram realizados ensaios com corpos de prova usinados sem entalhe lateral para determinar a taxa de propagação de trinca e corpos de prova com entalhes laterais para determinar o fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão.

A usinagem de entalhes laterais em forma de V nos corpos de prova foram realizadas com o objetivo de minimizar a possibilidade de desvio da frente da trinca no decorrer do ensaio, as profundidades dos entalhes laterais variaram de 5 a 20% da espessura do corpo de prova, B , conforme BSI 6980 (1990) e NACE TM 0177-90 (1990).

FIGURA 26- Esquema do corpo de prova, tipo DCB, usado nos ensaios de corrosão sob tensão, segundo a norma BSI 6980. Dimensões em mm.

FIGURA 27- Esquema do corpo de prova, tipo DCB, usado nos ensaios de corrosão sob tensão, segundo a norma NACE TM 177-90. Dimensões em mm.

$B = 8,0 \pm 0,05$	$D = 12 \pm 0,05$	$W = 48 \pm 0,24$	$H = 28,8 \pm 0,24$
$B_n = 7,2 \pm 0,05$	$N = 3,0 \text{ max.}$	$C = 60 \pm 0,48$	$a_n = 9,6 \text{ min}$
$F = 13,20 \pm 0,24$	$\alpha = 60^\circ$		

FIGURA 28- Esquema do corpo de prova , tipo C(T), usado nos ensaios de corrosão sob tensão, segundo norma ASTM E 647-93. Dimensões em mm.

3.11.3- Carregamento do Corpo de Prova

Em todos os corpos de prova foram utilizados o método de deslocamento constante para a realização dos ensaios de corrosão sob tensão e estes foram submetidos a um carregamento através da inserção de uma cunha metálica, conforme relatam HEADY (1977) e a norma NACE TM 0177-90 (1990).

As cunhas foram colocadas tracionando os braços laterais dos corpos de prova com o auxílio de uma máquina de ensaio MTS e estas não foram localizadas necessariamente no centro de aplicação da linha de carga.

As cunhas foram usinadas e posteriormente retificadas nas espessuras desejadas e para evitar possíveis efeitos galvânicos no decorrer dos ensaios, estas foram confeccionadas do mesmo material dos corpos de prova.

A Figura 29 mostra o esquema das cunhas empregadas nos ensaios de corrosão sob tensão.

$M = \text{comprimento total}$ $X = \text{espessura}$ $Y = \text{largura}$ $\alpha = 25^\circ$

FIGURA 29- Representação esquemática da cunha empregada nos ensaios de corrosão sob tensão.

3.11.4- Pré-Trinca por Fadiga

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão sob tensão foram pré-trincados por fadiga na frente do entalhe segundo as normas BSI 6980 (1990), NACE TM 0177-90 (1990) e ASTM E 647-93 (1993), para minimizar o desvio da trinca na frente de propagação no decorrer do ensaio.

Todos os corpos de prova foram pré-trincado por fadiga numa máquina de ensaio MTS, modelo 810, com célula de carga de 250kN de capacidade, operando sob onda senoidal com $R = 0,1$, na frequência de 20Hz, e em controle de carga.

Os corpos de prova foram pré-trincados por fadiga com diferentes comprimentos de pré-trinca e foram tomados cuidados especiais para assegurar um crescimento relativamente igual em ambos os lados e evitar desvios da pré-trinca.

Os valores dos comprimentos das pré-trincas sempre obedeceram as recomendações sugeridas pela norma BSI 6980 (1990) de no mínimo 2,5%W ou 1,25mm, sempre usar o maior valor.

Neste trabalho foi adotado que para a pré-trinca ser considerada adequada a diferença entre as medidas do comprimento da trinca entre os dois lados do corpo de prova não deveriam ser maior que 0,025W ou 0,25B, usando sempre o menor valor, segundo a norma ASTM E647-93 (1993).

A variação do fator de intensidade de tensão, ΔK_I , durante a realização da pré-trinca não deverá exceder 70% do valor do fator inicial de intensidade de tensão, K_{IO} , utilizado na colocação das cunhas nos corpos de prova para os ensaios de corrosão sob tensão, conforme recomendação da norma NACE TM 0177-90 (1990).

Ou ainda utilizar o critério de deformação plana, segundo indicação da norma BSI 6989 (1990), dada pela relação:

$$a > 2,5 \left(\frac{\Delta K_I}{\sigma_E} \right)^2 \quad (26)$$

onde:

a = comprimento final da pré-trinca por fadiga;

ΔK_I = variação do fator de intensidade de tensão;

σ_E = limite de escoamento com deformação a 0,2%.

Desta forma, neste trabalho a variação do fator de intensidade de tensão imposta, ΔK_I , variou de 13 a $15\text{MPa}\sqrt{m}$, sendo que a pré-trinca pode ser iniciada com um valor maior que este, porém nos 0,5mm finais do comprimento de trinca deve ser abaixado para o valor indicado, conforme recomendações da norma BSI 6980 (1990).

3.11.5- Determinação do Fator de Intensidade de Tensão

Os ensaios de corrosão sob tensão foram realizados utilizando o método de deslocamento constante, produzido pela inserção de cunhas de espessuras variadas. Estas cunhas não foram localizadas exatamente no centro da linha de carga, como especificam as normas BSI 6980 (1990) e NACE TM 0177-90 (1990).

O valor da carga provocado pela inserção da cunha, P_o , colocada a uma distância, a_0 , da ponta da trinca até a cunha, foi calculado seguindo a teoria de vigas descrito por TIMOSHENKO (1972) e conforme sugerido no trabalho de ASTAFIEV et al. (1993); ASTAFIEV & TETJUEVA (1994) e dado pela equação:

$$2a_0P_0 = P_1(3a_1 - a_0) \quad (27)$$

onde:

a_0 = distância entre a ponta da trinca e a cunha;

P_o = carga aplicada pela cunha;

P_1 = carga aplicada pela máquina de tração sobre a linha de carga;

a_1 = distância entre a ponta da trinca e o centro de aplicação de carga.

Os valores do fator inicial de intensidade de tensão, K_{IO} , e o fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão, K_{ISCC} , para os corpos de prova do tipo DCB, foram calculados pelas equações (27), segundo TIMOSHENKO (1972) e (28) segundo HEADY (1977) e a norma BSI 6980 (1990), a partir do valor medido da carga aplicada pela máquina de tração, P_1 , nos braços dos corpos de prova, ao longo da linha de carga.

O expoente 0,577 é um fator de correção para corpos de prova com entalhes laterais, conforme descrito por HEADY (1977).

$$K_I = \frac{P_0 a_0 (2\sqrt{3} + 2,38H / a_0)}{BH^{3/2}} \left[\frac{B}{B_n} \right]^{0,577} \quad (28)$$

onde:

K_I = fator de intensidade de tensão;

P_0 = carga aplicada pela cunha;

a_0 = distância entre a ponta da trinca e a cunha;

H = metade da altura do corpo de prova;

B = espessura do corpo de prova;

B_n = espessura efetiva do corpo de prova.

O limite de aplicabilidade da eq. (28) envolve o comprimento da trinca, a , altura do corpo de prova, $2H$ e o comprimento do corpo de prova, C , dado pelas relações, segundo HEADY (1977):

$$2 \leq \frac{a}{H} \leq 10 \quad (29)$$

$$C \geq a + 2H \quad (30)$$

O fator inicial de intensidade de tensão, K_{IO} , assim como o fator de intensidade de tensão, K_I , correspondente ao comprimento da trinca durante os ensaios de propagação em corpos de prova do tipo DCB, também foram calculados a partir do deslocamento provocado pela inserção de uma cunha metálica, conforme a equação (31) fornecida pela norma BSI 6980 (1990), pois a carga aplicada pela cunha é desconhecida até o término dos ensaios.

$$K_I = \frac{EVH\sqrt{3H(a+0,6)^2 + H^3}}{4[(a+0,6H)^3 + H^2a]} \left[\frac{B}{B_n} \right]^{0,577} \quad (31)$$

onde:

K_I = fator de intensidade de tensão;

E = módulo de elasticidade (ou de Young's);

a = comprimento de trinca;

V = deslocamento do braço do corpo de prova devido a inserção de uma cunha;

H = metade da altura do corpo de prova;

B = espessura do corpo de prova;

B_n = espessura efetiva do corpo de prova.

O limite de aplicabilidade da eq. (31) recomendado pela norma BSI 6980 (1990), envolve o comprimento da trinca e a altura do corpo de prova dado pela relação:

$$2 \leq a/H \leq 5 \quad (32)$$

Em ensaios sob o controle de deslocamento é comum ocorrer a relaxação da tensão quando o ensaio for de longa duração, por isto HEADY (1977) recomenda utilizar sempre que possível o valor da carga medida ao invés do deslocamento, para determinar tanto o valor do fator inicial de

intensidade de tensão como o fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão, conforme a eq. (28).

Neste trabalho foi medido o deslocamento e as cargas inicial e final, provocadas pela inserção da cunha, desta maneira foi possível realizar uma análise comparativa entre os resultados obtidos pela utilização das expressões envolvendo medidas de deslocamento e a carga.

Os valores do fator inicial de intensidade de tensão, K_{IO} , e o fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão, K_{ISCC} , para os corpos de prova do tipo C(T), foram calculados pelas equações (27), seguindo a teoria de vigas descrito por TIMOSHENKO (1972) , (33) e (34) segundo a norma BSI 6980 (1990) e ASTM E 647-93 (1993), a partir do valor medido da carga aplicada pela máquina de tração, P_1 , nos braços dos corpos de prova, ao longo da linha de carga.

$$K_I = \frac{YP_0}{B\sqrt{W}} \left[\frac{B}{B_n} \right]^{0,577} \quad (33)$$

onde:

K_I = fator de intensidade de tensão;

P_0 = carga aplicada pela cunha;

B = espessura do corpo de prova;

B_n = espessura efetiva do corpo de prova após o entalhe lateral;

W = largura do corpo de prova.

onde:

$$Y = \frac{2 + \frac{a_0}{W}}{\sqrt{\left(1 - \frac{a_0}{W}\right)^3}} \left[0,886 + 4,64\left(\frac{a_0}{W}\right) - 13,32\left(\frac{a_0}{W}\right)^2 + 14,72\left(\frac{a_0}{W}\right)^3 - 5,6\left(\frac{a_0}{W}\right)^4 \right] \quad (34)$$

No cálculo do fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão, K_{ISCC} , deve-se levar em conta a forma da trinca a frente de propagação, se esta ocorrer dentro do plano considerado ideal de propagação, ou seja, dentro da raiz do entalhe lateral do corpo de prova, a forma da trinca é dita coplanar (côncava) e a largura medida entre as raízes do entalhe lateral é B_n .

Porém, se a frente da trinca for não coplanar (convexa), a medida da espessura efetiva do corpo de prova será maior e como consequência isto levará a um erro no cálculo de K_{ISCC} , desta forma, foi proposto uma correção, conforme relatado por SPINELLI (1996), usando a relação:

$$K'_{ISCC} = K_{ISCC} \left(\frac{B_n}{B'_n} \right)^{0,577} \quad (35)$$

onde K'_{ISCC} representa o valor corrigido do fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão usando o valor real da largura efetiva do corpo de prova, B'_n , medido no final da propagação da trinca. Desta forma, o erro pode ser estimado por:

$$\delta = 1 - \left(\frac{B_n}{B'_n} \right)^{0,577} \quad (36)$$

3.11.6- Duração dos Ensaios

A duração dos ensaios depende tanto do material em estudo como do meio corrosivo e sua concentração, para aços inoxidáveis segundo SPROWLS (1985) em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ a duração do ensaio pode chegar até 42 dias (1000 horas).

Neste trabalho, os ensaios foram considerados terminados quando foi

observado a não mais propagação da trinca por um período de cinco a sete dias, verificado inicialmente com o auxílio de uma luneta e posteriormente observado num microscópio ótico.

Os corpos de prova permaneceram nos meios 3,5% em peso de NaCl e marinho sintético na temperatura ambiente por períodos de tempo que variaram de 60 a 90 dias, meio marinho sintético na temperatura de ebulição teve um tempo de exposição de 55 dias e em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ por um período médio de 30 dias.

3.11.7- Cálculo da Taxa de Propagação de Trinca

Neste trabalho também foi determinado a taxa de propagação de trinca (da/dt) em função do fator de intensidade de tensão aplicado, K_I , e nesta etapa foram utilizados apenas corpos de prova do tipo DCB.

O monitoramento do crescimento da trinca em função do tempo foi realizado com o auxílio de uma luneta e o valor da variação do fator de intensidade de tensão foi calculado através da eq. (31).

Em ensaios sob o controle de deslocamento é comum ocorrer a relaxação da tensão quando o ensaio for de longa duração e isto pode causar erro na obtenção das curvas da taxa de propagação de trinca (da/dt) em função do fator de intensidade de tensão, K_I .

Desta forma, foi proposto por SPINELLI (1993) a introdução de um fator denominado de deslocamento efetivo, dado pela eq. (37), que tenta corrigir a relaxação de tensão.

$$V_{efetivo} = \frac{K_{ISCC}(P)}{K_{ISCC}(V)} V_o \quad (37)$$

Onde $K_{ISCC}(P)$ e $K_{ISCC}(V)$ são os fatores limite de intensidade de tensão de corrosão sob tensão obtidos pelas eq.(28) e (31) respectivamente e V_o é o valor do deslocamento na posição onde a cunha foi alojada.

Com o auxílio de um extensômetro acoplado no corpo de prova a uma distância, a_{ext} , da ponta da pré-trinca até o extensômetro, foi medido o valor do deslocamento nesta posição, V_{ext} , a partir deste valor foi possível calcular o deslocamento tanto no centro da linha de carga, V_1 , como na posição onde a cunha foi alojada, V_o , e por semelhança de triângulo foi possível obter a relação dada pela eq. (38).

$$\frac{V_{ext}}{a_{ext}} = \frac{V_o}{a_0} = \frac{V_1}{a_1} \quad (38)$$

onde:

V_{ext} = deslocamento do braço do corpo de prova medido pelo extensômetro;

a_{ext} = distância da ponta da pré-trinca até o extensômetro;

V_o = deslocamento do braço do corpo de prova na posição onde a cunha foi alojada;

a_0 = distância entre a ponta da trinca e a cunha;

V_1 = deslocamento do braço do corpo de prova no centro da linha de carga;

a_1 = distância entre a ponta da trinca e o centro de aplicação de carga.

Não foi possível medir o deslocamento no final do ensaio de corrosão sob tensão com o auxílio de um extensômetro, desta forma, o deslocamento também foi medido no centro da linha de carga com o auxílio de um micrômetro antes e depois da inserção da cunha, no início e no final do ensaio, apenas a critério de verificar se o valor do deslocamento permaneceria constante durante todo o ensaio.

Comparando as medidas de deslocamento no centro da linha de carga, realizados por estas duas formas verificou-se uma variação de até 10% no valor.

Deve ficar claro que o valor do deslocamento utilizado nos cálculos do fator de intensidade de tensão foi o V_o , obtido a partir das leituras realizadas com o auxílio de um extensômetro.

3.11.8- Procedimentos para Realização dos Ensaio

Antes de iniciar os ensaios foram realizadas medidas dimensionais da espessura (B), espessura efetiva (B_n) e altura ($2H$) dos corpos de prova, com o auxílio de um micrômetro com precisão de 0,01mm.

Em seguida foi realizado a pré-trinca por fadiga, conforme descrito no item 3.11.4 e seu comprimento foi monitorado através de uma luneta, o comprimento final da pré-trinca foi obtido pelo valor médio das distâncias entre o centro de aplicação de carga e a ponta da pré-trinca, medidos nos dois lados do corpo de prova, a_1 , este valor é o utilizado para prever inicialmente a carga requerida para produzir a tensão inicial, K_{IO} , desejada.

Com o intuito de normalizar o procedimento de medidas tanto da pré-trinca quanto da propagação de trinca nos ensaios de corrosão sob tensão, estes valores foram medidos oticamente por luneta e comparados com leituras realizadas num microscópio estereoscópio com mesa micrométrica, e constatou-se que sempre mantiveram uma variação de até 1% entre as duas leituras, para manter um padrão optou-se por utilizar as leituras realizadas pela luneta.

Após a confecção da pré-trinca por fadiga foram realizadas medidas entre os centros dos furos dos corpos de prova, com o auxílio de um micrômetro com precisão de 0,01mm.

Posteriormente os corpos de prova foram carregados pela inserção de cunhas metálicas do mesmo material, dos corpos de prova previamente

desengraxadas com álcool isopropílico com o auxílio de um aparelho ultra-som.

As cunhas foram colocadas tracionando os braços laterais do corpo de prova com o auxílio de uma máquina de ensaio MTS, conforme descrito no item 3.11.3, desta forma, obteve-se o valor da carga aplicada sobre a linha de carga, P_1 . Também foi acoplado um extensômetro ao corpo de prova para medir o deslocamento provocado pela inserção da cunha.

Em seguida, realizaram-se novas medidas entre os centros dos furos dos corpos de prova, assim, a medida do deslocamento no centro da linha de carga foi obtida pela diferença das medidas realizadas antes e depois da inserção da cunha e também foi medido a distância entre a ponta da trinca e a cunha, a_o .

Desta forma a partir dos valores medidos a_1 , P_1 , V_o e a_o calcula-se o valor da carga provocada pela inserção da cunha, P_o , através da eq. (27) e o valor do fator inicial de intensidade de tensão, K_{IO} , é então calculado pelas eqs.(28) ou (31), para corpos de prova do tipo DCB e pelas eqs. (33) e (34) para corpos de prova do tipo C(T).

Os corpos de prova com as cunhas inseridas são desengraxados com álcool isopropílico com o auxílio de um aparelho ultra-som, em seguida foram secados e colocados nos meios testes, descritos no item 3.11.1.

Para os meios aquosos a 3,5% em peso de NaCl e meio marinho sintético, na temperatura ambiente, foram utilizados apenas corpos de prova do tipo DCB e estes foram acondicionados em uma célula de ensaio e mantidos nos respectivos meios em imersão total.

Foram retiradas alíquotas de solução destes meios no início e no final dos ensaios para obter as variações das concentrações de oxigênio.

Nos ensaios utilizando o meio 45% em peso de $MgCl_2$ e meio marinho sintético, na temperatura de ebulição, foram utilizados corpos de prova dos

tipos DCB e C(T), que foram colocados dentro da célula de ensaio e em seguida adicionado o meio.

A célula foi vedada com uma tampa pyrex conectada a um condensador com um “trap” no topo, a este sistema foram colocados dois anéis de aço inoxidável AISI 316L que por meio de parafusos tinham a função de manter a vedação entre a tampa de pyrex e a célula do ensaio.

A seguir o sistema foi colocado sobre uma placa de aquecimento com temperatura controlada para a solução atingir a temperatura de ebulição, esta temperatura foi monitorada com um termômetro acoplado à célula de ensaio e para evitar a perda de vapor foi colocado uma solução diluída do meio no “trap” do condensador.

Os corpos de prova utilizados para avaliar a taxa de propagação da trinca foram usinados sem entalhe lateral para facilitar as leituras dos comprimentos de trinca e foi monitorado opticamente com o auxílio de uma luneta, o cálculo da taxa de propagação de trinca foi descrito no item 3.11.7.

Para verificar a confiabilidade das leituras realizou-se alguns testes onde os corpos de prova foram retirados do meio no decorrer do ensaio e o comprimento de trinca foi medido através de um microscópio estereoscópio com mesa micrométrica e constatou-se uma variação pequena entre as leituras realizadas com o auxílio da luneta e a medida pelo microscópio, considerada desprezível mediante os possíveis erros experimentais que este procedimento poderia acarretar.

No início e no final dos ensaios empregando qualquer dos três meios citados, alíquota das soluções foram retiradas para obter as variações das concentrações de cloro.

No final dos ensaios os corpos de prova eram retirados da célula de ensaio e lavados imediatamente em água destilada e para retirar o excesso de sal estes foram aquecidos em água destilada por quinze minutos.

Em seguida, foram lavados em solução de tricloroetano com o auxílio de aparelho ultra sônico, para remover produtos de corrosão, e secados em jato de ar quente.

Foram repetidas as medidas dimensionais espessura (B), espessura efetiva (B_n), metade da altura (H) dos corpos de prova e as medidas entre os centros dos furos dos corpos de prova para verificar se o deslocamento manteve-se constante.

Posteriormente os corpos de prova foram acoplados à máquina de ensaio MTS, para determinar a carga final medida no centro da linha de carga, ainda aplicada pela cunha no corpo de prova, até que esta seja removida do entalhe.

Em seguida, os corpos de prova foram cortados e abertos por fadiga numa máquina de ensaio até a fratura total, após a separação as superfícies fraturadas foram submetidas à limpeza ultra-sônica utilizando álcool isopropílico e acetona, para depois serem acondicionados em um dessecador para posterior medida dos comprimentos da trinca e análise fractográficas.

Com o auxílio de um microscópio estereoscópio foram realizadas medidas das distâncias entre a posição em que a cunha foi colocada e o final da pré-trinca e da trinca provocada por corrosão sob tensão em três posições, a $25\%B_n$, $50\%B_n$ e $75\% B_n$, na superfície fraturada conforme recomendação da norma BSI 6980 (1990).

O valor médio destas medidas foram adotados respectivamente como o valor do comprimento da trinca inicial e final, usados respectivamente nos cálculos do fator inicial de intensidade de tensão, K_{I0} , e do fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão, K_{ISCC} .

3.11.9-Validade do Ensaio

Todas as superfícies de fratura dos corpos de prova foram examinados segundo as recomendações das normas BSI 6980 (1990) e NACE TM 0177-90 (1990), nas quais estão baseadas a validade dos ensaios obedecendo os critérios:

-A diferença das medidas dos comprimentos máximos e mínimos da trinca não deve exceder 5% da largura do corpo de prova (W).

-A diferença entre as medidas dos comprimentos da trinca nas três posições indicadas acima não deve exceder 2,5% da largura do corpo de prova (W).

-O fator $2,5 \left(\frac{K_{ISCC}}{\sigma_E} \right)^2$ não deve ser maior que a espessura do corpo de prova ou o comprimento final de trinca, segundo as normas BSI 6980 (1990) e ASTM E399-83 (1989).

-Para corpos de prova com entalhe lateral, se a fratura não for planar na frente da trinca, e sim convexa, esta não deve ser projetada além dos limites da região em V do entalhe lateral.

-Um crescimento de trinca de pelo menos 2,5mm a frente da pré-trinca por fadiga deve ter ocorrido.

-A frente da trinca não deve ser freiada por defeitos provenientes do processo de fabricação do material.

-A propagação da frente da trinca deve ser livre de distúrbios provenientes de trincas secundárias que, eventualmente possam convergir para o plano da trinca principal na região da espessura do corpo de prova.

-Se o corpo de prova apresentar entalhe lateral a frente da trinca deve apresentar uma propagação de trinca dentro do entalhe lateral durante o ensaio.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Tratamento Térmico de Sensitização

A Figura 30 apresenta a avaliação do grau de sensitização da liga estudada após tratamento descrito no item 3.2, a Figura 30a apresenta a fotomicrografia da amostra sensitizada por período de vinte horas e a Figura 30b apresenta a micrografia da amostra sensitizada por cinco horas.

Segundo a norma ASTM A262-93a (1994), a classificação destas estruturas após ataque eletrolítico com 10% de ácido oxálico foi do tipo estrutura com a presença de vala, na qual um ou mais grãos estão completamente cercados por valas.

Segundo a norma as estruturas podem ser classificadas como vala, degrau ou ambos, se a estrutura é do tipo degrau ela é imune ao ataque intergranular, se for do tipo vala ou mista a amostra é suscetível à corrosão intergranular.

A suscetibilidade à corrosão intergranular depende do tempo no qual as amostras são mantidas na faixa de temperatura de sensitização, neste trabalho para se obter a sensitização do material foi inicialmente empregado um período de aquecimento de vinte horas e posteriormente diminuído gradativamente até ser encontrado as condições mínimas necessárias para caracterizar o aço como sensitizado.

Esta condição foi obtida depois de vários ensaios como sendo o aquecimento da amostra a 650°C por cinco horas.

A Figura 31 apresenta a fotomicrografia eletrônica de varredura do aço E3949 na condição sensitizada, tratamento realizado por cinco horas, e indicando a região A que é referente à região sobre o contorno de grão, rica em precipitados de cromo, e a região B que é adjacente ao contorno de grão, empobrecida de cromo.

(a)

(b)

FIGURA 30- Fotomicrografia eletrônica de varredura do aço inoxidável austenítico E3949 na condição sensibilizada, tratamento a 650°C pelo período de (a) vinte horas; (b) cinco horas. Seção transversal. Ataque eletrolítico: ácido oxálico.

Desta maneira, apesar da presença do nióbio na composição química do aço, que tem a função de estabilizar a liga, ou seja, evitar a precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão, nota-se que este não foi suficiente para inibir o fenômeno em períodos relativamente curtos de tratamento.

FIGURA 31- Fotomicrografia eletrônica de varredura do aço inoxidável austenítico E3949 na condição sensibilizada, tratamento a 650°C por cinco horas. Seção transversal. Ataque eletrolítico: ácido oxálico.

4.2- Análise Microestrutural do Aço

Amostras do aço E3949 foram analisadas metalograficamente sob as condições como recebido, sensibilizado e solubilizado, todas as amostras foram

preparadas para análise metalográfica segundo o procedimento descrito no item 3.4, sendo que os ataques para a revelação de todas as microestruturas foram realizados com o mesmo reagente químico: 3ml HF + 10ml HNO₃ + 87ml H₂O.

As fotomicrografias apresentadas são de amostras retiradas do centro da espessura do tubo, pois os corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos e de corrosão foram retiradas desta região.

4.2.1- Na Condição Como Recebido

As Figuras 33a, b e c apresentam as fotomicrografias mostrando os aspectos microestruturais característicos do aço E3949 na condição como recebido, em amostras retiradas nas seções: transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial do tubo, conforme a norma E3-80 (1986).

A microestrutura nas seções transversal e longitudinal radial são semelhantes, apresentando grãos definidos em forma e orientação, enquanto que a microestrutura na seção longitudinal tangencial apresenta grãos deformados, com forma alongada e pouco definida.

As micrografias apresentadas mostram que a microestrutura revelada é completamente austenítica (γ).

Isto também pode ser verificado utilizando a relação: microestrutura, composição e temperatura M_s (temperatura de transformação da austenita em martensita em amostras solubilizadas), proposta por LENEL & KNOTT (1987), para as ligas do sistema Fe-Cr-Mn-N com composições variando na faixa de cromo entre 8 a 12%, manganês entre 0 a 10% e nitrogênio entre 0 a

(a)

(b)

(c)

FIGURA 32- Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a microestrutura típica apresentada pelo aço inoxidável E3949 como recebido, na seções: (a) transversal; (b) longitudinal radial e (c) longitudinal tangencial. Ataque químico: 3ml HF + 10ml HNO₃ + 87ml H₂O.

0,6%, todos em % em peso, que resultou numa expressão para o cálculo da M_s .

Embora a composição do aço E3949 não seja exatamente a mesma das ligas empregada por Lenel e Knott, o valor da temperatura M_s foi calculado utilizando a eq. (39).

$$M_s = 555 - 9((Cr)-8) - 40(Mn) - 450(N) \quad (39)$$

A eq. (39) fornece a temperatura M_s em °C e os termos entre parenteses são referentes aos valores dos teores dos elementos de liga, dados em % em peso.

Segundo LENEL & KNOTT (1987), o valor da temperatura M_d (transformação da austenita em martensita por deformação) é geralmente 100 a 200°C acima do valor da temperatura M_s , desta forma os valores calculados para esta temperaturas foram: $M_s = -259^\circ\text{C}$ e $M_d = -159$ a -59°C , o que garante uma estrutura austenítica estável do aço E3949 na temperatura ambiente tanto na condição solubilizado como deformado.

A critério de comparação também foi calculado o valor da temperatura de transformação da austenita em martensita por deformação, M_d , na qual 50% da martensita foi transformada, usando a eq. (40) que é específica para os aços inoxidáveis austeníticos convencionais, conforme relatado por PICKERING (1978).

$$M_d = 497 - 462(C+N) - 9,2(Si) - 8,1(Mn) - 13,7(Cr) - 20(Ni) - 18,5(Mo) \quad (40)$$

Segundo a eq. (40) a temperatura M_d é fornecida em °C e os termos entre parenteses são referentes aos valores dos teores dos elementos de liga, dados em % em peso.

O valor calculado da temperatura M_d foi 3°C e verificou-se que este valor foi muito maior que o obtido através da relação proposta por Lenel e

Knott ($M_d = -159$ a -59°C) isto ocorre porque Pickering especificou que a M_d calculada é a temperatura abaixo da qual 50% da martensita foi produzida sob a ação de deformação de 0,30 para aços austeníticos convencionais.

Com o auxílio de um dilatômetro foram realizados ensaios para obter a transformação martensítica na faixa da temperatura M_d , empregando as seguintes condições: temperatura inicial foi a ambiente, taxa de resfriamento de $0,1^\circ\text{C}/\text{seg}$ e a temperatura final foi de -130°C , conforme mostra a Figura 33, e nestas condições não foram observados variações significativas nas curvas dilatométricas que indicassem transformação de fase, conforme mostra a Figura 34.

FIGURA 33- Curva de resfriamento e aquecimento do ensaio dilatométrico.

Os principais constituintes observados na microestrutura do material foram: grãos distribuídos heterogeneamente em termos de tamanho e forma, a presença de inclusões e pites. Em algumas regiões da microestrutura foi observado uma grande densidade de regiões descontínuas e deformadas,

possivelmente são regiões que não foram recristalizadas, devido o processo mecânico de forjamento, como mostra a micrografia apresentada na Figura 35.

FIGURA 34- Curva do ensaio dilatométrico realizado a baixa temperatura.

FIGURA 35- Fotomicrografia eletrônica de varredura do aço inoxidável E3949 como recebido, amostra retirada do centro da espessura do tubo e na seção transversal, mostrando a presença de regiões deformadas.

Amostras foram submetidas a microanálises semi-quantitativa por EDX e foi observado que as microcavidades podem ter se originado de partículas que foram parcialmente ou totalmente arrancadas da matriz durante o processo de polimento mecânico das amostras para observação metalográfica, os resultados estão apresentados na Tabela 7 e na Figura 36

Na Figura 36a observa-se o aspecto morfológico esférico de uma inclusão rica em silício e manganês com diâmetro próximo a $5\mu\text{m}$, na Figura 36b verificou-se o aspecto morfológico também esférico de uma inclusão rica em molibdênio e manganês com diâmetro médio de aproximadamente $11\mu\text{m}$ e na Figura 36c observa-se o aspecto morfológico esférico de uma inclusão rica em nióbio com diâmetro médio próximo a $4,5\mu\text{m}$, alojada no interior de uma microcavidade.

Os resultados destas análises foram confirmados em diversas outras amostras retiradas de várias posições e seções do tubo.

TABELA 7- Resultados da microanálise semi-quantitativa por EDX.

Região	Elementos de liga (% em peso)						
	Mn	Cr	Ni	Si	Mo	Nb	Fe
Matriz	17,7	13,9	2,2	0,45	0,62	0,56	64,5
Inclusão (a)	56	1,4	0,1	40	0,44	--	2,6
Inclusão (b)	61	11,7	0,5	--	11,7	--	11
Inclusão (c)	12	9,5	1,9	--	1,2	24,8	37

A morfologia basicamente esférica das inclusões tende a conferir um papel de menor efeito como concentradores ou intensificadores de tensões, embora continuem atuando como sítios de nucleação e microvazios, assim como sítios que poderão originar fraturas frágeis.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 36- Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando inclusões esféricas alojadas na matriz do aço inoxidável E3949 como recebido. (a) inclusão rica em Si e Mn; (b) inclusão rica em Mo e Mn; (c) inclusão rica em Nb, alojada numa microcavidade.

4.2.2- Na Condição de Sensitizado

Amostras do aço sensitizado a 650°C foram caracterizadas nas mesmas condições do material no estado como recebido.

As Figuras 37a, b e c apresentam as fotomicrografias do aço E3949 sensitizado, realizadas nas seções transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial do tubo, a microestrutura também foi revelada com os mesmos reagentes empregado na condição como recebido: 3ml HF + 10ml HNO₃ + 87ml H₂O.

A análise microestrutural revelou que a microestrutura continua sendo austenítica (γ) e devido ao tratamento de sensitização realizado num período de cinco horas, ocorreu a precipitação de finos carbeto ricos em cromo nos contornos de grão.

E conseqüentemente, a matriz adjacente aos contornos de grãos tornam-se empobrecidas em cromo, assim estas regiões não são mais passivas e corroem mais facilmente em meios agressivo, pois estas regiões apresentam um potencial mais anódico que os precipitados de carbeto dos contornos de grãos e o interior dos grãos, segundo JONES (1992).

Isto é posteriormente agravado, devido a formação de uma grande área catódica em relação a uma pequena área anódica, favorecendo assim um ataque localizado, conhecido como corrosão intergranular.

4.2.3- Na Condição de Solubilizado

As Figuras 38a, b e c apresentam as fotomicrografias do aço E3949 solubilizado, realizadas nas seções transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial do tubo, após tratamento térmico de solubilização a 1100°C. A microestrutura foi revelada utilizando os reagentes químicos citados anteriormente: 3ml HF + 7ml HNO₃ + 87ml H₂O.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 37- Fotomicrografias eletrônicas de varredura mostrando a microestrutura apresentada pelo aço E3949 sensitizado nas seções. (a) transversal; (b) longitudinal radial; (c) longitudinal tangencial. Ataque químico: 3ml HF + 10ml HNO₃ + 87ml H₂O.

(a)

(b)

(c)

FIGURA 38- Fotomicrografias eletrônicas de varredura mostrando a microestrutura apresentada pelo aço E3949 solubilizado nas seções: (a) transversal; (b) longitudinal radial; (c) longitudinal tangencial. Ataque químico: 3ml HF + 10ml HNO₃ + 87ml H₂O.

O aspecto característico observado foi de uma microestrutura completamente austenítica (γ), porém melhor definida em termos de forma e orientação dos grãos quando comparado à microestrutura do aço na condição como recebido.

E conforme discutido no item 4.2.1, segundo a relação proposta por LENEL & KNOTT (1987), o valor calculado da temperatura de transformação da austenita em martensita, M_s , do aço E3949 solubilizado foi -259°C , o que garante uma estrutura austenítica estável a temperatura ambiente após o tratamento de solubilização.

A temperatura M_s também foi calculada através da eq.(41), específica para aços inoxidáveis austeníticos convencionais, conforme relatado por PICKERING (1978).

$$M_s = 502 + 810(C) + 1230(N) - 13(Mn) - 30(Ni) - 12(Cr) - 54(Cu) - 46(Mo) \quad (41)$$

O valor da temperatura M_s é calculado em $^\circ\text{C}$ e os termos entre parenteses são referentes aos teores dos elementos de liga em % em peso. O valor calculado da temperatura M_s foi -272°C , valor próximo ao calculado através da relação proposta por Lenel e Knott que foi definida empiricamente para algumas ligas do sistema Fe-Cr-Mn-N.

4.2.4-Determinação do Tamanho de Grão

Foram realizadas medidas de tamanho de grão nas microestruturas das amostras do aço nas condições como recebido, sensitizado e solubilizado, nas seções transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial.

Utilizou-se o método de Jeffries (ou do planímetro) para a realização das medidas, conforme descrito na norma ASTM E112-88 (1991), e foram

realizadas 10 medidas em diferentes áreas das superfícies das amostras, reproduzidas em fotomicrografias com aumentos conhecido, sendo que em cada área foram realizadas uma média de cinco medidas. Os resultados dos cálculos do tamanho médio de grão, estão apresentados na Tabela 8.

TABELA 8- Resultados do tamanho médio de grão do aço E3949, segundo o método de Jeffries. Valores fornecidos em μm .

Condição do aço	Seção		
	transversal	longitudinal radial	longitudinal tangencial
Como Recebido	12,0	11,5	15,0
Sensitizado	12,0	12,0	9,0
Solubilizado	13,0	11,0	9,5

Observa-se que não ocorram variações significativas de tamanho de grão nas seções transversal e longitudinal radial para as três condições do aço.

Porém, na seção longitudinal tangencial do aço como recebido, foi encontrado um tamanho de grão maior, isto pode ter ocorrido devido à erros cometidos nas medidas dos grãos, pois estes se apresentaram com pouca nitidez na microestrutura.

Enquanto que a diminuição do tamanho de grão nesta seção para o aço sensitizado e solubilizado, quando comparado com as seções transversal e longitudinal radial nas mesmas condições do aço, pode ser devido ao intenso estado de deformação observado na microestrutura na seção longitudinal tangencial, decorrente do processo de forjamento da fabricação do aço.

4.3- Propriedades Mecânicas

4.3.1- Ensaio de Tração

A Tabela 9 apresenta os valores médios obtidos para os resultados referentes aos ensaios mecânicos de tração realizados no aço inoxidável

E3949, nas condições como recebido, sensitizado e solubilizado, a temperatura ambiente e a 150°C.

Optou-se por realizar os ensaios de tração na temperatura a 150°C, por ser esta a temperatura na qual foram realizados os ensaios de corrosão sob tensão.

Os parâmetros mecânicos obtidos nos ensaios de tração foram: limite de escoamento com deformação a 0,2% de (σ_E), limite de resistência (σ_R), alongamento total (ϵ_t), redução de área (R.A.), módulo de elasticidade (E), expoente de encruamento (n) e coeficiente de resistência (K).

Foram utilizados três corpos de prova para cada condição de ensaio e não ocorreram variações significativas nos valores obtidos, entre um corpo de prova e outro para a mesma condição.

Observa-se que nas temperaturas estudadas, os valores médios obtidos para os parâmetros de resistência mecânica à tração para o aço na condição como recebido foram superiores aos valores obtidos para as condições sensitizado e solubilizado, tanto para o limite de escoamento como para o limite de resistência.

Em todas as condições de tratamento a que o aço foi submetido, houve um decréscimo nos valores dos parâmetros de resistência na temperatura de 150°C.

Para o aço na condição como recebido na direção de tração longitudinal, houve uma redução 13,5% no limite de escoamento e 17 % no limite de resistência na temperatura de 150°C, quando comparados com os resultados obtidos na temperatura ambiente.

Para o aço na condição sensitizado, houve uma redução de 23 % no valor do limite de escoamento e 21 % para o limite de resistência na

temperatura de 150°C quando comparados com os valores obtidos na temperatura ambiente.

TABELA 9- Resultados experimentais das propriedades mecânicas de tração do aço inoxidável E3949 nas condições: como recebido, sensitizado e solubilizado, a temperatura ambiente e a 150°C.

Aço	T	Direção	σ_E	σ_R	ϵ_t	R.A.	E	<i>n</i>	K
[a]	°C	[b]	MPa	MPa	%	%	MPa		MPa
RE	Ambiente	L	790	899	30,4	65,7	196488	0,035	1045
RE	Ambiente	R	726	810	17,5	48,9	196470	--	--
RE	Ambiente	T	715	823	23,0	61,6	196400	--	--
RE	150	L	683	748	20,4	70,9	189790	0,021	772
SE	Ambiente	L	740	865	29,2	64,5	187974	0,031	881
SE	150	L	572	682	19,6	68,9	181901	0,027	666
SO	Ambiente	L	344	775	63,8	70,1	196006	0,108	676
SO	150	L	280	569	35,7	77,3	170492	0,118	514

[a] - condição do aço: RE- aço como recebido; SE- aço sensitizado; SO- aço solubilizado.

[b] - direção de tração dos corpos de prova no tubo: L- longitudinal; R- radial; T- tangencial ou circunferencial.

Para o aço na condição solubilizado, houve uma redução de 29 % no valor do limite de escoamento e 26,5 % no limite de resistência a 150°C quando comparados com os valores obtidos a temperatura ambiente.

O tratamento de sensitização provocou uma pequena redução nos valores dos parâmetros de resistência mecânica em ensaios de tração, envolvendo o limite de escoamento, limite de resistência, alongamento total e redução de área, quando comparados ao aço na condição como recebido, ambos na direção longitudinal. Desta forma, observa-se que aparentemente a precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão decorrente deste tratamento parece ter pouco efeito sobre os parâmetros mecânicos obtidos.

O aço solubilizado apresentou os menores valores para os parâmetros de resistência envolvendo o limite de escoamento, limite de resistência, quando comparados à condição como recebido e sensibilizado. Contudo, o tratamento de solubilização aumentou consideravelmente os parâmetros de ductilidade.

Isto ocorre porque o tratamento de solubilização elimina a deformação dos grãos proveniente do forjamento a morno, característico do processo de fabricação destes aços e consequentemente tornando o aço com grãos homogêneos e bem definidos.

Uma análise comparativa dos resultados obtidos nos ensaios de tração deste trabalho nas condições como recebido e solubilizado com os valores de literatura, para aços do sistema Fe-Cr-Mn-N são satisfatórios, apesar de uma pequena variação nos resultados em função das variáveis envolvidas como composição química, processo de fabricação e tratamento térmico, estes resultados estão apresentados na Tabela 10.

Observa-se que para o aço na condição como recebido na direção longitudinal, houve uma redução de 33% no alongamento total e um acréscimo de 8% na redução de área na temperatura de 150°C, quando comparados com os resultados obtidos.

Para a condição de sensibilizado houve uma redução de 33% no alongamento total e um acréscimo de 7% na redução de área na temperatura de 150°C, quando comparados com os valores obtidos na temperatura ambiente.

Para o aço na condição solubilizado, houve uma redução de 44% no alongamento total e um acréscimo de 10% na redução de área na temperatura de 150°C quando comparados com os valores obtidos na temperatura ambiente.

Observa-se portanto, que para as três condições do aço E3949 ocorreu um sensível decréscimo do valor do alongamento total no ensaio de tração a 150°C.

TABELA 10- Propriedades mecânicas de tração de aços inoxidáveis austeníticos a temperatura ambiente, conforme dados de literatura.

Aço (em % em peso)	Referência	σ_E MPa	σ_R MPa	ϵ_t %	R.A. %
AISI-316L (solubilizado)	HOKE (1977)	232	544	55	65
AISI-205 (solubilizado)	SEDRIKS (1979)	482	862	58	98
13Cr17Mn0,25N0,4Ni0,5Mo0,05C (solubilizado)	PANZENBOCK (1990)	385	692	63	78
13Cr17Mn0,25N0,4Ni0,5Mo0,05C (forjado)	PANZENBOCK (1990)	876	968	31	68
13Cr16Mn1,5Si0,20N (solubilizado)	HADDICK et al. (1978)	435	860	77	79
16Cr10Mn0,35Si2,4Ni0,23N0,1C (forjado)	CORDEA et al. (1985)	738	876	40	64
13Cr17Mn2,0Ni0,3Nb0,28N0,05C (forjado)	NAKAZAWA et al. (1989)	873	1000	31	59
17Cr13Mn2,0Ni0,43N0,41Si0,16C (forjado)	NAKAZAWA et al. (1989)	647	893	46	60
18Cr18Mn0,31Si0,6N0,04C (solubilizado)	ORITA et al. (1990)	460	500	60	75
12Cr18Mn0,48Nb0,05C (solubilizado)	BOSE (1989)	448	722	72	44
13Cr17Mn0,22N0,21Nb2,2Ni0,04C [a]	[b]	772	904	30	63,5

[a] - aço E3949 estudado neste trabalho na condição como recebido.

[b] - valores fornecidos pelo fabricante - ELETROMETAL - METAIS ESPECIAIS S/A.

Este comportamento pode se decorrente de um coalescimento mais rápido dos microvazios nucleados nos precipitados e inclusões da estrutura austenítica, durante deformações realizadas acima da temperatura ambiente. Comparando a média de microvazios encontrados à temperatura ambiente e a 150°C, nota-se que a 150°C os microvazios são aproximadamente duas vezes maiores.

Sendo assim, o que se propõe é que uma vez nucleados os microvazios, estes coalescem mais rapidamente levando a uma fratura mais localizada e prematura em altas temperaturas, reduzindo assim o alongamento total.

Com relação aos valores obtidos do módulo de elasticidade (ou Young's), pode-se notar que há um decréscimo deste parâmetro com o acréscimo da temperatura do ensaio em todas as condições do material, resultado este que já era previsto.

Observa-se também um decréscimo do valor do módulo de elasticidade quando comparado o aço na condição como recebido a temperatura ambiente com as condições sensitizado e solubilizado, sendo notado um decréscimo mais acentuado para a condição sensitizado.

Neste trabalho também foi analisado o comportamento plástico do aço E3949 nas condições como recebido, sensitizado e solubilizado, através dos dados de tensão e deformação reais.

Os valores do expoente de encruamento e do coeficiente de resistência foram calculados por regressão linear utilizando a eq. (6), que é a equação de Ludwik modificada por Hollomon, e também foi empregada por KATO et al. (1976) em aços do sistema Fe-Cr-Mn.

Os valores dos coeficientes de resistência do aço sensitizado obtidos através dos ensaios de tração nas temperaturas ambiente e a 150°C foram respectivamente, 16% e 14% menor que os valores obtidos para o aço na condição como recebido nas mesmas temperaturas.

Enquanto que os valores dos coeficientes de resistência do aço solubilizado obtidos através dos ensaios de tração nas temperaturas ambiente e

150°C foram respectivamente, 35% e 33% menor que os valores obtidos para o aço na condição como recebido nas mesmas temperaturas.

Esta redução do valor do coeficiente de resistência tanto para o aço sensitizado como solubilizado, foi provocado pelo aquecimento a que estes aços foram submetidos durante os tratamentos de sensitização e solubilização.

Ocorreram reduções nos valores do coeficiente de resistência do aço na temperatura de 150°C quando comparados com os resultados obtidos na temperatura ambiente, para as três condições estudadas: como recebido, sensitizado e solubilizado, nas proporções de 26%, 24% e 24% respectivamente.

Foi também investigado a anisotropia das propriedades mecânicas de tração a temperatura ambiente do aço E3949 na condição como recebido, nas direções longitudinal, radial e tangencial.

E foi observado que todos os valores obtidos dos parâmetros mecânicos nas direções radial e tangencial sofreram uma redução quando comparados com os valores obtidos nas mesmas condições na direção longitudinal, nas seguintes proporções respectivamente 8% e 10% no limite de escoamento, 10% e 8% no limite de resistência, 42% e 24% no alongamento total e 26% e 6% na redução de área.

As Figuras 39a, b e c apresentam as microfratografias em microscopia eletrônica de varredura, resultantes do ensaio de tração do aço E3949 na condição como recebido, ensaiado a temperatura ambiente com corpos de prova tracionados nas direções longitudinal, radial e tangencial, e a Figura 39d apresenta a microfratografia de um corpo de prova ensaiado na temperatura a 150°C e tracionado na direção longitudinal.

Observa-se que estas superfícies fraturadas apresentam aspecto tipicamente dúctil, caracterizadas pela presença de coalescência de um grande número de microvazios, formando uma superfície com cavidades hemisféricas conhecidas como “dimples”.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 39- Microfratografia eletrônica de varredura da superfície de fratura do corpo de prova de tração do aço E3949 como recebido, mostrando o aspecto de fratura dúctil. Corpos de prova ensaiados a temperatura ambiente e tracionados nas direções: (a) longitudinal; (b) radial e mostrando microvazios com a presença de inclusões como (1) Mn; (2) Mn e Si; (c) tangencial; (d) corpo de prova tracionado na direção longitudinal, ensaiado a 150°C.

Por outro lado, observa-se na superfície fraturada do corpo de prova tracionado na direção radial, apresentada pela Figura 39b, regiões de coalescimento de microvazios com a presença de inclusões, que através de uma microanálise qualitativa por EDX, foi possível determinar inclusões rica em manganês (partícula 1), manganês e silício (partícula 2), com tamanho médio entre 3-4 μ m.

Estes resultados podem ser observados através dos espectros de raio-X fornecido pelo microanalisador de raios-X, representados na Figura 40.

Verifica-se ainda que o crescimento e coalescimento dos microvazios se apresentam ora grandes ora pequenos distribuídos sobre a superfície de fratura.

Em virtude destas caracterizações, há uma tendência em reduzir as propriedades mecânicas de tração, obtidas do aço inoxidável E3949 na direção radial, e isto pode ser observado comparando com os resultados experimentais obtidos nas demais direções, conforme mostrado pela Tabela 9.

As Figuras 41 e 42 apresentam as microfratografias em microscopia eletrônica de varredura, dos corpos de prova tracionados na direção longitudinal e ensaiados nas temperaturas ambiente e a 150°C, do aço E3949 sensitizado e solubilizado, respectivamente.

Nota-se que as superfícies fraturadas para estas condições são semelhantes às aquelas apresentadas pelo aço E3949 como recebido, ou seja, apresentam o mesmo aspecto de fratura dúctil caracterizada pela formação e coalescimento de microvazios distribuídos homogeneamente por toda a superfície de fratura.

Através dos aspectos microscópicos mostrados para o aço E3949 como recebido, sensitizado e solubilizado, tanto na temperatura ambiente como a 150°C, observa-se que as superfícies de fratura apresentaram aspectos bem semelhantes. Porém foi possível verificar uma tendência à coalescência de microvazios melhor definidos e homogeneamente distribuídos quanto ao tamanho e forma à temperatura ambiente do que à temperatura de 150°C, para as três condições do aço.

(a)

(b)

energia/KeV

(c)

FIGURA 40- Espectro de EDX do corpo de prova tracionado na direção radial, mostrando picos indicando a presença de inclusões: (a) matriz do aço; (b) inclusão rica em Mn; (c) inclusão rica em Mn e Si.

(a)

(b)

FIGURA 41- Microfratografia eletrônica de varredura da superfície fraturada dos corpo de prova tracionados na direção longitudinal do tubo do aço E3949 sensitizado, mostrando o aspecto de fratura dúctil. (a) ensaiado a temperatura ambiente; (b) ensaiado a 150°C.

(a)

(b)

FIGURA 42- Microfratografia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos corpos de prova tracionados na direção longitudinal do tubo do aço E3949 solubilizado, mostrando o aspecto de fratura dúctil. (a) ensaiado a temperatura ambiente; (b) ensaiado a 150°C.

Foi também observado em termos macroscópicos, que as superfícies de fratura foram semelhantes entre si, para as três condições do aço e tanto na temperatura ambiente como a 150°C, apresentando fratura dúctil com aspecto cone-taça, caracterizada pela Figura 44.

E observa-se que mesmo as superfícies de fratura macroscópicas dos corpos de prova de tração, apresentaram aspectos similares, porém, é possível observar uma tendência à geração de “dimples” melhor definidos, nos ensaios realizados na temperatura ambiente.

4.3.2- Ensaio de Dureza

Foram realizadas medidas dureza Vickers (HV10) em amostras retiradas do centro da espessura e da superfície do tubo e não foi observado diferenças significativas entre os valores obtidos, assim como as medidas de dureza realizadas nas seções transversal e longitudinal tangencial.

Desta forma, a Tabela 11 apresenta os valores médio obtidos nas seções transversal e longitudinal radial do tubo do aço E3949 como recebido, sensitizado e solubilizado.

TABELA 11- Resultados das medidas de dureza em Vickers (HV10) nas seções transversal e longitudinal radial do tubo do aço inoxidável E3949 nas condições como recebido, sensitizado e solubilizado.

Seção	Aço como Recebido	Aço Sensitizado	Aço Solubilizado
	HV10	HV10	HV10
Transversal	320	277	210
Longitudinal radial	305	279	215

(a)

(b)

FIGURA 43- Aspectos macroscópicos típicos da superfície de fratura de um corpo de prova de tração do aço E3949. (a) ensaiado na temperatura ambiente; (b) ensaiado à 150°C.

Observa-se que os tratamentos de sensitização e solubilização diminuem a dureza do aço E3949 tanto na seção transversal como na longitudinal radial, sendo mais acentuada para o aço solubilizado, e estes resultados são compatíveis com os obtidos nos ensaios de tração, pois foi observado que o aço solubilizado apresentou os menores valores dos limites de escoamento (deformação 0,2%) e de resistência mecânica.

4.4- Corrosão Sob Tensão do Aço E3949 em Soluções Aquosas Contendo Cloretos

4.4.1- Corrosão Sob Tensão do Aço E3949 em Solução de 3,5% em Peso de NaCl e Meio Marinho Sintético.

No presente trabalho os ensaios de corrosão sob tensão do aço inoxidável E3949 como recebido, empregando os meios água do mar sintética (ou marinho sintético) e 3,5% em peso de NaCl, foram realizados a temperatura ambiente e por imersão constante, utilizando corpos de prova do tipo DCB, segundo a norma BSI 6980 (1990), os quais foram submetidos a deslocamento constante.

Foram também realizados ensaios com o meio marinho sintético na temperatura de ebulição de 100°C, empregando corpos de prova DCB segundo as norma BSI 6980 (1990) e NACE TM 0177-90 (1990), e C(T) segundo a norma ASTM E 647-93 (1993), os quais foram submetidos à deslocamentos constantes.

A Tabela 12 apresenta os valores impostos do fator inicial de intensidade de tensão, K_{IO} , calculados através das equações (27) e (28) para os corpos de prova do tipo DCB, e pelas equações (27), (33) e (34) para corpos de prova do tipo C(T), os valores experimentais do fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão, K_{ISCC} , e as condições de

realização dos ensaios em termos das concentrações iniciais e finais de oxigênio e de íons de cloro, pH inicial e final e o tempo de duração dos ensaios nos meios 3,5% em peso de NaCl na temperatura ambiente, marinho sintético na temperatura ambiente e de ebulição.

O máximo valor do fator inicial de intensidade de tensão imposta foi de $95 \text{ MPa}\sqrt{m}$ para os meios na temperatura ambiente, enquanto para o meio marinho sintético, na temperatura de ebulição foi de $80 \text{ MPa}\sqrt{m}$.

Após os ensaios os corpos de prova foram examinados em um microscópio estereoscópico, e não foi constatado propagação de trinca em nenhum dos meios.

O único aspecto observado foi um intenso ataque corrosivo, com a formação de produtos de corrosão na região do entalhe e da pré-trinca do corpo de prova, como mostram as Figuras 44 e 45.

A literatura mostra que para os aços inoxidáveis austeníticos convencionais, não ocorre propagação de trinca por corrosão sob tensão em meios marinhos e em solução de 3,5% em peso de NaCl, ambos na temperatura ambiente, conforme resultados obtidos neste trabalho para um aço inoxidável austenítico do sistema Fe-Cr-Mn-N.

PHELPS; LOGINOW² apud LOGAN (1966), investigaram a suscetibilidade a CST dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 201, 202 e 301, quando expostos num meio marinho natural na temperatura ambiente, por 240 dias, e submetidos a uma tensão equivalente a 75% da tensão de escoamento, no final do período foi observado que as amostras não apresentavam falha.

MAGNIN et al. (1989), também mostraram que no aço inoxidável austenítico AISI 316L solubilizado, em solução de 3,5% em peso de NaCl na temperatura ambiente, não ocorreu propagação de trinca por CST, empregando o método de taxa de deformação constante e corpos de prova sem pré-trinca.

² PHELPS, E.H.; LOGINOW, A.W. *Corrosion* apud LOGAN, H.L. *Stress corrosion of metals*. N.Y., John Wiley, 1966.

TABELA 12- Resultados experimentais de corrosão sob tensão do aço austenítico E3949, em meios marinho sintético na temperatura ambiente e de ebulição e 3,5% em peso de NaCl na temperatura ambiente.

Meio	tempera- tura (°C)	corpo de prova	pH		[O ₂] (mg/l)		[Cl ⁻] (g/l)		Duração dias	^[a] K _{IO} MPa√m	K _{ISCC} MPa√m
			inicial	final	inicial	final	inicial	final			
marinho sintético	ambiente	A11	8,2	8,5	8,0	7,5	20,7	22,4	90	50	Não CST
marinho sintético	ambiente	A12	8,2	8,5	8,0	7,5	20,7	22,4	90	55	Não CST
marinho sintético	ambiente	A13	8,2	8,5	5,8	5,5	19,3	20,2	70	95	Não CST
marinho sintético	ambiente	A14	8,2	8,5	5,8	5,5	19,3	20,2	70	80	Não CST
marinho sintético	100	A15	8,2	8,3	--	--	19,4	20,3	55	64	Não CST
marinho sintético	100	B6	8,2	8,3	--	--	19,4	20,3	55	55	Não CST
marinho sintético	100	C7	7,5	7,5			19,8	20,3	55	80	Não CST
3,5%NaCl	ambiente	A16	7,0	7,2	6,9	6,4	21,4	22,3	90	50	Não CST
3,5%NaCl	ambiente	A17	7,0	7,1	6,0	5,8	21,0	22,2	70	95	Não CST

A-corpo de prova DCB, segundo norma BSI 6980 (1990); B-corpo de prova DCB, segundo norma NACE TM 0177-90 (1990); C-corpo de prova C(T), segundo norma ASTM E 647-93 (1993).

[a]:calculado segundo a eq. (28) para corpos de prova DCB e pela eq. (33) para corpos de prova C(T).

Figura 44- Vista macroscópica de um corpo de prova fraturado do tipo DCB, segundo a norma BSI 6980 (1990), do aço E3949 como recebido, ensaiado por 90 dias em meio marinho sintético na temperatura ambiente. Região: 1- entalhe; 2- pré-trinca por fadiga; 3- ruptura final.

ZUCCHI et al. (1989) observaram a não propagação de trinca por corrosão sob tensão no aço inoxidável austenítico AISI 304 solubilizado em meio marinho sintético na temperatura de ebulição, empregando o método de taxa de deformação constante e corpos de prova sem pré-trinca.

CÂNDIDO (1996) observou que nos aço inoxidáveis duplex DIN W.Nr.1.4462 (ou UNS S31803) e SAF 2205 não ocorreram propagação de trinca em meio marinho sintético na temperatura de ebulição, tanto em ensaios em deformação constante durante 120 dias, como em ensaios de carga constante utilizando corpos de prova pré-trincados do tipo C(T), durante 42 dias.

No entanto, investigações realizadas por NISHIMURA (1990) em aço inoxidável austenítico AISI 304 solubilizados, em solução de HCl a 80°C, com concentração de 1300ppm (1,3g/l) de íons de Cl^- e pH 1,8, e em aço inoxidável austenítico AISI 316 solubilizados, em solução de HCl a 80°C, com concentração de 2770ppm (2,7g/l) de íons de Cl^- e pH 1,2, foram observados propagação de trinca de modo transgranular para os dois aços, empregando o método de carga constante e corpos de prova sem pré-trinca.

Estes resultados podem estar relacionados ao baixo pH imposto ao meio corrosivo utilizado, pois foi observado a não propagação de trinca por corrosão sob tensão, neste mesmo meio, porém com valores de pH maiores que os citados acima.

FIGURA 45- Vista macroscópica de um corpo de prova fraturado do tipo DCB, segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990), do aço E3949 como recebido, ensaiado por 55 dias em meio marinho sintético na temperatura de ebulição. Região: 1- entalhe; 2- pré-trinca por fadiga; 3- ruptura final.

4.4.2- Corrosão Sob Tensão do Aço E3949 em Solução de 45% em Peso de MgCl_2 na Temperatura de Ebulição de 154°C

Empregando este meio foram realizados ensaios de corrosão sob tensão no aço inoxidável E3949 nas condições como recebido, sensitizado e solubilizado, em corpos de prova dos tipos DCB e C(T).

4.4.2.1- Cálculo do Fator Limite de Intensidade de Corrosão Sob Tensão

Os ensaios realizados nas condições como recebido e solubilizado foram realizados em corpos de prova dos tipos DCB e C(T) e na condição como sensitizado foram empregados apenas corpos de prova do tipo DCB.

Foram utilizados corpos de prova do tipo C(T), devido as dificuldades experimentais inicialmente encontradas no decorrer dos ensaios com corpos de prova do tipo DCB, quando elevados valores de K_{IO} eram impostos, pois nestes casos a propagação da trinca na frente da pré-trinca desviava, caminhando para os braços laterais do corpo de prova DCB, fato este não observado em corpos de prova C(T). Provavelmente, pelo fato do corpo de prova do tipo C(T), apresentar dimensões da altura maior que os corpos de prova do tipo DCB.

Foram excluídos aproximadamente vinte e cinco ensaios utilizando corpos de prova do tipo DCB do aço E3949 como recebido, com K_{IO} variando desde $80\text{MPa}\sqrt{m}$ até $15\text{MPa}\sqrt{m}$, para encontrar uma faixa destes valores na qual ocorresse a propagação na frente da pré-trinca sem que ocorresse desvio para os braços laterais do corpo de prova, e constatou-se experimentalmente que para o aço na condição como recebido isto ocorria para valores de K_{IO} na faixa entre 21 a $25\text{MPa}\sqrt{m}$, deve-se ressaltar que mesmo utilizando o K_{IO} nesta faixa foram desprezados alguns ensaios devido a propagação de trinca lateral.

Nos ensaios com aço sensitizado os corpos de prova foram tratados termicamente a 650°C por 24 horas, e foram utilizado apenas corpos de prova DCB, pois para o aço nesta condição não foi observado desvios da propagação da trinca à frente da pré-trinca para os braços laterais dos corpo de prova.

Verificou-se que não foi possível aplicar a mesma faixa de valores de K_{IO} que a imposta ao aço como recebido, pois com estes valores foi observado que não ocorria propagação de trinca, assim a faixa de K_{IO} imposta ao aço sensitizado foi de 37 a 40 MPa $\sqrt{m}$.

Isto pode ser devido ao tratamento de sensitização sofrido pelos corpos de prova, cujo aquecimento foi realizado a 650°C, durante 24 horas com resfriamento lento, provocando assim, um alívio de tensões residuais provenientes do processo de forjamento, na fabricação do aço.

Constatou-se também que o tempo médio de propagação de trinca nestes meios para o aço E3949 como recebido, utilizando corpos de prova do tipo C(T) foi de 15 dias, enquanto que para o aço E3949 como recebido e sensitizado utilizando corpos de prova do tipo DCB foi de 20 dias.

Porém, para efeito de normalização dos ensaios e avaliar a suscetibilidade à corrosão sob tensão da liga no meio 45% em peso de MgCl₂ na temperatura de ebulição estipulou-se uma duração de 30 dias para os ensaios, segundo SPROWLS (1985) que recomenda uma duração de até 1000 horas (42 dias) para ensaios envolvendo este meio e ligas de níquel e aços inoxidáveis. A concentração do cloro foi medida no início e no final do ensaio e constatou-se variações desprezíveis como pode ser observado na Tabela 13.

A temperatura foi acompanhada durante todo o período dos ensaios e sempre manteve-se constante, garantindo assim a boa performance do sistema, ou seja, não houve perdas significativas de vapor de água que pudessem provocar variações na temperatura de ebulição e consequentemente na concentração do meio no decorrer dos ensaios. Foi verificado desta forma a importância da reprodutibilidade e do controle da temperatura de ebulição da solução para testes de corrosão sob tensão.

TABELA 13- Resultados experimentais de corrosão sob tensão do aço E3949, em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição.

Mater- ial	corpo de prova	B mm	B _n mm	Parâmetros do corpo de prova						^[a] K _{ISCC} MPa√m	Parâmetros do meio			
				iniciais				finais			iniciais		finais	
				a ₀ mm	a ₁ mm	P ₁ kN	K ₁₀ MPa√m	a _{ofinal} mm	P _{1final} kN		[Cl] g/l	T °C	[Cl] g/l	T °C
Como Rece- bido	A1	20	17,2	18,00	24,30	3,10	22,23	25,00	1,84	15,30	363,0	154	366,1	154
	A2	20	17,0	21,75	25,05	3,30	22,05	27,13	2,00	15,26	363,0	154	366,1	154
	A3	20	16,8	20,76	24,06	3,27	21,20	27,17	1,92	14,80	341,5	154	335,6	154
	B1	12,7	7,62	36,77	35,42	2,00	21,98	51,97	0,75	11,64	340,3	154	338,6	154
	B2	12,7	7,62	34,65	35,00	1,92	21,64	44,70	0,97	13,45	336,9	154	335,6	154
	B3	12,7	7,62	23,84	35,00	1,76	25,10	37,84	0,84	14,52	333,5	154	333,2	154
	C1	8,0	7,2	17,14	14,57	12,74	38,64	43,44	0,25	18,25	340,3	154	338,6	154
	C2	8,0	7,3	16,45	13,55	7,84	21,61	23,05	4,00	17,66	356,9	154	357,5	154
	C3	8,0	7,2	21,63	14,33	10,78	26,72	28,83	3,19	16,30	356,9	154	357,5	154
	C4	8,0	7,2	20,47	13,37	9,80	22,09	45,68	0,78	16,91	343,0	154	341,1	154
C5	8,0	7,2	18,36	15,73	8,55	28,30	28,53	2,5	17,42	345,0	154	345,0	154	
Sensiti- zado	A6	20	17,0	26,97	23,97	7,00	37,34	39,92	1,0	7,92	343,0	154	342,1	154
	A7	20	17,0	27,60	24,90	6,86	38,36	34,70	1,1	7,67	343,0	154	342,1	154
	B5	12,70	7,62	35,00	35,50	3,50	39,95	44,63	0,55	7,65	344,7	154	343,4	154

A-corpo de prova DCB, segundo norma BSI 6980 (1990); B-corpo de prova DCB, segundo norma NACE TM 0177-90 (1990); C-corpo de prova C(T), segundo norma ASTM E 647-93 (1993).

[a]:calculado segundo a eq. (28) para corpos de prova.DCB e pela eqs. (33) e (34) para corpos de prova C(T).

CASALE (1967) elaborou uma curva de temperatura de ebulição da solução MgCl_2 a 1 atm em função da concentração de MgCl_2 (em % peso) e observou que na faixa de 40-46% em peso de MgCl_2 a curva se apresentou essencialmente linear, o que resultou numa equação linear:

$$T (^{\circ}\text{C}) = 3,51 (\% \text{ em peso de } \text{MgCl}_2) - 2,91 \quad (42)$$

Através da eq. (42) observa-se que para concentrações acima de 40% em peso de MgCl_2 , os valores das temperaturas de ebulição aumentam rapidamente com a concentração e uma perda de 0,3% em peso de vapor de água resulta num acréscimo de 1°C na temperatura de ebulição.

Desta forma, padronizou-se para todos os ensaios a concentração da solução MgCl_2 em $45,0 \pm 0,2\%$ em peso, a qual a 1 atm foi obtido a temperatura de ebulição de $154 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Para evitar o aumento contínuo da temperatura de ebulição da solução de 45% em peso de MgCl_2 foi proposto por STREICHER & SWEET (1969), a utilização de um condensador tipo “ALLIHN Modificado”, no qual a forma do coletor de vapor inferior foi alterada para evitar perdas de vapor, Streicher e Sweet também propuseram a utilização de um “trap” no topo do condensador contendo uma solução de 25% em peso de MgCl_2 . Mais tarde tais recomendações foram incorporadas na elaboração da norma ASTM G36-94 (1994), referente à prática de corrosão sob tensão de metais e ligas em solução de cloreto de magnésio.

A Tabela 13 apresenta os valores do fator inicial de intensidade de tensão utilizados, K_{IO} ; os valores experimentais do fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão, K_{ISCC} , carga inicial, P_1 , carga final, $P_{1\text{final}}$, ambas aplicadas na linha de carga, comprimento inicial da trinca, a_o , comprimento final da trinca, a_{ofinal} , ambos da ponta da trinca até a cunha, comprimento inicial da trinca, a_1 , da ponta da trinca até a linha de aplicação de

carga, concentração inicial e final de íons de cloro na solução e temperatura dos ensaios de corrosão sob tensão do aço E3949 nas condições como recebido e sensitizado, ensaiados em soluções aquosas de 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição de 154°C .

O valor do fator de intensidade de tensão, K_{IO} e K_{ISCC} , para corpos de prova DCB e C(T), foram calculado a partir das eq. (27), (28) e (27), (33), (34) respectivamente e envolveram o valor da carga provocada pela inserção da cunha, colocada a uma distância, a_o , da ponta da trinca até a cunha, como sugerido por ASTAFIEV & TETJUEVA (1994) e estes resultados estão apresentados na Tabela 13.

O valor do fator de intensidade de tensão, K_{IO} e K_{ISCC} , para corpos de prova DCB, também pode ser calculado a partir da eq. (31), que envolve o valor do deslocamento dos braços do corpo de prova, V_o , fixado pela colocação da cunha a uma distância, a_o , da ponta da trinca até a cunha.

Foi observado que no início do ensaio o fator de intensidade de tensão inicial, K_{IO} , pode ser calculado utilizando as expressões que envolvem tanto o valor do deslocamento como a carga sob tal deslocamento, para um comprimento de trinca conhecido, pois forneceram resultados próximos, como pode ser observado comparando os valores de K_{IO} , apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Porém, com o decorrer do tempo foi observado que pode ocorrer uma pequena relaxação de tensão e isto provocará erros na determinação de K_{ISCC} , quando este parâmetro for determinado utilizando o valor de deslocamento, ao invés de usar o valor da carga medida após o término do ensaio.

Desta forma, para tentar corrigir possíveis erros no cálculo do valor do K_{ISCC} , foi sugerido utilizar uma expressão que corrige a relaxação de tensão através do cálculo do deslocamento efetivo, dado pela eq. (37).

TABELA 14- Parâmetros experimentais de deslocamentos envolvidos nos ensaios de corrosão sob tensão do aço E3949 como recebido, em solução de 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição, para corpos de prova DCB.

corpo de prova	V_{ext} mm	a_{ext} mm	V_o mm	a_o mm	V_I mm	a_I mm	a_{ofinal} mm	$^{[a]}K_{IO}$ MPa $\sqrt{m}$	$^{[b]}K_{ISCC}$ MPa $\sqrt{m}$
A1	0,3278	34,38	0,1716	18,00	0,2047	24,30	25,00	25,16	15,55
A2	0,3155	35,13	0,1954	21,75	0,2250	25,05	27,13	21,98	15,71
A3	0,2891	34,14	0,1758	20,76	0,2037	24,06	27,17	21,32	14,20
B1	0,3249	43,65	0,2737	36,77	0,2636	35,42	51,97	21,56	12,13
B2	0,3086	43,43	0,2463	34,65	0,2487	35,00	44,70	21,15	14,05
B3	0,3076	43,43	0,1688	23,84	0,2478	35,00	37,84	21,34	12,62

[a]: calculado segundo a eq.(31).

[b]: calculado segundo a eq.(31), sem aplicar o fator de correção para o deslocamento.

Tendo em vista o discutido acima fica claro que o fator limite de intensidade de tensão em corrosão sob tensão, K_{ISCC} , deve ser calculado, quando possível, utilizando o valor da carga após o término do ensaio, obtida usando uma máquina de tração para aliviar a cunha do entalhe do corpo de prova, enquanto que o fator inicial de intensidade de tensão pode ser determinado por expressões que envolvam o deslocamento ou a carga, para um comprimento de trinca conhecido.

Todos os corpos de prova obedeceram os critérios de validade do ensaio, descritos no item 3.11.9.

As Figuras 46 e 47 mostram a curva do fator de intensidade de tensão, K_I , em função do comprimento da trinca, a_o , para vários deslocamentos medido a uma distância da ponta da pré-trinca até a cunha, para um corpo de prova do tipo DCB com as dimensões e geometria especificadas neste trabalho, segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990) e a norma BSI 6980 (1990), respectivamente.

FIGURA 46- Fator de intensidade de tensão calculado em função do comprimento da trinca, a_0 , para vários deslocamentos aplicados. Para corpos de prova do tipo DCB com entalhe lateral e dimensões especificadas neste trabalho, segundo norma NACE TM 0177-90 (1990).

FIGURA 47- Fator de intensidade de tensão calculada em função do comprimento da trinca, a_0 , para vários deslocamentos aplicados. Para corpos de prova do tipo DCB com entalhe lateral e as dimensões especificadas neste trabalho, segundo a norma BSI 6980 (1990).

Estes gráficos são úteis para estimar a espessura da cunha necessária para obter um determinado valor de fator inicial de intensidade de tensão, K_{IO} , e prever o comprimento máximo da trinca quando for possível estimar o valor do fator limite de intensidade de tensão de corrosão sob tensão, K_{ISCC} , antes do início do ensaio.

As Figuras 48, 49 e 50 apresentam as curvas do fator de intensidade de tensão, K_I , em função do comprimento da trinca, a_0 , para vários valores de cargas, P_0 , aplicadas pelas cunhas para corpos de prova do tipo DCB e C(T), segundo as normas BSI 6980 (1990), NACE TM 0177-90 (1990) e ASTM E 647-93 (1993).

Estes gráficos são úteis para prever o valor máximo de K_I , durante a realização da pré-trinca por fadiga, assim como prever a faixa da carga inicial e final para um determinado valor de K_{IO} e um valor estimado de K_{ISCC} , respectivamente.

Analisando os resultados dos ensaios apresentados na Tabela 13 observamos que os corpos de prova do tipo C(T) apresentaram os maiores resultados de K_{ISCC} , enquanto os corpos de prova do tipo DCB segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990) apresentaram os menores resultados e os valores calculados variaram de 16,30 a 18,25MPa $\sqrt{m}$ para corpos de prova do tipo C(T) e 11,64 a 15,30MPa $\sqrt{m}$ para corpos de prova do tipo DCB.

Os corpos de prova do tipo C(T) não apresentaram em nenhum ensaio problemas de desvio da trinca para os braços laterais, mesmo quando empregando valores mais elevados de K_{IO} .

Os corpos de prova foram fraturados e foi observado que apenas o corpo de prova B3 confeccionado segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990) apresentou frente de propagação convexa (não coplanar), todos os demais apresentaram frente de propagação côncava, como mostram as Figuras 51, 52 e 53.

Na forma da frente da trinca côncava (ou coplanar), a largura medida na

FIGURA 48- Fator de intensidade de tensão calculada em função do comprimento da trinca, a_0 , para várias cargas, P_0 , aplicadas pelas cunhas. Para corpos de prova do tipo DCB com entalhe lateral e as dimensões especificadas neste trabalho, segundo a norma BSI 6980 (1990).

FIGURA 49- Fator de intensidade de tensão calculada em função do comprimento da trinca, a_0 , para várias cargas, P_0 , aplicadas pelas cunhas. Para corpos de prova do tipo DCB com entalhe lateral e as dimensões especificadas neste trabalho, segundo a norma NACE TM 0177-90.

FIGURA 50- Fator de intensidade de tensão calculada em função do comprimento da trinca, a_0 , para várias cargas, P_0 , aplicadas pelas cunhas. Para corpos de prova do tipo C(T) com entalhe lateral e as dimensões especificadas neste trabalho, segundo norma ASTM E 647-93 (1993).

frente da trinca é igual à largura medida entre as raízes do entalhe lateral, B_n , enquanto para uma trinca não coplanar a medida da largura na frente da trinca é maior, desta forma isto levará a um erro no cálculo do fator limite de intensidade de tensão, e como já discutido no item 3.11.5 foi proposto por SPINELLI (1996) uma relação para esta correção dada pela eq. (35).

A Tabela 15 apresenta o valor medido da largura da frente da trinca na posição de parada da propagação, B'_n , o erro relativo, δ , e o valor do fator limites de intensidade corrigido, K'_{ISCC} , para o ensaio que mostrou uma frente convexa durante a propagação da trinca.

Pode-se observar que o valor de B'_n medido não foi desprezível para a frente de propagação convexa, e como consequência se o valor de K_{ISCC} não for corrigido poderá ser introduzido um erro de 21,30% sobre o valor calculado.

FIGURA 51- Aspectos macroscópicos de uma frente de trinca coplanar (côncava) típica, em um corpo de prova do tipo DCB. Segundo a norma BSI 6980 (1990). Região: 1- entalhe; 2- pré-trinca por fadiga; 3- propagação de trinca por CST; 4- ruptura final.

FIGURA 52- Aspectos macroscópicos de uma frente de trinca coplanar (côncava) típica, em um corpo de prova do tipo C(T). Segundo a norma ASTM E 647-93 (1993). Região: 1- entalhe; 2- pré-trinca por fadiga; 3- propagação de trinca por CST; 4- ruptura final.

FIGURA 53- Aspectos macroscópicos de uma frente de trinca não coplanar (convexa) típica, num corpo de prova DCB. Segundo a norma NACE TM 0177-90. Região: 1- entalhe; 2- pré-trinca por fadiga; 3- propagação de trinca por CST; 4- ruptura final.

TABELA 15- Resultados do ensaio de CST com frente de propagação da trinca convexa.

Corpo de prova	B'_n (mm)	B_n (mm)	$(B_n/B'_n)^{0,577}$	δ (%)	K'_{ISCC} $\text{MPa}\sqrt{m}$
B3	11,5	7,60	0,787	21,30	11,43

Deve-se ressaltar que é frequente obter trincas com frente de propagação não coplanares em ensaios com corpos de prova do tipo DCB, confeccionados segundo a norma NACE TM 0177-90 (1990), conforme discutido no trabalho de SPINELLI (1996).

No presente trabalho, devido o número limitado de ensaios que apresentaram tal comportamento não foi possível realizar um estudo mais detalhado, assim como prever um critério de comparação entre as geometrias

de corpos de prova do tipo DCB confeccionado segundo a norma BSI 6980 (1990) e a norma NACE TM 0177-90 (1990) quanto a planicidade da frente de propagação da trinca.

Pelos resultados dos valores de K_{ISCC} , apresentados nas Tabelas 13 e 14, observa-se que todos os corpos de prova obedeceram o critério de deformação plana, dado pela eq.(43), conforme ASTM E 399-83 (1989) e BSI 6980 (1990).

$$B \geq 2,5 \left(\frac{K_{ISCC}}{\sigma_E} \right)^2 \quad (43)$$

Para o aço como recebido foi obtido um valor médio de K_{ISCC} de $14,87\text{MPa}\sqrt{m}$, e assim, a espessura mínima recomendada para os corpos de prova é de 1,2mm, enquanto que para o aço sensitizado o valor médio de K_{ISCC} foi $7,75\text{MPa}\sqrt{m}$, e a espessura mínima recomendada para os corpos de prova é de 0,45mm.

Pelos resultados de K_{ISCC} obtidos, pode ser observado que o aço sensitizado apresentou uma sensibilidade ao trincamento pelo meio 45% em peso de MgCl_2 maior que a apresentada pelo aço como recebido, devido a precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão, provenientes do tratamento de sensitização, e consequentemente gerando uma grande quantidade de regiões anódicas que são suscetíveis a qualquer processo corrosivo.

A Tabela 16 apresenta os resultados experimentais para o aço E3949 solubilizado e após os ensaios os corpos de prova foram examinados em um microscópio estereoscópico onde foi constatado nenhum crescimento de trinca e o único aspecto observado foi um ataque corrosivo, com formação de produtos de corrosão na região do entalhe e da pré-trinca do corpo de prova, como mostra a Figura 54.

TABELA 16- Resultados experimentais de corrosão sob tensão do aço E3949 solubilizado, em solução de 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição.

Corpo de prova	B_n mm	a_o mm	P_I KN	Duração dias	$^{[a]}K_{IO}$ $\text{MPa}\sqrt{m}$	K_{ISCC} $\text{MPa}\sqrt{m}$
A4	17,0	18,6	4,2	35	29,5	Não CST
A9	18,0	24,0	9,0	35	51,0	Não CST
B4	7,6	35,0	1,7	35	20,2	Não CST
B7	7,6	37,0	3,8	30	37,4	Não CST
C8	7,2	13,5	12,4	40	39,0	Não CST
C6	7,2	14,0	15,7	45	46,7	Não CST

A-corpo de prova DCB, segundo norma BSI 6980 (1990); B-corpo de prova DCB, segundo norma NACE TM 0177-90 (1990); C-corpo de prova C(T), segundo norma ASTM E 647-93 (1993).

[a]: calculado segundo a eq. (28) para corpos de prova DCB e pelas eqs. (33) e (34) para corpos de prova C(T).

FIGURA 54- Vista macroscópica de um corpo de prova fraturado do tipo C(T) do aço E3949 solubilizado, ensaiado por 40 dias em solução de 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição. Região: 1- entalhe; 2- pré-trinca por fadiga; 3- ruptura final.

Estes resultados indicam que para os valores de K_{I0} impostos aos corpos de prova do aço E3949 solubilizado não ocorreu propagação de trinca.

Em contraste a este resultado, BALLADON et al. (1980) e MAGNIN et al. (1990) relataram a ocorrência de propagação de trinca por CST nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316 e 304 solubilizados, em solução contendo 45% em peso de $MgCl_2$ a $153^\circ C$, empregando o método de carga constante em corpos de prova pré-trincados do tipo C(T).

Examinando a superfície dos corpos de prova do aço E3949 nas três condições estudadas observou-se que sofreram intenso ataque corrosivo superficial, apresentando uma coloração escura oriunda do produto de corrosão, formada logo no início dos ensaios.

Depois de finalizado os ensaios e após limpeza adequada nos corpos de prova, foram realizadas medidas dimensionais e foram constatados perdas dimensionais em torno de 0,01-0,05 mm, indicando uma taxa de corrosão em torno de $3,3 \times 10^{-4}$ a $1,7 \times 10^{-3}$ mm/dia, após a exposição no meio 45% em peso de $MgCl_2$ na temperatura de ebulição por um período médio de 40 dias.

Com o objetivo de verificar o efeito do meio 45% em peso de $MgCl_2$ na dureza do aço, foram realizadas medidas de dureza Vickers (HV10) sobre a superfície de propagação da trinca (direção longitudinal) nos corpos de prova antes de iniciar os ensaios e após a exposição no meio, e os valores médios obtidos para o aço E3949 como recebido, sensitizado e solubilizado estão apresentados na Tabela 17.

Os resultados mostram que praticamente nenhum efeito do meio foi observado na dureza do aço E3949 como recebido e sensitizado, enquanto que no aço E3949 solubilizado foi observado uma diminuição da dureza.

Desta forma, o conceito de suscetibilidade à corrosão sob tensão, envolvendo a dureza e o limite de resistência, com o aumento do tempo de exposição no meio corrosivo, não é apropriado para o aço E3949 em solução

com 45% em peso de MgCl_2 , devendo-se neste caso levar em consideração a forma da microestrutura.

TABELA 17- Resultados das medidas de dureza dos corpos de prova de CST, no início e final dos ensaios em solução de 45% em peso de MgCl_2 .

Aço	Tempo de exposição (dias)	Dureza inicial HV10	Dureza final HV10
Como Recebido	30	320	326
Sensitizado	30	280	284
Solubilizado	30	205	180

4.4.2.2- Aspectos Fractográficos do Aço E3949 Após Ensaio de Corrosão sob Tensão

As observações fractográficas realizadas por microscopia eletrônica de varredura nas superfícies de fratura dos três tipos de corpos de prova usados do aço E3949 como recebido revelou que todos apresentavam fraturas de aspecto frágil, típicas de trincas por corrosão sob tensão e a propagação da trinca ocorreu de forma predominantemente transgranular como mostrada na Figura 55.

As superfícies de fratura do aço E3949 como recebido são semelhantes à fratura por clivagem, e apresentam uma superfície com estrias cujo aspecto descrito em literatura é dito “fan-shaped” (em forma de leque), característico de alguns aços inoxidáveis austeníticos, conforme descrito por HARSTON & SCULLY (1970) e MAGNIN et al. (1990).

Em contraste aos resultados obtidos neste trabalho, DEVASENAPATHI et al. (1995) relataram a ocorrência de propagação da trinca de forma intergranular em aço inoxidável austenítico com elevado teor de manganês,

(a)

(b)

(c)

FIGURA 55- Microfratografia dos corpos de prova do aço como recebido, mostrando trincas predominantemente transgranulares. (a) corpo de prova DCB, segundo a norma BSI 6980 (1990); (b) corpo de prova DCB, segundo norma NACE TM 0177-90 (1990); (c) corpo de prova C(T), segundo a norma ASTM E647-93 (1993). (direção de propagação da trinca, de cima para baixo).

16Cr9Mn1,7Cu (valores em % em peso), em solução de 42% em peso de MgCl_2 , utilizando corpos de prova do tipo “U-Bend”. A morfologia intergranular da fratura foi atribuída à adição dos elementos manganês e cobre na composição do aço.

Observações fratógráficas realizadas nos corpos de prova do tipo DCB do aço E3949 sensitizado revelaram que as fraturas apresentavam aspecto frágil e a propagação da trinca ocorreu de forma intergranular, observa-se ainda que houve um intenso ataque corrosivo por pite tanto na região do contorno do grão como no interior do grão devido a severidade do meio, como mostra a microfratografia apresentada na Figura 56.

FIGURA 56- Microfratografia dos corpos de prova do aço sensitizado mostrando trincas predominantemente intergranular. Corpo de prova do tipo DCB segundo a norma BSI 6980 (1990). (direção de propagação da trinca, da esquerda para direita).

Este aspecto se deve à precipitação de carbeto de cromo nos contornos dos grãos, deixando as regiões circunvizinhas empobrecidas de cromo e assim favorecendo a fratura intergranular quando submetido à CST.

A critério de analisar com maior precisão o caminho de propagação da trinca durante os ensaios de CST, foram preparadas metalograficamente a superfície de propagação da trinca dos corpos de prova do aço E3949 como recebido e sensitizado após o ensaio, como mostram as fotomicrografias apresentadas na Figura 57.

A Figura 58 mostra a fotomicrografia eletrônica de varredura do caminho típico da frente de propagação da trinca, que como pode ser observado avança na forma de zigue-zaque e a trinca principal apresenta trincas secundárias, estes aspectos foram observados em corpos de prova do aço na condição como recebido e sensitizado.

Análises realizadas nas superfícies laterais dos corpos de prova do aço E3949 como recebido e sensitizado após os ensaios mostraram que o meio usado foi bastante corrosivo, resultando na formação de severos sulcos, arrancamento e fragilização do material, como mostram as fotomicrografias apresentadas nas Figuras 59 e 60 respectivamente.

Enquanto que a Figura 61 mostra a fotomicrografia realizada na superfície lateral de um corpo de prova do aço E3949 solubilizado, e observa-se que embora não tenha ocorrido propagação de trinca por corrosão sob tensão com o aço nesta condição, verificou-se a formação de sulcos nas superfícies laterais, porém, sem a ocorrência de intenso arrancamento de material como observado nas condições anteriores.

4.4.2.3- Taxa de Propagação de Trinca em Função do Fator de Intensidade de Tensão

Foram realizadas medidas do comprimento da trinca em função do tempo de ensaios, empregando como meio corrosivo a solução de 45% em peso de $MgCl_2$ a $154^\circ C$, em corpos de prova do tipo DCB do aço E3949 como recebido, confeccionados segundo a norma BSI 6980 (1990) e sem entalhe

(a)

(b)

FIGURA 57- Micrografia eletrônica de varredura da superfície de propagação da trinca, preparada metalograficamente, mostrando a forma típica de propagação da trinca no aço E3949. (a) Como recebido. (b) Sensitizado.

FIGURA 58- Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando o caminho típico em zigue-zague de uma trinca principal com ramificações secundárias no aço E3949.

FIGURA 59- Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a superfície lateral de um corpo de prova do aço E3949 como recebido submetido à ensaio de CST de longa duração.

FIGURA 60- Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a superfície lateral de um corpo de prova do aço E3949 sensitizado submetido à ensaio de CST de longa duração.

FIGURA 61- Fotomicrografia eletrônica de varredura mostrando a superfície lateral de um corpo de prova do aço E3949 solubilizado submetido à ensaio de CST de longa duração.

lateral para facilitar as leituras dos comprimentos de trinca, realizadas com o auxílio de uma luneta com precisão de 0,01 mm.

A Tabela 18 apresenta as condições a que cada ensaio foi realizado e a Figura 62 apresenta as curvas do aumento do comprimento da trinca em função do tempo para cada ensaio.

A taxa de crescimento da trinca, da/dt , foi calculada a partir da derivada da função obtida da curva tempo em função do comprimento de trinca. A fun-

TABELA 18- Resultados dos ensaios da taxa de crescimento da trinca.

corpo de prova	a_0 mm	V_0 mm	a_{ofinal} mm	P_{ofinal} kN	$^{[a]}K_{I0}$ $\text{MPa}\sqrt{m}$	$^{[b]}K_{ISCC}$ $\text{MPa}\sqrt{m}$
A5	23,0	0,25430	30,46	2,38	24,0	15,5
A8	23,5	0,26840	32,21	2,22	24,5	15,0
A10	25,9	0,31683	33,50	2,29	24,9	16,0

[a]: calculado segundo a eq. (31).

[b]: calculado segundo a eq. (28), (31) e (37).

ção que melhor se ajustou aos pontos experimentais apresentados na Figura 62 foi um polinômio de terceira ordem, dado pela expressão (44), e a Tabela 19 mostra os parâmetros da função e o coeficiente de correlação, R , para cada curva.

$$a = A_0 + A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 \quad (44)$$

$$da/dt = A_1 + 2A_2 t + 3A_3 t^2 \quad (45)$$

Onde A_0 , A_1 , A_2 , A_3 são os parâmetros da eq. (44), a é o comprimento da trinca e t é o tempo de ensaio.

A Figuras 63 apresenta as curvas da taxa de propagação da trinca, da/dt , em função do fator de intensidade de tensão, K_I , para os corpos de prova expostos ao meio 45% em peso de MgCl_2 , os valores de K_I foram calculados segundo a eq. (31).

TABELA 19- Parâmetros da equação obtidos a partir dos dados experimentais

Corpo de prova	K_{I0} $\text{MPa}\sqrt{m}$	Parâmetros da função				
		A_0	A_1	A_2	A_3	R
A5	24,0	22,2395	0,03131	-3,8283E-5	1,5282E-8	0,99611
A8	24,5	23,3549	0,02790	-2,6720E-5	7,2162E-9	0,99418
A10	24,9	24,8800	0,02833	-2,8807E-5	8,5018E-9	0,98989

FIGURA 62- Curva do comprimento da trinca em função do tempo de ensaio, para os corpos de prova A5, A8 e A10 do tipo DCB em solução de 45% de MgCl_2 a 154°C .

Os resultados experimentais mostraram que a taxa de propagação da trinca foi lenta desde o início do ensaio para os valores de K_{I0} utilizados, observa-se que a taxa de propagação foi praticamente constante no decorrer do ensaio, decrescendo apenas quando se aproxima do valor do fator limite de intensidade de tensão.

Observa-se que os valores de da/dt assim como os valores dos fatores limites de intensidade de tensão, K_{ISCC} , foram praticamente idênticos para os ensaios que utilizaram os valores de K_{I0} na faixa entre 24-25 $\text{MPa}\sqrt{m}$, confirmando assim a reprodutibilidade dos resultados.

FIGURA 63- Taxa de propagação da trinca em função do fator de intensidade de tensão para corpos de prova DCB em solução de 45% de MgCl_2 a 154°C .

Como os valores de K_{I0} possíveis de serem aplicados encontram-se numa faixa de valores baixos e relativamente próximos do valor do fator limite de intensidade de tensão, K_{ISCC} , não foi possível realizar uma análise mais detalhada sobre os efeitos do fator de intensidade de tensão inicial sobre a taxa de propagação da trinca.

A Tabela 20 apresenta o valor de K_{ISCC} , obtido pela média dos 14 ensaios realizados e a taxa de propagação de trinca na região de plato obtida através da Figura 63, para o aço inoxidável E3949 recebido, e dados

encontrados em literatura de aços inoxidáveis em solução de MgCl_2 na temperatura de ebulição.

Pelos resultados apresentados na Tabela 20, verifica-se que o aço inoxidável austenítico deste trabalho apresentou melhor resistência à CST em solução de MgCl_2 na temperatura de ebulição.

TABELA 20- Valores de K_{ISCC} e taxa de propagação de trinca (da/dt), na região de plato, de alguns aços inoxidáveis em solução de MgCl_2 na temperatura de ebulição.

Aço	K_{ISCC} $\text{MPa}\sqrt{m}$	$(da/dt)_p$ mm/h	método utilizado	Referência
E3949-como recebido	15,6	0,028	deloc.constante	Este trabalho
AISI 304	11,5	2,7	carga constante	BALLADON et al.(1980)
AISI 316	14	0,2	carga constante	MAGNIN et al. (1990)
DIN W. 14462 (duplex)	13	1,8	carga constante	CÂNDIDO (1996)
SAF 2205 (duplex)	11	2,1	carga constante	CÂNDIDO (1996)

Devido a limitação da quantidade de corpos de prova não foi possível realizar ensaios de taxa de propagação de trinca, da/dt , em função do fator de intensidade de tensão, K_I , para o aço E3949 sensitizado em solução de 45% em peso de MgCl_2 .

4.5- Determinação das Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização obtidas neste trabalho foram realizadas com o intuito de caracterizar o comportamento corrosivo do aço E3949 nos meios empregados, não tendo a pretensão de realizar estudos específicos sobre o comportamento eletroquímico do material nos referidos meios.

A Figura 64 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço E3949 como recebido, em meio marinho sintético aerado e desaerado na temperatura ambiente. Observa-se que não houve uma região nítida de passivação, para estas condições.

A Figura 65 apresenta uma comparação entre estas curvas e nota-se que o aço E3949 no meio marinho sintético aerado apresentou um comportamento de menor resistência à corrosão, quando comparado com o mesmo meio sem a presença de oxigênio.

Este resultado também é observado comparando os dados eletroquímicos: potencial de corrosão, E_{corr} , densidade de corrente de corrosão, i_{corr} , e taxa de corrosão, R_{corr} , apresentados na Tabela 21, pois para o ensaio na condição aerado os valores destes parâmetros foram mais elevados que para a condição desaerado.

A Figura 66 correspondente à curva de polarização para o ensaio empregando uma solução aquosa contendo 3,5% em peso de NaCl nas condições aerado e desaerado. Observa-se uma região de passivação e um potencial de pite em torno de -40mV, para as duas condições.

A Figura 67 apresenta uma comparação entre as curvas de polarização obtidas para o meio 3,5% em peso de NaCl nas condições aerado e desaerado, e nota-se que o aço E3949 no meio aerado apresentou menor resistência à corrosão, e isto também é verificado pelos valores mais elevados dos parâmetros eletroquímicos obtidos para esta condição, mostrados na Tabela 21.

Por meio de análise química foram determinadas as concentrações de oxigênio e dos íons de cloreto (Cl^-) presentes tanto no meio marinho sintético como na solução contendo 3,5% em peso de NaCl antes do início dos ensaios eletroquímicos, e estes valores estão apresentados na Tabela 21.

(a)

(b)

FIGURA 64- Curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido em meio marinho sintético, na temperatura ambiente. (a) meio aerado; (b) meio desaerado.

FIGURA 65- Diagrama das curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido, em meio marinho sintético aerado e desaerado, à temperatura ambiente.

TABELA 21- Parâmetros eletroquímicos característicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica para o aço E3949, e as concentrações de íons de cloreto e oxigênio nos meios marinho sintético e solução aquosa contendo 3,5% em peso de NaCl, à temperatura ambiente.

Meio	E_{corr} mV	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_{corr} mm/ano	$[\text{Cl}^-]^{[a]}$ g/l	$[\text{O}_2]^{[a]}$ mg/l
A	-333	4,54	0,0523	19,5	6,8
B	-404	1,45	0,0168	19,5	6,8
C	-419	33,27	0,3835	21,5	8,0
D	-551	0,29	0,0033	21,5	6,8

A - Marinho sintético aerado; B - Marinho sintético desaerado; C - 3,5% em peso NaCl - aerado; D - 3,5% em peso NaCl - desaerado.

[a] concentrações medidas antes de iniciar os ensaios.

(a)

(b)

FIGURA 66- Curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido em 3,5% em peso de NaCl, na temperatura ambiente. (a) meio aerado; (b) meio desaerado.

FIGURA 67- Diagrama das curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido, em 3,5% em peso de NaCl aerado e desaerado, na temperatura ambiente.

Conforme discutido por JONES (1992), em meios contendo íons de cloro pode ocorrer a quebra da passividade dos metais, e isto não ocorre sobre toda a superfície passiva e sim em determinados pontos, devido as heterogeneidades na estrutura da película passiva, provocando assim, a formação de pites sobre a superfície do material.

Comparando as curvas de polarização potenciodinâmica, apresentadas pelo aço E3949 em meio marinho sintético e em solução contendo 3,5% em peso de NaCl, ambos aerados, observou-se que em meio marinho sintético o aço apresentou maior resistência à corrosão. Isto pode estar relacionado ao fato deste meio apresentar menores concentrações de íons de cloro (Cl^-) e oxigênio, e consequentemente provocar formação de pites em menor intensidade.

Em meio marinho sintético e em solução aquosa de 3,5% em peso de NaCl, ambos sem a presença de oxigênio, o aço em estudo apresentou comportamento similar, observado tanto pelas curvas de polarização potenciodinâmica como pelos parâmetros eletroquímicos.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho do aço E3949 em solução de 3,5% em peso de NaCl (desaerado), com os dados de literatura de BROWN et al. (1992) e LIMA (1996) para os aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316, verificou-se que estes apresentam melhor comportamento quanto à resistência à corrosão neste meio.

MALIK et al. (1992) estudaram o efeito da concentração de íons cloretos sobre o aço inoxidável austenítico AISI 316L. Um dos meios empregados foi o meio marinho sintético a temperatura ambiente na condição aerado e pelos seus resultados de potencial de corrosão -249mV e taxa de corrosão 0,0016mm/ano, verifica-se sua superioridade em termos de resistência à corrosão em relação aos resultados obtidos para o aço E3949 neste meio.

CANDIDO & VILLEGAS (1994) obtiveram os valores dos parâmetros eletroquímicos para os aços inoxidáveis duplex, DIN W.1.4462 e SAF 2205 respectivamente: potencial de corrosão -547mV e -531mV; densidade de corrente de corrosão $0,054\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $0,050\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e taxa de corrosão 0,0006mm/ano e 0,0005mm/ano, utilizando o meio marinho sintético na temperatura ambiente na condição desaerado.

Comparando estes resultados com os obtidos neste trabalho verifica-se que nestas condições o aço E3949 é menos resistente à corrosão que os aços inoxidáveis duplex estudados.

As curvas de polarização potenciodinâmica para o aço E3949 como recebido, sensibilizado e solubilizado em solução aquosa contendo 35% em peso de MgCl_2 na temperatura ambiente, estão apresentadas na Figura 68.

Observando essas curvas verifica-se que os aços não apresentaram nítida região de passivação e comparando as curvas de polarização potencio-

(a)

(b)

(c)

FIGURA 68- Curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 no meio 35% em peso de MgCl_2 , na temperatura ambiente. (a) aço como recebido; (b) aço sensitizado; (c) aço solubilizado.

dinâmica do aço nas três condições, apresentada na Figura 69, pode-se observar que comportaram-se similarmente nos ensaios, assim como, apresentaram valores semelhantes entre os parâmetros eletroquímicos, apresentados na Tabela 22.

A Figura 70 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido, sensitizado e solubilizado em solução contendo 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição, 154°C , e verifica-se que em nenhuma das condições foi observado região nítida de passivação.

A Figura 71 apresenta uma comparação entre estas curvas, e pode-se observar que as curvas são similares para as três condições do aço.

Através dos dados eletroquímicos apresentados na Tabela 22 observa-se que em solução de 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição, o aço

FIGURA 70- Diagrama das curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 no meio 35% em peso de MgCl_2 na temperatura ambiente.

E3949, nas condições analisadas, mostrou-se menos resistente à corrosão quando comparado com o aço nas mesmas condições em solução de 35% em peso de MgCl_2 na temperatura ambiente, devido à elevada concentração de íons de cloro e a alta temperatura.

A Figura 73 apresenta a comparação entre as curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido nos meios: marinho sintético; 3,5% em peso de NaCl ; 35% em peso de MgCl_2 na temperatura ambiente e 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição, todos sem a presença de oxigênio.

Observa-se que o meio 45% em peso de MgCl_2 em ebulição foi o mais agressivo sobre o aço, devido a elevada concentração de íons de cloro e o efeito da temperatura, enquanto que os meios marinho sintético e solução aquosa de 3,5% em peso de NaCl , foram o menos agressivo sobre o aço E3949

(a)

(b)

(c)

FIGURA 70- Curvas de polarização potenciodinâmica do aço no meio 45% em peso de MgCl_2 , na temperatura de ebulição. (a) aço como recebido; (b) aço sensitizado; (c) aço solubilizado.

como recebido, e isto também está de acordo com os parâmetros eletroquímicos apresentados pelas Tabelas 21 e 22.

CÂNDIDO & VILLEGAS (1996). obteve os parâmetros eletroquímicos dos aços duplex DIN W.1.4462 e SAF 2205 em soluções de 35% em peso de MgCl_2 na temperatura ambiente e 42% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição cujos resultados estão apresentados na Tabela 23.

Comparando estes resultados com os obtidos em literatura para o aços inoxidáveis duplex, conforme apresentado na Tabela 23, observa-se que estes apresentaram melhores resultados quanto a resistência à corrosão em solução de MgCl_2 , do que o aço em estudo.

FIGURA 71- Diagrama das curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 no meio 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição.

Figura 72- Curvas de polarização potenciodinâmica do aço E3949 como recebido, em meios sem a presença de oxigênio.

TABELA 22- Parâmetros eletroquímicos característicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica para o aço E3949.

Condição do Aço	MEIO 35% em peso MgCl_2 - T=ambiente			MEIO 45% em peso MgCl_2 - T=154°C		
	E_{corr} mV	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_{corr} mm/ano	E_{corr} mV	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_{corr} mm/ano
Recebido	-596	0,75	0,0086	-399	75	0,8646
Sensitizado	-606	1,06	0,0122	-398	50	0,5763
Solubilizado	-582	0,83	0,0097	-399	74	0,8532

TABELA 23- Parâmetros eletroquímicos característicos obtidos de curvas de polarização potenciodinâmica, segundo CÂNDIDO & VILLEGAS (1996).

Aço	MEIO 35% em peso MgCl_2 - T=ambiente			MEIO 42% em peso MgCl_2 - T=143°C		
	E_{corr} mV	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_{corr} mm/ano	E_{corr} mV	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_{corr} mm/ano
DIN W.1.4462	-477	0,39	0,0042	-367	76,27	0,8273
SAF 2205	-524	0,38	0,0041	-350	36,21	0,3932

Isto pode ser decorrente da presença de molibdênio em maior teor nestes aços inoxidáveis duplex (2,5 a 3,0% em peso de Mo), quando comparado ao aço E3949 (0,5% em peso de Mo). Pois este elemento de liga tem objetivo de melhorar tanto a resistência à corrosão por pite como por fresta, principalmente em meios cloretados, e em combinação com o cromo estabiliza a camada passiva, característica nestes aços.

4.5.1- Morfologia da Superfície Atacada

Após os ensaios de obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas nas condições estudadas, as superfícies das amostras foram analisadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura.

Os ensaios realizados nas soluções 35% em peso de MgCl_2 e 45% em peso de MgCl_2 com o aço E3949 nas condições como recebido, sensibilizado e solubilizado não mostraram variações significativas na morfologia das superfícies corroídas, portanto, para estes meios e os demais serão apresentados apenas os aspectos superficiais do aço na condição como recebido.

A Figura 73 apresenta uma vista geral da superfície do aço E3949 como recebido em 45% em peso de MgCl_2 (na temperatura de ebulição), em solução de 35% em peso de MgCl_2 (na temperatura ambiente), meio marinho sintético (aerado), solução de 3,5% em peso de NaCl (aerado). Observa-se um intenso ataque corrosivo com a formação de grande quantidade de pites em todas as superfícies das amostras.

Na Figura 74 observa-se detalhes das superfícies apresentadas anteriormente, e verifica-se que na superfície da amostra ensaiada em solução de 45% em peso MgCl_2 , ocorreu um intenso ataque corrosivo com a formação de severos sulcos aparentemente intergranulares, e observou-se também a formação de grande quantidade de pequenos pites, promovendo a deterioração do material, devido a alta concentração de cloreto no meio e o efeito da temperatura.

Nas superfícies das amostras ensaiadas em solução de 35% em peso de MgCl_2 observou-se também a formação de pites, porém de maneira menos intensa, e não se verificou a formação de sulcos intergranulares como apresentado pelo aço E3949 em 45% em peso de MgCl_2 .

Tanto no meio marinho sintético como em solução de 3,5% em peso de NaCl o aço apresentou aspectos superficiais bem semelhantes quanto formação, quantidade, tamanho e distribuição dos pites, e observa-se que o ataque corrosivo com a formação de pites foi mais intensa nestes meios que em solução de 35% em peso de MgCl_2 , resultando assim numa menor resistência à corrosão do aço naqueles meios, isto foi confirmado com os

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 73- Aspectos da superfície do aço E3949 como recebido. (a) em solução de 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição; (b) em solução de 35% em peso de MgCl_2 na temperatura ambiente; (c) em meio marinho sintético aerado; (d) em solução de 3,5% em peso de NaCl aerado.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 74- Detalhe da superfície do aço E3949 como recebido. (a) em solução de 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição; (b) em solução de 35% em peso de MgCl_2 na temperatura ambiente; (c) em meio marinho sintético aerado; (d) em solução de 3,5% em peso de NaCl aerado.

resultados obtidos dos parâmetros eletroquímicos apresentados nas Tabelas 21 e 22.

A Figura 75 apresenta com maior detalhe a forma dos pites apresentados pelo material, observa-se que em solução de 45% em peso de MgCl_2 , os pites aparecem na forma de colônias e apresentam menor diâmetro, enquanto em solução de 35% em peso de MgCl_2 , observa-se que os pites estão sobre uma superfície relativamente plana e lisa quando comparada com as demais superfícies.

No meio marinho sintético e 3,5% em peso de NaCl os pites se formam em colônias aparecendo com maior intensidade nas regiões intergranulares.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIGURA 75- Detalhe dos pites na superfície do aço E3949 como recebido. (a) em solução de 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição; (b) em solução de 35% em peso de MgCl_2 na temperatura ambiente; (c) em meio marinho sintético aerado; (d) em solução de 3,5% em peso de NaCl aerado.

5- CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir:

- 1- O aço inoxidável austenítico E3949 não apresentou suscetibilidade à corrosão sob tensão durante período médio de 60 dias de duração de ensaio em soluções aquosas contendo 3,5% em peso de NaCl a temperatura ambiente e água do mar sintética na temperatura ambiente e de ebulição, para valores de K_{I0} de 20 a 95 $\text{MPa}\sqrt{m}$.
- 2- As soluções aquosas com 45% em peso de MgCl_2 , na temperatura de ebulição a 154°C, provocaram intensa fragilização nas superfícies laterais dos corpos de prova e a propagação da trinca principal ocorreu de forma frágil e predominantemente transgranular no aço E3949 como recebido e de forma predominantemente intergranular no aço E3949 sensitizado.
- 3- O aço inoxidável austenítico E3949 na condição como recebido, mostrou ser sensível ao fenômeno de corrosão sob tensão em solução aquosa com 45% em peso de MgCl_2 , na temperatura de ebulição de 154°C e o valor médio do fator limite de intensidade de tensão, K_{ISCC} , foi de 15,6 $\text{MPa}\sqrt{m}$.
- 4- O aço inoxidável austenítico E3949 na condição sensitizado, mostrou ser sensível ao fenômeno de corrosão sob tensão em solução aquosa com 45% em peso de MgCl_2 , na temperatura de ebulição de 154°C e o valor médio do fator limite de intensidade de tensão, K_{ISCC} , foi de 7,7 $\text{MPa}\sqrt{m}$.
- 5- No aço inoxidável austenítico E3949 na condição solubilizado, não foi observado a ocorrência do fenômeno de corrosão sob tensão em solução

aquosa com 45% em peso de MgCl_2 , na temperatura de ebulição de 154°C para valores do fator inicial de intensidade de tensão, K_{IO} , variando na faixa de 20,2 a $51 \text{ MPa}\sqrt{m}$.

6- Constatou-se que nos ensaios utilizando corpos de prova DCB na condição como recebido em meio contendo 45% em peso de MgCl_2 na temperatura de ebulição, apesar dos corpos de prova serem pré-trincados e confeccionados com entalhe lateral na superfície, ocorria a propagação da trinca para os braços laterais dos corpos de prova, resultando em ruptura destes.

Desta forma, recomenda-se para este aço na condição como recebido, utilizar valores do fator inicial de intensidade de tensão, K_{IO} , na faixa 20-25 $\text{MPa}\sqrt{m}$, para realização dos ensaios de corrosão sob tensão. Ou confeccionar corpos de prova com espessuras maiores que as utilizadas neste trabalho.

7- Apesar de ocorrer uma variação acentuada no aspecto microestrutural do aço E3949 com os tratamentos térmicos empregados, não se observou mudanças na morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração.

8- Por meio das curvas de polarização potenciodinâmica, foi observado que não houve uma nítida região de passivação, neste aço nas condições: como recebido, sensibilizado e solubilizado em solução de 45% em peso de MgCl_2 .

9- O aço E3949 na condição como recebido, apresentou em meios de MgCl_2 e em mesmas condições de ensaio, resistência à corrosão inferior ao aço inoxidável duplex SAF 2205, quando comparado os seus parâmetros eletroquímicos característicos.

6- SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Pelos resultados obtidos neste trabalho, são sugeridos alguns futuros trabalhos que poderiam ser desenvolvidos, com o objetivo de melhorar o entendimento e as pesquisas com relação ao processo de corrosão sob tensão em aços inoxidáveis em soluções contendo íons de cloro.

- 1- Utilizar outros métodos para avaliar a corrosão sob tensão como: carga constante e taxa de deformação constante, mantendo os meios e o aço empregado neste trabalho.
- 2- Realizar ensaios de corrosão sob tensão em solução de 3,5% em peso de NaCl, por imersão alternada, assim como empregar outros meios corrosivos.
- 3- Empregar outros tipos de aços inoxidáveis, como por exemplo duplex, para realizar ensaios de CST pelo método empregado neste trabalho, e comparar os resultados.
- 4- Obter a curva de polarização e os parâmetros eletroquímicos do aço E3949, no meio marinho sintético na temperatura de ebulição.
- 5- Determinar a taxa de propagação de trinca em corrosão sob tensão, do aço E3949 na condição sensibilizado, em solução de 45% em peso de $MgCl_2$.
- 6- Realizar ensaios eletroquímicos, para obter a curva de polarização potenciodinâmica em meios menos agressivos, para avaliar o efeito do nióbio, na formação da camada passiva.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIA

AKSUT, A.A. Stress corrosion cracking of aluminium-alloys by DCB method. *B. Electrochem*, v.5, n.1, p.3-6, jan. 1989.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals Handbook: properties and selection: stainless steels, tool materials and special-purpose metals*. 10 ed. Metals Park, 1990, Ohio. v.3.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile strain-hardening expoents (n-values) of metallic sheet materials. - Designation E646-78. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, v.03.01, 1984.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials. - Designation E399-83. In: *Annual Book of ASTM Standards: metals-mechanical testing; elevated and low-temperature tests, metallography*. Philadelphia. v.03.01, 1989.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates - Designation E647-93. In: *Annual Book of ASTM Standards: metals-mechanical testing; elevated and low-temperature tests, metallography*. Philadelphia. v.03.01, 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for tension testing of metallic materials (metric) - Designation

E8M-94b. In: *Annual Book of ASTM Standards*: metals-mechanical testing; elevated and low-temperature tests, metallography. Philadelphia. v.03.01, p.146-60, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for elevated temperature tension tests of metallic materials - Designation E21-79. In: *Annual Book of ASTM Standards*: metals-mechanical testing; elevated and low-temperature tests, metallography. Philadelphia. v.03.01, p.190-96, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for substitute ocean water - Designation D-1141-90. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels -Designation A262-93a. In: *Annual Book of ASTM Standards*: methods of corrosion testing. Philadelphia. v.01.03, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard methods of preparation of metallographic specimens -Designation E3-80 (Reapproved 1986). In: *Annual Book of ASTM Standards*: metals - mechanical testing; elevated and low-temperature tests, metallography. Philadelphia. v.03.01, 1986.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for determining average grain size - Designation E112-88. In: *Annual Book of ASTM Standards*: metals -mechanical testing; elevated and low-temperature tests, metallography. Philadelphia. v.03.01, 1991.

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.

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.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for vickers hardness of metallic materials -Designation E92-82 (Reapproved 1992). In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia. v.03.01, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for evaluating stress-corrosion-cracking resistance fo metals and alloy in a boilling magnesium chloride solution - Designation G36-94. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, 1994.

ARMCO INC., CORDEA, J.N. et al. *Austenitic stainless steel and drill collar*. Int. Cl³ C22C38/58. US 4,502,886. mar. 5, 1985.

ASKELAND, D.R. *The Science an Engineering of Materials*. Wadworth, Inc, 1984.

ASTAFIEV, V.I.; TETJUEVA, T.V. Estimation of sulfide stress cracking of oil country tubular steels based on fracture mechanics approach. In: 8^o SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE TUBULAÇÕES E VASOS DE PRESSÃO E 2^o SIMPÓSIO LATINO AMERICANO SOBRE

TUBULAÇÕES E VASOS DE PRESSÃO, Gramado, RS, 1994. *Anais...*
Gramado: 1994. p.338-47.

ASTAFIEV, V.I. et al. Influence of microstructure and non-metallic inclusions on sulphide stress corrosion cracking in low alloy steels. *Intr. J. Pres. Ves. & Piping*, v.55, p.243-250, 1993.

BALLADON, P.; FREYCENON, J.; HERITIER, J. A fracture mechanics study of stress corrosion cracking of some austenitic and austeno-ferritic stainless steels. In: *Fracture Mechanics, Proceedings of the Thirteenth National Symposium on Fracture Mechanics*, ASTM, STP743, p.167-85, Philadelphia, 1980.

BERGER, C.R. Initiation of stress corrosion cracking, migration of chloride in oxide films on austenitic stainless steel. *Corrosion*, n.9, v.20, p.269t-274t, sept. 1964.

BETRABET, H.S. et al. Electrochemical and microstructural investigation of grain boundary precipitation in AISI 304 stainless steels containing nitrogen. *Corrosion*, v.43, n.2, p.77-84, febr. 1987.

BOSE, W.W.F. *Estudo das propriedades mecânicas de tração e resistência a oxidação de ligas ferrosas inoxidáveis do sistema Fe-Cr-Mn*. São Carlos, 1989. 89p. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo - EESC.

BRITISH STANDARD INSTITUTION. Corrosion of metals and alloys-stress corrosion testing. Part 6: Preparation and use of pre-cracked specimens - Designation 6980; ISO 7539-6:1989. In: *Annual Book of BS Standads*. London, p.1-30, 1990.

- BROOK, R. et al. Effect of microstructure on the sulphide stress corrosion behavior of offshore structural stainless steels. *Structural Materials in Marine Environments*, The Royal Society, London, UK, 11-12 may 1994.
- BROWN, B.E. et al. Effect of flow rates on localized corrosion behavior of 304 stainless steel in ozonated 0,5N NaCl. *Corrosion*, v.48, n.12, p.970-975, 1992.
- BROWN, B.F. A preface to the problem of stress corrosion cracking. In: Symposium presented at the American Society for Metals-Metals Conference, Detroit, Michigan. *ASTM Special Technical Publication-STP 518*. Stress corrosion cracking of metals-a state of the art, ASTM, Philadelphia, Pa., p. 3-15, 1983
- BULLOCH, J.H. Stress corrosion cracking of low alloy steels in natural seawater environment the influence of carbon level. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, v.16, n.1, p.1-17, 1991.
- CÂNDIDO, L.C. *Corrosão sob tensão de aços inoxidáveis duplex em soluções aquosas contendo cloretos na temperatura de ebulição através de diferentes técnicas experimentais*. Belo Horizonte, 1996. 202p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais.
- CÂNDIDO, L.C.; VILLEGAS, E.A. Aplicação da mecânica de fratura em corrosão sob tensão de aços inoxidáveis duplex, em meios contendo cloretos em ebulição. In: II SEMINÁRIO DE MECÂNICA DA FRATURA, 20-21 de junho de 1996, São José dos Campos. Anais... São José dos Campos: 1996. p.177-89.

CÂNDIDO, L.C.; VILLEGAS, E.A. Estudo da corrosão sob tensão de aços inoxidáveis austeno-ferríticos em soluções cloretadas, na temperatura de ebulição, empregando a técnica de deformação constante. In: IV SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL-INOX94, 1994, São Paulo. Anais... São Paulo: 1994. p.101-13.

CASALE, I.B. Boiling temperature of $MgCl_2$ solutions their application in stress corrosion studies. *Corrosion*, v.23, p.314-17, oct. 1967.

CHU, H.C.; WEI, R.P. Stress corrosion cracking of high strength steels in aqueous environments. *Corrosion*, v.46, n.6, p.468-75, june 1990.

CLIMAX MOLYBDENUM *Stainless Steel and Chemical Industry*. New York, 1966.

COLOMBIER, R.; HOCHMANN, J. *Aceros inoxidables aceros refractarios*. Trad. de José Maria Demestre Guasch. Bilbao, Urmo, 1968.

CONGLETON, J.; ZHENG, W.; HUA, H. Stress corrosion cracking of annealed type 316 stainless steel in high temperature water. *Corrosion*, v.46, n.8, p.621-27, aug. 1990.

CONGLETON, J.; BERRISFORD, R.A.; YANG, W.; HUA, H. Stress corrosion cracking of sensitized type 304 stainless steel in doped high temperature water. *Corrosion*, v.51, n.12, p.901-10, dec. 1995.

CRAIG, H.L.; SPROWLS, D.O.; PIPER, D.E. Stress corrosion cracking. In: AILOR, W.H. *Handbook on corrosion testing and evaluation*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1971, p.231-90.

CRAIG, B. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals Handbook: mechanical testing*. 9.ed. Metals Park, Ohio, 1985, v.8, p.145-89.

DAIDO TOKUSHUKO KABUSHIKI KAISHA, ISOBE et al. *High strength stainless steel*. Int. Cl⁴C22C38/42. US 4,902,472. febr.20, 1990.

DAVISON, et al. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals Handbook*, 9.ed., Metals Park, Ohio, 1987, v. 13.

DEGALLAIX, S.; FOCT, J. L azote dans les aciers inoxydables austénitiques 1ère partie: influence sur les caractéristiques métallurgiques. *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, n.12. p.645-52, dec. 1987.

DEGALLAIX, S.; FOCT, J.; HENDRY, A.. Mechanical behavior of high-nitrogen stainless steels. *Materials Science and Techn.*, v.2, p.946-50, sept. 1986.

DELONG, W.T. A modified phase diagram for stainless steel weld metals. *Metal Progress*, v.77, n.2, p.98-100, febr. 1960.

DELONG, W.T. Revised section of Schaeffler constitution diagram. *Metal Progress*, v.77, n.2, p.100-B, febr. 1960.

DEVASENAPATHI, A.; PRASAD, R.C.; RAJA, V.S. Change in fracture mode and selective dissolution of austenitic stainless steels. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.33, n.2, p.233-38, febr. 1995.

DUTTA, R.S.; GADIYAR, H.S. The sensation and stress corrosion cracking of nitrogen containing stainless steels. *Corrosion Science*, v.34, 1993.

FISCHER, G.J.; MACIAG, R.J. The Wrought Stainless Steels. In: PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. *Handbook of Stainless Steel*. New York, McGraw-Hill, 1977, Cap.1, p.1-10.

FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. *Corrosion Engineering*. 3 ed., New York, McGraw-Hill, 1986.

GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1982.

HADDICK, G.T. et al. New nickel-free austenitic stainlesses for ambient and cryogenic service. *Metal Progress*, v.114, n.6, p.37-40, nov. 1978.

HARSTON, J.D. ; SCULLY, J.C. Fractographic observation on the stress corrosion cracking of some austenitic stainless steels in $MgCl_2$ solutions at $154^{\circ}C$. *Corrosion*, v.26, n.9, p.387-95, sept. 1970.

HARTILINE, A.G. The effect of nitrogen additions upon the pitting resistance of 18 pct Cr, 18 pct Mn stainless steel. *Metallurgical Transactions*, v.5, p. 2271-76, nov. 1974.

HEADY, R.B. Evaluation of sulphide corrosion cracking resistance in low alloy steels. *Corrosion*, v.33, n.3, p.98-107, mar. 1977.

HOAR, T.P.; HINES, J.G. The stress corrosion cracking of austenitic stainless steels. *Journal of the Iron and Steel Institute*, n.182, p. 124-43, febr. 1956.

HOKE, J.H. Mechanical properties of stainless steels at elevated temperature. In: PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. *Handbook of Stainless Steels*. New York, McGraw-Hill, 1977, Cap.21, p.1-20.

HYATT, M.V. Effects of residual stresses on stress corrosion crack growth rates in aluminum alloy. *Corrosion*, v.26, n.12, p.547-51, dec. 1970.

HYATT, M.V. Use of precracked specimens in stress corrosion testing of high strength aluminum alloys. *Corrosion*, v.26, n.11, p.487-03, nov. 1970.

IJSSELING, F.P. General guidelines for corrosion testing of materials for marine applications. *Br. Corrosion J.*, v.24, n.1, p.55-78, 1989.

JONES, D.A. *Principles and Prevention of Corrosion*. Maxwell Macillian International Editions, New York, 1992.

JONES, R.H.; RICKER, R.E. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals Handbook: corrosio*. 9.ed. Metals Park, Ohio, 1985, v.8, p.145-62

KATO, T. et al. Structural stability and mechanical properties of Fe-Mn-Cr alloys. *Transactions Iron Steel Inst. Jpn.*, v.16, n.12, p.673-79, apr. 1976.

KERNS, G.E.; STAEHLE, R.W. Slow crack growth in hydrogen and sulfide gas environments. *Scripta Metallurgica*, v.6, n.7, p.631-34, 1972.

KERNS, G.E.; STAEHLE, R.W. Slow crack growth of a high strength steel in chlorine and hydrogen halide gas environments. *Scripta Metallurgica*, v.6, n.7, p.1189-94, 1972.

KLEEMOLA, H.J.; NIEMINEN, M.A. On the strain hardening parameters of metals. *Metallurgical Transations*, v.5, p.1863-66, aug. 1974.

KOHL, H. Stress corrosion cracking in steels used for the manufacture of nonmagnetic drill collars. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 10th., Madras, 1987. *Congress. India*, 1987. p.1831-41, 1987.

KRUGER, J. Failure by stress corrosion cracking current approaches toward failure prediction. In: YAHALOM, J.; ALADJEM, A. *Stress Corrosion Cracking*. Freund, cap.1, p.6-35, 1980.

KUSHNARENKO, V.M. et al. Methods of evaluating the resistance of materials to corrosion cracking. *Zavodskaya Laboratoriya*, v.55, n.10, oct. 1989.

KWON, H.S.; KIM, H.S. Investigation of stress corrosion susceptibility of duplex ($\alpha+\gamma$) stainless steel in a hot chloride solution. *Materials Science and Engineering*, v.A172, p.159-66, nov. 1993.

LENEL, U.R.; KNOTT, B.R. Microstructure-composition relationships and M_s temperature in Fe-Cr-Mn-N alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.18A, p.767-75, may 1987.

LEVEY, P.R.; BENNEKOM, A.V. A mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steels. *Corrosion*, v.51, n.12, p.911-20, dec. 1995.

LIMA, P.N. *Estudo de Corrosão e eletrocatalise em sistemas de óxidos derivados de sol-gel*. São Carlos, 1996. 128p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

MANSFELD, F. Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements. *Corrosion*, v.29, n.10, p.397-402, oct., 1973.

MANSFELD, F. Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements. *J. Electrochem. Soc.*, v.120, n.4, p.515-18, apr., 1973.

MARIANO, N.A.; SPINELLI, D. Corrosão sob tensão em soluções cloradas de um aço inoxidável austenítico. In: II SEMINÁRIO DE MECÂNICA DA FRATURA, 20-21 de junho de 1996, São José dos Campos. Anais... São José dos Campos: 1996. p.257-69.

METALS PROGRESS. Databook Metals Park, v.118, n.1, Mid-June, Special Number, 1980.

MOZHI, T.A. et al. The effect of nitrogen on the sensitization of AISI 304 stainless Steel. *Corrosion*, v.41, n.10, p.555-59, oct., 1985.

NACE STANDARD Laboratory testing of metals for resistance to sulphide stress cracking in H₂S environments - Designation TM0177-90. In: *Annual Book of NACE Standard*. Houston, Texas, 1990.

NACE *Corrosion Basics -An Introduction*, NACE, Houston, Texas, p.111-23, 1984.

NAKAZAWA, T. et al. Development of nonmagnetic drill collar steel with high stress corrosion cracking resistance. *Nippon Steel Technical Report*, v.40, n.39, p.1-7, jan.1989.

NEWMAN, R.C.; PROCTER, R.P.M. Stress corrosion cracking: 1965-1990.
Br. Corros. J., v.25, n.4, p. 259-69, 1990.

NISHIMURA, R. Scc failure prediction of austenitic stainless steels in acid solutions. *Corrosion*, v.46, n.4, p.311-18, apr. 1990.

NOVAK, C.J. Structure and Constitution of Wrought Austenitic Stainless Steels. In: PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. *Handbook of Stainless Steels*. New York, McGraw-Hill, 1977, Cap.4, p.1-53.

PÉREZ, T.E. et al. A modified K_{ISSC} calculation for double cantilever beam specimens. *Corrosion*, n.142, p.142-55, 1993.

ORITA, K. et al. Development and production of 18Mn-18Cr non-magnetic retaining ring with yield strength. *ISIJ International*, v.30, n.8, p.588-93, 1990.

PANZENBOCK, M. et al. Fatigue behavior of austenitic Cr-Mn-N steels. *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, v.13, n.6, p.563-78, 1990.

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. *Handbook of Stainless Steels*. New York, McGraw-Hill, 1977.

PICKERING, F.B. *Physical metallurgy and the design of steels*. London, Applied Science, 1978.

PRUITT, N.C. et al. Influence of pH on the crevice corrosion and stress corrosion cracking behavior of 304 stainless steel. *J. Mater. Eng.*, v.10, n.2, p.99-108, 1988.

QIAO, L.; CHU, W.; MAO, X. Critical hydrogen concentration for hydrogen-induced cracking of type 321 stainless steel. *Corrosion*, v.52, n.4, p.275-79, apr. 1996.

RAMANATHAN, L.V. *Corrosão e seu Controle*. Hemus Editora Limitada,, São Paulo, s.d.

RADHAKRISHNAN, V.M.; VENUGOPAL, K.; RAMAKRISHNA, I. Application of fracture mechanics to stress corrosion. *Indian J. of Tech.*, v.18, 1980.

RAWERS, J.C.; KIKUCHI, M. Nitrogen concentration in Fe-Cr-Mn alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.2, n.5, p.651-57, oct. 1993.

SCHAEFFLER, A.L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. *Metal Progress*, v.56, n.5, p.680-80B, nov. 1949.

SCHULTZE, W.A.; WEKKEN, C.J. Influence of alloying elements on the marine corrosion of alloy steels determined by statistical analysis of published literature data. *Br. J.*, v.11, 1976

SHREIR, L.L. *Corrosion*. 2. ed. London, Newnes-Butterworths, 1976, v.1, p.8:3-46.

SCULLY, J.C. *The Fundamentals of Corrosion*. 3. ed. Pergamon Press, 1990, p.177-97.

SEDRIKS, A.J. *Corrosion of Stainless Steels*. New York, John Wiley & Sons Inc., 1979, 282p.

SEDRIKS, A.J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. *Corrosion*, v.42, n.7, p.377-89, july 1986.

SIMMONS, J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. *Materials Science and Engineering*, A207, p.159-69, 1996.

SMITH, C.O. *The Science and Engineering of Materials*. 3.ed. Prentice Hall, p.383-85, 1981.

SMITH, W.F. *Structure and Properties of Engineering Alloy*. McGraw-Hill, 1981.

SPINELLI, D. *Corrosão sob tensão de aços inoxidáveis em meio contendo sulfeto de hidrogênio*. São Carlos, 1996, p.92, Tese (Livre Docência), Universidade de São Paulo-EESC.

SPROWLS, D.O. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals Handbook: mechanical testing*. 9.ed. Metals Park, Ohio, 1985, v.8, p.495-36.

STREICHER, M.A.; SWEET, A.J. Apparatus for stress corrosion tests in boiling magnesium chloride solution. *Corrosion*, v.25, n.1, jan. 1969.

STERN, M.; GEARY, A.L. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the Electrochemical Society*, v.104, n.1, p.56-63, jan. 1957.

STERN, M. A method for determining corrosion rates from linear polarization data. *Corrosion*, v.14, p.60-64, sept., 1958.

STREICHER, M.A. Stainless Steels: past, present and future. In: BARR, R.Q., ed. *Stainless Steel '77*. s.l., Climax Molybdenum

TIMOSHENKO, S.P.; GERE, J.M. *Mechanics of Materials*. New York, Van Nostrand Reinhold Co, 1972.

TSUJIKAWA, S. et al. Alternative for evaluating sour gas resistance of low alloy steels and corrosion resistant alloys. *Corrosion*, v.49, n.5, p.409-19, may 1993.

TSAI, W.T. et al. The effect of applied potencial on the stress corrosion cracking behavior of high nitrogen steels. *Corrosion Science*, v.34, n.10, p.1647-56, 1993.

UHLIG, H.H. *Corrosion y Control de Corrosion*, Trad. de Eduardo Aguilar. Bilbao, Espanha, Urmo, 1970.

UHLIG, H.H.; REVIE, R.W. *Corrosion and Corrosion Control*, 3th Edition, John Willey & Sons, New York, Inc., 1985.

VANDER VOORT, G.F. *Metallography Principles and pratice*. New York, MacGraw-Hill, 1984.

WALLÉN, B.; OLSSON, J. Corrosion resistance in aqueous media. In: PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. *Handbook of Stailess Steels*. New York, McGraw-Hill. Cap.16, p.16-75 a 16-89, 1977.

ZUCCHI, F. et al. The stress corrosion cracking of sensitized austenitic steels in chloride solutions at 80°C. *Corrosion Science*, v.29, n.4, p.417-26, 1989.