DIANA MARIA LÓPEZ OCHOA

**ESTUDO DO DESGASTE EROSIVO-CORROSIVO DE AÇOS
INOXIDÁVEIS DE ALTO NITROGÊNIO EM MEIO LAMACENTO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutora em Engenharia

São Paulo
2007

DIANA MARIA LÓPEZ OCHOA

**ESTUDO DO DESGASTE EROSIVO-CORROSIVO DE AÇOS
INOXIDÁVEIS DE ALTO NITROGÊNIO EM MEIO LAMACENTO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutora em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Professor Doutor André Paulo Tschiptschin

São Paulo

2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 29 de novembro de 2007

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

López-Ochoa, Diana Maria

**Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento / D.M. López Ochoa – Ed. Revisada – São Paulo, 2007.
176 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Aço inoxidável de alto nitrogênio 2. Resistência à erosão-corrosão 3. Desgaste erosivo 4. Sinergismo. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais I.t

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Ana Ochoa e Luis Alfonso López*

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, energia e vida, sempre presente.

Ao Professor **André Paulo Tschiptschin** pela oportunidade de trabalhar sob a sua orientação, pelo apoio decidido nos momentos certos e pela confiança.

À **Ana Ochoa** e o **Luis Alfonso López**, pelas lições diárias de vida, pelo apoio constante, por me deixar construir sonhos livremente.

Aos meus grandes amigos: **Claudia Patrícia Ossa**, cuja generosidade me assombra até hoje; **Maria do Carmo Amorim da Silva**, cuja capacidade de luta admiro profundamente; compartilhamos algumas tristezas, muitos sonhos e muitas alegrias durante estes anos. **Mario Fernando González**, quem sempre tem um abraço e uma piada disponível no momento adequado. Uma amizade como a sua não se encontra facilmente; **Julio Klein das Neves**, o chefe dos meus anjos neste país; quando fui parte dos “novos baianos” ele foi fundamental. **Héctor Iván Velásquez**, amigo incondicional, sempre do meu lado com bons papos e boa música para compartilhar; **Leonardo Villabón**, companheiro de muitas tardes de discussão e risada. A todos eles agradeço pelos grandes afetos do dia-dia, pela paciência, pelo apoio, pelas boas discussões, pelo café, a cerveja, e o vinho; pelas viagens, a música e a literatura. Agradeço a Deus por tê-los conhecido e aprender tanto junto a vocês.

À Suene Bernardes, Juliana Braidotti, Elisangela Benjamim, Josiane Riani e ao Héctor Iván Velásquez, por me tolerar. Foram vários anos de ótimo convívio.

Ao **Gaspar Monsalve**, pela força e o apoio constante ainda na distância, pela palavra certa no momento certo, por ter me devolvido a confiança e a capacidade de acreditar. A sua existência estremece de alegria a minha alma.

Aos meus colegas e amigos da Pós-Graduação: Dairo Mesa, Marcelo Rojas, Diego Pineda, Fernando Guevara, Ana Arteaga, Abel Recco, Omar Gomes Filho, Cristian Viáfara, Carol Suescún, Carlos Serna, Carlos Mario Garzón, Gustavo Patiño, Sofia Ruiz e Maria Cristina Moré Farias. Sem sua colaboração e paciência teria sido impossível.

À professora Neusa Alonso pelas boas discussões e por abrir-me às portas do seu laboratório.

A todo o pessoal dos laboratórios e da biblioteca: Clarice Kuniotshi, José Rubens, Vinicius Freire Elias, Gilberto Martins e Clélia de Loudes Lara Merguerditchian. Agradeço especialmente ao Cláudio Roberto dos Santos e ao Antônio Lívio da Silva Nunes. Foram muitas as vezes que o sorriso deles levantou o meu astral.

À minha família, que me apoiaram e cuidaram pacientemente desses dois seres maravilhosos que são os meus pais enquanto eu vivia esta experiência. Sem isso teria sido impossível.

Às minhas amigas **Lina García**, **Beatriz López** e **Cristina Vargas**, pelo carinho e apoio em tantos anos de cumplicidade.

Ao **Juan Manuel Vélez Restrepo**, pelos bons papos e os conselhos sempre oportunos.

À Pilar Hidalgo do Instituto de Química - USP, ao professor Jairo Pedrotti e à estudante Aline de Nóbile da Universidade Mackenzie, ao Dairo Mesa do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP, pela enorme ajuda na finalização deste trabalho, pela boa disposição para discutir e trabalhar.

Ao professor Amilton Sinatora e o pessoal do LFS, em especial ao Leandro Justino de Paula, Jovânio Oliveira, Mário Vitor Leite, e o grupo de colombianos.

À Elena Forlerer da Comisión de Energía Atómica CNEA, Argentina pelas boas discussões e o carinho

Ao professor Alejandro Toro da Universidad Nacional de Colombia, pela *energía de ativação* para este projeto de vida.

Ao **Luciano Ochoa** e o **Elmer Gil**, sempre presentes.

Ao CNPQ pelo projeto de pesquisa 4759562003-6 e a bolsa de doutorado, processo 141490/2004-7

A todos eles minha eterna gratidão

RESUMO

Os processos de erosão-corrosão são comumente encontrados em tubulações, válvulas e outros componentes usados na indústria química, petroquímica e na exploração de minérios. Quando a corrosão e a erosão atuam conjuntamente, os mecanismos de dano são complexos e em geral as perdas de massa associadas com esta combinação de processos são maiores do que a soma das perdas geradas pela erosão ou a corrosão atuando separadamente. Os aços inoxidáveis são materiais amplamente usados neste tipo de indústrias. A série martensítica é usada quando se necessita de boas propriedades mecânicas e moderada resistência à corrosão, enquanto que a austenítica é usada para condições onde é necessária uma boa resistência à corrosão, ainda que as propriedades mecânicas deste tipo de aço não sejam muito altas. Adições de nitrogênio aos aços inoxidáveis melhoram tanto a resistência à corrosão quanto a resistência mecânica, no entanto, poucos trabalhos têm sido desenvolvidos sobre o sinergismo erosão-corrosão dos aços inoxidáveis de alto nitrogênio.

Neste trabalho, estuda-se o efeito da adição de nitrogênio, em solução sólida, na resistência à erosão-corrosão de um aço inoxidável martensítico AISI 410 e um austenítico AISI 304L em lama composta por 3,5% de NaCl e partículas de quartzo. Para tanto foram nitretadas, em alta temperatura, amostras destes aços sob diferentes pressões. Foram obtidas amostras martensíticas com 0,2 e 0,4% de nitrogênio e austeníticas com 0,25 e 0,55% de nitrogênio em solução sólida. Amostras sem nitrogênio foram usadas como material de referência. Foram desenvolvidos dois tipos de ensaios em dispositivo tipo jato: medidas de perda de massa e de polarização potenciodinâmica.

A topografia das superfícies testadas foi observada usando microscopia óptica e eletrônica de varredura. Essa informação, conjuntamente com os resultados de perda de massa e dos ensaios eletroquímicos, foi usada para estabelecer os mecanismos de degradação dos materiais estudados, nas diferentes condições de ensaio, e os efeitos da introdução de nitrogênio na estrutura dos aços.

Dos resultados obtidos neste trabalho, observa-se que as curvas de polarização potenciodinâmica são sensíveis às variações nas condições de ensaio, como a presença de fluxo e a introdução de partículas. Em geral, o potencial de corrosão e de pite diminuíram e a densidade de corrente passiva aumentou com o aumento da agressividade do ensaio, deslocando as curvas para potenciais menos nobres e densidades de corrente maiores. A

introdução de nitrogênio aumentou a dureza da superfície em ambos os aços inoxidáveis. A adição de nitrogênio melhorou a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 410, para as duas condições de nitretação usadas, medida através de polarização potenciodinâmica. Esse efeito foi avaliado através de um novo parâmetro chamado Ω , dado pela diferença entre as densidades de corrente com erosão-corrosão e na condição estática ($i_{CE}-i_S$), para o aço nitretado, e essa mesma diferença para a condição de referência (aço solubilizado ou temperado e revenido).

A adição de 0,2% de nitrogênio diminuiu em 88% a corrosão aumentada por erosão. Aumentando a 0,4% o teor de nitrogênio, esta diminuição também ocorre, sendo de 87%. O processo de remoção de material da superfície do aço inoxidável martensítico temperado e revenido é dominado pela corrosão aumentada por erosão, enquanto que no aço nitretado, o nitrogênio promove a mudança de regime para uma condição de erosão aumentada por corrosão.

Observou-se que a adição de nitrogênio melhorou a resistência à corrosão, a resistência à erosão e a resistência à erosão-corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 304L. Notou-se, também, o aumento significativo do potencial de pite com a elevação do teor de nitrogênio. As superfícies das marcas de desgaste das amostras nitretadas mostraram-se menos rugosas, mostrando o efeito benéfico do nitrogênio na resistência à corrosão do aço austenítico. A adição de 0,25% de nitrogênio diminuiu em 25% a corrosão aumentada por erosão. Aumentando o teor de nitrogênio para 0,55%, esta diminuição também foi observada, sendo de 56%. O processo de remoção de material da superfície do aço inoxidável austenítico é dominado pelo desgaste erosivo. Finalmente, a introdução de nitrogênio parece não ter influência notável no potencial de corrosão para nenhum dos aços aqui estudados.

O mecanismo fundamental para a melhora na resistência à corrosão com a introdução de nitrogênio na estrutura dos aços inoxidáveis estudados, está relacionado com a produção de íons amônio durante a dissolução da superfície, produzindo um aumento de pH da solução e possibilitando uma repassivação mais fácil da superfície.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis de alto nitrogênio, resistência à erosão-corrosão, desgaste erosivo, sinergismo.

ABSTRACT

Corrosion-erosion processes are commonly found in pipes, valves and many other components for chemical, petrochemical and marine applications. When corrosion and erosion act together the damage mechanisms are complex and usually the mass losses are higher than the sum of the separate material losses due to corrosion and erosion. Stainless steels have been widely used in different components working in systems under combined corrosive and erosive effects. Martensitic stainless steels are suitable for manufacturing components with high mechanical properties and moderate corrosion resistance, while austenitic stainless steels are chosen for conditions where a better corrosion resistance is needed, even though their mechanical properties are poor. It has been shown that nitrogen addition to conventional stainless steels can improve both mechanical and corrosion properties. Very few research papers have been published about the corrosion-erosion synergism of high nitrogen stainless steels.

In this research, the effect of nitrogen, introduced by solid state alloying, on the corrosion-erosion resistance of a martensitic and an austenitic stainless steel tested in 3.5% NaCl-quartz slurry was studied. For this purpose, AISI 304L and AISI 410 samples were high temperature gas nitrided under different nitrogen pressures. 0.2 and 0.4% N martensitic samples and 0.25 and 0.55% N austenitic samples were obtained. Samples without nitrogen, but submitted to the same thermal cycle, were used as comparison materials in the tests. Corrosion, erosion and corrosion-erosion tests were conducted in a jet-like device. Two kinds of tests were developed: mass loss measurements and electrochemical polarization.

The topography of the surface was observed after the wear tests using optical and scanning electron microscopy. This information, together with the results of mass losses and electrochemical tests were used to establish the degradation mechanisms of the tested materials under the different testing conditions and the effect of the introduction of nitrogen in the steel structure.

The results showed that the polarization curves change a lot with the testing conditions. The corrosion and pitting potential decreased and the passive current density increased with the increase of aggressiveness of the testing conditions, shifting the curves to less noble potentials and higher current densities.

Nitrogen additions increased the hardness of the nitrided surfaces in both steels. Nitrogen also improved the corrosion resistance of the AISI 410 stainless steel for both nitriding conditions. The effect of nitrogen was analyzed through a new parameter Ω , given by the difference between the current densities under erosion-corrosion and the static condition ($i_{CE} - i_s$), for the nitrided steels and the same difference for the standard condition (solubilized or quenched and tempered steels).

The increase of the nitrogen content of the martensitic surface up to 0.2% reduced 88% the corrosion augmented by erosion. When the nitrogen content at the surface is 0.4%, the reduction of the corrosion augmented by erosion term was 87%. The mass removal process for the quenched and tempered condition is controlled by corrosion assisted by erosion, while for the nitrided surface is erosion assisted by corrosion.

Nitrogen additions improved the corrosion, erosion and erosion-corrosion resistance of the austenitic stainless steel AISI 304L. The pitting potential noticeably increased with the increase of the nitrogen content. Smoother wear mark contours on the nitrided surface indicate a favorable effect of nitrogen on the corrosion-erosion synergism. Adding 0.25% N to the alloy decreased the corrosion augmented by erosion in the passive region by 25%, and adding 0.55% N reduced it by 56%. The mass removal process, in this case, was controlled by erosion.

Finally, nitrogen addition does not seem to affect the corrosion potential of both steels studied in this work.

The main mechanism to increase the corrosion resistance of the studied steels with the introduction of nitrogen is related to production of ammonia during the dissolution of the steel surface. The pH of the solution increases, and the surface can easily repassivate.

Keywords: High nitrogen stainless steels; Corrosion-erosion resistance; Slurry wear; Synergism

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de equilíbrio Fe-Cr	29
Figura 2.2	Efeito da adição de carbono e nitrogênio sobre o domínio da fase γ no sistema Fe-Cr	30
Figura 2.3	Efeito das temperaturas de revenido nas propriedades mecânicas do aço AISI 410 austenitizado a 1283 K por 30 minutos	31
Figura 2.4	a) Efeito do teor de níquel na estabilidade da fase austenítica num aço com 18% de cromo. b) Faixa de composições para uma liga Fe-Cr-Ni para a qual a fase austenítica é estável na temperatura ambiente	32
Figura 2.5	Diagrama de Schaeffler	33
Figura 2.6	Tendência do preço do níquel no mercado durante os últimos cinco anos	35
Figura 2.7	Diferentes configurações de pites	36
Figura 2.8	Pites formados na superfície de um aço austenítico AISI 304 submetido a corrosão em 0,5M H ₂ SO ₄ +3,5%NaCl e agitação.	36
Figura 2.9	Efeito da concentração de cloreto e da temperatura na corrosão localizada para dois aços inoxidáveis austeníticos	37
Figura 2.10	Esquema do processo de formação de um pite na superfície de um metal	38
Figura 2.11	Probabilidade de encontrar um pite de certa profundidade em função da área da amostra	40
Figura 2.12	Padrão de comparação para a densidade, tamanho e profundidade de pites	41
Figura 2.13	Influência de alguns elementos de liga no potencial de pite	41
Figura 2.14	Curvas de polarização para materiais com boa repassivação e repassivação moderada em função do tamanho do anel de reversão	42
Figura 2.15	Aparência de um rotor de uma bomba submetido a erosão-corrosão	43
Figura 2.16	Influência do ângulo de impacto na taxa de erosão do alumínio e da alumina com partículas de SiC a 152 ms ⁻¹	45
Figura 2.17	Taxa de erosão do cobre em função da velocidade de impacto das partículas	45
Figura 2.18	Mecanismos de remoção de material em erosão	46
Figura 2.19	Esquema de uma partícula abrasiva impactando a superfície e cortando-a de maneira ideal	47
Figura 2.20	Balço de energético de um impacto normal de uma partícula erosiva esférica	49
Figura 2.21	Efeito da velocidade e o ângulo de impacto na taxa de erosão de um aço inoxidável martensítico e um austenítico	50

Figura 2.22	Mapa de regimes num processo de erosão-corrosão de um aço carbono de baixa liga testado em lama composta de bicarbonato em solução e partículas de alumina	54
Figura 2.23	Esquema ilustrativo do mecanismo de remoção da película passiva por ação mecânica de partículas abrasivas	54
Figura 2.24	Espectro de possíveis fenômenos num sistema submetido à erosão-corrosão	56
Figura 2.25	Concentração de elétrons livres em aços austeníticos com nitrogênio e com carbono	64
Figura 2.26	Ilustração da distribuição de átomos intersticiais e substitucionais em uma solução sólida Fe-Cr-N e Fe-Cr-C	65
Figura 2.27	Medidas de espalhamento de nêutrons em amostras de aço inoxidável austenítico contendo carbono ou nitrogênio	65
Figura 2.28	Efeitos do nitrogênio na energia de defeito de empilhamento	66
Figura 2.29	Efeito da deformação plástica no limite de escoamento de um aço austenítico AISI 316L com e sem nitrogênio	66
Figura 2.30	Efeito de endurecimento por solução sólida na austenita de diferentes elementos e efeito do nitrogênio na resistência mecânica de uma liga Fe	67
Figura 2.31	Efeito do nitrogênio em solução sólida a) na ductilidade e tenacidade à fratura	68
Figura 2.32	Efeito do nitrogênio na cinética de precipitação de carbonetos M_3C e $M_{23}C_6$	69
Figura 2.33	Efeito do nitrogênio na dureza e resistência ao desgaste abrasivo de um aço inoxidável austenítico	72
Figura 2.34	Taxa de desgaste em ensaios de abrasão e abrasão-corrosão para um aço Hadfield e uma liga CrMnN	73
Figura 2.35	Efeito da introdução de nitrogênio na perda de massa acumulada em função do tempo para ensaios de cavitação	74
Figura 2.36	Aspecto da superfície de um aço nitretado e não nitretado depois de ensaios de desgaste erosivo e perda de massa para os mesmos aços	76
Figura 2.37	Sinergismo entre erosão e corrosão no aço AISI 420 e no AISI 410S nitretado	76
Figura 2.38	Variação da perda específica de massa com o tempo de ensaio em função da temperatura de revenido e de ensaio para o aço AISI 420, e os aços AISI 410 e 410S com alto nitrogênio	77
Figura 2.39	Curvas de polarização potenciodinâmicas para aços inoxidáveis martensíticos em meio ácido contendo cloreto	78

Figura 4.1.	Instalação utilizada para os tratamentos termoquímicos de nitretação e para os tratamentos de solubilização, têmpera e revenido	81
Figura 4.2	Diagramas de fase sólido-gás para a temperatura e a pressão de nitrogênio, quando atingidas as condições de equilíbrio para o aço AISI 410 e para o aço AISI 304L	82
Figura 4.3	a) Equipamento usado nos ensaios de corrosão e erosão-corrosão. b) detalhe do bico e porta-amostras. c) Esquema do equipamento	85
Figura 4.4	Imagem MEV das partículas de quartzo usadas como abrasivo	86
Figura 5.1	Inclusões de sulfeto de manganês observadas no aço AISI 410, numa seção transversal da amostra. As inclusões estão orientadas no sentido da laminação	89
Figura 5.2	Microestrutura inicial do material AISI 410 laminado a quente e recozido. Grãos equiaxiais de ferrita e carbonetos precipitados	90
Figura 5.3	Microestrutura do material AISI 410 temperado a partir de 1000°C. Martensita e austenita retida	90
Figura 5.4	Martensita revenida. Aço inoxidável AISI 410 temperado a partir de 1000°C e revenido a 200°C durante uma	91
Figura 5.5	Aparência das inclusões observadas no aço AISI 304L no plano da chapa	92
Figura 5.6	Grãos de austenita na microestrutura do material AISI 304L como recebido. Observa-se heterogeneidade no tamanho de grão	92
Figura 5.7	Grãos de austenita na microestrutura do material AISI 304L solubilizado	93
Figura 5.8	Aço inoxidável martensítico nitretado com 0,2% de nitrogênio na superfície (410X)	93
Figura 5.9	Aço inoxidável martensítico nitretado com 0,4% de nitrogênio na superfície (410N)	94
Figura 5.10	Variação de dureza e do teor de nitrogênio na seção transversal do aço inoxidável 410X	94
Figura 5.11	Variação de dureza e do teor de nitrogênio na seção transversal do aço inoxidável 410N	95
Figura 5.12	Grãos austeníticos no aço 304X, na região próxima à superfície	96
Figura 5.13	Grãos austeníticos no aço 304N, na região próxima à superfície	96
Figura 5.14	Variação de dureza e do teor de nitrogênio na seção transversal do aço inoxidável 304X	97
Figura 5.15	Variação de dureza e do teor de nitrogênio na seção transversal do aço inoxidável 304N	97
Figura 5.16	Partículas de quartzo após ensaio de desgaste, durante duas horas	98

Figura 5.17	Perda de massa acumulada para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 410 e 410N	99
Figura 5.18	Superfície erodida de uma amostra de aço inoxidável martensítico AISI 410, depois de oito horas de ensaio	100
Figura 5.19	Perfil da área desgastada de uma amostra de aço inoxidável austenítico AISI 410, depois de oito horas de ensaio	101
Figura 5.20	Perda de massa acumulada para o aço inoxidável austenítico AISI 304L e 304N	101
Figura 5.21	Imagem da superfície do aço inoxidável austenítico, erodida com partículas de quartzo, após os cinco primeiros segundos de ensaio	103
Figura 5.22	Imagem macro da superfície erodida de uma amostra de aço austenítico AISI 304L depois de oito horas de ensaio	103
Figura 5.23	Perfil da área desgastada de uma amostra de aço austenítico AISI 304L depois de oito horas de ensaio	104
Figura 5.24	Debris da superfície desgastada do aço austenítico 304L	104
Figura 5.25	Espectros de difração de ângulo rasante à superfície em uma amostra do aço inoxidável austenítico solubilizado: antes e depois do ensaio de erosão.	105
Figura 5.26	Curvas de polarização para o aço AISI 410 em solução 3,5%NaCl, sobre diferentes condições de ensaio de corrosão: estática, corrosão com fluxo e erosão-corrosão com partículas de quartzo.	107
Figura 5.27	Seção transversal de uma amostra de aço inoxidável martensítico, ensaiado sob erosão-corrosão, mostrando um pite formado na superfície e iniciado provavelmente numa inclusão indicada pela seta	108
Figura 5.28	Seção transversal de uma amostra de aço inoxidável martensítico mostrando material deslocado como consequência do impacto das partículas e indicação de deformação localizada das placas de martensita	108
Figura 5.29	Efeito da introdução de nitrogênio nas curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes condições de ensaio do aço AISI 410: a) estática, b) com fluxo, c) erosão-corrosão.	109
Figura 5.30	Dependência dos potenciais de corrosão e de pite, obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica do aço martensítico, com a introdução de nitrogênio, sob diferentes condições de ensaio.	112
Figura 5.31	Efeito da introdução de nitrogênio na densidade de corrente passiva para o aço inoxidável martensítico, sob diferentes condições de ensaio	114
Figura 5.32	Imagem das superfícies erodidas do aço inoxidável martensítico na zona central de impacto do jato e na zona do halo	115

Figura 5.33	Curvas de polarização para o aço AISI 304L em 3,5%NaCl, sob diferentes condições de ensaio de corrosão: estática, corrosão com fluxo e erosão-corrosão com partículas de quartzo	116
Figura 5.34	Seção transversal de uma amostra submetida a erosão-corrosão onde se observam bandas de deformação abaixo da região erodida	117
Figura 5.35	Detalhe na seção transversal à área erodida de uma amostra submetida a erosão-corrosão com bandas de deformação na região erodida	118
Figura 5.36	Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço austenítico AISI 304L sem nitretar e com 0,25% e 0,55% de nitrogênio na superfície. a) condição estática b) corrosão com fluxo c) erosão-corrosão	118
Figura 5.37	Dependência do potencial de corrosão e de pite obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica do aço austenítico com a introdução de nitrogênio, sob diferentes condições de ensaio	120
Figura 5.38	Diferenças no comportamento do potencial de pite entre amostras de aço AISI 304L solubilizada e amostras nitretadas com 0,55% de nitrogênio	121
Figura 5.39	Microdureza das superfícies depois de erodidas a partir do local central de impacto do jato para o aço inoxidável austenítico	122
Figura 5.40	Efeito da introdução de nitrogênio na densidade de corrente passiva para o aço inoxidável austenítico sob diferentes condições de ensaio	123
Figura 5.41	Superfícies erodidas do aço inoxidável austenítico na zona central de impacto do jato e na zona do halo	124
Figura 5.42	Distribuição da componente de erosão, corrosão e sinergismo para o aço martensítico temperado e revenido.	126
Figura 5.43	Distribuição da componente de erosão, corrosão e sinergismo para o aço martensítico nitretado com 0,4% de nitrogênio na superfície	126
Figura 5.44	Distribuição dos termos de sinergismo para a) o aço inoxidável martensítico temperado e revenido e b) para o aço inoxidável martensítico nitretado	127
Figura 5.45	Aspecto das superfícies desgastadas no aço martensítico (a) temperado e revenido e (b) com 0,4% de nitrogênio na superfície, depois de um ensaio de erosão-corrosão	128
Figura 5.46	Distribuição da componente de erosão, corrosão e sinergismo para o aço austenítico solubilizado	129
Figura 5.47	Distribuição da componente de erosão, corrosão e sinergismo para o aço austenítico nitretado	130
Figura 5.48	Distribuição dos termos de sinergismo para o aço solubilizado e para o aço nitretado.	131

Figura 5.49	Superfícies do aço inoxidável austenítico depois de ensaios de erosão-corrosão na região central de impacto do jato na condição solubilizada e com 0,55% de nitrogênio na superfície.	131
Figura 5.50	Íons amônio detectada na solução em função do tempo do ensaio para o potencial de corrosão e um potencial passivo (0,15V acima do potencial de corrosão).	133
Figura 6.1	Imagem da superfície do aço inoxidável austenítico erodida com partículas de quartzo na região central de impacto do jato, após os primeiros segundos de ensaio	134
Figura 6.2	Seção transversal de uma amostra testada em erosão-corrosão, mostrando lábios formados como consequência do impacto das partículas b) Imagem de topo de lábios e material extrudado durante a erosão.	136
Figura 6.3	Cratera formada após impacto de uma partícula	137
Figura 6.4	Esquema das linhas de corrente na zona de impacto do jato sobre a superfície da amostra	137
Figura 6.5	Esquema do efeito do aumento da velocidade de fluxo e a introdução de partículas sob a posição das curvas de polarização	138
Figura 6.6	Esquema da estrutura da camada limite turbulenta	141
Figura 6.7	Fenômenos entre a região de amortecimento e a região viscosa na camada limite turbulenta	142
Figura 6.8	Mudanças na camada passiva como consequência do fluxo de eletrólito	143
Figura 6.9	Esquema do possível efeito do impacto do jato de eletrólito na posição das curvas de polarização anódica e catódica	144
Figura 6.10	Esquema de efeito benéfico da introdução de partículas no processo de repassivação dos pites	148
Figura 6.11	Seção transversal de alguns pites formados na superfície do aço austenítico testado sob condições de corrosão estática e erosão-corrosão	149
Figura 6.12	Efeito da introdução de nitrogênio na densidade de corrente passiva para diferentes condições de ensaio para o aço inoxidável AISI 410 em condição estática e com diferentes teores de nitrogênio	150
Figura 6.13	Efeito da introdução de nitrogênio no potencial de pite do aço martensítico sob diferentes condições de ensaio	151
Figura 6.14	Áreas de estabilidade de compostos dissolvidos de nitrogênio a 298K	155
Figura 6.15	Ilustração da formação de lacunas na interface entre a camada passiva e o metal	157
Figura 6.16	Ilustração do preenchimento de lacunas pelos átomos de nitrogênio	157

Figura 10.1 Diagrama de Pourbaix para o Mn em solução aquosa e para o Mo numa solução que contem íons cloreto a 293 K 173

Figura 10.2 Diagrama de Pourbaix para o Ni em solução aquosa, para o Cr numa solução que contem íons cloreto a 293 K e para o Fe em solução aquosa a 25°C 174

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Custo de alguns dos elementos de liga envolvidos na produção de aço inoxidável austenítico	34
Tabela 2.2	PREN para alguns aços inoxidáveis	39
Tabela 2.3	Alguns parâmetros importantes dos componentes do tribo-sistema	53
Tabela 4.1	Composição química nominal dos aços estudados durante o projeto [% em peso]	81
Tabela 4.2	Condições de pressão usadas durante a nitretação e o teor de nitrogênio esperado	82
Tabela 4.3	Propriedades físicas do eletrólito usado	86
Tabela 5.1	Composição química do aço inoxidável martensítico [% em peso]	89
Tabela 5.2	Composição química do aço inoxidável austenítico [% em peso]	91
Tabela 5.3	Taxa de erosão e erosão-corrosão na zona do <i>running-in</i> para o aço inoxidável martensítico AISI 410	100
Tabela 5.4	Taxa de erosão e erosão-corrosão para o aço inoxidável martensítico AISI 410	100
Tabela 5.5	Taxa de erosão e erosão-corrosão na zona do <i>running-in</i> para o aço inoxidável austenítico AISI 304L	102
Tabela 5.6	Taxa de erosão e erosão-corrosão para o aço inoxidável austenítico AISI 304L	102
Tabela 5.7	Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço martensítico sob diferentes condições de fluxo	107
Tabela 5.8	Parâmetros eletroquímicos nas diferentes condições de nitretação do aço martensítico	111
Tabela 5.9	Densidade de corrente passiva e parâmetro Ω e Ω' nas diferentes condições de ensaio e teor de nitrogênio	113
Tabela 5.10	Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço austenítico sob diferentes condições de fluxo	117
Tabela 5.11	Potenciais de corrosão e de pite nas diferentes condições de nitretação do aço austenítico	120
Tabela 5.12	Densidade de corrente passiva e parâmetro Ω nas diferentes condições de ensaio e teores de nitrogênio para o aço austenítico	123
Tabela 5.13	Taxas de perda de massa obtidas para o aço martensítico em ensaios de erosão-corrosão, erosão, corrosão e o sinergismo	125
Tabela 5.14	Sinergismo, contribuição da erosão na corrosão, da corrosão na erosão	126

	para o aço inoxidável martensítico na condição de referência e 0,4% de nitrogênio	
Tabela 5.15	Taxas de perda de massa obtidas para o aço austenítico em ensaios de erosão-corrosão, erosão, corrosão e o sinergismo	129
Tabela 5.16	Sinergismo, contribuição da erosão na corrosão, da corrosão na erosão para o aço inoxidável austenítico na condição de referência e de maior teor de nitrogênio	130
Tabela 6.1	Densidades de corrente passiva para os aços austenítico solubilizado e martensítico temperado e revenido em ensaios de corrosão estática e corrosão com fluxo	145
Tabela 6.2	Valor do PREN em função do teor de nitrogênio no aço AISI 410	151
Tabela 6.3	Valor do PREN em função do teor de nitrogênio no aço AISI 304	152
Tabela 6.4	Taxas de perda de massa obtidas para os aços martensítico temperado e revenido, martensítico nitretado e austenítico solubilizado e austenítico nitretado, em ensaios de erosão-corrosão, erosão, corrosão e para o sinergismo	153
Tabela 6.5	Distribuição do termos de sinergismo para os aços martensítico temperado e revenido, martensítico nitretado e austenítico solubilizado e austenítico nitretado.	156
Tabela 10.1	Teor [%-em peso] e peso atômico dos elementos envolvidos na reação de corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 410	172
Tabela 10.2	Teor [%-em peso] e peso atômico dos elementos envolvidos na reação de corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 304L	172
Tabela 10.3	Potencial de corrosão para o aço inoxidável martensítico AISI 410 nas diferentes condições de ensaio	173
Tabela 10.4	Potencial de corrosão para o aço inoxidável austenítico AISI 304L nas diferentes condições de ensaio	173
Tabela 10.5	Valências selecionadas para a dissolução do aço inoxidável martensítico AISI 410	175
Tabela 10.6	Valências selecionadas para a dissolução do aço inoxidável austenítico AISI 304L	175
Tabela 10.7	Parâmetro Q_i para cada elemento e peso equivalente para cada condição de ensaio do aço inoxidável martensítico AISI 410.	175
Tabela 10.8	Parâmetro Q_i para cada elemento e peso equivalente para cada condição de ensaio do aço inoxidável austenítico AISI 304L.	176

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (X-ray photoelectron spectroscopy)
NGAT	Nitretação Gasosa de Alta Temperatura
ΔK_e	Efeito da corrosão na erosão
ΔK_c	Efeito da erosão na corrosão
K_c	Contribuição da corrosão à perda de massa total em erosão-corrosão
K_e	Contribuição da erosão à perda de massa total em erosão-corrosão
Ω	Efeito do nitrogênio no sinergismo erosão-corrosão
T	Perda de massa total em erosão-corrosão
S	Sinergismo em erosão-corrosão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 Aços Inoxidáveis	28
2.1.1 Generalidades	28
2.1.2 Aços inoxidáveis martensíticos	29
2.1.2.1 Características	29
2.1.3 Aços inoxidáveis austeníticos	31
2.1.3.1 Características	31
2.1.4 Corrosão em aços inoxidáveis	34
2.1.4.1 Corrosão por pite	35
2.1.4.2 Erosão e erosão-corrosão.	42
2.2 Erosão	42
2.2.1 Definição.....	43
2.2.2 Variáveis importantes	44
2.2.3 Alguns modelos de desgaste erosivo	45
2.3 Sinergismo Erosão-corrosão	50
2.3.1 Generalidades	51
2.3.2 Modelamento	51
2.3.3 Mecanismos	52
2.3.3.1 Corrosão aumentada por erosão	54
2.3.3.2 Corrosão diminuída por erosão	56
2.3.3.3 Erosão aumentada por corrosão	56
2.3.3.4 Erosão diminuída por corrosão	57
2.3.4 Polarização eletroquímica potenciodinâmica para avaliação do sinergismo em aços inoxidáveis	57
2.3.5 Quantificação do sinergismo	59
2.4 Influência do nitrogênio na resistência ao desgaste e à corrosão	60
2.4.1. Aços inoxidáveis de alto nitrogênio	60
2.4.1.1 Nitretação gasosa de aços inoxidáveis	61
2.4.2. Efeitos do nitrogênio na estrutura dos aços	62
2.4.3 Efeito do nitrogênio na resistência à corrosão	67
2.4.4 Efeitos do nitrogênio na resistência ao desgaste	71
2.4.4.1 Efeitos do nitrogênio na resistência ao desgaste erosivo e erosivo-corrosivo ...	74

3 OBJETIVOS	78
 4 MATERIAIS E MÉTODOS	 79
4.1 Caracterização microestrutural e química dos materiais tratados	79
4.1.1 Aços inoxidáveis usados	79
4.2 Tratamentos de nitretação gasosa em alta temperatura	80
4.3 Tratamentos térmicos de solubilização e têmpera	82
4.3.1 Tratamento de têmpera e revenido do aço martensítico	82
4.3.2 Tratamento de solubilização do aço austenítico	82
4.4 Caracterização microestrutural e química dos materiais tratados	82
4.4.1 Microestrutura e Dureza	82
4.4.2 Análise química	83
4.5 Ensaio de desgaste e corrosão	83
4.5.1 Ensaio de polarização	86
4.5.2 Ensaio de perda de massa	86
4.5.3 Cálculo do Sinergismo.....	87
4.6 Análise das superfícies.....	87
4.7 Difração de Raios X.....	87
4.8 Análise da solução 3,5% NaCl após de ensaios de corrosão	87
 5 RESULTADOS	 89
5.1 Caracterização dos materiais no estado inicial	89
5.1.1 Aço inoxidável martensítico AISI 410	89
5.1.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L	91
5.2 Caracterização dos materiais nitretados	93
5.2.1 Aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado	93
5.2.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L nitretado	95
5.3 Caracterização das partículas erosivas.....	97
5.4 Ensaio de desgaste e corrosão	98
5.4.1 Medição de perda de massa	98
5.4.1.1 Aço inoxidável martensítico AISI 410	98
5.4.1.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L.....	101
5.4.1.3 Análise do <i>debris</i> de desgaste.....	104
5.5 Ensaio de polarização.....	106
5.5.1 Aço inoxidável martensítico AISI 410	106
5.5.1.1 Efeito da velocidade do eletrólito e da introdução de partículas.....	106
5.5.1.2 Efeito da introdução de nitrogênio	109

5.5.1.3 Cálculo da influência do nitrogênio no efeito da erosão sobre a corrosão, na zona passiva (parâmetro Ω), para o aço martensítico	112
5.5.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L	116
5.5.2.1 Efeito da velocidade do eletrólito e da introdução de partículas.....	116
5.5.2.2 Efeito da introdução de nitrogênio	118
5.5.2.3 Aumento de dureza na zona erodida	122
5.5.2.4 Cálculo do efeito da erosão na corrosão na zona passiva (parâmetro Ω) para o aço austenítico	122
5.6 Cálculo do sinergismo erosão-corrosão	125
5.7 Nitrogênio na solução	132
6 DISCUSSÃO	134
6.1 Ensaios de perda de massa em erosão	134
6.2 Ensaios de polarização.....	138
6.2.1 Efeito da velocidade do eletrólito e da introdução de partículas nas curvas de polarização potenciodinâmicas	138
6.2.1.1 Efeito da velocidade do eletrólito	139
6.2.1.2 Efeito da introdução de partículas	145
6.2.1.3 Influência do fluxo na corrosão por pite	147
6.2.2 Efeito da introdução de nitrogênio.....	149
6.2.2.1 Efeito da introdução de nitrogênio no aço martensítico	149
6.2.2.2 Efeito da introdução de nitrogênio no aço austenítico	151
6.2.2.3 Sobre os valores do sinergismo.....	153
6.3 Efeito do nitrogênio na passivação.....	156
6.3.1 Geração de íons amônio	156
6.3.2 Estabilidade mecânica.....	157
7 CONCLUSÕES	159
7.1 Efeito da introdução de fluxo (3,5% NaCl a 4 m/s).....	159
7.2 Efeito da introdução de partículas (10% SiO ₂ em 3,5% NaCl a 4 m/s)	159
7.3 Medida de interação entre a corrosão e a erosão	159
7.4 Efeito da adição de nitrogênio no aço martensítico.....	160
7.5 Efeito da adição de nitrogênio no aço austenítico	160
7.6 Efeito da adição de nitrogênio na passivação	161
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	162

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163
10 APÊNDICE A. Cálculo da perda de massa a partir de dados de polarização eletroquímica	172
10.1 Cálculo do peso equivalente.....	172

1 INTRODUÇÃO

Muitos países da América do Sul dependem da mineração como fonte importante de recursos, especialmente pela comercialização de minérios, em etapas iniciais de processamento. Segundo os relatórios dos últimos anos da Comissão Econômica para América Latina e o Caribe (CEPAL)¹, para os países que fazem parte do bloco sul-americano, a produção da indústria, que gira ao redor da exploração de produtos minerais, representa entre 15 e 45% do PIB; o que significa uma importante fonte de desenvolvimento, cuja potencialidade ainda não foi completamente aproveitada. As operações de beneficiamento de minérios envolvem transporte de material particulado na forma de lamas², que são em geral corrosivas, tanto pela composição dos produtos transportados como pela presença de água. A ação mecânica das partículas e o ataque químico do fluido corrosivo têm como consequência o aumento nos tipos e na frequência de falha de componentes do sistema de transporte. Em alguns casos, a erosão e a corrosão se assistem mutuamente levando a um dano maior do que a simples soma dos danos causados por cada processo separadamente, caracterizando a existência de sinergismo positivo no processo de dano do material.

Paralelamente, as usinas hidroelétricas constituem a principal fonte de geração de energia elétrica na região, dada a abundância em recursos hídricos e a relativa facilidade para adaptar as usinas às características geográficas existentes. Nas turbinas geradoras ocorrem fenômenos de erosão e cavitação que levam também à reposição de peças, depois de períodos de operação muito curtos, sendo, em casos extremos, de alguns meses.

Tanto na indústria da mineração quanto nas hidroelétricas, as perdas por desgaste são muito elevadas, tanto as relativas à reposição de peças como à reconstrução ou manutenção das mesmas, o que afeta diretamente a economia das nações. A maior fonte de deterioração é o contato com partículas duras, o qual ocorre em componentes como moinhos, válvulas, sistemas de bombeamento, dragas, turbinas etc. Infelizmente, na maioria das empresas é prática comum trocar as peças seguindo critérios mais comerciais do que de engenharia, o que implica o não desenvolvimento de novos materiais otimizados. Adicionalmente, em muitos casos, as peças não são fabricadas nos nossos países dada a

¹ Comissão Econômica para América Latina e o Caribe CEPAL

² O termo lama neste trabalho é usado para definir uma suspensão de partículas sólidas uniformemente distribuídas em um líquido. Exemplos típicos são misturas de óleo e partículas de carvão, finos de minério e água.

baixa confiabilidade a longo prazo, devida principalmente ao nível incipiente de transferência aos setores produtivos, dos resultados das pesquisas em universidades e institutos.

Dadas as considerações anteriores, o desenvolvimento de materiais resistentes à erosão e à corrosão, nas condições de produção da região, é uma tarefa indispensável, especialmente para aumentar os níveis de eficiência e para formar pessoal com o conhecimento necessário para tomar decisões acertadas em relação à reconstrução ou reposição de componentes. As implicações de uma melhor política de substituição de importações vão desde um maior aproveitamento dos recursos hidráulicos, térmicos e minerais, até o estímulo para a geração de tecnologia própria e a formação de pessoal capacitado para inovar e adaptar os desenvolvimentos atuais ao nosso meio.

Os aços inoxidáveis não são vistos em geral como materiais resistentes ao desgaste, apesar do fato de algumas classes poderem ser trabalhadas a frio ou tratadas termicamente para alcançar níveis de resistência e dureza, semelhantes às alcançadas pelos materiais comercialmente resistentes ao desgaste. Embora os materiais resistentes ao desgaste apresentem melhor desempenho em abrasão do que o grupo de aços inoxidáveis, eles se tornam marcadamente piores que os aços inoxidáveis quando a corrosão está presente [Allen et al., 1981]. Adicionalmente, alguns materiais de alta resistência à erosão e à corrosão têm problemas na conformação e custo elevado; portanto, a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis torna-os potenciais candidatos para utilização em aplicações em que o desgaste é moderado.

Um dos aços comumente usados na fabricação de peças para equipamentos de manipulação de lamas é o aço inoxidável martensítico, que apresenta resistência mecânica superior aos demais tipos de aços inoxidáveis, porém com menor resistência à corrosão, apresentando problemas de corrosão intergranular, pite e corrosão uniforme. Em contraste, o aço inoxidável austenítico apresenta melhor resistência à corrosão, mas possui baixa resistência mecânica quando comparado com os aços martensíticos. No Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais uma linha de pesquisa em propriedades de superfície de aços inoxidáveis com alto nitrogênio tem sido desenvolvida, na qual este trabalho se insere. Em trabalhos anteriores foram avaliadas características como a resistência ao desgaste, resistência à corrosão, a evolução da textura durante o tratamento de nitretação e possibilidades de uso destes aços como biomateriais [Ossa, 2005; Garzón-Tschiptschin, 2004; Mesa et al., 2003; Toro, 2001].

As pesquisas sobre o efeito do nitrogênio nos aços inoxidáveis têm mostrado que a introdução deste elemento químico em solução sólida leva ao aumento na resistência mecânica, mantendo a tenacidade, e à melhoria da resistência à corrosão entre outras propriedades [Berns, 1996]. O aumento considerável da resistência à corrosão tem sido objeto de muitas pesquisas [Olefjord-Wegrelius, 1996; Grabke, 1996], no entanto, o comportamento dos aços inoxidáveis com alto nitrogênio em condições de desgaste e particularmente de desgaste erosivo têm sido pouco estudado.

Neste trabalho avalia-se o comportamento de um aço AISI 410 com 0,20% e com 0,40% de nitrogênio na superfície e de um aço AISI 304L com 0,25% e 0,55% de nitrogênio na superfície, sobre condições de corrosão e erosão-corrosão. Os resultados foram obtidos numa célula de corrosão modificada para fazer incidir um jato do eletrólito ou de lama na superfície da amostra. Desta forma é possível obter informações sobre o efeito do fluxo da solução e da introdução de partículas duras sobre a resposta eletroquímica dos aços, através de curvas de polarização potenciodinâmica. Baseado nestes resultados, é feito um estudo do efeito do nitrogênio em alguns dos mecanismos do sinergismo erosão-corrosão dos dois tipos de aço inoxidável.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis

O surgimento do aço inoxidável no mercado na década de 1910 introduziu uma nova classe de materiais com boa resistência à corrosão, com aplicações fundamentalmente voltadas para a indústria alimentícia e médica. No entanto, os constantes desenvolvimentos realizados, tanto para melhorar as propriedades como para diminuir o preço, possibilitaram o uso dos aços inoxidáveis em nossos ambientes de moradia, trabalho e lazer: desde objetos decorativos, cozinhas industriais até a arquitetura. Nesta seção, são apresentadas as características mais representativas dos aços inoxidáveis, particularmente do aço martensítico e do austenítico, que são os materiais usados neste trabalho. Posteriormente, são discutidos os tipos de corrosão a que estes aços estão submetidos comumente, incluindo a erosão-corrosão.

2.1.1 Generalidades

Os aços inoxidáveis são os materiais mais comumente usados quando a resistência à corrosão é um fator importante. São materiais fáceis de conformar, possuem aspecto estético e higiênico e são recicláveis, o que os fazem particularmente atrativos na atualidade. São ligas compostas de ferro e cromo, sendo que o teor de cromo mínimo para obter imunidade em ambientes agressivos é de 10,5%. O nível de resistência à corrosão é obtido através da formação de uma camada fina de óxido, rica em cromo, sobre a superfície do material, denominada camada passiva; esta camada tem alguns nanômetros de espessura, é altamente aderente, contínua, compacta e isola o material dos efeitos químicos externos [Ningshen et al., 2007].

Outros elementos de liga são adicionados na composição destes materiais para modificar as características da camada passiva, responsável pela proteção da superfície do aço, ou para obter estruturas metalúrgicas que cumpram com outros requisitos específicos da aplicação. Os elementos usados para melhorar as características passivas são o níquel e o molibdênio [Talbot-Talbot, 1998]. Outros elementos como o titânio e o nióbio são usados para controlar efeitos deletérios de elementos como o carbono, que promove a formação de carbonetos de cromo. O nitrogênio, por sua vez, elemento com forte poder gamagênico é geralmente usado para substituir o níquel, cujo preço tem subido continuamente nos últimos anos. Além

disso, a adição de nitrogênio traz inúmeras vantagens adicionais, que serão discutidas ao longo deste trabalho. Os elementos adicionados aos aços inoxidáveis podem influenciar o equilíbrio de fases em dois aspectos diferentes: a alteração da estabilidade relativa da austenita e a ferrita sendo classificados como elementos gamagênicos (Ni, Mn, N, Cu, C) ou alfa-gênicos (Mo, Cr, Ti, Al, V), ou ainda formadores ou não de carbonetos mais estáveis do que os carbonetos de ferro [Pickering, 1976].

2.1.2 Aços inoxidáveis martensíticos

2.1.2.1 Características

Os aços inoxidáveis martensíticos foram os primeiros desenvolvidos comercialmente, sendo usados para a fabricação de facas. Este grupo de aços é constituído essencialmente por uma liga de ferro e cromo. O teor de cromo de uma liga inoxidável deve estar acima do mínimo necessário para formar uma camada passiva (10,5%). Por outro lado, segundo o diagrama de fases apresentado na Figura 2.1, numa liga Fe-Cr, o teor máximo de cromo, que possibilita a obtenção de martensita após resfriamento brusco (laço de gama) é de cerca de 12%.

Figura 2.1 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr [Lula, 1986]

Estas ligas são magnéticas e possuem estrutura tetragonal de corpo centrado (tcc), quando temperadas. A resistência mecânica obtida após tratamento térmico de têmpera depende do teor de carbono, elemento que desempenha um papel importante nestes aços e permite classificá-los como aços martensíticos de baixo (turbinas), médio (cutelaria) e alto carbono (resistentes ao desgaste). A observação do diagrama da figura anterior mostra que o campo austenítico termina para 12% Cr. A adição de um elemento gamagênico como o carbono ou

o nitrogênio amplia o tamanho do campo austenítico e permite adicionar mais cromo. Desse modo, é possível obter uma composição que possibilita a transformação martensítica, tem alto cromo para garantir a passividade e ao mesmo tempo contém carbono para aumentar a dureza e a resistência mecânica. Como se vê na figura 2.2, adicionando carbono ou nitrogênio, o teor de cromo pode ser aumentado para valores em torno de 25% [Lula, 1986].

Figura 2.2 - Efeito da adição de carbono e nitrogênio sobre o domínio da fase γ no sistema Fe-Cr [Lula, 1986]

Assim, estes aços contêm entre 12 e 18% de cromo, 0 e 4% de níquel e 0,1 e 1% de carbono e adições de outros elementos como molibdênio, vanádio, nióbio, alumínio, e cobre. Observa-se, que estes tipos de aço têm maior concentração de carbono comparado com outros tipos de aço inoxidável (principalmente os austeníticos), portanto têm a tendência a formar carbonetos de cromo, prejudicando sua resistência à corrosão.

As ligas martensíticas são projetadas de forma a apresentar alta temperabilidade e resistência mecânica e são usadas principalmente em indústrias químicas e petroquímicas, geração hidroelétrica, motores de turbinas a gás, compressores e discos, bem como, para ferramentas, talheres e algumas partes estruturais de aviões e motores [Sedriks, 1996]. O tratamento térmico a que são submetidos estes materiais é essencialmente o mesmo realizado nos aços de baixo carbono ou baixa liga, sendo a principal diferença entre eles que o maior teor de elementos de liga leva a uma cinética de transformação mais lenta (dos produtos de transformação por difusão: ferrita, perlita, etc.) e a uma melhor temperabilidade. O tipo mais comumente usado desta família é o aço AISI 410, que contém aproximadamente 12% Cr e 0,1% C, e pertence ao grupo de baixo carbono. Para atingir as condições de maior resistência neste aço, se realiza um tratamento térmico de têmpera, partindo de uma austenização em temperaturas entre 925 e 1283 K durante aproximadamente 1 hora por polegada de espessura. Este tratamento deve ser seguido por

um tratamento de revenido. O efeito da temperatura de revenido nas propriedades mecânicas e na dureza de um aço AISI 410 austenizado a 1283 K são mostrados na figura 2.3. Observa-se que a dureza atingida permanece constante até temperatura de revenido de aproximadamente 673 K, valor a partir do qual começa a cair, passando de 400 HBN (~ 43 HRC) a 200 HBN (~ 14 HRC) para revenido ao redor de 973 K. A curva de energia de impacto mostra que o aço AISI 410 é susceptível à fragilidade a 748 K, devido à decomposição espinodal com formação de α' , o que aumenta a resistência e a dureza, mas reduz a ductilidade e a tenacidade. Assim é recomendável escolher uma temperatura de revenido abaixo da faixa de temperatura de fragilização de revenido (< 473 K) ou acima da temperatura na qual a homogeneização da composição química ao redor do carboneto seja possível (> 850 K).

Figura 2.3 - Efeito das temperaturas de revenido nas propriedades mecânicas do aço AISI 410 austenizado a 1283 K por 30 minutos [Davis, 1996]

2.1.3 Aços inoxidáveis austeníticos

2.1.3.1 Características

Os aços inoxidáveis austeníticos são resultantes da estabilização da austenita à temperatura ambiente, o que se consegue normalmente com adições de níquel ao ferro. Estes aços não podem ser endurecidos por tratamento térmico, mas podem ser endurecidos

por deformação plástica, possuem estrutura cúbica de face centrada (fcc) e são não magnéticos. Em geral têm boa ductilidade, conformabilidade e tenacidade, mesmo em temperaturas subzero. As aplicações deste grupo de aços em ambientes corrosivos e em alta temperatura são numerosas, sendo um tipo de aço fundamental na indústria alimentícia, farmacêutica e química, o que equivale a mais de 70% da produção de aço inoxidável.

A figura 2.4a mostra a região austenítica em uma liga de Fe-18% Cr, com diferentes teores de níquel. Este diagrama mostra que para baixas temperaturas as ligas com alto níquel transformariam para ferrita, no entanto, a transformação é tão lenta que a austenita persiste durante o resfriamento até a temperatura ambiente e ainda até temperaturas subzero. A figura 2.4b mostra a faixa de composições de uma liga Fe-Cr-Ni nas quais se tem austenita estável na temperatura ambiente.

Figura 2.4 - a) Efeito do teor de níquel na estabilidade da fase austenítica num aço com 18% de cromo. b) Faixa de composições para uma liga Fe-Cr-Ni para a qual a fase austenítica é estável na temperatura ambiente [Lula, 1986].

A composição básica destes aços contém cromo entre 18 e 25%, níquel entre 8 e 20% e baixos teores de carbono; contém também adições de molibdênio, nióbio ou titânio e são austeníticos em todas as temperaturas, ainda que dependendo da composição estes aços podem conter alguma porcentagem de ferrita delta. Uma das ferramentas comumente usadas para representar o efeito de diferentes elementos na microestrutura dos aços inoxidáveis é o diagrama de Schaeffler-DeLong, mostrado na figura 2.5. O diagrama mostra os limites de campos das fases austenita, ferrita e martensita em termos do níquel e cromo equivalentes, à temperatura ambiente, após resfriamento brusco de temperaturas na faixa de 1100°C. Ele foi desenvolvido inicialmente para soldagem, com o intuito de prever a microestrutura das soldas, e determinar aspectos tais como, se um depósito vai conter uma pequena quantidade de ferrita, prever a composição de um eletrodo para evitar a formação de ferrita ou evitar a formação de martensita quando se requer máxima ductilidade

[Shaeffler, 1949]. No entanto, o seu uso tem-se estendido além da soldagem com a introdução do efeito de outros elementos nas equações de cromo e níquel equivalente. Ainda que o uso do diagrama tenha-se estendido bastante, a leitura deve ser feita cuidadosamente, pois não se especificam temperaturas nem velocidades de resfriamento e diferentes autores propuseram diferentes elementos e coeficientes associados a cada um. Assim, a incerteza sobre os limites entre os diferentes campos cresce [Badeshia-Honeycombe 2006; Davis, 1996; Shaeffler, 1949]. Levando essas características em conta, a observação do diagrama mostra que para manter a estrutura austenítica, precisa-se de altos teores de elementos gamagênicos como o níquel ou manganês.

Figura 2.5 - Diagrama de Schaeffler [Davis, 1996]

A composição dos aços comerciais é projetada para obter uma estrutura quase completamente austenítica com o mínimo custo. Na prática isso implica a diminuição do níquel, dado que é um elemento de liga muito caro (Tabela 2.1) e cuja tendência no mercado é continuar aumentando de preço, segundo mostra a Figura 2.6. O preço do níquel é responsável por mais de 60% do custo do aço inoxidável austenítico [Talbot-Talbot, 1998]. O carbono pode substituir uma pequena, mas economicamente significativa, quantidade de níquel. O máximo teor de carbono que é conveniente reter em solução é 0,06% e a composição para obter um aço completamente austenítico com o mínimo de níquel é 18% de cromo, 9% de níquel e 0,06% de carbono. Há alguns tipos de aços inoxidáveis mais caros, projetados especialmente para soldagem e operações a quente como os da classe L, com baixo conteúdo de carbono (contém até 0,03% de C), mas que deve ser compensado com níquel para estabilizar a austenita ou aqueles com titânio e nióbio para formar precipitados mais estáveis que os carbonetos de cromo.

Figura 2.6 - Tendência do preço do níquel no mercado durante os últimos cinco anos [Infomine, 2007]

Tabela 2.1 - Custo de alguns dos elementos de liga envolvidos na produção de aço inoxidável austenítico [Infomine, 2007]

Material	Preço US\$/ton em 2007	Teor	Contribuição ao preço %
Cromo	6900	0,18	14
Níquel	54000	0,1	59
Molibdênio	68000	0,03	22
Manganês	1505	0,02	0,3
Ferro	600	0,67	4

2.1.4 Corrosão em aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis apresentam taxas de corrosão menores que as apresentadas por outros materiais devido ao fato de sofrerem passivação quando são expostos à atmosfera ou outros meios oxidantes. A passivação está baseada na capacidade do material de formar uma camada de óxido superficial muito fina (alguns nanômetros), que atua como barreira de difusão e tem propriedades elétricas específicas, conseguindo diminuir as taxas de corrosão dos metais [Sedriks, 1996; Kruger, 1989]. No entanto, as baixas taxas de corrosão observadas nos aços inoxidáveis somente são observáveis em algumas condições, e o termo inoxidável é mantido só por tradição. O fato de estes aços sofrerem corrosão acentuada em condições particulares decorre da instabilidade da camada passiva em

Figura 2.8 - Pites formados na superfície de um aço austenítico AISI 304 submetido a corrosão em 0,5M H_2SO_4 +3,5%NaCl e agitação. Superfície lixada previamente ao ensaio com lixa 600.

A corrosão por pite é induzida por íons haletos, mais comumente íons cloreto ou o seu precursor o íon hipoclorito ClO^- , mas também por íons brometo. Os aços são susceptíveis a pite em diversos ambientes aquosos que contém estes tipos de íons, incluindo meios neutros em que outros tipos de corrosão não são muito comuns. Daí que os aços inoxidáveis podem sofrer corrosão por pite em contato com água do mar, atmosferas marinhas, misturas ácidas contendo cloreto em processamento químico, resíduos de desinfetantes, entre outros. Além da composição do eletrólito, outras variáveis como temperatura e velocidade afetam também a resposta do material. O pite é associado normalmente com condições de estagnação e em princípio, o aumento da velocidade do eletrólito diminui o ataque por pite. Por outro lado, a corrosão por pite pode ser alterada significativamente pela composição química do material e por características metalúrgicas da superfície, como o conteúdo de inclusões, dado que estas atuam como locais preferenciais para a iniciação do pite [Jones, 1992].

Uma combinação do efeito de algumas destas variáveis se mostra na figura 2.9, que mostra a concentração de íons cloreto admissível para diferentes temperaturas de trabalho de trocadores de calor construídos com aço inoxidável AISI 304 ou AISI 316. Observa-se, que para uma concentração de 120 ppm de íon cloreto, o aço AISI 316 permite trabalhar até 340 K ($1/K = 0,0029$) sem sofrer corrosão por pite, enquanto que o AISI 304 só pode chegar até 316 K ($1/K = 0,0031$). Isso devido ao efeito do molibdênio na composição química do AISI 316.

Figura 2.9 - Efeito da concentração de cloreto e da temperatura na corrosão localizada para dois aços inoxidáveis austeníticos [Eifird-Moller, 1978]

A corrosão por pite acontece por um processo autocatalítico; assim, o processo de corrosão dentro do pite produz as condições necessárias para o seu próprio crescimento. A formação de um pite inclui dois processos, um de nucleação e outro de crescimento. Durante a nucleação o íon cloreto é adsorvido na camada passiva e forma ligações do tipo CrCl , conduzindo à dissolução localizada da camada passiva. Posteriormente o pite pode repassivar ou continuar crescendo. O processo de crescimento é esquematizado na figura clássica de Fontana e Green em que um metal M está sendo atacado por uma solução que contém íons cloreto, como mostra a figura 2.10 [Fontana-Greene, 1986]. Inicialmente, o metal sofre um processo de dissolução rápida no núcleo do pite. Em um curto período de tempo, o oxigênio no núcleo é consumido, e com isso, a redução de oxigênio diminui. Este fato junto com a dissolução metálica dentro do pite, criam um excesso de carga positiva em seu interior, provocando a migração de novos íons cloreto, que restauram a neutralidade de carga na região. Cria-se assim uma alta concentração de MCl . Exceto pelos metais alcalinos (Na , K , etc), os sais metálicos, que incluem cloreto e sulfeto sofrem hidrólise na água. A equação 2.1 mostra como a solução aquosa de um cloreto metálico do tipo MCl se dissocia em um hidróxido insolúvel e um ácido livre:

Os íons cloreto e hidrogênio criados na hidrólise aceleram as taxas de corrosão ao diminuir o pH dentro do pite. Por outro lado, como a solubilidade do oxigênio em soluções concentradas é muito baixa, a reação de oxigênio não se apresenta dentro do pite, portanto deve continuar acontecendo nas regiões que o rodeiam e esta reação protege a superfície. Assim, o pite se forma numa pequena área onde a camada passiva apresenta algum defeito, sendo que ao redor a superfície permanece intacta.

Figura 2.10 - Esquema do processo de formação de um pite na superfície de um metal [Fontana-Greene, 1986]

Em decorrência, a área afetada torna-se uma região anódica rodeada de áreas catódicas. As células ativas/passivas assim criadas estimulam o ataque nas áreas anódicas e o crescimento dos pites e determinam a aparição de um padrão de ataque discreto distribuído na área inteira da superfície metálica. A formação do pite ocorre por nucleação e crescimento. Uma vez nucleado o pite, pode repassivar, assim como pode crescer promovendo a perfuração do material, tornando a peça não utilizável ou gerando uma falha catastrófica.

Monitorar a corrosão por pite é uma tarefa complicada, pois os pites formados são de difícil visualização, a perda de massa associada a eles é desprezível e a velocidade de crescimento muito rápida, além de haver uma tendência de serem encobertos por depósitos.

Historicamente, o ataque por pite tem se caracterizado por diferentes parâmetros, que incluem (1) a temperatura crítica de pite (CTP), (2) o número de resistência ao pite equivalente PREN, (3) o tamanho dos pites e (4) o potencial de pite.

O fato da resistência ao pite diminuir com o aumento da temperatura constitui a base para definir esta resistência em termos de uma temperatura crítica, abaixo da qual se tem uma camada passiva estável. Esta temperatura se determina experimentalmente polarizando a superfície da amostra acima do potencial de corrosão e aumentando a temperatura progressivamente. Por outro lado, o número de resistência ao pite equivalente PRE/PREN é

mais usado para seleção de materiais de aços austeníticos e duplex. Este parâmetro pode ser calculado pela expressão:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 10-30\% \text{N} \quad (2.2)$$

Para aços duplex, o coeficiente mais usado para o nitrogênio é 16 e para austeníticos 30. Nota-se a forte influência do nitrogênio seguida pela do molibdênio. Valores maiores que 40 são necessários para evitar a corrosão por pite e em fresta em ambientes marinhos. Apesar de ser amplamente usado e de oferecer uma medida quantitativa de desempenho, o PREN não leva em conta outros fatores como outros elementos constituintes da composição química do aço, o eletrólito (esta equação foi desenvolvida para meio ácido) e fatores metalúrgicos como impurezas e microestrutura, que podem ser importantes ao determinar a tendência à corrosão por pite. A tabela 2.2 mostra valores do PREN para alguns aços inoxidáveis.

Tabela 2.2 – PREN para alguns aços inoxidáveis

Material	PREN (Coeficiente para o nitrogênio = 16)
AISI 430	17
AISI 304	18
AISI 316	24
AISI 316LN	26
ASTM F138	27,50
ASTM F1586	35
Bohler P558	37

Outro método utilizado é a profundidade do pite como caracterização do nível de dano. No entanto, a variação estatística é muito alta e a profundidade média não é um bom parâmetro, pois os pites realmente importantes são aqueles mais profundos. Assim, a máxima profundidade de pite pode dar uma idéia sobre o nível de dano, embora este parâmetro não deve ser usado para predizer a vida de um equipamento, dado que a profundidade do pite também é função do tamanho da amostra como mostra a figura 2.11. Não obstante, este parâmetro pode ajudar para estabelecer uma classificação de resistência entre materiais [Fontana-Greene, 1986]. A profundidade, a densidade de pites e o tamanho superficial, podem ser comparados com tabelas-padrão, ainda que o procedimento muito trabalhoso para avaliar a resposta de um número considerável de amostras (Figura 2.12).

Figura 2.11 Probabilidade de encontrar um pite de certa profundidade em função da área da amostra [Fontana-Greene, 1986]

Outra medida que tem mostrado boa correlação com a resistência ao pite de diversas ligas é o potencial de pite. Quanto mais nobre for o potencial de pite (E_p) mais resistente é a liga à nucleação de pites. A figura 2.13 mostra a influência de alguns elementos de liga no potencial de pite de um aço inoxidável austenítico. Observa-se que o nitrogênio e o molibdênio levam o potencial de pite para valores significativamente mais nobres do que elementos como o cromo. Sendo o efeito do nitrogênio mais marcado do que o do molibdênio.

	<u>A</u> Densidade	<u>B</u> Tamanho	<u>C</u> Profundidade
1	$2.5 \times 10^3/\text{m}^2$	0.5mm^2	0.4mm
2	$1 \times 10^4/\text{m}^2$	2.0mm^2	0.8mm
3	$5 \times 10^4/\text{m}^2$	8.0mm^2	1.6mm
4	$1 \times 10^5/\text{m}^2$	12.5mm^2	3.2mm
5	$5 \times 10^5/\text{m}^2$	24.5mm^2	6.4mm

Figura 2.12 - Padrão de comparação para a densidade, tamanho e profundidade de pites [Jones, 1992]

Figura 2.13 - Influência de alguns elementos de liga no potencial de pite [Speidel, 1991].

Uma outra medida é chamada potencial de proteção E_{prot} , e tem sido definido a partir das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica. Depois de um certo grau de polarização acima de E_p , a direção de polarização é revertida e é avaliada a histerese da curva. O cruzamento da curva reversa com a curva de potencial crescente define o potencial de proteção, potencial abaixo do qual qualquer pite formado não tem condições para continuar crescendo. Acima de E_p , os pites que nucleiam têm condições de crescer e entre E_p e E_{prot} , só os pites já formados continuam crescendo. Uma liga com boa resistência ao pite vai apresentar menor histerese do que uma susceptível a este tipo de corrosão, como ilustra a figura 2.14, na qual a liga C273 apresenta melhor resistência à corrosão por pite do que o aço AISI 304.

Figura 2.14 - Curvas de polarização potenciodinâmica para dois materiais com boa repassivação (C273) e repassivação moderada (AISI 304) em função do tamanho do anel de reversão formado [Jones, 1992]

2.1.4.2 Erosão e erosão-corrosão.

A erosão é definida pela norma ASTM G76 como o dano causado a uma superfície pelo impacto de partículas sólidas ou de um fluido multicomponente. Este tipo de desgaste é particularmente danoso para os materiais cuja resistência à corrosão depende da presença de uma camada protetora, como os aços inoxidáveis, pois expõe o substrato à ação de agentes oxidantes e corrosivos, gerando uma condição de erosão-corrosão. Comumente, quando a erosão e a corrosão estão presentes num sistema, os mecanismos de danos se reforçam mutuamente levando a uma aceleração na taxa de perda de material. Na figura 2.15 observa-se a aparência de um rotor de uma bomba centrífuga atacada pela ação de partículas erosivas.

Figura 2.15 - Aparência de um rotor de uma bomba submetido a erosão-corrosão [Corrosion doctors, 2007]

2.2 Erosão

Devido à grande importância tecnológica, este tipo de desgaste tem sido estudado amplamente há várias décadas, tendo sido possível formar uma considerável base de dados sobre a resistência à erosão de diversos materiais. Contudo, a tentativa de modelar o comportamento destes materiais através de relações entre a taxa de desgaste erosivo e as propriedades mecânicas, não tem sido completamente bem sucedida. Nesta seção, apresenta-se uma breve resenha sobre as principais variáveis que afetam o fenômeno, bem como sobre os principais modelos de desgaste erosivo que fundamentam a compreensão atual do fenômeno.

2.2.1 Definição

O desgaste erosivo de uma superfície é o dano causado pelo impacto de partículas sólidas, líquidas ou gasosas ou uma combinação delas. A quantificação do desempenho do material em erosão se faz normalmente através da taxa de erosão, que pode ser definida como a perda de material medida em termos de massa, volume ou redução de espessura, por unidade de área do alvo e por unidade de tempo ou massa de partículas.

O desgaste erosivo não é um fenômeno completamente entendido, e parte da sua complexidade tem a ver com o fato de os tempos de interação partícula-fluido-superfície são muito pequenos, e por tanto o fenômeno é de natureza fundamentalmente dinâmica. Com isso, as propriedades que normalmente se usam para caracterizar o comportamento dos materiais frente a algum tipo particular de solicitação, nem sempre são as apropriadas para entender este fenômeno. De um lado, são as propriedades com as que se tem familiaridade e permitem fazer algumas considerações vantajosas no desenvolvimento dos modelos; de outro lado, essas propriedades nem sempre correspondem com o estado real de esforços e deformações do material em condições dinâmicas. Mesmo assim, a maior parte dos modelos propostos que usam propriedades estáticas tem servido para prever alguns resultados posteriormente apoiados pela experimentação; no entanto, ainda não existe um modelo de erosão razoável que dê conta de explicar vários dos fenômenos observados e as taxas de perda de material.

Uma desvantagem dos modelos existentes é que não levam em conta que a erosão resulta de uma seqüência de múltiplos eventos, que levam ao dano da superfície. Entretanto, os modelos propostos na literatura descrevem a erosão como sendo resultante de um único evento que se repete.

Por outro lado, o modelamento da erosão tem um problema comum ao estudo dos diferentes tipos de desgaste, que tem a ver com a grande quantidade de variáveis relacionadas com o tribo-sistema, que podem influenciar a taxa de perda de material. Assim, há uma grande dificuldade em se construir um modelo que seja facilmente manipulável e representativo dos diversos resultados obtidos em campo. Normalmente, os modelos existentes representam bem somente os resultados experimentais, a partir dos quais foram construídos. As tentativas de utilizá-los para condições experimentais diferentes geralmente são fracassadas.

2.2.2 Variáveis importantes

O ângulo de impacto das partículas erosivas determina fortemente os mecanismos de remoção de material de uma superfície submetida a desgaste erosivo. A figura 2.16 apresenta as curvas experimentais de taxa de desgaste erosivo em função do ângulo de impacto, para materiais cujo comportamento pode ser considerado dútil ou frágil, em ensaios de erosão [Finnie, 1995]. Observa-se que o material dútil (liga de Al) apresenta máximo desgaste ao redor de 20°, enquanto, o material com comportamento frágil apresenta máximo desgaste para o impacto normal. É importante notar que há uma diferença nas escalas em que se lêem as perdas de massa do material dútil e do material frágil, de uma ordem de grandeza, pois várias referências na literatura não dão ênfase a esse detalhe [Hutchings, 1992; Batchelor-Stachowiak, 1988].

O outro parâmetro fundamental para determinar a taxa de erosão é a velocidade de impacto das partículas, pois determina a quantidade de movimento trocada entre as partículas e a superfície durante o impacto. Observa-se que a taxa de desgaste erosivo cresce com o aumento da velocidade de impacto, segundo uma expressão do tipo:

$$E = KV^n \quad (2.3)$$

Onde E é a taxa de erosão, K é uma constante, V é a velocidade das partículas e n um expoente que pode variar entre 2 e 3. A figura 2.17 mostra a variação da taxa de desgaste do cobre quando impactado por partículas de SiC para ângulos de incidência de 20 e 90°.

Figura 2.16 - Influência do ângulo de impacto na taxa de erosão do alumínio e da alumina com partículas de SiC a 152 ms^{-1} [Finnie, 1995]

Figura 2.17- Taxa de erosão do cobre em função da velocidade de impacto das partículas [Hutchings, 1992]

Outras variáveis importantes do tribo-sistema submetido à erosão são as propriedades mecânicas e físicas do material, como a dureza, a tenacidade, a ductilidade, e a condutividade térmica; as propriedades e características das partículas como tamanho e forma, dureza e tenacidade, e finalmente a natureza, gasosa ou líquida do fluido, sua temperatura e a sua viscosidade. As propriedades mecânicas do material, medidas em ensaios dinâmicos, como fadiga de contato e resistência ao impacto, têm recebido especial atenção nos estudos de erosão, durante os últimos anos, por serem mais representativas do estado de esforços a que é submetido o material durante a erosão.

2.2.3 Alguns modelos de desgaste erosivo

Os primeiros modelos formais do desgaste por erosão, publicados em periódicos de língua inglesa são da década de 1960, como os trabalhos de Finnie e Bitter. Os modelos estabelecidos por estes pesquisadores, junto com os trabalhos posteriores de Levy, Hutchings e Sundararajan determinaram grande parte do conhecimento atual sobre modelos de erosão de materiais dúteis. Estes modelos baseiam-se na descrição de algum dos mecanismos de remoção de material observados em erosão, que são apresentados na figura 2.18. Para impacto rasante, os mecanismos identificados de dano e remoção de material são o corte e o sulcamento; já para impacto normal têm sido propostos vários mecanismos, como fadiga superficial ou a formação de camadas superficiais endurecidas, que são removidas posteriormente por fratura frágil, fragmentação de partículas, delaminação e extrusão. Para velocidades muito altas de incidência de partículas, devido às altas taxas de deformação, ocorre aquecimento do material e fusão localizada.

Figura 2.18 - Mecanismos de remoção de material em erosão. Adaptada de [Zum Gahr, 1987; Batchelor-Stachowiak, 1988]

Durante a década dos 60, Finnie apresentou vários trabalhos reconhecidos por tentar entender os princípios fundamentais e os mecanismos por trás do desgaste erosivo de materiais dúcteis. O modelo do Finnie é um modelo puramente mecânico para materiais dúcteis, que supõe que as forças na ponta de uma partícula são proporcionais à profundidade de corte no material alvo, de forma semelhante ao considerado em usinagem de metais. Assim, o corte é o mecanismo de remoção do material para ângulos de impacto rasantes.

Resolvendo as equações de movimento da partícula, Finnie determinou a quantidade de material removido, calculando a área varrida pela ponta, como esquematizado na Figura 2.19.

Figura 2.19 - Esquema de uma partícula abrasiva impactando a superfície e cortando-a de maneira ideal [Finnie, 1960]

onde o volume Q de material arrancado é determinado por:

$$Q = \frac{cM^2}{p} f(\alpha) V^n \quad (2.4)$$

onde c é a quantidade de partículas que cortam de maneira ideal (sem deformação plástica), M é a massa das partículas, p é a pressão de escoamento, V é a velocidade das partículas, f é uma função que depende do ângulo de impacto e n é um expoente que varia entre 2,2 e 2,4. O valor de n maior que 2 pode ser entendido como decorrente da contribuição não só da energia cinética associada com a translação, como também, com a energia cinética associada à rotação das partículas erosivas.

É notável como este modelo analítico tão simples consegue prever com sucesso o pico de erosão e a forma da curva de taxa de erosão para ângulos rasantes mostrado na figura 2.16. Entretanto, o modelo não consegue prever o desgaste para ângulos de impacto maiores do que 15° , porque o valor de perda de massa cai para zero para ângulo de 90° . Este comportamento é devido ao fato de que a partir de 15° outros mecanismos entram em operação e a hipótese sobre o mecanismo de corte como único operante já não é completamente válida. Além da desvantagem mencionada acima, a determinação quantitativa da taxa de erosão, usando a equação de Finnie apresenta algumas dificuldades, pois tanto a estimativa do parâmetro c como a de p é complicada.

Finalmente, este modelo não leva em conta o efeito das partículas que impactam a superfície e não a cortam idealmente; algumas impactam e só deixam crateras, lábios e material acumulado na borda das crateras (pile-up). Em outras palavras, o modelo não leva em conta a remoção de material por acúmulo de dano.

Este modelo foi posteriormente modificado por Bitter [Bitter, 1963], que acrescentou o efeito do “desgaste por deformação” ao efeito de corte proposto por Finnie. O modelo de Bitter assume que estes dois mecanismos trabalham simultaneamente, sendo a perda de material da superfície a soma dos dois mecanismos, com o corte dominando para ângulos baixos enquanto que o desgaste por deformação domina para ângulos maiores. No artigo sobre o mecanismo de desgaste por deformação, a perda de material é expressa por:

$$W_D = \frac{1}{2} \cdot \frac{M \cdot (V \cdot \sin \alpha - K)^2}{\varepsilon} \quad (2.5)$$

Sendo W_D a perda volumétrica, M e V a massa e velocidade das partículas, respectivamente, α o ângulo de impacto, K uma constante calculada a partir das propriedades mecânicas e físicas e ε a energia necessária para remover uma unidade volumétrica de material.

O modelo de Bitter consegue explicar a perda de material para ângulos maiores do que 15° , o que é um avanço enorme com relação ao modelo inicial do Finnie. No entanto, o modelo precisa do uso de constantes empíricas como K para ajustar os dados experimentais, que não podem ser determinadas independentemente dos testes.

Durante os anos 70, Hutchings desenvolveu um outro modelo para desgaste erosivo de metais, baseado na idéia de que a erosão sob impacto normal em materiais dúteis acontece por um mecanismo de fadiga de baixo ciclo [Hutchings, 1981]. O modelo usa o critério de deformação plástica crítica para determinar quando vai ser removido material. Este modelo tem uma série de limitações: não considera o encruamento das superfícies; depende de parâmetros empíricos e foi desenvolvido para o impacto isolado de esferas a 90°. Além disso, o modelo não considera o papel das partículas nas taxas de desgaste erosivo, sendo que algumas características dos abrasivos podem produzir mudanças dramáticas no comportamento em erosão, incluindo a chamada transição dútil-frágil.

Apesar disso, este modelo consegue reproduzir alguns resultados experimentais qualitativos e quantitativos. Outro ponto interessante do trabalho de Hutchings tem a ver com a discussão sobre a importância da utilização de propriedades como ductilidade e dureza dinâmica nos modelos e a abordagem do problema através de balanço de energia, como se mostra na figura 2.20.

Figura 2.20 - Balanço de energético de um impacto normal de uma partícula erosiva esférica [Hutchings, 1981]

Alguns anos depois, Sundararajan e Shewmon apresentaram um modelo para erosão sob impacto normal, baseado em que a erosão sob impacto normal ocorre com remoção de lábios extrudados localizadamente na borda da cratera; os lábios são removidos quando se excede uma deformação plástica crítica [Sundararajan-Shewmon, 1983]. Eles consideram o efeito de variáveis mais sofisticadas, como o atrito, a formação de camadas superficiais encruadas, propriedades térmicas do material e a densidade e tamanho das partículas. No entanto, as expressões derivadas dependem de uma grande quantidade de variáveis que limitam a utilização do modelo aos casos em que se conhecem todas as variáveis.

Por outro lado, Levy estudou a erosão-corrosão em alta-temperatura e por lamas. Levy e Yau estudaram o efeito das propriedades do líquido nas curvas de erosão, em função do ângulo de impacto, obtidas anteriormente por Finnie, para o caso em que o fluido portador era gasoso (Figura 2.16). Eles observaram que a forma da curva muda, como mostra a figura 2.21, aparecendo um pico para ângulos intermediários e obtendo valores máximos para impacto normal à superfície em diferentes tipos de aço, entre eles o AISI 410 e o AISI 304 [Levy-Yau, 1984]. Os autores relacionam esta diferença nos resultados com o efeito da viscosidade e da camada limite do líquido na superfície do sólido. A penetração é mais eficiente para ângulos grandes e, portanto, o máximo ocorre para ângulo de 90°.

Figura 2.21 - Efeito da velocidade e o ângulo de impacto na taxa de erosão de um aço inoxidável martensítico (a) e um austenítico (b) [Levy-Yau, 1984]

Essas curvas mostraram que há características do meio que influenciam de maneira determinante as taxas de desgaste, além de prover um meio de resfriamento para o possível aquecimento gerado pelo impacto das partículas. Algumas destas características são: viscosidade, densidade, turbulência, corrosividade e capacidade de lubrificação. Levy chama a atenção para o fato de que nenhuma das considerações sobre a camada limite, a

viscosidade do fluido e o campo de fluxo é levada em conta nos modelos de erosão, dado terem sido estabelecidas para erosão a seco.

Continuando a discussão sobre o efeito das características do meio, vale a pena mencionar que o efeito do campo de fluxo na erosão por lamas passou a ser estudado somente durante os últimos anos. O uso de novas técnicas como a medição de velocidade de fluidos por laser Doppler e a melhoria na capacidade de cálculo dos computadores tem permitido compreender melhor a estrutura do fluxo turbulento e os fluxos multifásicos, e desenvolver estudos de dinâmica de fluidos computacional (CFD), que trazem informação de valor a respeito da influência do campo de fluxo, sobre os ângulos de máxima erosão e a influência da forma das partículas nesses máximos [Gustavsson, 2002]. Hojo e colegas fizeram uma análise teórica de um fluxo bifásico líquido-partículas e mostraram como as trajetórias destas últimas se curvam perto da superfície, fazendo com que a área realmente exposta à erosão seja menor do que aquela encontrada na erosão a seco. Eles ressaltam como na erosão por lamas a velocidade e o ângulo de impacto mudam significativamente em diferentes posições da amostra [Hojo et al., 1986]. Posteriormente, Clark enfatizou que a chave para a solução de muitos problemas relacionados com erosão pode ser o conhecimento e a modificação da trajetória das partículas, mais do que a seleção de um outro material [Clark, 1992].

2.3 Sinergismo Erosão-corrosão

Erosão-corrosão é um termo geral que abriga um amplo espectro de interações entre mecanismos químicos, eletroquímicos e mecânicos, que vão desde a corrosão acelerada até o dano puramente mecânico. A ação combinada desses processos pode resultar em uma interação mútua, significativamente maior do que as contribuições individuais da corrosão e do desgaste isolados, resultando no fenômeno chamado de sinergismo positivo erosão-corrosão [ASTM G 119]. Nesta seção apresenta-se a definição do termo sinergismo erosão-corrosão, junto com as variáveis mais importantes de cada elemento do tribo-sistema que podem afetá-lo. Discutem-se as técnicas e equações usadas para quantificar o sinergismo e finalmente, apresenta-se um resumo com alguns resultados de outros pesquisadores sobre o desempenho dos aços inoxidáveis em condições de desgaste corrosivo-erosivo.

2.3.1 Generalidades

A erosão é o processo de desgaste mecânico gerado pelo impacto de partículas sólidas sobre a superfície do material. A corrosão, de outro lado, resulta da interação química ou eletroquímica do material com o meio ambiente. A interpretação do comportamento erosão-corrosão requer um conhecimento detalhado da cinética de erosão e de corrosão. No caso de existir um efeito sinérgico é importante esclarecer se é devido ao efeito da erosão sobre a corrosão, ou um efeito da corrosão sobre a erosão ou se ambos os mecanismos são atuantes. O conhecimento do mecanismo controlador do processo de dano do material passa a constituir uma informação útil para a seleção do material mais adequado e para a prevenção da erosão-corrosão, em um determinado sistema tribológico.

Vários autores afirmam que mesmo que a componente de corrosão seja muito pequena, a taxa de erosão-corrosão pode ser bem maior do que na ausência de corrosão. Pitt e Chang reportaram para um ferro fundido de alto cromo em solução 0,05M Na₂SO₄ com pH 8 e 15% de partículas de quartzo, perdas por erosão de 2 mg/cm²h, perdas por corrosão de 0,6 mg/cm²h e a perda em erosão-corrosão de 8 mg/cm²h, evidenciando um efeito sinérgico muito alto [Pitt-Chang, 1986]. Ainda que vários pesquisadores tenham estudado os processos de erosão-corrosão e discutido os possíveis mecanismos de dano, o mecanismo sinérgico erosão-corrosão num ambiente aquoso está longe de ser completamente entendido.

2.3.2 Modelamento

A perda de material num ambiente específico depende de muitos fatores inter-relacionados que incluem as propriedades e as estruturas dos materiais envolvidos, as propriedades físicas e químicas das partículas e do meio ambiente. Algumas das características mais importantes do tribo-sistema em um sistema que sofre erosão e em um sistema que sofre corrosão são mostradas na tabela 2.3. Esta variedade de fatores que afetam o comportamento do tribo-sistema em erosão e em corrosão, fazem com que o modelamento preditivo das taxas de perda de material submetido à erosão-corrosão seja ainda mais complexo, sendo necessária a criação de modelos específicos, que só são úteis quando utilizados nas mesmas condições em que foram determinados.

Tabela 2.3 - Alguns parâmetros importantes dos componentes do tribo-sistema submetido a erosão ou à corrosão.

ELEMENTO	EROSÃO	CORROSÃO
Fluido	Velocidade de impacto Ângulo de incidência Viscosidade Líquido ou gás	Composição química (pH) Temperatura Condição de fluxo Condutividade elétrica
Partículas	Concentração de partículas Forma Angulosidade Tamanho Tenacidade Dureza	-----
Superfície e sub-superfície	Dureza Dutibilidade Tenacidade Microestrutura Resistência ao impacto Resiliência Encruamento Composição química Temperatura	Microestrutura Gradientes de composição Qualidade superficial

O modelamento de processos de erosão-corrosão tem os mesmos problemas mencionados anteriormente para a erosão: um grande número de variáveis cuja importância pode variar enormemente, dependendo das particularidades do sistema, o que impede a formulação de um modelo geral que dê conta de explicar todas as observações e os dados experimentais. Uma alternativa visual interessante, para entender os regimes e mecanismos envolvidos na erosão-corrosão, são os mapas de desgaste, introduzidos por Ashby [Ashby, 2000] que relacionam diferentes propriedades e posteriormente desenvolvidos por Stack e colaboradores para aplicações de erosão e erosão-corrosão [Stack et al., 1997; Stack-Stott, 1993, Zhou et al., 1996]. A figura 2.22 mostra o mapa obtido por Stack para um aço carbono de baixa liga testado em condições de erosão-corrosão. Nos mapas encontram-se áreas diferenciadas para diferentes regimes de desgaste, bem como as transições e os mecanismos envolvidos em cada regime, em função de parâmetros importantes para o sistema, como a velocidade, o potencial, tamanho de partícula, dureza do material, etc.

2.3.3 Mecanismos

O principal mecanismo responsável pelo dano de ligas metálicas que sofrem passivação, quando submetidos às solicitações que envolvem erosão e corrosão é a contínua remoção de camadas passivas, como mostra esquematicamente a figura 2.23. A remoção contínua da camada passiva por efeito erosivo e o seu novo crescimento constituem uma forma muito mais eficiente de perda de material do que quando o material é simplesmente submetido à corrosão sem erosão. A corrosão também pode aumentar, devido à criação de uma célula

galvânica entre a pequena porção da superfície sem filme, que se torna anódica, e o resto da superfície (catódica). A camada de óxido de cromo, que se forma na superfície do aço, protege o substrato do dano mecânico, porém pode ser removida sob o impacto das partículas, deixando o substrato exposto ao meio corrosivo. Entretanto, se a carga aumenta ou o filme protetor é muito fino, o substrato irá sofrer também uma ação mecânica e a erosão-corrosão pode se tornar erosão pura.

Figura 2.22 - Mapa de regimes num processo de erosão-corrosão de um aço carbono de baixa liga testado em lama composta de bicarbonato em solução e partículas de alumina [Stack, 1999]

Figura 2.23 - Esquema ilustrativo do mecanismo de remoção da película passiva por ação mecânica de partículas abrasivas. [Batchelor-Stackowiak, 1988].

Por outro lado, vários fatores decorrentes da erosão podem aumentar a magnitude da corrosão: a área superficial das marcas de desgaste, a deformação plástica na região do contato, a remoção das camadas passivas e sulfatadas e os efeitos da agitação no eletrólito, como resultado do movimento [Stott et al., 1990].

Os processos de interação entre corrosão e erosão são múltiplos: podem variar desde processos em que o fluxo de eletrólito faz com que a camada passiva fique mais fina e a dissolução (corrosão) é dominante, até processos em que a etapa dominante é a remoção mecânica da película passiva, por ação cortante ou por fratura induzida por impacto das partículas erosivas em suspensão na lama. No primeiro caso, a camada passiva pode ter

uma espessura de equilíbrio, que é função da taxa de transferência de massa e da cinética de crescimento e onde a taxa de erosão-corrosão é controlada pela dissolução da camada protetora. Já no segundo caso a camada passiva é removida completamente e o dano mecânico do metal base é o mecanismo dominante.

Entre esses extremos podem ocorrer fenômenos de gradações diferentes: (1) a camada é removida por dissolução e a lama induz esforços cortantes; entretanto, pode ocorrer repassivação e então a taxa de erosão-corrosão é função da frequência da remoção do filme, da dissolução do material base e da taxa de repassivação posterior; (2) a camada é removida e não se forma novamente; a taxa de erosão-corrosão é a taxa em que o metal base pode se dissolver; ou (3) a camada é removida e a superfície do metal base é danificada mecanicamente, o que contribui para a perda de massa, i.e. a taxa de erosão-corrosão é igual à taxa de dissolução do metal base mais o possível efeito sinérgico com o dano mecânico. Esses processos são ilustrados na figura 2.24.

A literatura é rica em proposições de mecanismos de interações positivas e negativas entre erosão e corrosão e as diversas proposições são listadas a seguir:

2.3.3.1 Corrosão aumentada por erosão

- A erosão remove a camada passiva, que tem que se formar de novo; a reformação da camada passiva pode ser impedida pela corrosão [Fontana-Grenne, 1986].
- O impacto das partículas aumenta a rugosidade e diminui o potencial de pite [Burstein-Sasaki, 2000]
- O impacto das partículas pode modificar a uniformidade das tensões residuais na superfície e, portanto, a resposta eletroquímica, devido à deformação plástica. Criam-se pontos ativos nas crateras, e assim, em zonas de concentração de esforços diferenciados pode-se estabelecer uma célula eletroquímica [He et al., 2005].

Figura 2.24 - Espectro de possíveis fenômenos num sistema submetido à erosão-corrosão. Adaptada de [Poulson, 1999]

- O impacto das partículas gera pontos de elevada deformação plástica, alta concentração de discordâncias e defeitos, aumentando a emissão de elétrons de baixa energia (fotoelétrons 1 a 3 eV). Essa liberação de elétrons facilita a dissolução do metal, tornando esses locais mais ativos [Zhao et al., 2002].
- Íons cloreto podem ter um efeito adicional durante a reformação da camada passiva, ao assumir posições dentro da camada de óxido, prejudicando a aderência e a integridade da camada, facilitando a ruptura nos impactos subsequentes e favorecendo a formação de pites [Sedricks, 1996].
- A erosão modifica o regime de fluxo e a turbulência, quando a reação catódica é controlada por transferência de massa (oxigênio).

2.3.3.2 Corrosão diminuída por erosão

- Uma estrutura encruada sob esforços de compressão, gerados pelo impacto das partículas abrasivas, apresenta uma baixa taxa de dissolução, criando uma estrutura de grãos deformados no fundo das crateras. Assim, a menor taxa de corrosão é devida à ação erosiva das partículas e não à presença da camada passiva. [Matsumura et al., 1991; Ponthiaux et al., 2004; He et al., 2005].
- A densidade de corrente anódica no Fe-31%Ni decresce quando a carga normal cresce e gera esforços compressivos. Esta resposta pouco usual é devida à influência da deformação induzida pelo contato com as partículas, na atividade eletroquímica do metal [Ponthiaux et al., 2004].

2.3.3.3 Erosão aumentada por corrosão

- A destruição da camada passiva, seguida da dissolução da superfície, conduzindo à eliminação da camada encruada com abaixamento da resistência mecânica do metal.
- A corrosão aumenta a rugosidade [Matsumura et al., 1991]
- A corrosão torna a superfície menos resistente aos impactos [Postlewaite et al., 1993].

2.3.3.4 Erosão diminuída por corrosão

- Os produtos de corrosão diminuem a erosão por efeitos lubrificantes [He et al., 2005; Bateni, 2006]. Os íons cloreto podem também diminuir o atrito entre as partículas abrasivas e a superfície [Matsumura et al., 1991] .

2.3.4 Polarização eletroquímica potenciodinâmica para avaliação do sinergismo em aços inoxidáveis

Diferentes métodos têm sido usados para quantificar o sinergismo desgaste-corrosão. Watson apresenta uma breve revisão dos métodos usados e propuseram equações que relacionam a taxa de perda de massa para a quantificação do sinergismo [Watson et al., 1995]. Na abordagem clássica, o sinergismo é avaliado experimentalmente, através de ensaios em que se mede a perda de massa; mais recentemente tem crescido o interesse pela pesquisa da degradação conjunta devida à corrosão e ao desgaste de materiais, utilizando métodos eletroquímicos. As técnicas mais utilizadas são: polarização potenciodinâmica, microscopia de varredura eletroquímica, elipsometria, medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, e ruído eletroquímico [Zhou et al., 1996; Burstein-Sasaki, 2000; Ponthiaux et al., 2004; Wood et al., 2002; Tanabe et al., 1998].

A técnica de polarização potenciodinâmica permite determinar a resistência à polarização e a partir daí os valores de taxa de corrosão. Outro parâmetro eletroquímico usado é a relação entre a densidade de corrente de passivação em condições de desgaste e a densidade de corrente de passivação em condições estáticas.

As curvas de polarização são úteis em estudos de tribocorrosão porque dão informação sobre mudanças na cinética das reações eletroquímicas, induzidas por esforços mecânicos e também sobre a influência das reações da superfície nas condições do contato. Assim, é possível obter informações sobre o efeito do desgaste no comportamento ativo/passivo dos materiais, em diferentes potenciais e adicionar informações sobre os mecanismos de desgaste para diferentes condições tribológicas.

A interpretação das curvas obtidas sob condições de desgaste tem as mesmas dificuldades de interpretação que as curvas de polarização convencionais, além da existência de acoplamento galvânico das áreas desgastadas e não desgastadas. No entanto, considerando cuidadosamente o estado heterogêneo das superfícies tribológicas, as curvas de polarização podem dar informações detalhadas sobre aspectos como depassivação mecânica, taxas de corrosão e desgaste locais e gerais e sobre os mecanismos de desgaste mecânico em diferentes condições tribológicas. [Tait, 1994; Ponthiaux et al., 2004].

Vários pesquisadores têm usado métodos eletroquímicos para estudar a interação erosão-corrosão. [Zhou et al., 1996; Madsen, 1988; Guenbour et al., 1988, Postlethwaite et al., 1993]. Madsen encontrou um forte sinergismo entre erosão e corrosão em aços de baixa liga, aços inoxidáveis e aços de baixa liga resistentes ao desgaste. Madsen utilizou partículas de quartzo com tamanho 50-70 AFS, 2% em concentração e água comum para todos os ensaios. Ele realizou ensaios de 1 hora para 15,6 m/s, e de 4 horas para 5,8 m/s. As curvas de polarização obtidas se deslocaram para densidades de corrente maiores para o aço AISI 316, aço A514 e o aço de alta resistência ao desgaste (REM 500®), tanto com o aumento da quantidade de sólidos em suspensão como devido ao aumento da velocidade de rotação do impelidor. Em geral, o sinergismo aumentou com o aumento da velocidade, no entanto para o aço inoxidável AISI 316, o sinergismo passou de 55,3% para 5,8 m/s para 30% para 15,6 m/s.

Guenbour e colaboradores estudaram a resistência à erosão-corrosão de vários aços inoxidáveis austeníticos e duplex, usando partículas de SiC para aumentar a taxa de erosão e um eletrólito formado por 40% em peso de H_3PO_4 (que não é agressivo para os aços inox) com e sem adições de cloretos e ácido sulfúrico. A erosão conduz à aparição de um pico anódico de corrente e a um deslocamento das curvas para correntes maiores. O potencial de corrosão aumenta com o tempo quando não se têm partículas, enquanto que com a presença delas torna-se mais negativo, aumentando assim a janela anódica, tornando a superfície da amostra mais ativa [Guenbour et al., 1988].

Eles mostraram também que a rugosidade superficial da amostra deixa de ser importante quando o ensaio é realizado com uma lama contendo partículas abrasivas: o valor da corrente fica independente da rugosidade, porém alta; na ausência de erosão, a densidade de corrente passiva aumenta com o aumento da rugosidade. Guenbour argumentou que o impacto das

partículas gera uma rugosidade característica que depende só do processo erosivo [Guenbour et al., 1988].

2.3.5 Quantificação do sinergismo

As definições mais recentes de interação entre desgaste e corrosão para erosão-corrosão estão baseadas no trabalho de Madsen [Madsen, 1988].

O sinergismo pode ser quantificado incluindo um programa experimental com três tipos de testes:

- Erosão pura para determinar a taxa de desgaste erosivo;
- Corrosão pura para a taxa de corrosão;
- Erosão-corrosão para a taxa de perda total.

Estes experimentos permitem avaliar o efeito sinérgico usando a equação

$$T = K_{eo} + K_{co} + \Delta K_e + \Delta K_c \quad (2.6)$$

Onde T é a perda de massa medida em um ensaio de erosão-corrosão, K_{eo} é a perda de massa medida em um ensaio de erosão, sem a influência de agentes corrosivos, medida gravimetricamente. K_{co} é a perda de massa obtida através da densidade de corrente, utilizando a equação de Faraday, sem o efeito das partículas erosivas, ΔK_e é o aumento na erosão devido à influência da corrosão e ΔK_c é o aumento na corrosão devido à influência da erosão, sendo o sinergismo S dado por:

$$S = \Delta K_e + \Delta K_c \quad (2.7)$$

Adicionalmente há outras relações que podem ser úteis na avaliação dos regimes de desgaste [Stack-Stott, 1993]:

$$T = K_e + K_c \quad (2.8)$$

$$K_e = K_{eo} + \Delta K_e \quad (2.9)$$

$$K_c = K_{co} + \Delta K_c \quad (2.10)$$

Nestas equações, T é a taxa de erosão corrosão total medida por perda de massa em um ensaio de erosão-corrosão.

Os regimes de erosão-corrosão são definidos como segue:

- $K_e/K_c < 0,1$ Corrosão pura
- $0,1 < K_e/K_c < 1$ Corrosão aumentada por erosão
- $1 < K_e/K_c < 10$ Erosão aumentada por corrosão
- $K_e/K_c > 10$ Erosão pura

Como a corrosão pode ser dominada por dissolução ativa, passivação, dissolução transpassiva ou corrosão localizada, os termos utilizados nas definições de regimes acima podem ser detalhados, para caracterizar completamente o processo [Stack-Stott, 1993].

2.4 Influência do nitrogênio na resistência ao desgaste e à corrosão.

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis de alto nitrogênio vem sendo feito nas últimas duas décadas e esses materiais podem ser considerados de desenvolvimento recente, quando comparado com a história do desenvolvimento dos aços. Durante muitos anos a idéia de produzir aços ligados com nitrogênio não teve muita aceitação, devido ao conhecido efeito fragilizante que este elemento tinha sobre os aços ao carbono e de baixa liga e à dificuldade para introduzi-lo na estrutura do aço. No entanto, estudos desenvolvidos, desde o começo do século passado, mostraram as grandes vantagens que este elemento pode ter nos aços de alta liga, principalmente da família dos inoxidáveis, criando um novo grupo de materiais que mostra continuamente novas possibilidades de aplicação. Nesta seção apresentam-se algumas das características fundamentais dos aços com alto nitrogênio, enfatizando o efeito deste elemento na resistência à corrosão e ao desgaste.

2.4.1. Aços inoxidáveis de alto nitrogênio

Os aços com nitrogênio são materiais muito recentes. Segundo aponta Mudali e Raj, só no começo do século XX apareceram alguns estudos sobre os efeitos do nitrogênio nas propriedades mecânicas e na estabilização da austenita. Posteriormente, durante a segunda

guerra mundial e diante da falta de níquel, considerou-se a possibilidade de estabilizar a austenita com nitrogênio. Por volta de 1950 apareceram os primeiros trabalhos onde se estudava, além dos efeitos do nitrogênio na estrutura cristalina e na resistência mecânica, a sua influência sobre a resistência à corrosão. A partir desse momento, vários desenvolvimentos importantes foram feitos neste tipo de materiais: o desenvolvimento das ligas comerciais “Nitronic” mostraram alta resistência mecânica e tenacidade a baixas temperaturas com boa resistência à corrosão; posteriormente, a introdução de Cr e Mo durante os anos 80 para aumentar a solubilidade do N, permitiram melhorar a resistência mecânica dos aços e usá-los em meios agressivos como na indústria da mineração, açucareira e de produção de energia [Mudali-Raj, 2004].

As pesquisas sobre os aços inoxidáveis de alto nitrogênio (*High Nitrogen Stainless Steels HNSS*) vêm crescendo continuamente durante os últimos anos, pois esses materiais associam propriedades muitas vezes antagônicas em outros materiais. Além disso, o nitrogênio é um elemento abundante na natureza tendo, portanto, baixo custo, sendo também ambientalmente atrativo. Segundo mostram os resultados das pesquisas, com este grupo de materiais é possível obter combinação de propriedades como maior resistência mecânica, tenacidade, resistência à fluência e ao desgaste e resistência à corrosão [Gavriljuk-Berns, 1999].

Um aço inoxidável é considerado de alto nitrogênio quando o seu teor de nitrogênio é intencionalmente aumentado. No entanto, convencionalmente, tem-se estabelecido que um aço se denomina de alto nitrogênio - HNS (*High Nitrogen Steel*), quando a concentração de nitrogênio é mais alta do que 0,4% em aços austeníticos e 0,08% em aços martensíticos [Hanninen, 2004].

2.4.1.1 Nitretação gasosa de aços inoxidáveis

Várias rotas de fabricação são utilizadas para introduzir o nitrogênio na estrutura do aço inoxidável. Sua introdução não é um processo simples devido ao baixo limite de solubilidade do nitrogênio no metal líquido. Durante as últimas décadas, têm-se pesquisado rotas de produção para elevar o teor de nitrogênio através de metalurgia sob alta pressão, metalurgia do pó, e difusão no estado sólido [Berns, 1996; Tschiptschin, 2004]. Dentre os processos que envolvem a difusão, sobressaem os processos termoquímicos, a implantação iônica e os processos a laser. Em particular, a Nitretação Gasosa em Alta Temperatura (NGAT) é um tratamento

termoquímico de baixo custo, que consiste em expor o aço inoxidável a uma atmosfera rica em nitrogênio, em temperaturas entre 1273 e 1473 K. O nitrogênio atômico é absorvido na superfície do aço e se difunde na região subsuperficial, obtendo-se camadas que podem atingir entre 0,5 e 2,0 mm e teores de nitrogênio em solução sólida entre 0,5 e 1,0% em peso, depois de tratamentos entre 5 e 12 horas [Gavriljuk-Berns, 1999, Garzón-Tschiptschin, 2004]. O teor de nitrogênio de equilíbrio, na superfície do aço é dado pelos parâmetros do processo: temperatura, pressão de nitrogênio e composição da liga. A penetração é descrita pela segunda lei de Fick, i.e, a camada é proporcional à raiz quadrada do tempo.

Os aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio obtidos por nitretação gasosa em alta temperatura podem combinar alta dureza e resistência ao desgaste com boa resistência à corrosão em vários ambientes, diferentemente de peças nitretadas convencionalmente entre 750 e 850 K, onde ocorre intensa precipitação de nitretos de cromo, que elevam a dureza, mas reduzem significativamente a resistência à corrosão.

Particularmente nos aços austeníticos, o nitrogênio melhora a resistência ao impacto, especialmente em baixas temperaturas de trabalho ($\sim 9K$), mantendo altos valores de tenacidade à fratura e limite de escoamento [Gavriljuk et al., 1998]. Em relação à resistência à corrosão, o nitrogênio melhora notavelmente a resistência à corrosão por pite neste tipo de aço. Por outro lado, nos aços inoxidáveis martensíticos, o nitrogênio altera a seqüência de precipitação no revenido, formando nitretos e carbonitretos mais finos do que os carbonetos formados nos aços sem nitrogênio, aumentando assim a resistência à corrosão [Gavriljuk, 1996] e promovendo endurecimento secundário. Nos últimos anos, as pesquisas sobre os efeitos do nitrogênio nos aços austeníticos tratam da substituição do Ni, do refino do grão e da melhora nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão; enquanto que com os martensíticos procura-se o refino microestrutural e a homogeneidade na distribuição de precipitados, buscando a melhora nas propriedades em alta temperatura e de resistência à corrosão [Hanninen, 2004].

2.4.2. Efeitos do nitrogênio na estrutura dos aços

O nitrogênio entra na matriz dos aços inoxidáveis como elemento intersticial formando uma solução sólida, afetando as propriedades através de três efeitos essenciais: (a) aumento na

concentração de elétrons livres, (b) mudança da Energia de Defeito de Empilhamento - EDE e (c) introdução de distorções na rede cristalina.

A modificação mais importante do nitrogênio na estrutura cristalina dos aços é o aumento na concentração de elétrons livres (Figura 2.25), fazendo com que o caráter metálico da ligação aumente e diminuindo a direcionalidade da ligação; o carbono por sua vez tem efeito contrário fortalecendo o caráter covalente da ligação.

Figura 2.25 - Concentração de elétrons livres em aços austeníticos com nitrogênio e com carbono [Mudali-Raj, 2004].

Além disso, a distribuição atômica na rede cristalina muda, de maneira que, numa solução sólida multicomponente, os vizinhos mais próximos não são átomos do mesmo tipo. Portanto, se estabelece uma ordem de curto alcance, diminuindo a tendência à formação de clusters e carbonetos. A figura 2.26 mostra o efeito do nitrogênio e do carbono na ordenação de elementos intersticiais e substitucionais em uma solução sólida. O nitrogênio promove uma distribuição mais homogênea, enquanto o carbono gera a formação de *clusters*.

Figura 2.26 - Ilustração da distribuição de átomos intersticiais e substitucionais em uma solução sólida Fe-Cr-N (I) e Fe-Cr-C (II).

A figura 2.27 mostra como a presença de carbono na estrutura de dois tipos de aços austeníticos aumenta o espalhamento de nêutrons, devido à presença de clusters e em geral a uma estrutura menos homogênea do que a gerada quando a liga contém nitrogênio.

Figura 2.27 - Medidas de espalhamento de nêutrons em amostras de aço inoxidável austenítico contendo carbono ou nitrogênio [Gavriljuk-Berns, 1999]

A segunda mudança importante do nitrogênio na estrutura dos aços inoxidáveis tem a ver com a energia de defeito de empilhamento (EDE). Este elemento tem influência não só nas características dos arranjos de discordâncias, como nas propriedades das discordâncias individualmente [Milliner et al., 1993]. O efeito do nitrogênio na EDE dos aços austeníticos ainda

é um tópico que gera controvérsia. É geralmente admitido que o nitrogênio diminui o valor da EDE. No entanto, o efeito do nitrogênio depende da composição química dos aços, e a dependência não é monotônica como mostra a Figura 2.28.

Figura 2.28 - Efeitos do nitrogênio na energia de defeito de empilhamento [Gavriljuk et al., 1999]

Na faixa de composição onde o nitrogênio diminui a EDE observa-se na figura 2.29 que o limite de escoamento aumenta com o grau de deformação, e que a diferença entre os limites de escoamento do aço com e sem nitrogênio (< 0,04%) aumenta quando o grau de deformação aumenta.

Figura 2.29 - Efeito da deformação plástica no limite de escoamento de um aço austenítico AISI 316L com e sem nitrogênio (< 0,04%) [Milliner, 1993]

Finalmente, o terceiro efeito tem a ver com a introdução de fortes distorções elásticas na rede cristalina do aço causadas pela entrada do nitrogênio, gerando endurecimento por solução sólida [Levey-Bennekon, 1995]. O nitrogênio é o mais efetivo elemento endurecedor por solução sólida (Figura 2.30a). A adição de nitrogênio pode elevar o limite de escoamento de uma liga Fe-Cr-Mn-Ni solubilizada de 270 MPa para 500 Mpa (Figura 2.30b) [Simmons, 1997; Metals Handbook ASM Vol 05].

a)

b)

Figura 2.30 - a) Efeito de endurecimento por solução sólida na austenita de diferentes elementos [Marshall, 1984] b) Efeito do nitrogênio na resistência mecânica de uma liga Fe-Cr-Mn-Ni [Simmons, 1997]

Em resumo, o nitrogênio cria fortes distorções na rede que aumentam a resistência mecânica da liga; a diminuição da EDE e o aumento da taxa de encruamento contribuem para este aumento. A grande vantagem é que isso acontece sem diminuição da ductilidade e da tenacidade do material, mesmo com adições significativas de nitrogênio (até 0,6%) como mostra a figura 2.31.

Figura 2.31 - Efeito do nitrogênio em solução sólida a) na ductilidade e b) tenacidade à fratura [Simmons, 1997]. [Mudali-Raj, 2004]

2.4.3 Efeito do nitrogênio na resistência à corrosão

O debate sobre o efeito do nitrogênio nas propriedades de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis se mantém desde os primeiros artigos publicados vinte anos atrás [Lennel-Knott, 1987]. Vários resultados, aparentemente contraditórios, têm sido apresentados por diferentes autores e o mecanismo exato pelo qual o nitrogênio melhora a resistência à corrosão não é bem conhecido [Mudali-Raj, 2004]. No entanto, o desconhecimento do efeito do nitrogênio nas características das camadas passivas é só uma particularidade da falta de conhecimento sobre o processo de formação, das propriedades, da estrutura e das mudanças das camadas passivas num eletrólito qualquer. Contudo, é certo que o nitrogênio melhora a capacidade de repassivação dos aços inoxidáveis, estendendo a região passiva em decorrência do aumento do potencial de pite E_p e da diminuição do potencial de repassivação E_{pp} . Várias pesquisas foram feitas sobre o efeito do nitrogênio na corrosão por pite dos aços inoxidáveis, tratando sobre o sinergismo entre o N e o Mo presentes na composição química destes aços [Olefjord-Wegrelius, 1996, Grabke, 1996]. Jargelius-Petterson citou um aumento significativo no potencial

de pite num aço inoxidável austenítico 20 Cr-25 Ni com teores de nitrogênio de até 0,2% [Jargelius-Petterson, 1999]. O número de resistência ao pite equivalente (PREN), já definido previamente mostra que o nitrogênio é o elemento de maior efeito no aumento da resistência à corrosão localizada:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 10-30\% \text{N} \quad (2.11)$$

O nitrogênio também é benéfico no controle da corrosão intergranular, tanto pelo retardamento da nucleação, como do crescimento de carbonetos M_{23}C_6 ricos em Cr, como mostra a Figura 2.32.

Figura 2.32 - Efeito do nitrogênio na cinética de precipitação de carbonetos M_3C e M_{23}C_6 [Levey-Bennekon, 1995]

É importante mencionar que os efeitos benéficos do nitrogênio na prevenção da sensitização por carbonetos se manifestam somente se o limite de solubilidade do nitrogênio na matriz não for excedido. A precipitação de Cr_2N em contornos de grão e contornos de agulhas e plaquetas de martensita também leva ao empobrecimento de Cr e à redução da resistência à corrosão. Assim, o excesso de nitrogênio em relação ao limite de solubilidade deste elemento na matriz acaba sendo prejudicial. No entanto, mesmo ocorrendo a precipitação de nitretos CrN e Cr_2N , estes são menos prejudiciais às propriedades de resistência à corrosão do que os carbonetos, pois precisam de menos átomos de cromo do que os carbonetos de ferro para se formar [Hanninen, 1998]. Levey mostrou que o empobrecimento de cromo gerado por 0,08% de carbono em um aço inoxidável ferrítico é mais prejudicial para a resistência à corrosão do que o gerado por 0,2% de nitrogênio [Streicher, apud Levey and Bennekon, 1995].

Como os problemas mais graves de corrosão dos aços inoxidáveis são por corrosão localizada, a corrosão uniforme tem sido pouco estudada. Há grande controvérsia sobre o efeito do

nitrogênio na resistência a corrosão uniforme. Pickering [Pickering apud Levey-Bennekon, 1995] reportou que o nitrogênio deveria ter um efeito benéfico na resistência do aço à corrosão generalizada, pois ajuda na estabilização da camada passiva. Truman, entretanto, obteve dados sobre este tipo de corrosão em aços austeníticos e encontrou que o nitrogênio tinha um leve efeito adverso na resistência à corrosão uniforme em ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico, fosfórico e acético, podendo, entretanto, o efeito ser considerado desprezível [Truman, 1989]. Outros pesquisadores como Bandy e Clayton encontraram o efeito oposto, ainda que com um número menor de ligas [apud Levey-Bennekon, 1995]. Outros autores encontraram que o nitrogênio reduz a taxa de corrosão e a densidade de corrente passiva em ácidos concentrados contendo cloreto, como H_2SO_4 com NaCl [Janik-Czachor et al., 1975, Toro, 2001].

A literatura é escassa no que diz respeito ao efeito do nitrogênio na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos. Alguns pesquisadores encontraram que o nitrogênio reduz a corrosão uniforme em H_2SO_4 e ácido clorídrico, sendo portanto, benéfico nestes aços também [Berns, 1996; Ono, 1995; Toro, 2001].

Em resumo, o nitrogênio parece ter um efeito entre desprezível e moderado na corrosão uniforme dos aços austeníticos, enquanto que melhora a resistência à corrosão uniforme de aços duplex e martensíticos. O efeito benéfico do nitrogênio na resistência à corrosão localizada é bem reconhecido, tendo este elemento papel fundamental na cinética da repassivação [Levey-Bennekon, 1995; Mudali-Raj, 2004].

As hipóteses mais aceitas para explicar os efeitos benéficos do nitrogênio na corrosão localizada dos aços inoxidáveis podem ser agrupadas em cinco mecanismos:

1. Formação eletroquímica de íons amônio: vários autores estabelecem que durante a reação de corrosão há dissolução do nitrogênio e consumo de prótons para formar amônio, processo em que o pH aumenta promovendo a repassivação dos pites, no período de nucleação [Osozawa-Okato, 1976]. A reação de formação de íons amônio é:

2. Formação de íons amônio a partir da dissolução de nitretos: outros pesquisadores propõem que a formação de íons amônio se dá a partir da dissolução de finos nitretos de cromo, que liberam o cromo para a formação da camada passiva. Posteriormente, em uma segunda

reação, se dá o consumo de prótons e aumento do pH, e se estabelece assim um mecanismo de ajuda à passivação e repassivação da superfície [Willenbruch et al., 1990]. A dissolução dos nitretos é descrita por:

3. Enriquecimento de nitrogênio na interface entre a camada passiva e o metal: medições realizadas usando XPS detectaram a presença de íons negativos de nitrogênio na interface entre a camada passiva e o metal. [Lu et al., 1993] explicam que pode se tratar de uma fina camada rica em nitrogênio carregado negativamente, na forma de um nitreto do tipo Ni_2Mo_3N . Isto também explicaria um efeito sinérgico positivo, já conhecido, com os elementos níquel e molibdênio. Por outro lado, Grabke [Grabke, 1996] diz que o nitrogênio negativamente carregado repele os íons cloreto, provocando a desorção deles e que pode, também, aumentar o pH, se transformando em íons amônio, segundo a reação:

4. Enriquecimento de nitrogênio por segregação anódica na camada passiva: alguns autores afirmam que na presença de nitrogênio, a camada passiva formada é mais resistente, devido à segregação de nitrogênio e conseqüentemente de cromo e molibdênio para a superfície do metal. Forma-se assim uma camada densa de oxinitretos que aumenta a estabilidade da camada passiva e evita a sua quebra [Jargelius-Petterson, 1999].

5. Formação de nitratos que atuam como inibidores locais de corrosão: Mudali [Mudali-Raj, 2004] propõem que o NH_4^+ pode formar nitratos inibidores da corrosão, como o NO_2^- ou o NO_3^- . Assim, numa primeira etapa se dá a formação de íons amônio, que pode ajudar no processo de repassivação aumentando o pH. Posteriormente, numa segunda etapa, os íons NH_4^+ podem formar nitratos através de diferentes reações que estabilizam a camada passiva. Algumas das reações de formação de nitratos são:

No entanto é possível que vários dos mecanismos mencionados possam ocorrer simultaneamente, dependendo do eletrólito e o tipo de aço inoxidável.

2.4.4 Efeitos do nitrogênio na resistência ao desgaste

Apesar de terem sido feitas grande número de pesquisas sobre os aços inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, relatando sua melhor resistência à corrosão, poucos estudos sistemáticos têm sido feitos sobre o efeito do nitrogênio na resistência ao desgaste e no sinergismo desgaste-corrosão neste tipo de aços.

Alguns autores mencionam brevemente o efeito do aumento da dureza na melhoria da resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos com o teor de nitrogênio, como mostra a figura 2.33. Essas informações, entretanto, são muito genéricas, pois os autores não especificam o tipo de ensaio ou de solicitação em desgaste a que os materiais foram submetidos [Speidel, 2004]. Cabe aqui mencionar que nem todos os tipos de desgaste apresentam uma diminuição do dano com o aumento na dureza; o desgaste erosivo é um exemplo de dano em que esta relação nem sempre é verdadeira. [Hutchings, 1992].

Figura 2.33 - Efeito do nitrogênio na dureza e resistência ao desgaste abrasivo de um aço inoxidável austenítico [Speidel, 2004]

[Tervo, 1999] discute a importância dos processos de encruamento na resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos com nitrogênio. Ele aponta o aumento da dureza e do encruamento como as principais razões para o aumento da resistência ao desgaste por deslizamento destes materiais. Já para o desgaste abrasivo, o encruamento pode aumentar a resistência ao desgaste do aço se a dureza for semelhante ou maior do que a dureza do

abrasivo. Finalmente, Tervo aponta que o nitrogênio aumenta a resistência à cavitação devido ao aumento da dureza da superfície.

De outro lado, Lenel e Knot encontraram uma melhora na resistência ao desgaste abrasivo em todas as ligas experimentais FeCrMn com nitrogênio, comparadas com materiais convencionais como o aço AISI 304, aço carbono e uma liga especial resistente ao desgaste [Lenel e Knott, 1987]. Em ensaios feitos num equipamento pino sobre disco, usando lixas abrasivas com partículas de quartzo (1200 HV), carga de 1MN/m^2 e $0,2\text{ m/s}$, os resultados mostraram que os aços austeníticos apresentaram resistência ao desgaste 2,3 vezes maior e os martensíticos 2,1 vezes maior que a observada em um aço carbono.

Em outro trabalho, Mills e Knutsen mostram que a resistência ao desgaste abrasivo de ligas CrMnN é notavelmente melhor do que a do aço AISI 304, mas não supera a do aço Hadfield; no entanto em condições de abrasão-corrosão, o aço com nitrogênio se comporta muito melhor do que os outros dois materiais, como se mostra na figura 2.34 [Mills-Knutsen, 1998], onde se observa que o sinergismo desgaste-corrosão é praticamente nulo no caso do aço CrMnN, coincidindo com os pontos de abrasão.

Figura 2.34 - Taxa de desgaste em ensaios de abrasão e abrasão-corrosão para um aço a) Hadfield (Aço austenítico com manganês) e b) uma liga CrMnN [Mills-Knutsen, 1998]

Num trabalho recente, [Tschiptschin et al., 2006] avaliaram o efeito do nitrogênio na resistência ao riscamento de aços inoxidáveis austeníticos submetidos a tratamentos termoquímicos NGAT, através de ensaios de esclerometria pendular de único passe. Os resultados, obtidos para teores de nitrogênio de até 0,5% mostraram que o tratamento de nitretação gasosa em alta

temperatura aumenta a resistência ao risco do aço inoxidável austenítico UNS S30403. Eles atribuíram esse resultado ao forte efeito endurecedor do nitrogênio em solução sólida, comportamento que se dá sem que sejam afetadas significativamente a taxa de encruamento e a tenacidade.

No que diz respeito à resistência à cavitação, [Santos et al. 2004] encontraram uma melhora significativa na resistência à cavitação em um aço inoxidável AISI 304L com a introdução de teores crescentes de nitrogênio em solução sólida na estrutura do aço (até 0,48%). Os resultados obtidos em ensaios de cavitação realizados em água destilada, segundo a norma ASTM G32, mostraram um aumento do tempo de incubação para início do dano e a diminuição de até 8,5 vezes da taxa de desgaste como se observa na figura 2.35. Os materiais ensaiados foram submetidos a ensaios de indentação instrumentada para medida de propriedades mecânicas da superfície destes materiais. Os autores atribuíram a melhoria na resistência à cavitação a um efeito combinado do nitrogênio sobre o aumento na dureza e no trabalho reversível de indentação e diminuição do trabalho irreversível de indentação, mantendo níveis semelhantes de taxa de encruamento. Assim, o aumento de nitrogênio provoca um aumento na energia elástica devolvida ao ambiente e diminui a quantidade de energia plástica absorvida pelo material.

Figura 2.35 - Efeito da introdução de nitrogênio na perda de massa acumulada em função do tempo para ensaios de cavitação [Santos et al., 2004]

É possível que estas grandezas (trabalho reversível de indentação, trabalho irreversível de indentação, taxa de encruamento e nanodureza) tenham relação com a orientação espacial dos

grãos e, portanto, com a textura do material. De fato, foi reportado pelos autores mencionados o efeito da textura e do tamanho de grão na resistência à cavitação de um aço inoxidável duplex UNS317 com alto teor de nitrogênio (0,8%). Os resultados mostraram que a perda de massa das amostras testadas em água do mar sintética na temperatura ambiente diminui com o aumento da textura e com a diminuição do tamanho de grão no aço [Garzon et al., 2005].

2.4.4.1 Efeitos do nitrogênio na resistência ao desgaste erosivo e erosivo-corrosivo

Como já mencionado anteriormente, as propriedades mecânicas de resistência à tração e o limite de escoamento aumentam com a introdução de nitrogênio sem que haja redução da ductilidade e da tenacidade. Este resultado pode ser particularmente importante em erosão, onde a componente de impacto faz com que a capacidade de absorver energia por parte do material seja fundamental.

Petrov e colaboradores estudaram o comportamento de um aço Hadfield e de um aço CrMnCN ($C+N=0.82\%$) em ensaios de erosão sob condições de impacto normal. Os ensaios foram feitos usando partículas de feldspato potássico de dureza $760\text{ HV}_{0,1}$ e tamanho entre 11 e 8 μm , impactando com ângulo normal a 26 m/s. Em comparação com o aço Hadfield, o aço com nitrogênio mostrou um maior limite de escoamento, mantendo níveis semelhantes de ductilidade. Eles sugerem que a redução na taxa de desgaste do aço com o aumento do nitrogênio é devida ao aumento do trabalho específico para fratura, atingindo valores aproximadamente duas vezes maior que a do aço Hadfield [Petrov et al., 2006].

Particularmente em erosão e erosão-corrosão, Berns e colaboradores relataram o aumento da resistência à erosão com o aumento no teor de nitrogênio por NGAT em um aço inoxidável duplex usado em rotores de bombas. A nitretação reduziu a perda de massa no rotor, pelo efeito erosivo de partículas finas de quartzo até em 40%, como ilustra a figura 2.36 [Berns et al., 2004].

Em outro trabalho, Berns e colaboradores descrevem o problema de corrosão induzida por fluxo e erosão-corrosão em três aços nitretados em alta temperatura, encontrando um aumento significativo na resistência à erosão-corrosão com a introdução de nitrogênio nos aços austeníticos. Segundo Berns, o efeito da introdução do nitrogênio no aço duplex, ainda que benéfico, não foi muito marcante [Berns et al., 1999].

Figura 2.36 - Aspecto da superfície (a) de um aço nitretado e (b) não nitretado depois de ensaios de desgaste erosivo. (c) Perda de massa para os mesmos aços [Berns et al., 1999].

Poucos estudos relatam o comportamento de aços martensíticos nitretados. Toro e colaboradores obtiveram uma diminuição importante no sinergismo erosão-corrosão de um aço NGAT AISI 410S com 0,52% de nitrogênio na superfície, comparado com o obtido em ligas AISI 410 e 420. Os ensaios foram realizados numa lama formada por água do mar sintética e partículas de quartzo, para ângulos de impacto de 20° e 90° e velocidade de impacto aproximadamente 3,5 m/s. Os autores sugerem que esta melhoria é devida à maior dureza e melhor resistência à corrosão intergranular, uniforme e por pite do aço nitretado. A figura 2.37 mostra o efeito do nitrogênio na erosão, corrosão e no sinergismo erosão-corrosão para o impacto normal e rasante [Toro et al., 2001].

Figura 2.37 - Sinergismo entre erosão e corrosão no aço AISI 420 e no AISI 410S nitretado [Toro et al., 2001b]

Finalmente Mesa reportou a influência da temperatura na resistência à erosão-corrosão de um aço martensítico AISI 410 e 410S com nitrogênio. A figura 2.38 mostra que a perda de massa, a temperatura ambiente, dos aços nitretados é um quarto da apresentada pelo aço AISI 420. Já para 343 K esta diferença diminui, sendo cerca da metade [Mesa et al., 2003].

Figura 2.38 - Variação da perda específica de massa com o tempo de ensaio em função da temperatura de revenido e de ensaio para o aço AISI 420, e os aços AISI 410 e 410S com alto nitrogênio [Mesa et al., 2003].

O comportamento eletroquímico também é melhor nos aços nitretados, como mostra a figura 2.39, diminuindo a densidade de corrente crítica e melhorando o processo de passivação.

Figura 2.39 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aços inoxidáveis martensíticos em meio ácido contendo cloreto [Mesa et al., 2003]

3 OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho podem ser agrupados em duas diferentes categorias:

- 1) Avaliar o comportamento de um aço inoxidável martensítico AISI 410 e de um aço inoxidável austenítico AISI 304L sob condições de corrosão e erosão-corrosão em uma célula de corrosão modificada para trabalhar com um jato do eletrólito ou da lama a ser estudada, incidindo a 90° sobre a superfície da amostra. Pretende-se obter informações sobre o efeito do fluxo da solução eletrolítica e da introdução de partículas duras sobre a resposta eletroquímica dos aços, através de curvas de polarização potenciodinâmica.
- 2) Avaliar o efeito da introdução de 0,40% e 0,20% de nitrogênio na superfície de um aço inoxidável martensítico e de 0,55% e 0,25% de nitrogênio em um aço inoxidável austenítico AISI 304L nos mecanismos do sinergismo erosão-corrosão destes dois tipos de aço inoxidável.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido com dois tipos de material: barras redondas laminadas de aço inoxidável martensítico e chapas laminadas de um aço inoxidável austenítico. As amostras austeníticas foram inicialmente solubilizadas e posteriormente nitretadas para se obter dois teores de nitrogênio diferentes. As amostras martensíticas foram nitretadas para se obter, também, dois teores de nitrogênio diferentes. Adicionalmente algumas amostras foram solubilizadas ou temperadas e revenidas, porém não nitretadas para serem usadas como material de comparação. Na seguinte seção são apresentadas as técnicas e equipamentos usados para a caracterização dos materiais estudados, bem como os métodos de análise utilizados.

As principais técnicas usadas na avaliação da topografia foram a microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura. A microanálise química foi feita por espectroscopia de comprimento de onda e por espectroscopia de dispersão de energia.

As amostras foram ensaiadas em uma célula eletroquímica modificada para permitir a realização de ensaios de corrosão sob condições de fluxo do eletrólito. As amostras foram submetidas ao impacto de um jato de 3,5%NaCl nos ensaios de corrosão com fluxo, recirculado por meio de uma bomba peristáltica. Nos ensaios de erosão-corrosão, a bomba recircula uma lama composta por 3,5% NaCl e 10% de partículas de quartzo gerando um jato de 4 m/s.

A resistência à erosão-corrosão dos materiais, nas diferentes condições de tratamento superficial, foi avaliada utilizando técnicas de polarização potenciodinâmica e medidas de perda de massa durante os ensaios.

4.1 Caracterização microestrutural e química dos materiais tratados

4.1.1 Aços inoxidáveis usados

A composição química nominal dos aços utilizados encontra-se na tabela 4.1. O aço inoxidável martensítico foi recebido no formato de barra laminada a quente com diâmetro de 3/8", enquanto o aço austenítico, doado pela *Acesita S.A.*, foi recebido como chapa laminada a

quente com espessura de 3mm. A caracterização inicial incluiu a avaliação da microestrutura, a medida de dureza e a análise de inclusões segundo a norma ASTM E45.

Os teores de cromo, níquel, molibdênio, manganês e silício foram avaliados usando o método de espectrometria óptica, usando espectrômetro *ARL 3460*. Os teores de carbono e de nitrogênio foram medidos pelo método de fusão sob gás inerte, em equipamento *Horiba 5210* do Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT.

Tabela 4.1 - Composição química nominal dos aços estudados durante o projeto [% em peso]

Material	Cr	C	N	Ni	Mn	Si	Outros
AISI 410	11,5- 13,5	0,15 Max	--	--	1,0 Max	1,0 Max	0,040 %P
AISI 304L	18,1	0,03 Max	0,05	8,30	2,0 Max	1,0 Max	--

4.2 Tratamentos de nitretação gasosa em alta temperatura

Os tratamentos de nitretação gasosa em alta temperatura foram realizados em forno tubular apresentado na figura 4.1, constituído por uma retorta horizontal de aço inoxidável AISI 310, no interior de um forno tubular Lindberg, com aquecimento até 1573K, existente nos laboratórios do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica. As amostras foram previamente lixadas, para eliminar a camada de óxido cromo existente na superfície. O controle do nível de oxigênio no interior da retorta foi feito através da introdução de cavacos de titânio dispostos ao lado das amostras. Este procedimento é fundamental para evitar a formação de uma camada de óxido, que dificulta a entrada de nitrogênio na amostra.

Figura 4.1. Instalação utilizada para os tratamentos termoquímicos de nitretação e para os tratamentos de solubilização, têmpera e revenido.

Finalmente, os corpos-de-prova foram aquecidos sob vácuo de 5×10^{-2} torr ($6,5 \times 10^{-5}$ atm) a uma taxa de aquecimento média de 0,5 K/s. Depois de atingir a temperatura de tratamento (1473 K), as amostras foram mantidas durante seis horas sob pressão de nitrogênio de alta pureza, que varia em função do teor de nitrogênio requerido na superfície e do tipo de aço a nitretar. A tabela 4.2 indica as condições de pressão usadas e o teor de nitrogênio esperado. A Figura 4.2 apresenta os diagramas de fase sólido-gás, calculados utilizando software de termodinâmica computacional Thermocalc®, que relaciona a temperatura e a pressão de nitrogênio com os microconstituintes e o teor de nitrogênio na superfície do aço exposto ao gás, quando atingidas as condições de equilíbrio. Estes diagramas são usados para determinar as pressões de tratamento requeridas para obter microestruturas livres de precipitados. Nesta figura estão indicadas as condições de tratamento com os teores de nitrogênio máximo (N) e intermediário esperados (X) para o aço austenítico (Figura 4.2a) e para o aço martensítico (Figura 4.2b).

Tabela 4.2 - Condições de pressão usadas durante a nitretação e o teor de nitrogênio esperado

Material	Denominação	Pressão Absoluta [MPa]	Teor de N2 esperado [% em peso]
AISI 410	410X	0,10	0,25
	410N	0,40	0,45
AISI 304L	304X	0,06	0,40
	304N	0,15	0,60

Figura 4.2 - Diagramas de fase sólido-gás para a temperatura e a pressão de nitrogênio, quando atingidas as condições de equilíbrio a) para o aço AISI 410 e b) para o aço AISI 304L.

4.3 Tratamentos térmicos de solubilização e têmpera

Algumas amostras do aço martensítico e do aço austenítico não foram submetidas a tratamento de nitretação, para serem utilizadas como material de comparação na avaliação da resistência à corrosão e da resistência à erosão-corrosão dos aços nitretados. As amostras de aço martensítico foram temperadas e revenidas, enquanto que as austeníticas foram solubilizadas como descrito a seguir.

4.3.1 Tratamento de têmpera e revenido do aço martensítico

Amostras do aço martensítico foram aquecidas com uma taxa média de 0,5 K/s até a temperatura de austenitização a 1273 K, onde foram mantidas durante 1 hora em atmosfera de argônio sob pressão de 1,5 atm, no forno descrito anteriormente. Em seguida as amostras foram resfriadas em óleo e revenidas a 473K durante uma hora.

4.3.2 Tratamento de solubilização do aço austenítico

Amostras do aço austenítico foram aquecidas com uma taxa média de 0,5 K/s até 1373 K, o processo de solubilização foi realizado durante 1 hora sob atmosfera de argônio com pressão de 1,5 atm de argônio e em seguida foram resfriadas em água.

4.4 Caracterização microestrutural e química dos materiais tratados

4.4.1 Microestrutura e Dureza

O estudo das microestruturas dos aços foi realizado usando microscópio óptico *Olympus BX60M* e microscópio eletrônico de varredura *Philips XL30TMP*. A preparação metalográfica foi feita segundo procedimentos padronizados pela norma ASTM E407, sendo o polimento final realizado com sílica coloidal de 1 μm .

As amostras de aço martensítico para análise da microestrutura foram atacadas usando reagente Villela e as do aço austenítico com ácido oxálico [ASTM A262]. O tamanho de grão austenítico na superfície das amostras foi medido segundo os procedimentos especificados na norma ASTM E112.

A dureza na superfície das amostras, bem como na seção transversal, foi medida em um microdurômetro *Buehler Micromet 2100* usando cargas de 100 gf. Os perfis de dureza, em

função da distância à superfície, foram tomados em amostras cortadas transversalmente à camada nitretada.

4.4.2 Análise química

As técnicas de microanálise química WDS e EDS foram usadas para determinar a composição química nos materiais nitretados. Utilizou-se a microsonda *EDAX* acoplada a um microscópio eletrônico de varredura *Philips XL30TMP*³ para a determinação inicial da composição química dos aços na superfície. Posteriormente usou-se uma microsonda WDS *OXFORD Microspec 600i* acoplada a um microscópio eletrônico de varredura *LEO 440*⁴ para determinar o teor de nitrogênio na superfície das amostras nitretadas e a variação deste teor com a profundidade nas amostras cortadas transversalmente à camada nitretada [Toro –Tschiptschin, 2001].

4.5 Ensaios de desgaste e corrosão

Foram realizados quatro tipos de ensaios nas amostras: erosão, corrosão estática, corrosão com fluxo e erosão-corrosão. Os ensaios de corrosão estática foram realizados numa célula eletroquímica convencional. Para a realização dos ensaios de erosão, corrosão com fluxo e erosão-corrosão foi construído um equipamento, que é mostrado e esquematizado na figura 4.3. Este equipamento consiste fundamentalmente em uma célula eletroquímica modificada para permitir a obtenção de dados de polarização sob condições de fluxo do eletrólito. O fluxo é conseguido por bombeamento do eletrólito em uma bomba peristáltica, marca *Watson Marlow*, que permite bombear o fluído, sem que o mesmo tenha contato com partes metálicas do mecanismo impulsor da bomba, evitando assim a contaminação do eletrólito. Por tanto, a única parte metálica do sistema é a amostra.

Além disso, este equipamento de jato é simples de operar e limpar, sendo possível controlar a temperatura do eletrólito e trabalhar com meios corrosivos e diferentes tipos de partículas sem comprometer a bomba. Nos ensaios de corrosão com fluxo, a amostra é submetida ao impacto de um jato de fluido, enquanto nos ensaios de erosão-corrosão, a amostra é impactada por um jato de eletrólito + partículas.

³ Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica - USP

⁴ Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP.

Dois tipos de ensaios podem ser feitos nesse dispositivo: a) obtenção de parâmetros eletroquímicos, através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica ou potencioestáticas e b) ensaios de perda de massa por efeitos eletroquímicos e/ou mecânicos sem aplicação de um potencial externo, através da retirada de corpos de prova para pesagem. A figura 4.3c mostra um esquema do equipamento funcionando como célula eletroquímica e ligado a um potenciostato.

Partículas de quartzo com tamanho médio entre 420 e 300 μm (classificação 50-40 AFS) e morfologia mostrada na figura 4.4 foram usadas como abrasivo nos ensaios de erosão e erosão-corrosão. As partículas de quartzo foram selecionadas para confrontar os resultados com os obtidos previamente em outros trabalhos [Toro, 2001; Mesa et al., 2003]. As partículas de quartzo foram misturadas com água destilada para os ensaios de erosão ou com uma solução de 3,5% de NaCl nos ensaios de erosão-corrosão. A tabela 4.3 mostra as propriedades físicas da solução 3,5%NaCl a 20°C [Wharton-Wood, 2005]. Em todos os casos, o conteúdo de sólidos da lama foi 10%. Esse valor permitiu ter valores de perda por erosão significativos, sem ter interferência significativa entre as partículas e mantendo uma distribuição homogênea da lama para o tamanho de partícula usado neste trabalho. As partículas foram projetadas sobre a superfície das amostras com um ângulo de impacto de 90° e velocidade média de 4 ms^{-1} . A velocidade foi calculada a partir de medições de vazão, tempo e a área de saída do jato. Esse valor de velocidade corresponde ao máximo permitido pela bomba peristáltica. Todas as superfícies testadas foram previamente lixadas até lixa 600 antes dos ensaios.

Figura 4.3 - a) Equipamento usado nos ensaios de corrosão e erosão-corrosão. b) detalhe do bico e porta-amostras. c) Esquema do equipamento. (continua)

Figura 4.3 - a) Equipamento usado nos ensaios de corrosão e erosão-corrosão. b) detalhe do bico e porta-amostras. c) Esquema do equipamento.

O fator de forma das partículas foi calculado a partir da relação P^2/A , sendo P o perímetro das partículas em uma imagem e A a área contida neste perímetro. As imagens foram obtidas em um microscópio *Olympus BX60M* com sistema de aquisição de imagens *Altra 20* e analizador de imagens *Analysis*. As partículas têm fator de forma de $45,3 \pm 3,65$ o que as classifica como mais arredondadas do que angulosas. Vale a pena mencionar que as partículas eram trocadas depois de cada duas horas de ensaio.

Tabela 4.3 - Propriedades físicas do eletrólito usado

Densidade	1,025 kg/m ³
Viscosidade dinâmica	$1,06 \times 10^{-3}$ kg/ms
Viscosidade cinemática	$1,03 \times 10^{-6}$ m ² /s

Figura 4.4 - Imagem MEV das partículas de quartzo usadas como abrasivo.

4.5.1 Ensaios de polarização

Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmicas para amostras dos aços nitretados e não nitretados. Os ensaios de polarização foram feitos usando potenciostato *EG&G Princeton Applied Research* (PAR) modelo 273, com eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra-eletrodo de platina. A temperatura de ensaio se manteve entre 294 e 299 K, e a taxa de variação de potencial foi de 1 mV/s. Todos os corpos-de-prova foram lixados em papéis abrasivos até o No. ASTM 600, levados à cuba de ultra-som e secados em ar quente imediatamente antes do ensaio. A área exposta das amostras foi de 0,71 cm² para o aço martensítico e variou entre 0,9 e 1,2 cm² para o aço austenítico.

O potencial foi variado desde 0,1 V abaixo do potencial de corrosão na direção positiva até que fosse atingido um valor limite de densidade de corrente, sendo 10⁻² A/cm² para o aço austenítico e 10⁻³ A/cm² para o aço martensítico. Vários parâmetros das curvas de polarização potenciodinâmica foram determinados: o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente passiva (I_{pass}), e o potencial de pite (E_p). Durante os ensaios de polarização, o valor do potencial, a partir do qual se observou um crescimento contínuo e abrupto na densidade de corrente anódica, foi denominado potencial de pite. O pH e a temperatura da solução foram monitorados durante todos os ensaios usando um pH-metro marca *Digimed DM22* e um termômetro de mercúrio colocado em contato com a solução.

Antes de levantar as curvas de polarização, as amostras foram lixadas novamente em lixa 600 e foram mantidas nas condições particulares de ensaio durante 5 minutos, sem aplicação de potencial, dando tempo para o eletrólito molhar a superfície e estabelecer a dupla camada elétrica. Sempre, após os ensaios, era feita a verificação de possível ocorrência de corrosão em fresta, entre o corpo-de-prova e a baquelite.

4.5.2 Ensaios de perda de massa

Algumas amostras foram submetidas a ensaios de erosão e erosão-corrosão com controle da perda de massa após o ensaio. O tempo de ensaio foi de 8 horas. Durante a preparação de todos os ensaios, as amostras foram lavadas, limpas em ultrasom, e secas em ar quente, sendo posteriormente pesadas numa balança eletrônica *Shimadzu AUW220D* com precisão de 0,01 mg. Cada ensaio foi repetido 2 vezes. O pH e a temperatura da solução foram monitorados

durante todos os ensaios. Nesses casos foram mantidas todas as condições cinemáticas do sistema descrito nos ensaios de erosão-corrosão.

4.5.3 Cálculo do Sinergismo

O cálculo do sinergismo foi realizado segundo a norma ASTM G 119, que como apresentado na seção sobre sinergismo, utiliza dados obtidos em ensaios de perda de massa e de polarização potenciodinâmica.

4.6 Análise das superfícies

O estado das superfícies submetidas a ensaios de erosão, corrosão ou erosão-corrosão foi avaliado usando microscopia óptica *OLYMPUS PME* e microscopia eletrônica de varredura em equipamento *Philips XL30TMP*, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica. Foram avaliadas características superficiais como pites, marcas de erosão, evidências de corrosão uniforme, etc. Adicionalmente, foram obtidos perfis das superfícies desgastadas usando um rugosímetro *Kosaka Surfcometer α1200*, do Laboratório de Fenômenos de Superfície.

4.7 Difração de Raios X

A presença de martensita na superfície do aço AISI 304L na condição solubilizada como consequência do desgaste, foi analisada através de difração de raios X de ângulo rasante, em amostra solubilizada antes e depois do ensaio de erosão. Os ensaios foram realizados em um Difrátômetro *MPD 1880, Philips* localizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP.

4.8 Análise da solução 3,5% NaCl após de ensaios de corrosão

Foram realizados ensaios de polarização potencioestática no potencial de corrosão e num potencial passivo do aço AISI 304 na condição nitretada com 0,55% na superfície (304N); posteriormente foram recolhidas alíquotas da solução 3,5% NaCl usada. Nestas amostras de solução foi analisada a presença de NH_4^+ , usando um equipamento de análise em fluxo com

detecção oscilométrica. Este equipamento está localizado no Departamento de Química da Universidade Mackenzie. Esta técnica é interessante porque permite a identificação de NH_4^+ com eletrólitos complicados como 3,5% NaCl, mantendo alta sensibilidade. Por outro lado, a solução foi analisada usando cromatografia de íons para a detecção de NO_2^- e NO_3^- . Estas medições foram realizadas na empresa *Metrohm pensalab* num cromatógrafo *Metrohm 861Advanced IC*. As análises foram feitas sempre dentro de um período menor que 24 horas depois de ter sido realizado o ensaio de corrosão, de forma a ser possível detetar a presença de nitritos.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização dos materiais no estado inicial

5.1.1 Aço inoxidável martensítico AISI 410

Foi utilizado aço AISI 410 na forma de barras laminadas, de diâmetro 3/8". A composição química do aço inoxidável AISI 410 é apresentada na tabela 5.1, onde também são apresentados os valores nominais. A observação das amostras, sem ataque químico, revelou a presença de inclusões não metálicas, como mostra a figura 5.1, onde se vêem inclusões de sulfeto de manganês.

Tabela 5.1 – Composição química do aço inoxidável martensítico [% em peso]

Elemento →	C	Cr	Mn	Si	P	S	Nb
Medido →	0,14	12,1	0,37	0,28	0,032	0,026	74 ppm
Nominal →	0,15 Max	11,5 - 13,5	1,0 Max	1,0 Max	0,040

Figura 5.1 – Inclusões de sulfeto de manganês observadas no aço AISI 410, numa seção transversal da amostra. As inclusões estão orientadas no sentido da laminação (MO, 200X, sem ataque químico).

A microestrutura do aço AISI 410 laminado a quente e recozido é formada por grãos equiaxiais de ferrita e carbonetos precipitados, como se observa na figura 5.2. O tamanho de grão medido foi de $16,4 \pm 6,2 \mu\text{m}$.

Figura 5.2 – Microestrutura inicial do material AISI 410 laminado a quente e recozido. Grãos equiaxiais de ferrita e carbonetos precipitados. (MO, 200X Ataque: Villela)

Já a microestrutura do aço temperado desde 1273 K é mostrada na Figura 5.3. Vê-se martensita e austenita retida. Após revenido a 473 K durante 1 hora a microestrutura apresenta martensita revenida e austenita retida, sendo que a quantidade de austenita diminui quando comparada com o material somente temperado, como se observa na figura 5.4. O tamanho de grão da antiga austenita foi de $92,8 \pm 12,4 \mu\text{m}$. A dureza depois de têmpera e revenido foi 500 HV_{0,1}.

Figura 5.3 – Microestrutura do material AISI 410 temperado a partir de 1273 K. Martensita e austenita retida. (200X MO, Ataque Villela)

Figura 5.4 – Martensita revenida. Aço inoxidável AISI 410 temperado a partir de 1000°C e revenido a 200°C durante uma hora (MO, 200 X, Ataque: Villela)

5.1.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L

Foram utilizadas chapas de 3 mm de espessura laminadas e recozidas. As composições químicas do aço AISI 304L medida e nominal encontram-se na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Composição química do aço inoxidável austenítico [% em peso]

Elemento →	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Mo
Medido →	0,014	18,2	8,0	1,355	0,410	0,036	0,002	0,093
Nominal →	0,03 Max	18,0 - 20,0	8,0 - 12,0	2,0 Max	1,0 Max			

A observação das amostras sem ataque químico revelou inclusões de sulfeto de manganês (Figura 5.5).

A microestrutura do aço AISI 304L laminado a quente e recozido (chapas de 3mm) é composta por grãos de austenita, como se observa na figura 5.6. A dureza nesta condição foi de $178 \text{ HV} \pm 10$ com carga de 0,1 kgf. Embora os grãos sejam equiaxiais, o tamanho de grão é bastante heterogêneo, como consequência do processo de deformação e posterior recozimento, indicando um processo de recristalização incompleto. Dois tamanhos de grão médios foram identificados, tendo uma distribuição binormal: 34,2 e 8,3 μm . Já na figura 5.7, após solubilização feita a 1100° C durante uma hora, observam-se grãos equiaxiais de austenita e maclas de recozimento. O tamanho de grão tem uma distribuição gaussiana e foi de $189,8 \pm 30,5$.

Figura 5.5 – Aparência das inclusões observadas no aço AISI 304L no plano da chapa (MO, 100X, sem ataque químico).

Figura 5.6 – Grãos de austenita na microestrutura do material AISI 304L como recebido. Observa-se heterogeneidade no tamanho de grão (MO, 200 X, Ataque: Oxálico eletrolítico)

Figura 5.7 – Grãos de austenita na microestrutura do material AISI 304L solubilizado (MO, 50 X, Ataque: Oxálico eletrolítico)

5.2 Caracterização dos materiais nitretados

5.2.1 Aço inoxidável martensítico AISI 410 nitretado

A figura 5.8 mostra a seção transversal do aço martensítico, depois de feita a nitretação a 1473 K por 6 horas sob pressão de 0,10 MPa, para se obter um teor aproximado de nitrogênio na superfície de 0,25% (410X). A figura 5.9 mostra uma seção do aço nitretado nas mesmas condições de tempo e temperatura usando 0,4 MPa de pressão de nitrogênio para obter um teor de nitrogênio na superfície de 0,45% (410N). As microestruturas são compostas por grãos martensíticos e austenita retida.

Figura 5.8 – Aço inoxidável martensítico nitretado com 0,2% de nitrogênio na superfície (410X) (MO, 100X, Ataque: Villela)

Figura 5.9 – Aço inoxidável martensítico nitretado com 0,4% de nitrogênio na superfície (410N)
(MO, 100X, Ataque: Villela)

A figura 5.10 mostra o perfil de durezas e o teor de nitrogênio medidos na seção transversal das amostras 410X, desde a superfície até 2 mm de profundidade. A figura 5.11 mostra este perfil para o aço 410N. Observa-se uma boa correspondência entre a forma da curva de dureza e o teor de nitrogênio. Na superfície das amostras 410X atingiu-se uma dureza de 630 HV para 0,2% de nitrogênio, enquanto que para as amostras 410N a dureza foi de 700 HV para 0,4 de nitrogênio.

Figura 5.10 – Variação de dureza e do teor de nitrogênio na seção transversal do aço inoxidável 410X

Figura 5.11 – Variação de dureza e do teor de nitrogênio na seção transversal do aço inoxidável 410N

5.2.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L nitretado

A figura 5.12 mostra uma seção transversal do aço austenítico, depois da nitretação gasosa realizada a 1473K, durante 6 horas sob pressão de nitrogênio de 0,06 MPa (304X). A figura 5.13 mostra a seção para o aço nitretado, usando uma pressão de nitrogênio de 0,15 MPa (304N). A microestrutura é composta por grãos austeníticos e maclas de recozimento. Observa-se que o tratamento provoca um aumento do tamanho de grão, passando para $237,2 \pm 45,4 \mu\text{m}$ no caso do teor intermediário e para $341,6 \pm 93,1 \mu\text{m}$ no caso do teor mais elevado. A figura 5.14 mostra o perfil de dureza e o teor de nitrogênio, medidos na seção de uma amostra 304X. O perfil para uma amostra 304N é apresentado na figura 5.15. Na superfície das amostras 304X alcançou-se uma dureza de 210 HV para 0,25% de nitrogênio, enquanto que para as amostras 304N a dureza foi de 260 HV para 0,55% de nitrogênio.

Figura 5.12 – Grãos austeníticos no aço 304X, na região próxima à superfície (MO, 50X, Ataque: Oxálico eletrolítico)

Figura 5.13 – Grãos austeníticos no aço 304N, na região próxima à superfície (MO, 50X, Ataque: Oxálico eletrolítico)

Figura 5.14 – Variação de dureza e do teor de nitrogênio na seção transversal do aço inoxidável 304X

Figura 5.15 – Variação de dureza e do teor de nitrogênio na seção transversal do aço inoxidável 304N

5.3 Caracterização das partículas erosivas

A figura 5.16 mostra uma imagem das partículas de quartzo utilizadas nos ensaios de erosão-corrosão, após término do ensaio. As partículas eram trocadas a cada 2 horas, de modo

que os materiais ensaiados estavam sempre em contato com abrasivo não degradado. De fato, observa-se que a perda das pontas nas partículas é quase imperceptível, o que é confirmado pelo fator de forma (P^2/A) obtido antes e depois dos ensaios, respectivamente $45,3 \pm 3,65$ e $41,4 \pm 4,2$.

Figura 5.16 – Partículas de quartzo após ensaio de desgaste, durante duas horas. (MEV, 80X)

5.4 Ensaios de desgaste e corrosão

5.4.1 Medição de perda de massa

As medidas de perda de massa foram realizadas em amostras de aço inoxidável martensítico, na condição temperada e revenida (referência) e contendo 0,4% de nitrogênio na superfície. No aço inoxidável austenítico, foram realizados ensaios na condição solubilizada e contendo 0,55% de nitrogênio na superfície.

5.4.1.1 Aço inoxidável martensítico AISI 410

A figura 5.17 mostra as curvas de perda de massa acumulada em ensaios de erosão pura e erosão-corrosão para o aço AISI 410 sem nitrogênio e com 0,4% N na superfície.

Figura 5.17 – Perda de massa acumulada para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 410 e 410N.

Nesta figura observa-se a grande influência da corrosão na resistência ao desgaste do aço inoxidável martensítico e o efeito benéfico obtido ao introduzir nitrogênio na estrutura deste aço. Observa-se também, que a redução na inclinação das curvas com a presença de nitrogênio é semelhante para o caso da erosão e da erosão-corrosão.

Em todas as curvas obtidas a perda de massa apresentou duas regiões, uma que corresponde ao período de *running-in* entre o começo do ensaio e as primeiras duas horas de ensaio e uma região posterior onde a perda de massa foi diretamente proporcional ao tempo de ensaio, mostrando um comportamento já reportado para um aço AISI 410 [Levey-Hickey, 1987].

As tabelas 5.3 e 5.4 mostram os valores da média da taxa de erosão e erosão-corrosão para o aço sem nitretar e com 0,4% de nitrogênio na superfície, para a região do *running-in* e para a região de regime estável, respectivamente. As taxas de erosão foram obtidas usando um ajuste linear dos dados de perda de massa. O valor de R^2 mostra que, para o tempo de medida, o ajuste linear é apropriado. Observa-se, novamente na tabela, que a introdução de nitrogênio diminuiu a taxa de perda de massa, tanto na condição de erosão como em erosão-corrosão.

Tabela 5.3 – Taxa de erosão e erosão-corrosão na zona do *running-in* para o aço inoxidável martensítico AISI 410

Material	Condição	Taxa de perda de massa [g/cm ² .min]	R ² do ajuste
410	Erosão-corrosão	$5,30 \times 10^{-5}$	0,994
	Erosão	$2,59 \times 10^{-5}$	0,999
410N	Erosão-corrosão	$6,74 \times 10^{-5}$	0,992
	Erosão	$1,89 \times 10^{-5}$	0,974

Tabela 5.4 – Taxa de erosão e erosão-corrosão para o aço inoxidável martensítico AISI 410

Material	Condição	Taxa de perda de massa [g/cm ² .min]	R ² do ajuste
410	Erosão-corrosão	$5,17 \times 10^{-5}$	0,993
	Erosão	$1,71 \times 10^{-5}$	0,997
410N	Erosão-corrosão	$3,72 \times 10^{-5}$	0,991
	Erosão	$1,11 \times 10^{-5}$	0,994

A figura 5.18 mostra o aspecto macroscópico da superfície depois de oito horas de ensaio. O círculo assinalado circunda a área de incidência direta do jato. A figura 5.19 mostra um perfil obtido com um rugosímetro na área demarcada da figura 5.18.

Figura 5.18 – Superfície erodida de uma amostra de aço inoxidável martensítico AISI 410, depois de oito horas de ensaio. (Lupa, sem ataque)

Figura 5.19 – Perfil da área desgastada de uma amostra de aço inoxidável austenítico AISI 410, depois de oito horas de ensaio

5.4.1.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L

A figura 5.20 mostra as curvas de perda de massa acumulada em ensaios de erosão pura e erosão-corrosão para o aço AISI 304L, com 0,55% N na superfície e para o aço sem nitretar. Novamente, a perda de massa acumulada após o período de *running-in* foi diretamente proporcional ao tempo de ensaio.

Nota-se que, para ambos estados do aço, a condição erosão-corrosão é mais agressiva que somente erosão. Além disso, vê-se que o nitrogênio melhora a resistência à erosão e à erosão-corrosão do aço inoxidável austenítico 304L.

Figura 5.20 – Perda de massa acumulada para o aço inoxidável austenítico AISI 304L e 304N

As tabelas 5.5 e 5.6 mostram os valores da média da taxa de erosão e erosão-corrosão para o aço 304N e para o aço 304L, solubilizado no regime de *running-in* e no regime estável de desgaste. Observa-se que, também para este material, a introdução de nitrogênio diminuiu a taxa de perda de massa, tanto na condição de erosão como de erosão-corrosão.

Tabela 5.5 – Taxa de erosão e erosão-corrosão na zona do *running-in* para o aço inoxidável austenítico AISI 304L

Material	Condição	Taxa de perda de massa [g/cm ² .min]	R ² do ajuste
304L	Erosão-corrosão	$6,50 \times 10^{-5}$	0,998
	Erosão	$6,66 \times 10^{-5}$	0,982
304N	Erosão-corrosão	$3,90 \times 10^{-5}$	0,988
	Erosão	$4,51 \times 10^{-5}$	0,998

Tabela 5.6 – Taxa de erosão e erosão-corrosão para o aço inoxidável austenítico AISI 304L

Material	Condição	Taxa de perda de massa [g/cm ² .min]	R ² do ajuste
304L	Erosão-corrosão	$6,06 \times 10^{-5}$	0,998
	Erosão	$5,18 \times 10^{-5}$	0,996
304N	Erosão-corrosão	$5,59 \times 10^{-5}$	0,994
	Erosão	$4,91 \times 10^{-5}$	0,994

O máximo aumento de temperatura durante os ensaios foi de 5°C, mantendo-se a temperatura entre 21 e 26°C, e considera-se que o efeito desta faixa sobre os resultados de corrosão obtidos é pequeno. A figura 5.21 mostra uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, da superfície de uma amostra de aço inoxidável austenítico solubilizado, preparada com lixa 600 e testada em erosão, após os 5 primeiros segundos de ensaio. Observaram-se marcas de indentação características de impacto normal e alguns riscos característicos do mecanismo de microcorte, que sobressaem sobre os riscos de lixa. Já a figura 5.22 mostra o aspecto macroscópico da superfície depois de oito horas.

Figura 5.21 – Imagem da superfície do aço inoxidável austenítico, erodida com partículas de quartzo, após os cinco primeiros segundos de ensaio (MEV, 3500X, sem ataque).

Figura 5.22 – Imagem macro da superfície erodida de uma amostra de aço austenítico AISI 304L depois de oito horas de ensaio. (Lupa, sem ataque)

Por outro lado, a figura 5.23 mostra o perfil da área desgastada da amostra obtida com um rugosímetro. Nota-se a formação de um perfil em forma de “W”. Esta morfologia resulta da geometria do campo de fluxo formado pelo impacto do jato na superfície. O eixo de simetria do perfil coincide com o centro do jato; observa-se que o desgaste é maior nas regiões laterais, o que gera o efeito óptico de formação de um halo observado na figura 5.22.

Figura 5.23 – Perfil da área desgastada de uma amostra de aço austenítico AISI 304L depois de oito horas de ensaio

A maior profundidade observada, para o aço austenítico não nitretado, é de 170 μm . Desta forma, não se espera alteração de perdas por erosão, corrosão ou erosão-corrosão, nas amostras nitretadas, durante a evolução do ensaio, já que a camada nitretada é bem mais espessa (1,2 mm). Esta consideração é importante, pois caso o desgaste consumisse a camada nitretada, o regime e o mecanismo de desgaste mudariam, assim como as medidas de polarização realizadas.

5.4.1.3 Análise do *debris* de desgaste

Foram recolhidos *debris* da superfície desgastada, logo após os ensaios de erosão. A figura 5.24 mostra *debris* do aço solubilizado AISI 304L, que apresentam forma de placas, evidenciando um mecanismo de forja por impacto repetido, típico de impacto normal.

Figura 5.24 – Debris da superfície desgastada do aço austenítico 304L

Os *debris* recolhidos nos ensaios do aço inoxidável austenítico, no estado solubilizado se mostraram ferro-magnéticos, sugerindo ter havido transformação martensítica induzida por tensão, como resultado do impacto das partículas em suspensão na lama. Esta hipótese foi confirmada por difratogramas de raios X, obtidos com ângulo rasante, em amostras do aço austenítico, antes e após ensaio de erosão. Os espectros obtidos são mostrados na figura 5.25.

a)

b)

Figura 5.25 - Espectros de difração de ângulo rasante à superfície em uma amostra do aço inoxidável austenítico solubilizado: a) antes do ensaio de erosão, b) depois do ensaio de erosão

Observa-se a presença de um pico de martensita no aço antes do ensaio, possivelmente devido à ocorrência de transformação martensítica na superfície da amostra, durante o lixamento. O espectro obtido após o ensaio mostra que esses picos aumentam em comparação com o espectro da superfície não ensaiada, mostrando inequivocamente o efeito do impacto das partícula sobre a formação da martensita induzida por tensão.

5.5 Ensaio de polarização

5.5.1 Aço inoxidável martensítico AISI 410

5.5.1.1 Efeito da velocidade do eletrólito e da introdução de partículas

A figura 5.26 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para o aço AISI 410 na condição temperada e revenida. São apresentadas três tipos de curvas, que correspondem à condição de corrosão em teste estático, corrosão com fluxo e erosão-corrosão. O número de Reynolds para o fluido do jato, calculado a partir do diâmetro do bico (0,003 m), a velocidade de jato (4 m/s) e a viscosidade cinemática da solução ($1,03 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), é 11650. Dado que o valor de transição entre o regime laminar e o turbulento é 2000, o fluxo entre a solução e o eletrodo é turbulento. Um fluxo turbulento na superfície do eletrodo reduz a espessura da camada limite e de difusão, assim o impacto do jato, de um lado, aumenta a reação catódica pelo aumento da taxa de transferência de oxigênio [Sasaki, Burstein 2006]; por outro lado, desloca a curva anódica do material para densidades de corrente maiores, pela dificuldade de concentrar íons de cromo na superfície, para formar a camada passiva. Assim, o fluxo do eletrólito, de velocidade de 4 m/s, promove um aumento na densidade de corrente. Um aumento ainda mais significativo é observado quando o fluxo contém partículas, deslocando a curva de polarização aproximadamente duas ordens de grandeza. Mesmo para densidade de corrente alta, as curvas para os ensaios de erosão-corrosão apresentam uma forma que corresponde a de comportamento passivo.

Figura 5.26 – Curvas de polarização para o aço AISI 410 em solução 3,5%NaCl, sob diferentes condições de ensaio de corrosão: estática, corrosão com fluxo e erosão-corrosão com partículas de quartzo.

No que diz respeito aos potenciais, nota-se que o potencial de corrosão diminui ao aumentar a agressividade do ensaio, e que o potencial de pite da condição de erosão-corrosão é semelhante à de corrosão com fluxo. A Tabela 5.7 mostra a média dos valores do potencial de corrosão, do potencial de pite e da densidade de corrente passiva. Estes valores foram obtidos a partir de três curvas de polarização, para cada condição de ensaio. A densidade de corrente passiva foi estabelecida em todos os casos como o valor de densidade de corrente, que corresponde à região passiva. No caso em que a zona passiva mostrou inclinação, o valor foi escolhido como o valor de corrente intermediário entre a corrente em que começa a região passiva e em que termina.

Tabela 5.7 – Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço martensítico sob diferentes condições de fluxo

Condição	E_{corr} [V]	E_{pite} [V]	i_{pass} [A/cm ²]
Estática	$-0,229 \pm 0,027$	$-0,091 \pm 0,016$	$1,09E-05 \pm 5,86E-6$
Corrosão com fluxo	$-0,348 \pm 0,014$	$-0,157 \pm 0,034$	$3,12E-05 \pm 2,19E-5$
Erosão-corrosão	$-0,546 \pm 0,023$	$-0,119 \pm 0,028$	$6,30E-04 \pm 7,01E-4$

A figura 5.27 mostra uma seção transversal de uma amostra de aço inoxidável martensítico testado previamente em erosão-corrosão. Esta figura mostra o possível efeito negativo das

inclusões na formação de pites. As inclusões, normalmente de sulfeto de manganês, dissolvem facilmente, deixando um local preferencial para acidificação da solução e nucleação de pites. O centro do pite mostrado na figura coincide com uma inclusão do aço, sendo possível considerar a hipótese de que o pite tenha começado no local onde a inclusão interceptou a superfície.

Figura 5.27 – Seção transversal de uma amostra de aço inoxidável martensítico, ensaiado sob erosão-corrosão, mostrando um pite formado na superfície e iniciado provavelmente numa inclusão indicada pela seta. (MEV, 1200X, Ataque: Villela).

A figura 5.28 mostra a seção transversal de crateras formadas na superfície de uma amostra testada em erosão-corrosão e o material deformado. Tanto a figura 5.28a como a 5.28b mostram a deformação localizada das placas de martensita sob o efeito do impacto das partículas.

a)

Figura 5.28 – Seção transversal de uma amostra de aço inoxidável martensítico mostrando a) material deslocado como consequência do impacto das partículas e b) indicação de deformação localizada das placas de martensita (continua).

b)

Figura 5.28 – Seção transversal de uma amostra de aço inoxidável martensítico mostrando a) material deslocado como consequência do impacto das partículas e b) indicação de deformação localizada das placas de martensita.

5.5.1.2 Efeito da introdução de nitrogênio

A figura 5.29 mostra as curvas de polarização representativas do aço martensítico temperado e revenido, na condição nitretada com 0,2 e 0,4% de nitrogênio e na condição de referência (solubilizado). A figura 5.29a mostra as curvas na condição estática, a figura 5.29b na condição de corrosão com fluxo e a 5.29c sob o efeito da erosão-corrosão.

(a)

Figura 5.29 – Efeito da introdução de nitrogênio nas curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes condições de ensaio do aço AISI 410: a) estática, b) com fluxo, c) erosão-corrosão (Continua).

(b)

(c)

Figura 5.29 – Efeito da introdução de nitrogênio nas curvas de polarização potenciodinâmica para diferentes condições de ensaio do aço AISI 410: a) estática, b) com fluxo, c) erosão-corrosão.

Os parâmetros eletroquímicos potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_p) são apresentados na tabela 5.8, que mostra a média dos valores obtidos a partir de três curvas de polarização, para cada condição de ensaio. Esses resultados são apresentados graficamente na figura 5.30.

Tabela 5.8 – Parâmetros eletroquímicos nas diferentes condições de nitretação do aço martensítico

Condição	Material	E_{corr} [V]	E_{pite} [V]
Estática	410	$-0,229 \pm 0,027$	$-0,085 \pm 0,016$
	410X	$-0,263 \pm 0,041$	$-0,096 \pm 0,047$
	410N	$-0,247 \pm 0,014$	$0,118 \pm 0,079$
Corrosão com fluxo	410	$-0,348 \pm 0,014$	$-0,157 \pm 0,034$
	410X	$-0,379 \pm 0,007$	$-0,057 \pm 0,049$
	410N	$-0,279 \pm 0,55$	$-0,045 \pm 0,045$
Erosão-corrosão	410	$-0,546 \pm 0,023$	$-0,119 \pm 0,028$
	410X	$-0,550 \pm 0,018$	$-0,025 \pm 0,016$
	410N	$-0,526 \pm 0,024$	$-0,028 \pm 0,047$

A figura 5.30a mostra que o potencial de corrosão não sofre alteração com a introdução do nitrogênio, dentro de cada condição de ensaio, i.e. ensaio estático, corrosão com fluxo ou erosão-corrosão. Somente se observa um aumento na corrosão com fluxo quando o teor de nitrogênio é de 0,4%. Observa-se também, o comportamento já descrito para o aço AISI 410 temperado e revenido: o potencial de corrosão diminui sob a ação do fluxo e cai ainda mais com a ação das partículas.

A figura 5.30b mostra que o potencial de pite aumenta com a introdução do nitrogênio, na condição estática de ensaio para 0,4% de nitrogênio. Na condição de corrosão com fluxo e erosão-corrosão, o nitrogênio também tem um efeito benéfico, que se mostra desde o teor intermediário de nitrogênio (0,2%).

(a)

(b)

Figura 5.30 – Dependência dos potenciais de corrosão e de pite, obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica do aço martensítico, com a introdução de nitrogênio, sob diferentes condições de ensaio. a) Potencial de corrosão e b) Potencial de pite

5.5.1.3 Cálculo da influência do nitrogênio no efeito da erosão sobre a corrosão, na zona passiva (parâmetro Ω), para o aço martensítico

Observa-se nos resultados que a introdução de nitrogênio influencia não só parâmetros eletroquímicos relacionados com a dissolução uniforme do material, mas também com a

dissolução localizada. Para o estudo dos mecanismos de interação entre o desgaste erosivo e a corrosão várias relações foram propostas [Watson et al., 1995]. No entanto, não existe um parâmetro que permita avaliar o efeito do nitrogênio nesta interação. Propõe-se aqui um parâmetro para estabelecer o efeito do nitrogênio na interação entre a erosão e a corrosão, numa zona importante como a zona passiva. Este parâmetro usa a densidade de corrente passiva obtida das curvas de polarização, e é definido na equação 5.1, como o quociente entre a diferença da densidade de corrente passiva sob erosão-corrosão (i_{CE}) e sob condições estáticas (i_S) para a superfície nitretada ($i_{CE}-i_S$), e esta mesma diferença para as superfícies sem nitrogênio. A diferença entre as densidades de corrente, com erosão-corrosão e na condição estática ($i_{CE}-i_S$), corresponde ao efeito da erosão sobre a corrosão, e o parâmetro Ω corresponde à variação neste efeito resultante da introdução do nitrogênio.

$$\Omega = \frac{(i_{CE} - i_S)_{Nitretada}}{(i_{CE} - i_S)_{Referencia}} \quad (5.1)$$

Uma relação parecida pode ser estabelecida entre a condição de erosão-corrosão e a corrosão com fluxo, levando assim em conta o efeito isolado das partículas:

$$\Omega' = \frac{(i_{CE} - i_{Fluxo})_{Nitretada}}{(i_{CE} - i_{Fluxo})_{Referencia}} \quad (5.2)$$

A figura 5.31 mostra os valores da densidade de corrente passiva obtidos para as diferentes condições de ensaio do aço inoxidável martensítico.

A tabela 5.9 mostra os valores de densidade de corrente, obtidos nas diferentes condições de ensaio, do aço martensítico, e os resultados dos cálculos dos parâmetros Ω e Ω' .

Tabela 5.9 – Densidade de corrente passiva e parâmetro Ω (com partículas) e Ω' (sem partículas) nas diferentes condições de ensaio e teor de nitrogênio

Material	i_{pass} Estática [A/cm ²]	i_{pass} Corr-Er [A/cm ²]	i_{pass} fluxo [A/cm ²]	Ω	Ω'
410	1,09E-05	6,30E-04	3,12E-05	1,00	1,00
410X	1,91E-06	7,75E-05	6,42E-06	0,12	0,12
410N	1,12E-06	8,13E-05	4,61E-06	0,13	0,13

Estes resultados mostram que o efeito da erosão sobre a corrosão na região passiva, representado por Ω , diminui em 88% com a introdução de 0,2% de nitrogênio. Esta diminuição também ocorre para o teor maior de nitrogênio, sendo de 87%.

Figura 5.31 – Efeito da introdução de nitrogênio na densidade de corrente passiva para o aço inoxidável martensítico, sob diferentes condições de ensaio

A figura 5.32 mostra o aspecto das superfícies ensaiadas em erosão-corrosão sob polarização, logo após os ensaios, tanto na região central do impacto do jato, como na zona do halo.

Na zona central observam-se marcas típicas de impacto normal como crateras, indentações e material extrudado, formando lábios que poderiam ter sido arrancados da superfície sob impactos posteriores. Já para a zona do halo, observaram-se abundantes marcas de corte e sulcamento e a formação abundante de proas. A observação das marcas deixadas pelo impacto das partículas mostrou que o mecanismo de remoção de material da superfície do aço martensítico é dútil, mesmo com o aumento considerável da dureza.

410

410

410X

410X

410N

Zona central

410N

Zona do halo

Figura 5.32 – Imagem das superfícies erodidas do aço inoxidável martensítico na zona central de impacto do jato e na zona do halo

5.5.2 Aço inoxidável austenítico AISI 304L

5.5.2.1 Efeito da velocidade do eletrólito e da introdução de partículas

A figura 5.33 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço austenítico. Como foi observado para o aço martensítico, as curvas de polarização potenciodinâmica novamente se deslocam para densidades de corrente maiores com a introdução de fluxo e de partículas. Da mesma forma que para o aço martensítico, o potencial de corrosão e de pite são deslocados para valores menos nobres, indicando um aumento na taxa de reação química na superfície e uma diminuição das propriedades protetoras da camada passiva. A curva para erosão-corrosão mostra um estado passivo, ainda que a densidade de corrente passiva seja cerca de 100 vezes maior do que o valor usual observado no estado estático. A tabela 5.10 reporta os valores de parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização.

Figura 5.33 – Curvas de polarização para o aço AISI 304L em 3,5%NaCl, sob diferentes condições de ensaio de corrosão: estática, corrosão com fluxo e erosão-corrosão com partículas de quartzo.

Tabela 5.10 - Parâmetros eletroquímicos obtidos para o aço austenítico sob diferentes condições de fluxo

Condição	Ecorr [V]	i pass [A/cm ²]	E pite [V]
Estática	-0,166 ± 0,013	2,46E-06 ± 3,3E-7	0,043 ± 0,010
Corrosão com fluxo	-0,308 ± 0,042	3,77E-06 ± 9,9E-7	-0,030 ± 0,024
Erosão-corrosão	-0,508 ± 0,025	2,43E-04 ± 2,0E-4	-0,019 ± 0,019

Os valores da densidade de corrente passiva mostram que este aço sofre um efeito negativo importante com a introdução de partículas, pois i_{pass} aumenta duas ordens de grandeza. A introdução do jato também afeta a corrente passiva, mas não tão marcadamente quanto a erosão com partículas. Esta resposta possivelmente está associada com a maior resistência à corrosão desde aço e às moderadas propriedades mecânicas, quando comparado com outros aços inoxidáveis.

A figura 5.34 mostra a seção transversal de uma área erodida em uma amostra submetida à erosão-corrosão. Nesta figura o ataque revela a presença de uma zona mais deformada na superfície e sub-superfície do material, de aproximadamente 10 μm , onde se observa que os grãos contêm múltiplas bandas de deformação abaixo da região erodida. A figura 5.35 mostra uma imagem com maior aumento desta região.

Figura 5.34 – Seção transversal de uma amostra submetida a erosão-corrosão onde se observam bandas de deformação abaixo da região erodida.

Figura 5.35 – Detalhe na seção transversal à área erodida de uma amostra submetida a erosão-corrosão onde se observam bandas de deformação na região erodida

5.5.2.2 Efeito da introdução de nitrogênio

As figuras 5.36a, b e c mostram o efeito do nitrogênio sobre a forma e posição das curvas de polarização potenciodinâmica nas diferentes condições de ensaio das amostras de aço inoxidável austenítico.

(a)

Figura 5.36 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço austenítico AISI 304L sem nitretar e com 0,25% e 0,55% de nitrogênio na superfície. a) condição estática b) corrosão com fluxo c) erosão-corrosão (Continua).

(b)

(c)

Figura 5.36 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço austenítico AISI 304L sem nitretar e com 0,25% e 0,55% de nitrogênio na superfície. a) condição estática b) corrosão com fluxo c) erosão-corrosão.

A partir destas curvas foram obtidos os potenciais de corrosão e de pite, apresentados na tabela 5.11 e lançados nos gráficos da figura 5.37. Os dados apresentados são a média de três valores.

Tabela 5.11 – Potenciais de corrosão e de pite nas diferentes condições de nitretação do aço austenítico

Condição	Material	Ecorr [V]	E pite [V]
Estática	304L	$-0,166 \pm 0,013$	$0,043 \pm 0,010$
	304X	$-0,228 \pm 0,036$	$0,001 \pm 0,052$
	304N	$-0,222 \pm 0,063$	$0,448 \pm 0,067$
Corrosão com fluxo	304L	$-0,308 \pm 0,042$	$-0,030 \pm 0,024$
	304X	$-0,333 \pm 0,003$	$-0,034 \pm 0,013$
	304N	$-0,194 \pm 0,078$	$0,236 \pm 0,035$
Erosão-corrosão	304L	$-0,508 \pm 0,025$	$-0,019 \pm 0,019$
	304X	$-0,519 \pm 0,011$	$-0,029 \pm 0,016$
	304N	$-0,516 \pm 0,023$	$0,061 \pm 0,052$

A figura 5.37 mostra o comportamento do potencial de corrosão e do potencial de pite com a adição de nitrogênio nas diferentes condições de ensaio. Novamente, o nitrogênio não parece ter uma influência notável no potencial de corrosão, exceto para a condição de corrosão por fluxo, em que a adição de 0,55% de nitrogênio eleva um pouco esse valor. A tendência do potencial em diminuir com o aumento da severidade do ensaio se mantém, para os dois teores de nitrogênio avaliados.

(a)

Figura 5.37 – Dependência do potencial de corrosão e de pite obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica do aço austenítico com a introdução de nitrogênio, sob diferentes condições de ensaio (continua).

(b)

Figura 5.37 – Dependência do potencial de corrosão e de pite obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica do aço austenítico com a introdução de nitrogênio, sob diferentes condições de ensaio

Por outro lado, nota-se o aumento significativo do potencial de pite no aço austenítico com a elevação do teor de nitrogênio até 0,55%, sendo em alguns casos não mensurável pois o ensaio foi interrompido antes de chegar a 1 V, devido à evolução de oxigênio. Este comportamento pode ser visto na figura 5.37, onde os valores lançados em gráfico correspondem à média dos valores de potencial de pite para os casos em que foi possível observar claramente este potencial. Algumas curvas simplesmente não apresentaram um potencial de pite e a observação da superfície após o ensaio de polarização não revelou presença de pite sob as condições de ensaio usadas, como mostra a figura 5.38. Assim a média e o desvio padrão foram calculados separadamente para as curvas que apresentaram o potencial de pite.

Figura 5.38 – Diferenças no comportamento do potencial de pite entre amostras de aço AISI 304L nitretadas com 0,55% de nitrogênio.

5.5.2.3 Aumento de dureza na zona erodida.

O aumento de dureza na zona erodida mostra o encruamento típico deste aço, tanto no nitretado quanto no não nitretado, sendo a transformação martensítica um dos possíveis mecanismos presentes. A Figura 5.39 mostra a tendência dos valores de dureza depois dos ensaios de erosão-corrosão. Observa-se que o aumento no valor da dureza, resultante do encruamento é aproximadamente o mesmo independente do teor de nitrogênio na superfície. Além disso, os máximos valores de dureza coincidem com os vales do perfil em “W”, que são as regiões mais erodidas da superfície.

Figura 5.39 – Microdureza das superfícies depois de erodidas a partir do local central de impacto do jato para o aço inoxidável austenítico

5.5.2.4 Cálculo do efeito da erosão na corrosão na zona passiva (parâmetro Ω) para o aço austenítico

Os resultados obtidos mostram que a influência do nitrogênio no efeito da erosão sob a corrosão no aço austenítico é significativa, reduzindo em 25% o parâmetro Ω para o aço com 0,25% de nitrogênio e em 56% para o aço com 0,55%, como indicado na tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Densidade de corrente passiva e parâmetro Ω nas diferentes condições de ensaio e teores de nitrogênio para o aço austenítico

Material	$i_{\text{pass}} \text{ Estático } [\text{A}/\text{cm}^2]$	$i_{\text{pass}} \text{ Corr-Er } [\text{A}/\text{cm}^2]$	$i_{\text{pass}} \text{ fluxo } [\text{A}/\text{cm}^2]$	Ω	Ω'
304L	2,46E-06	2,43E-04	3,77E-06	1,00	1,00
304X	2,11E-06	1,84E-04	4,09E-06	0,75	0,75
304N	3,48E-06	1,09E-04	3,01E-06	0,44	0,44

Em condições de corrosão estáticas e corrosão por fluxo, a adição de nitrogênio não parece diminuir notavelmente a densidade de corrente passiva, como mostra a figura 5.40. Já para a condição erosão-corrosão o efeito do nitrogênio é o de diminuir essa corrente.

Figura 5.40– Efeito da introdução de nitrogênio na densidade de corrente passiva para o aço inoxidável austenítico sob diferentes condições de ensaio

A figura 5.41 mostra imagens das superfícies do aço austenítico ensaiadas nos testes de polarização, na região de impacto central e na zona do halo. Observaram-se crateras e formação de placas na zona central, e riscos e marcas de corte na zona do halo. Nesta zona parece que o número de proas diminui com o aumento de nitrogênio na superfície.

304L

304L

304X

304X

304N

Zona central

304N

Zona do halo

Figura 5.41 – Superfícies erodidas do aço inoxidável austenítico na zona central de impacto do jato e na zona do halo

5.6 Cálculo do sinergismo erosão-corrosão

5.6.1 Aço inoxidável martensítico

A tabela 5.13 mostra o resumo de parâmetros obtidos através dos ensaios de perda de massa (T e Keo) e polarização eletroquímica (Kco) para o cálculo do sinergismo erosão-corrosão para o aço AISI 410 temperado e revenido e com 0,4% de nitrogênio na superfície, sendo que T foi determinado em ensaio de erosão-corrosão com lama, formada por 3,5%NaCl e partículas de quartzo, Keo foi determinado em ensaio de erosão com lama, formada por água destilada e partículas de quartzo, sob a hipótese de que a influência da corrosão é desprezível. No anexo 1 encontra-se descrito o procedimento de cálculo da taxa de perda de massa devida à corrosão.

Tabela 5.13 – Taxas de perda de massa obtidas para o aço martensítico em ensaios de erosão-corrosão, erosão, corrosão e o sinergismo.

Material	Taxa de perda de massa em corrosão- erosão T [g/cm ² .min]	Taxa de perda de massa devida à erosão Keo [g/cm ² .min]	Taxa de perda de massa devida à corrosão Kco [g/cm ² .min]	Sinergismo S [g/cm ² .min]
410	5,17E-5	1,71E-5 (32,32%)	5,81E-7 (1,12%)	3,44E-5 (66,56%)
410N	3,72E-5	1,11E-5 (29,67%)	8,58E-8 (0,23%)	2,61E-5 (70,1%)

A figura 5.42 mostra o gráfico de distribuição dos componentes erosão, corrosão e sinergismo para o aço inoxidável martensítico temperado e revenido. A figura 5.43 mostra a distribuição destes componentes no aço nitretado. Observa-se que o sinergismo é muito alto neste tipo de aço, tanto na condição temperada e revenida, quanto na condição nitretada, mantendo proporções semelhantes. No entanto, observa-se na tabela anterior que, fazendo uma comparação entre a condição temperada e revenida e a condição nitretada, a introdução de nitrogênio diminui tanto a taxa de perda de massa na erosão quanto na corrosão, sendo o efeito muito mais significativo na componente de corrosão, passando de $5,81 \times 10^{-7}$ para $8,58 \times 10^{-8}$, o que corresponde a 85%. A taxa de perda em erosão-corrosão diminuiu 28%, a de erosão 35% e o sinergismo diminuiu 24%.

Figura 5.42 – Distribuição da componente de erosão, corrosão e sinergismo para o aço martensítico temperado e revenido.

Figura 5.43 – Distribuição da componente de erosão, corrosão e sinergismo para o aço martensítico nitretado com 0,4% de nitrogênio na superfície.

A tabela 5.14 mostra outros parâmetros calculados a partir das definições apresentadas na seção sobre sinergismo para o aço inoxidável martensítico.

Tabela 5.14 – Sinergismo, contribuição da erosão na corrosão, da corrosão na erosão para o aço inoxidável martensítico na condição de referência e 0,4% de nitrogênio

Material	S [g/cm ² .min]	ΔKc [g/cm ² .min]	ΔKe [g/cm ² .min]	Ke [g/cm ² .min]	Kc [g/cm ² .min]	Ke/Kc
410	3,44E-5	3,25E-5 (94,7%)	1,82E-6 (5,3%)	1,89E-5	3,31E-5	0,6
410N	2,61E-5	6,66E-6 (25,6%)	1,93E-5 (74,4%)	3,04E-5	6,74E-6	4,5

A redução do 79% no valor do ΔK_c com a introdução de nitrogênio mostra que este elemento tem incidência benéfica marcada sobre o efeito da erosão na corrosão. Tanto que o ΔK_c no aço nitretado só representa 25,6% do sinergismo, enquanto que no aço temperado e revenido representa quase 95%, como mostram os gráficos da figura 5.44. Finalmente, o valor de K_e/K_c para o aço temperado e revenido é de 0,6 mostrando assim um processo de corrosão aumentada por erosão. O nitrogênio faz com que se dê uma mudança de regime, levando o valor de K_e/K_c para 4,5, indicando uma condição de erosão aumentada por corrosão.

Figura 5.44 – Distribuição dos termos de sinergismo para a) o aço inoxidável martensítico temperado e revenido e b) para o aço inoxidável martensítico nitretado.

A figura 5.45 mostra as superfícies testadas em erosão-corrosão de uma amostra temperada e revenida e de uma amostra de aço inoxidável martensítico nitretada com 0,4% de nitrogênio na superfície. A figura 5.45a mostra um pite e marcas de desgaste na superfície do aço temperado e revenido. Os pites estão distribuídos em toda a superfície da amostra e não parecem nuclear preferencialmente ao longo de indentações e marcas de desgaste geradas na superfície metálica pelo impacto das partículas.

A observação da superfície das amostras com o maior teor de nitrogênio mostrou que o tamanho dos pites era menor que o observado no caso das amostras sem nitrogênio. Esta diminuição no tamanho dos pites com a introdução de nitrogênio é acompanhada pelo aumento no potencial de pite.

(a)

(b)

Figura 5.45 – Aspecto das superfícies desgastadas no aço martensítico (a) temperado e revenido e (b) com 0,4% de nitrogênio na superfície, depois de um ensaio de erosão-corrosão.

5.6.2 Aço inoxidável austenítico

A tabela 5.15 mostra o resumo de parâmetros obtidos através dos ensaios de perda de massa (T e Keo) e polarização eletroquímica (Kco), para o cálculo do sinergismo erosão-corrosão, para o aço AISI 304L solubilizado e com 0,55% de nitrogênio na superfície.

Tabela 5.15 – Taxas de perda de massa obtidas para o aço austenítico em ensaios de erosão-corrosão, erosão, corrosão e o sinergismo.

Material	Taxa de perda de massa em corrosão- erosão T [g/cm ² .min]	Taxa de perda de massa devida à erosão Keo [g/cm ² .min]	Taxa de perda de massa devida à corrosão Kco [g/cm ² .min]	Sinergismo S [g/cm ² .min]
304	6,06E-5	5,18E-5 (85,46 %)	1,67E-8 (0,03 %)	8,79E-6 (14,51 %)
304N	5,59E-5	4,91E-5 (87,84 %)	6,41E-9 (0,01%)	6,79E-6 (12,15 %)

A figura 5.46 mostra o gráfico da distribuição dos componentes erosão, corrosão e sinergismo para o aço austenítico solubilizado. Observa-se que, embora a componente de corrosão não represente nem 1% da taxa de perda de massa total (0,03%), o seu efeito combinado com a erosão leva a uma condição sinérgica de 14,5%. Esse valor tão alto do sinergismo resulta da grande diferença nas ordens de grandeza entre o termo erosivo Keo e o termo associado à corrosão Kco. De modo que a diferença entre os dois vai ser levada em conta no termo sinérgico S. Esse comportamento se observa tanto para o aço solubilizado quanto para o nitretado, mostrado na figura 5.47.

Aço inoxidável austenítico AISI 304L

Figura 5.46 – Distribuição da componente de erosão, corrosão e sinergismo para o aço austenítico solubilizado

O gráfico para o aço com nitrogênio apresenta uma distribuição semelhante à do aço solubilizado, sendo que a contribuição da corrosão é de 0,01% e o sinergismo de 12,15%. Esses valores do sinergismo não devem ser interpretados como que o nitrogênio diminuiu em

2,36% o sinergismo, pois a base de cálculo, o parâmetro T, para cada material é diferente. O nitrogênio diminui 8% o termo de perda total T, 5% o termo de erosão, 62% o termo de corrosão C e 23% o termo de sinergismo S, mostrando um efeito importante no aumento da resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico.

Aço inoxidável austenítico nitretado com 0,55% N na superfície

Figura 5.47 – Distribuição da componente de erosão, corrosão e sinergismo para o aço austenítico nitretado

A tabela 5.16 mostra o sinergismo, a contribuição da erosão na corrosão, da corrosão na erosão, calculados a partir das definições apresentadas na seção sobre sinergismo para o aço inoxidável austenítico.

Tabela 5.16 – Sinergismo, contribuição da erosão na corrosão, da corrosão na erosão para o aço inoxidável austenítico na condição de referência e de maior teor de nitrogênio

Material	S [g/cm ² .min]	ΔK_c [g/cm ² .min]	ΔK_e [g/cm ² .min]	K_e [g/cm ² .min]	K_c [g/cm ² .min]	K_e/K_c
304L	8,79E-6	3,56E-6 (40,4%)	5,23E-6 (59,6%)	5,7E-5	3,57E-6	15,9
304N	6,79E-6	1,14E-6 (16,7%)	5,66E-6 (83,3%)	5,47E-5	1,14E-6	47,8

Como mostra a figura 5.48, a redução no valor do ΔK_c , com a introdução de nitrogênio, de quase duas vezes, mostra que o nitrogênio tem incidência benéfica sobre o efeito da erosão na corrosão. Tanto que o ΔK_c no aço nitretado só representa 17% do sinergismo, enquanto que no aço solubilizado representa o 40%. Esse efeito pode ser observado na figura 5.49, que

mostra a topografia de uma amostra de aço austenítico solubilizada e de uma amostra nitretada depois do ensaio de erosão-corrosão. As duas superfícies mostram intensa deformação plástica com formação de lábios e crateras, e material extrudado. Contudo, observa-se que a superfície da amostra solubilizada é mais rugosa mostrando lábios e marcas corroídas, o que constitui evidência de um processo de corrosão aumentada por erosão. De outro lado, a superfície nitretada mostra marcas e contornos mais limpos, indicando um efeito favorável do nitrogênio no sinergismo erosão-corrosão, melhorando a resistência à corrosão das marcas de desgaste, comparada com aquela da superfície solubilizada.

Figura 5.48 – Distribuição dos termos de sinergismo para a) o aço solubilizado e b) para o aço nitretado.

(a)

Figura 5.49 – Superfícies do aço inoxidável austenítico depois de ensaios de erosão-corrosão na região central de impacto do jato a) na condição solubilizada e b) com 0,55% de nitrogênio na superfície (continua).

(b)

Figura 5.49 – Superfícies do aço inoxidável austenítico depois de ensaios de erosão-corrosão na região central de impacto do jato a) na condição solubilizada e b) com 0,55% de nitrogênio na superfície.

O valor do ΔK_e permaneceu igual sob o efeito do nitrogênio, mostrando influência na erosão aumentada por corrosão, sendo assim mais marcado o efeito benéfico da nitretação na resistência à corrosão.

Finalmente, o valor de K_e/K_c é maior do que 10, para as duas condições superficiais do aço austenítico, o que indica que o processo de dano dominante dos materiais é a erosão.

5.7 Nitrogênio na solução

As medições realizadas na solução 3,5%NaCl, após ensaios de polarização potencioestática, em amostras de aço austenítico, revelaram a presença de NH_4^+ durante a dissolução do aço, tanto no potencial de corrosão, quanto na região passiva da curva de polarização potenciodinâmica (0,15 V acima do potencial de corrosão). A figura 5.50 mostra os resultados das medições de NH_4^+ em função do tempo de dissolução. Não foram encontrados nitritos nem nitratos na solução analisada.

Figura 5.50 – Íons amônio detectados na solução em função do tempo do ensaio para o potencial de corrosão e um potencial passivo (0,15V acima do potencial de corrosão).

A produção de íons amônio durante a dissolução do aço nitretado poderia ser o mecanismo responsável pelo notável aumento na resistência à corrosão dos aços nitretados aqui estudados.

6 DISCUSSÃO

6.1 Ensaios de perda de massa em erosão

Estes ensaios foram realizados nas amostras 304L, 304N, 410 e 410N e, permitiram identificar aspectos importantes tanto dos mecanismos de dano para estes materiais, como do fluxo estabelecido.

A observação da superfície das amostras, depois de ensaios de curta duração, permitiu observar algumas características do processo de remoção de massa. A figura 6.1 mostra como o impacto das partículas gera as primeiras marcas na superfície. Observa-se que o tamanho das maiores marcas não atinge 5% do tamanho das partículas (420 e 300 μm), o que evidencia que só as pontas das partículas são as responsáveis pela remoção do material e não a partícula em todo seu volume. Mesmo assim, ao comparar o efeito de uma destas partículas com um grupo de partículas de tamanho semelhante ao das pontas, massa equivalente à de uma das partículas usadas neste trabalho e mantendo a morfologia, o tamanho da partícula tem os seguintes efeitos:

- 1) partículas maiores são portadoras de maior quantidade de movimento e transferem mais energia no impacto com o metal.
- 2) a menor superfície específica (relação área/volume) das partículas maiores as tornam menos sensíveis às forças de arrasto e atrito, podendo assim causar dano maior à superfície.

Figura 6.1 – Imagem da superfície do aço inoxidável austenítico erodida com partículas de quartzo na região central de impacto do jato, após os primeiros segundos de ensaio

Na figura 6.1 observam-se marcas de indentação na zona central de incidência do jato, ainda que com algumas marcas de microcorte e microsulcamento, geradas provavelmente como consequência da rotação das partículas no fluxo. Estas marcas de corte na superfície se fazem mais freqüentes ao se afastar da zona central.

Para tempos bem mais prolongados de ensaio, observam-se lábios que provavelmente poderiam ter se desprendido na continuidade do ensaio, sob o impacto das partículas (Figura 6.2a). Observa-se que o mecanismo de remoção de material é por deformação plástica, com formação de placas e extrusão de material, o que pode ser observado tanto na imagem que mostra os *debris* como da superfície (Figura 6.2b). Isto é consequência tanto do ângulo de impacto como do fato de haver partículas arredondadas. Já para partículas angulosas, a componente de corte para ângulo de impacto normal pode ser importante. Nota-se que não foram observadas trincas no fundo de marcas e crateras, como mostra a Figura 6.3, portanto, o micromecanismo de remoção de massa é dútil.

Outra razão para que outros mecanismos como corte e sulcamento estejam presentes para ângulo de impacto normal, é a configuração do impacto, pois a abertura das linhas de corrente ao atingir a superfície faz com que não se tenha somente um ângulo de ataque. Assim, no centro do jato e nas regiões vizinhas há uma componente grande de impacto normal, mas ao se afastar do centro começa a aparecer uma componente dominante de incidência rasante. Esse efeito é ilustrado na figura 6.4. Outro fenômeno que mostrado nesta figura é a formação de um perfil em forma de “W” na superfície; o desgaste de superfícies ensaiadas em configurações de jato incidente não é uniforme sobre a superfície, o que vai ter influência sobre a área utilizada para os cálculos da densidade de corrente.

a)

b)

Figura 6.2 – a) Seção transversal de uma amostra testada em erosão-corrosão, mostrando lábios formados como consequência do impacto das partículas b) Imagem de topo de lábios e material extrudado durante a erosão.

Figura 6.3 – Cratera formada após impacto de uma partícula

Figura 6.4 – Esquema das linhas de corrente na zona de impacto do jato sob a superfície da amostra. Adaptada de Clark, 1992.

O perfil que se desenvolve na superfície deve-se fundamentalmente à forma das linhas de corrente perto da superfície: o valor da velocidade de impacto na linha de estagnação é muito menor do que a velocidade na vizinhança [Clark, 1992]. Laitone estudou com detalhe este tipo de configuração de ensaio e observou que a velocidade de impacto das partículas desviadas aumenta com a distância desde o ponto de estagnação [Laitone, 1979]. Assim, a linha central do jato sofre uma força de arrasto maior; a área ao redor sofre maior impacto e em estágios posteriores, a velocidade das partículas aumenta com relação à velocidade do jato para manter a continuidade do fluxo. Essas diferenças podem explicar o perfil em “W” e o efeito de halo das

superfícies, como o observado no perfil obtido para o aço AISI 304L. Observa-se também que os máximos de dureza da superfície encruada se localizam não na região central mas entre os raios correspondentes a 0,5 e 1 mm, quer dizer nas regiões mais profundas da “W”.

6.2 Ensaio de polarização

6.2.1 Efeito da velocidade do eletrólito e da introdução de partículas nas curvas de polarização potenciodinâmicas

Os resultados obtidos mostram claramente os efeitos da erosão e o efeito do fluxo de eletrólito sobre a corrosão nos aços martensítico e austenítico. As curvas de polarização obtidas para os dois aços estudados neste trabalho mostram um comportamento semelhante com a introdução do fluxo de eletrólito e com a adição de partículas ao fluxo. Este comportamento pode ser sintetizado observando que ao aumentar a agressividade do ensaio, o potencial de corrosão e de pite diminuem e a densidade de corrente aumenta, deslocando as curvas para potenciais menos nobres e densidades de corrente maiores, como mostra esquematicamente a figura 6.5. No entanto, a camada passiva dos aços inoxidáveis estudados parece ser suficientemente aderente e ter rápida formação, pois a passivação continua mesmo na presença de fluxo e de sólidos em suspensão.

Figura 6.5 – Esquema do efeito do aumento da velocidade de fluxo e a introdução de partículas sob a posição das curvas de polarização

O deslocamento das curvas para densidades de corrente maiores, quando são introduzidas partículas duras no fluxo, foi descrito para aços inoxidáveis por autores como Madsen e Guenbour. Estes autores argumentam que o deslocamento para densidades de corrente maiores é uma evidência de que a camada passiva que se forma na superfície do aço está sendo continuamente removida pela ação do fluxo e pela presença de sólidos e confirma que a corrosão é aumentada por erosão [Madsen, 1988; Guenbour et al., 1988]. No entanto, a remoção da camada passiva constitui somente um dos fenômenos que podem ocorrer na superfície de um metal quando submetido à ação de um impacto de fluido e partículas. Outros fenômenos que podem afetar a resposta da superfície são discutidos em seguida.

6.2.1.1 Efeito da velocidade do eletrólito

Sendo a corrosão um fenômeno de superfície, a dinâmica dos fluidos que define as interações do eletrólito com a superfície é fator determinante dos processos de corrosão. A estrutura da camada limite hidrodinâmica muda com o aumento de velocidade e a sua espessura diminui. Assim, o estudo dessas mudanças da camada limite é muito importante, pois o movimento das espécies que sofrem corrosão que são responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas, incluindo a formação da camada passiva no caso dos aços inoxidáveis, acontecem nesta região.

Normalmente os estudos sobre corrosão são feitos usando soluções em repouso, e como resultado, os fatores hidrodinâmicos são ignorados na análise da cinética da corrosão. A velocidade do fluido modifica significativamente a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, não só devido a esforços induzidos na superfície, pelas partículas abrasivas, como também devido à alteração na taxa de transferência de massa, do aço para o eletrólito e vice-versa. Isto decorre de perturbações nos regimes de convecção e difusão, provocadas pelo fluido em movimento e pela movimentação de partículas em suspensão. Adicionalmente a camada passiva formada in-situ, em condições de incidência de jato e de impacto de partículas, pode ser diferente daquela formada sob condições de repouso.

O efeito do fluxo na corrosão dos aços inoxidáveis varia dependendo da velocidade de incidência do jato. Em condições de estagnação e baixas velocidades, a convecção natural é a responsável pela transferência de massa; com fluxo moderado, a transferência de massa

aumenta, mas ainda não há efeitos mecânicos importantes sobre a camada. Já para fluxo com altas velocidades, o regime é de convecção forçada e os efeitos mecânicos sobre as camadas protetoras, devidos ao fluxo, se manifestam; em alguns casos extremos, o substrato, pode sofrer dano mecânico.

A influência do fluxo na resistência à corrosão do material pode ser benéfico ou deletério. Os efeitos benéficos incluem a homogeneização do eletrólito, prevenção de adesão de sólidos à superfície do metal e a promoção de passivação em materiais com essa característica devido ao aumento na disponibilidade de oxigênio. Os efeitos deletérios incluem a deterioração da camada passiva na superfície e em alguns casos até a deterioração do substrato [Weber, 1992]. Assim, o efeito do aumento da velocidade do fluxo vai depender do mecanismo de corrosão envolvido no processo de deterioração do metal.

Algumas publicações reportam que a velocidade aumenta a resistência à corrosão de materiais que passivam, devido a uma melhor transferência de oxigênio através do eletrólito e como consequência, a uma maior disponibilidade de oxigênio para formar a camada passiva. No entanto, esses resultados devem ser explicitamente correlacionados com a geometria do campo de fluxo, que é um parâmetro importante para definir os esforços cortantes na superfície [Weber, 1992]. É importante notar que a dissolução e/ou a remoção mecânica da camada passiva pode ser aumentada pela turbulência do fluido. No entanto, não há critérios definidos para diferenciar estes dois mecanismos [Poulson, 1993]. A configuração de impacto direto do jato na superfície do material impõe esforços na superfície do metal e na camada passiva, que não estão presentes numa configuração de ensaio com simples agitação. Sob condições de impacto, os esforços cortantes na superfície podem ser suficientes para evitar a formação inicial da camada passiva ou modificar suas características estruturais, criando uma camada diferente daquela formada em condições estáticas ou danificando-a uma vez formada.

Neste trabalho, observou-se que sob a ação do jato de 3,5% de NaCl, o potencial de corrosão diminui e a densidade de corrente aumenta, mostrando que os efeitos mecânicos ativam a superfície da liga. O impacto normal de um fluido a velocidades de 4 m/s pode conduzir a um transporte de oxigênio mais eficiente, para a formação da camada passiva, mas também pode aumentar a reação catódica em locais ativos, aumentando a taxa da reação global, facilitar o transporte de íons metálicos longe da superfície e gerar esforços nela. Tais esforços removem

facilmente a camada passiva em áreas defeituosas, expondo o material base ao eletrólito e aumentando o processo de oxidação.

O cálculo do número de Reynolds para o ensaio usado neste trabalho mostrou que o fluxo que se desenvolve entre o eletrólito e a superfície do metal é turbulento. Para um fluxo turbulento se estabelece uma camada limite hidrodinâmica que pode ser dividida em três regiões ilustradas na figura 6.6: uma primeira região definida por uma camada em contato com a superfície sólida chamada subcamada viscosa δ , onde todas as componentes da velocidade e turbulência devem ser zero, na zona de contato com a superfície, configurando uma região com gradientes de velocidade; uma camada amortecedora, e finalmente uma camada chamada logarítmica (nomeada assim pelo perfil de velocidade do fluido em função da distância). Se adicionalmente há transporte de massa no processo como no caso da corrosão, existe também uma camada limite de difusão (δ_d) onde há um gradiente de concentração de reagentes e produtos. Assim, qualquer perturbação na camada limite hidrodinâmica, particularmente na região viscosa, afeta marcadamente o processo de corrosão.

Figura 6.6 – Esquema da estrutura da camada limite turbulenta. Adaptada de [Schlichting, 1979]

O fluxo turbulento pode ser não perturbado ou perturbado, dependendo do fato de os vetores de velocidade média serem paralelos ou não à superfície sólida. A perturbação da camada limite no fluxo turbulento acontece pela formação de redemoinhos, denominados estruturas de ejeção quando saem da superfície para o meio ou estruturas de intrusão quando tem direção oposta. Estabelece-se uma troca destas estruturas entre a região de amortecimento e a região viscosa. Da região de amortecimento passam vórtices turbulentos e estruturas de intrusão, para a região viscosa, onde são destruídos por forças viscosas, liberando energia violentamente; contrariamente alguns vórtices, menos turbulentos, e estruturas de ejeção, passam da região viscosa para a de amortecimento, onde o escoamento fornece energia para formar vórtices maiores. Essa geração de vórtices estabelece um novo regime de transferência de massa,

quantidade de movimento, esforços cisalhantes e pressão flutuante, que por sua vez, também se convertem em esforços cisalhantes na superfície. A ejeção transporta fluido de baixa quantidade de movimento da superfície para o meio; de forma oposta, a intrusão transporta fluido de alta quantidade de movimento do meio para a superfície (Figura 6.7). Acredita-se que essa troca de estruturas é responsável por 80% dos esforços cisalhantes atuantes na superfície [Schlichting, 1979].

Figura 6.7 - Fenômenos entre a região de amortecimento e a região viscosa na camada limite turbulenta. Adaptada de [Efrid, 2006]

Quando o fluxo é turbulento perturbado, como no caso do impacto do jato com a superfície da amostra, os gradientes de velocidade são muito grandes e isso leva a grandes esforços de cisalhamento superficiais; esses gradientes dependem de fatores como a velocidade, geometria, temperatura e rugosidade superficial. A perturbação do fluxo destrói o equilíbrio da camada limite hidrodinâmica e de difusão. O efeito dessa perturbação é a criação de uma condição de corrosão em que o equilíbrio das reações de corrosão não se mantém.

Ao aumentar a velocidade, aumenta a transferência de quantidade de movimento em comparação com a condição estagnada. Assim as estruturas turbulentas na região perto da parede têm suficiente energia cinética para afetar os íons e a estrutura da dupla camada elétrica.

Nas reações de corrosão, os íons agressivos devem chegar até a superfície do metal e os produtos de corrosão levados para longe da superfície. Íons e moléculas podem alcançar a superfície metálica por difusão molecular, como resultado de um gradiente de concentração. A quantidade de matéria que alcança a superfície é aumentada pela ação do fluxo. Adicionalmente, nos aços inoxidáveis, os elementos dissolvidos Cr, Fe, Ni, etc, são levados embora, e assim não há Cr disponível para formar a camada passiva e a taxa de reação aumenta consideravelmente. Há difusão convectiva, convecção no volume da solução e

difusão na camada limite de difusão. Ao aumentar a turbulência, a camada de difusão é menor, facilitando o transporte dos íons e ao diminuir também a camada viscosa, o efeito mecânico da turbulência na superfície se faz mais pronunciado. Dessa maneira, o resultado é um aumento na taxa de corrosão.

Em solução estagnada, os átomos da superfície metálica entram na solução como íons, por um processo eletroquímico; particularmente nos aços inoxidáveis, muitos íons de cromo permanecem na superfície sólida e formam a camada passiva (Figura 6.8a). Esse processo de formação da camada passiva requer a presença de oxigênio. Com o jato criando um fluxo perturbado sobre a superfície da amostra, o transporte de oxigênio até a superfície melhora, mas os íons de Cr, necessários para a formação da camada passiva, vão embora facilmente devido ao aumento de transferência de massa através da camada de difusão e viscosa, que é mais fina, portanto a formação da camada passiva se torna mais difícil. Esse fenômeno é mostrado na figura 6.8b, onde se mostra uma camada passiva mais fina e descontínua.

Figura 6.8 – Mudanças na camada passiva como consequência do fluxo de eletrólito

Mesmo formada esta camada passiva é mais fina e provavelmente menos resistente do que a formada em condições de estagnação. Por outro lado, a presença de fluxo, além de promover o transporte dos íons Cr para longe da superfície, aumenta a intensidade da reação catódica, promovendo o aumento da taxa de corrosão.

O fluxo turbulento aumenta as reações catódica e anódica, deslocando as curvas para densidades de corrente maiores. A figura 6.9 mostra que o potencial de corrosão na condição estática ($E_{\text{corr } 1}$) é determinado pela interseção da curva anódica (a1), que representa a soma da dissolução dos elementos de liga do aço, e da curva catódica (c1). O impacto do jato de eletrólito desloca a curva de polarização anódica da superfície metálica para densidades de corrente maiores (de a1 para a2) e desloca também a curva catódica do oxigênio (c1 para c2). O deslocamento das curvas tem como consequência a redução no potencial de corrosão de $E_{\text{corr } 1}$ para $E_{\text{corr } 2}$, observado nas curvas de polarização obtidas experimentalmente.

Figura 6.9 – Esquema do possível efeito do impacto do jato de eletrólito na posição das curvas de polarização anódica e catódica

A Tabela 6.1 mostra os valores de densidades de corrente passiva para os aços austenítico solubilizado e martensítico temperado e revenido em ensaios de corrosão estática e corrosão com fluxo. O aço austenítico sofreu menos intensamente o efeito danoso do jato de eletrólito, quando comparado com o aço martensítico, devido provavelmente à sua melhor resistência à

corrosão. Entretanto, a severidade da incidência do jato na superfície de ambos os aços está bem caracterizada pelo deslocamento das curvas de polarização obtidas para os dois materiais.

Tabela 6.1 – Densidades de corrente passiva para os aços austenítico solubilizado e martensítico temperado e revenido em ensaios de corrosão estática e corrosão com fluxo.

Material	i_{pass} [A/cm ²] Estático	i_{pass} [A/cm ²] Corrosão com fluxo
304L	2,46E-06	3,77E-06
410	1,09E-05	3,12E-05

6.2.1.2 Efeito da introdução de partículas

A introdução de partículas teve um forte efeito nas curvas de polarização. A taxa de corrosão aumentou significativamente em decorrência da ação mecânica das partículas. Também neste caso, o jato estabelece uma condição de fluxo turbulento perturbado. Nesta configuração e com a velocidade de 4 m/s, as partículas têm energia suficiente para atravessar a camada limite, danificar a camada passiva e deformar a região externa do metal, como mostraram as seções transversais do aço inoxidável austenítico.

Alguns dos micro-mecanismos que podem favorecer o aumento da corrosão com a introdução de partículas são:

(1) Deformação e remoção da camada passiva em algumas áreas criando células de corrosão. O impacto das partículas ativa a superfície do metal localizadamente, este local sofre corrosão na presença de agentes agressivos do eletrólito e por estar rodeado por zonas ainda protegidas pela camada passiva, pode gerar uma situação de corrosão galvânica. Assim, as cinéticas de dano e repassivação são vitais para estabelecer a taxa de perda de material da superfície.

(2) Aumento da turbulência localizada quando as partículas atravessam a camada limite, perturbando o regime de transferência de massa das espécies envolvidas nas reações de corrosão. Entre estas espécies encontram-se, novamente, os íons de cromo, que são afastados mais facilmente da superfície. Com esse empobrecimento de íon de cromo, a formação de uma camada passiva com boas propriedades se torna muito mais difícil.

(3) Aumento da rugosidade superficial, com a formação de crateras e lábios de alta superfície específica, que sofrem corrosão mais facilmente, e sob novos impactos podem ser mais facilmente arrancadas da superfície do material.

(4) Flutuações na pressão do fluido que se traduzem em esforços cisalhantes na superfície, devido à presença de turbulência.

As curvas de polarização obtidas sob erosão-corrosão sugerem que as partículas têm energia suficiente para danificar o filme passivo. Elas deformariam a camada passiva e removeriam os produtos de corrosão. A exposição de grandes áreas da superfície metálica à lama aumenta a corrosão, ao mesmo tempo em que uma nova camada passiva se forma na superfície. Assim, cria-se um regime dinâmico na superfície. As curvas obtidas tanto para o aço austenítico quanto para o martensítico, sob o efeito da erosão-corrosão, evidenciam um estado passivo em solução 3,5% NaCl, ainda que a densidade de corrente passiva seja cerca de 100 vezes maior do que o valor de referência (10^{-6} A/cm²). O fato das curvas se manterem muito verticais permite inferir que a camada passiva não é completamente removida na área exposta ao impacto e que a sua recuperação é muito rápida. Vários fenômenos podem ocorrer, paralelamente, na superfície durante o ensaio: Em algumas regiões a camada pode ter sido completamente removida pelo impacto das partículas, em outras, no entanto, é possível que a partícula não tenha atravessado a camada passiva inteira, afetando só sua parte externa e afinando-a. Em outras partes a camada pode ter sido arrancada e posteriormente ter sido reformada por processo de repassivação. Assim, resulta em média uma curva de polarização, que é semelhante a uma com zona passiva convencional, mas com uma alta densidade de corrente passiva. A densidade de corrente é claramente maior do que a de passivação de referência (10^{-6} A/cm²), mas está longe de ser uma corrente de dissolução ativa. Conseqüentemente, pode-se concluir que a camada passiva tem algum efeito inibidor no dano de erosão-corrosão enquanto for estável na lama.

Alguns autores discutem o efeito de fatores que poderiam ajudar no processo de reformação da camada passiva na presença de desgaste. [Matsumura et al., 1991] reporta que os íons cloreto inibem o desgaste erosivo em aços inoxidáveis testados em solução ácida, contendo cloreto. O mecanismo proposto é de que a solução com cloreto diminui o coeficiente de atrito entre as partículas e a superfície do aço AISI 304. No entanto, eles reportam que não acontece a mesma coisa com o ferro puro, concluindo que o cromo é necessário para que os íons cloreto

apresentem esse comportamento benéfico de inibição do dano por erosão-corrosão. Desta forma, a adsorção de íons cloreto é decisivamente dependente das características químicas da superfície.

De outro lado, Fontana e Green propõem que a presença de silicatos no fluxo pode ajudar a diminuir a corrosão por pite, pois os silicatos em concentrações altas podem aumentar o pH [Fontana-Greene, 1986]. Esse pode ser um outro fator que influencia o comportamento, embora seu peso seja pequeno. Medidas de pH realizadas durante os ensaios de erosão do aço AISI 304L mostraram que o pH passa de $5,63 \pm 0,19$ a $6,15 \pm 0,25$. Esses fatores podem ter influenciado conjuntamente o comportamento da superfície, deixando a zona passiva da curva de polarização mais vertical.

6.2.1.3 Influência do fluxo na corrosão por pite

Para os aços inoxidáveis, a velocidade do fluido é um parâmetro importante, quando se estuda o comportamento em ambientes com cloreto. A literatura reporta que o pite está associado a condições de estagnação e que a resistência à corrosão por pite melhora com o aumento da velocidade, dado que o fluxo pode remover os sais do fundo do pite, permitindo a repassivação [Sasaki-Burstein, 2006; Sedricks, 1996]. Assim, vários autores estabelecem $1,5 \text{ ms}^{-1}$ como um valor de velocidade limite, acima do qual se evitaria a formação de pites [Fontana-Grenne, 1986; Sedriks, 1996; Wharton-Wood, 2005]

Outra observação relacionada com a corrosão por pite tem a ver com a mudança do potencial de pite, com o aumento da velocidade e a introdução de partículas. Alguns autores [Sasaki-Burstein, 2006] apresentam resultados em que o potencial de pite em condições estáticas é menor do que sob fluxo. No entanto, vale a pena mencionar que estes resultados foram obtidos com amostras de área menor do que 1 cm^2 . Para amostras de 1 cm^2 não há diferença entre os potenciais achados por estes pesquisadores, em condições estáticas ou de fluxo. Esse resultado pode ser entendido dado que, quando a área é pequena, a probabilidade do fenômeno acontecer se reduz, pois é um fenômeno que depende prioritariamente dos defeitos superficiais na camada passiva. O uso de áreas ligeiramente maiores do que 1 cm^2 , neste trabalho, tem influência nesta probabilidade. De outro lado, na configuração de ensaio usada, a camada passiva está sendo afetada com a introdução do fluxo, e assim, o potencial para o qual um pite nucleia e cresce estavelmente se reduz.

Observa-se que o potencial de pite se mantém baixo, com a introdução de partículas, em comparação com a condição de fluxo, mas não diminui, e pelo contrário mostra uma ligeira tendência a aumentar. É possível que os pites formados durante os ensaios de erosão-corrosão sejam simultaneamente destruídos pela erosão das partículas de quartzo, como se propõe na seqüência da figura 6.10. O impacto das partículas pode remover a camada passiva que fica acima dos pites e remover as próprias bordas deles, abrindo-os, permitindo a renovação de oxigênio dentro deles e homogeneizando a concentração de cátions dentro do pite. Estes efeitos podem evitar o progresso do crescimento do pite.

Figura 6.10 – Esquema de efeito benéfico da introdução de partículas no processo de repassivação dos pites [Lopez et al., 2007].

A figura 6.11a mostra a seção transversal de alguns pites formados na superfície do aço austenítico, testado sob condições de corrosão estática, e a figura 6.11b mostra a seção de uma amostra testada em erosão-corrosão. Note-se a diferença de escala nas imagens. A figura 6.11b mostra, do lado esquerdo, um pite e do lado direito, uma cavidade, que talvez poderia ter sido um pite que repassivou e que foi submetido ao processo anteriormente descrito.

Não se observaram pites muito profundos na amostra testada em erosão-corrosão, mas deve-se levar em conta que as seções das amostras testadas sob corrosão com fluxo e erosão-corrosão foram feitas de maneira que passassem pelo centro do local de incidência do jato; fora

dessa condição, o corte para observação metalográfica é feito ao acaso, e assim é possível que existam seções nas quais não apareçam pites.

Figura 6.11 – Seção transversal de alguns pites formados na superfície do aço austenítico testado sob condições de a) corrosão estática e b) erosão-corrosão

6.2.2 Efeito da introdução de nitrogênio

6.2.2.1 Efeito da introdução de nitrogênio no aço martensítico

Vários autores concordam que o efeito da erosão sobre a corrosão é muito alto para aços inoxidáveis, porque a resistência à corrosão depende da camada. Assim, um fator importante para a resistência à erosão-corrosão de um aço inoxidável é a sua capacidade de repassivação [Madsen, 1988; Watson et al., 1995; Neville-Hu, 2002]. Dos resultados obtidos pode-se dizer que o nitrogênio melhora o processo de passivação e repassivação da superfície do aço martensítico.

O nitrogênio melhora o processo de passivação da superfície para as duas condições de nitretação, gerando íons amônio e elevando assim o pH, promovendo talvez uma melhor adesão da camada passiva ao substrato e evitando assim seu desprendimento com o fluxo e o impacto das partículas. Esta melhoria na corrosão aumentada por erosão é bem quantificada através do parâmetro Ω . O efeito sobre a densidade de corrente passiva é semelhante para os teores de nitrogênio intermediário e elevado, como mostra a figura 6.12. O parâmetro Ω indica que a introdução de 0,2% de nitrogênio reduz o efeito da erosão sobre a corrosão na densidade de corrente passiva em 87% (observa-se na figura o segmento a' é aproximadamente um sétimo do segmento a), e que a introdução de 0,4% de nitrogênio reduz o efeito da erosão sob

a corrosão na densidade de corrente passiva numa proporção parecida (diferença entre a linha a e a'').

O fato de o parâmetro Ω ter valores semelhantes nas condições de nitretação X e N pode estar relacionado com a condição hidrodinâmica estabelecida no fluxo. Assim, na condição N talvez seja gerada uma maior quantidade de íons amônio, que, entretanto não se concentram na superfície, pois foram pelo fluxo, dando como resultado um comportamento que independe do teor de nitrogênio.

Figura 6.12 – Efeito da introdução de nitrogênio na densidade de corrente passiva para diferentes condições de ensaio do aço inoxidável martensítico.

De outro lado, a figura 6.13 mostra que o potencial de pite aumentou com a introdução de 0,4% de nitrogênio na condição estática de ensaio. Para as outras condições o aumento é notável desde o teor intermediário de nitrogênio. O efeito benéfico do nitrogênio na corrosão por pite nota-se não somente nos valores do potencial de corrosão, mas também no tamanho dos pites; a observação das superfícies mostrou que o tamanho dos pites da amostra nitretada foi menor do que o observado nas amostras sem nitrogênio.

A tabela 6.2 mostra o valor do PREN para o aço martensítico, com as diferentes composições de nitrogênio avaliadas neste trabalho, sendo 20 o coeficiente usado para o nitrogênio na equação do PREN. Observa-se que o PREN aumenta continuamente com o aumento do nitrogênio, o que concorda com os resultados encontrados em condições estáticas; entretanto, o valor de PREN não considera efeitos dinâmicos do eletrólito e ainda menos os efeitos mecânicos do desgaste.

Figura 6.13 – Efeito da introdução de nitrogênio no potencial de pite do aço martensítico sob diferentes condições de ensaio.

Tabela 6.2 – Valor do PREN em função do teor de nitrogênio no aço AISI 410

Material	Teor de nitrogênio	PREN
410	0	12
410X	0,2	16
410N	0,4	20

O comportamento do potencial de pite na condição estática mostra que, nesta condição, o nitrogênio facilita a repassivação e a capacidade protetora da camada passiva. Na condição de jato ou erosão, as concentrações de nitrogênio e cromo na superfície diminuem, pois os íons são transportados para o eletrólito, o que implica que as possibilidades do pite repassar diminuem. O efeito benéfico do nitrogênio no potencial de pite aumenta comparado com a condição sem nitrogênio, mesmo tendo a sua concentração na superfície modificada pelo jato.

6.2.2.2 Efeito da introdução de nitrogênio no aço austenítico

Os resultados obtidos mostram que a adição de nitrogênio melhora a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 304L. Novamente, o nitrogênio não parece ter uma influência notória no potencial de corrosão, exceto para a condição de corrosão por fluxo, em que a

adição de 0,5% de nitrogênio eleva um pouco este valor. A tendência do potencial de corrosão a diminuir com o aumento da severidade do ensaio se mantém, tanto para o aço solubilizado, quanto para os aços com os dois teores de nitrogênio avaliados.

Nota-se o aumento significativo do potencial de pite no aço austenítico, com a elevação do teor de nitrogênio, sendo em alguns casos não mensurável, pois o ensaio foi interrompido antes do potencial atingir 1 V, devido à evolução de oxigênio neste potencial. A tabela 6.3 mostra o valor do PREN para o aço austenítico com as diferentes composições de nitrogênio avaliadas neste trabalho, sendo 20, o coeficiente usado para o nitrogênio, na equação que define o PREN.

Tabela 6.3 – Valor do PREN em função do teor de nitrogênio no aço AISI 304

Material	Teor de nitrogênio	PREN
304L	0	20
304X	0,25	25
304N	0,5	30

Em condições de corrosão estática e corrosão por fluxo, a adição de nitrogênio não parece diminuir a densidade de corrente passiva, enquanto que ocorre uma diminuição na condição de erosão-corrosão. A resistência do aço inoxidável austenítico à corrosão é relativamente boa, mesmo sem nitrogênio; como mostrado anteriormente, os valores de densidade de corrente passiva não são muito afetados pela introdução de fluxo no caso do aço sem nitrogênio, assim para a densidade de corrente passiva não há muita diferença se há ou não nitrogênio. Entretanto, quando o material é removido pelo impacto do jato contendo partículas, é possível que a taxa de reformação da camada passiva seja maior, na presença de nitrogênio, evidenciando a importância deste elemento na liga.

A superfície da amostra solubilizada é mais rugosa mostrando lábios e marcas corroídas que constituem evidência de um processo de corrosão aumentada por erosão. Essas zonas altamente deformadas contêm alta densidade de discordâncias, o que eleva a energia interna da região; na presença do eletrólito corrosivo, a taxa de reação aumenta nestas regiões [Noel-Ball, 1983]. Ao contrário, a superfície nitretada mostra marcas e contornos mais limpos, indicando um efeito favorável do nitrogênio no sinergismo erosão-corrosão.

Os valores obtidos para o parâmetro Ω mostram que no aço austenítico, a influência do nitrogênio no efeito da erosão sobre a corrosão foi marcante na densidade de corrente passiva, reduzindo em 25% o parâmetro Ω para o aço com 0,25% de nitrogênio e o 56% para o aço com 0,55%.

6.2.2.3 Sobre os valores do sinergismo

Os valores obtidos para o sinergismo (S), a erosão (E) e a corrosão (C) do aço inoxidável martensítico temperado e revenido, do aço nitretado com 0,4% de nitrogênio na superfície, e do aço inoxidável austenítico solubilizado e nitretado com 0,55% de nitrogênio são apresentados novamente na tabela 6.4. Nesta tabela apresenta-se também, a porcentagem que representa cada termo (erosão, corrosão e sinergismo) dentro da perda total de massa.

Tabela 6.4 – Taxas de perda de massa obtidas para os aços martensítico temperado e revenido, martensítico nitretado e austenítico solubilizado e austenítico nitretado, em ensaios de erosão-corrosão, erosão, corrosão e para o sinergismo.

Material	Taxa de perda de massa devida à corrosão- erosão T [g/cm ² .min]	Taxa de perda de massa devida à erosão Keo [g/cm ² .min]	Taxa de perda de massa devida à corrosão Kco [g/cm ² .min]	Sinergismo S [g/cm ² .min]
410	5,17E-5 (100 %)	1,71E-5 (32,32%)	5,81E-7 (1,12%)	3,44E-5 (66,56%)
410N	3,72E-5 (100 %)	1,11E-5 (29,67%)	8,58E-8 (0,23%)	2,61E-5 (70,1%)
304	6,06E-5 (100 %)	5,18E-5 (85,46 %)	1,67E-8 (0,03 %)	8,79E-6 (14,51 %)
304N	5,59E-5 (100 %)	4,91E-5 (87,84 %)	6,41E-9 (0,01%)	6,79E-6 (12,15 %)

Esta tabela pode ser lida em dois sentidos: horizontal e vertical. A leitura horizontal permite identificar o peso da erosão, da corrosão e do sinergismo, para cada material estudado. Assim, para o aço inoxidável martensítico AISI 410, por exemplo, o termo de erosão é de 32,32%, o de corrosão é 1,12% e o sinergismo é 66,56%. O outro tipo de leitura, a vertical, tem a ver com a comparação entre materiais e condições superficiais (nitretado e não nitretado). Nesta leitura só devem ser comparados os valores absolutos apresentados e não as porcentagens. Na leitura vertical observa-se o efeito benéfico da nitretação, tanto para o aço martensítico quanto para o austenítico. Observa-se, por exemplo, que o nitrogênio diminui o sinergismo do aço inoxidável martensítico de $3,44 \times 10^{-5}$ para $2,61 \times 10^{-5}$, o que representa uma diminuição de 24%. O efeito mais importante do nitrogênio está no aumento da resistência à corrosão deste aço, diminuindo

a componente corrosiva em 85%. Entretanto, o nitrogênio tem, também, um efeito significativo na erosão, diminuindo-a em 35%. Provavelmente o aumento de dureza provocado pelo nitrogênio neste aço já é significativo para diminuir a erosão.

No caso do aço austenítico a parcela do sinergismo é pequena comparada com o sinergismo no aço martensítico, ficando em 14,5% para o aço solubilizado e 12,1% para o aço nitretado. A leitura vertical mostra que a introdução de 0,55% de nitrogênio tem um efeito significativo sobre o sinergismo, diminuindo-o em 23%. A componente corrosiva diminui em 62%, enquanto que o efeito sobre a componente erosiva é menor (5%). Os resultados obtidos para o aço solubilizado não são muito diferentes dos obtidos por pesquisadores como Neville e Hodkiess para aço inoxidável austenítico AISI 316L no mesmo meio, se se leva em conta que eles realizaram os ensaios a 323 K. Eles obtiveram 81% para o termo de erosão, 2% para a corrosão e 16,8% para o termo de sinergismo [Neville-Hodkiess, 1997]. Ainda que o termo corrosivo seja muito pequeno, ao aumentar a rugosidade, a superfície fica mais sensível ao impacto das partículas, e assim, o sinergismo pode ser uma parcela importante do dano total.

A avaliação das componentes de corrosão e erosão isoladas pode ser uma análise inadequada. A soma das componentes K_{co} e ΔK_c , representada por K_c , e K_{eo} e ΔK_e (K_e) é uma medida de quanto da perda total é influenciada pela corrosão e pela erosão respectivamente.

Tabela 6.5 – Distribuição dos termos de sinergismo para os aços martensítico temperado e revenido, martensítico nitretado e austenítico solubilizado e austenítico nitretado.

Material	S [g/cm ² .min]	ΔK_c [g/cm ² .min]	ΔK_e [g/cm ² .min]	K_e [g/cm ² .min]	K_c [g/cm ² .min]	K_e/K_c
410	3,44E-5	3,25E-5 (94,7%)	1,82E-6 (5,3%)	1,89E-5	3,31E-5	0,6
410N	2,61E-5	6,66E-6 (25,6%)	1,93E-5 (74,4%)	3,04E-5	6,74E-6	4,5
304L	8,79E-6	3,56E-6 (40,4%)	5,23E-6 (59,6%)	5,7E-5	3,57E-6	15,9
304N	6,79E-6	1,14E-6 (16,7%)	5,66E-6 (83,3%)	5,47E-5	1,14E-6	47,8

A introdução de nitrogênio no aço inoxidável martensítico modificou o mecanismo de sinergismo, variando o valor de K_e/K_c de 0,6 para 4,5, e indicando assim uma mudança no regime de corrosão aumentada por erosão, para erosão aumentada por corrosão. Esse resultado indica que o processo de nitretação elevou consideravelmente a resistência à corrosão deste aço, o que é um resultado muito importante considerando que o aço inoxidável

martensítico é um aço com boa resistência mecânica, mas que em várias aplicações não é utilizado devido a sua baixa resistência à corrosão.

No aço inoxidável austenítico observa-se que o nitrogênio não alterou o mecanismo sinérgico, sendo o mecanismo de erosão dominante. Assim, a nitretação não melhora consideravelmente a resistência mecânica do aço austenítico, e a menos que a aplicação necessite de alta resistência à corrosão localizada, não representa uma alternativa de tratamento com grandes vantagens.

A diferença na distribuição dos termos de sinergismo ΔK_c e ΔK_e nos dois aços inoxidáveis estudados reflete uma das diferenças fundamentais destes aços inoxidáveis: o teor de cromo. Assim, a resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico, que contém 18% de cromo, é bem mais elevada do que a do aço inoxidável martensítico que contém 12%, e o sinergismo será dominado pela erosão. Enquanto que para o aço martensítico a componente de corrosão é sempre uma parcela importante na deterioração do material.

Finalmente, é necessário deixar claro que tanto os valores de densidade de corrente passiva sob corrosão como sob o efeito da erosão-corrosão, obtidos por polarização eletroquímica, foram transformados em dados de taxa de perda de massa através da equação de Faraday, com o intuito de compara-los com os resultados de perda de massa obtidos por pesagem e obter dados numéricos do sinergismo. No entanto, a utilização desta lei é bastante específica, e considera aspectos como a dissolução uniforme de uma única espécie metálica, ou no caso de uma liga, da dissolução uniforme dos componentes, o que é levado em conta através do cálculo do equivalente em peso. O cálculo do equivalente em peso, como mostrado no anexo 1, requer o conhecimento da composição química do metal, o peso atômico de cada elemento e a valência com que cada espécie entra na reação de dissolução. A associação de valências para os elementos envolvidos na dissolução de uma liga como o aço inoxidável não é simples, além do que a dissolução dos elementos não é homogênea. Neste trabalho escolheu-se a valência de cada elemento a partir do seu diagrama de Pourbaix, para valores de potencial e de pH medidos experimentalmente (anexo 1). Mesmo que o equivalente em peso seja calculado com uma certa aproximação, os erros cometidos são sistemáticos e portanto permitem estabelecer uma comparação entre as diferentes condições de tratamento de nitretação feitas nos aços estudados.

6.3 Efeito do nitrogênio na passivação

Quando o aço inoxidável contém nitrogênio, a resistência à corrosão localizada pode aumentar como consequência da geração de íons amônio e do aumento local do pH. Adicionalmente a este mecanismo, o nitrogênio pode ter efeito na estrutura da camada passiva, aumentando a resistência mecânica e promovendo a adesão ao substrato, aumentando assim o período de incubação da formação do pite. Essas possibilidades são discutidas a seguir.

6.3.1 Geração de íons amônio

As medições realizadas no eletrólito mostraram a presença de íons NH_4^+ dissolvidos na solução de 3,5% NaCl. O mecanismo descrito por [Fontana-Greene, 1986] para o crescimento do pite propõe que ocorre a dissolução de átomos metálicos e a redução de oxigênio, de maneira uniforme, sobre toda a superfície do metal, incluindo locais defeituosos da camada passiva. No entanto, em um curto período de tempo o oxigênio na região defeituosa é consumido, e a dissolução continua tanto naquele local, quanto fora dele. Como a diminuição da redução de oxigênio em íons hidroxila desbalanceia as cargas dentro do defeito, os íons cloreto, negativamente carregados, migram até o local defeituoso. A formação de cloretos metálicos e a hidroxilação destes, para hidróxidos e ácido livre, provoca a acidificação do pite nucleado, favorecendo uma reação autocatalítica. Assim, a condição necessária para a nucleação do pite é a quebra da camada passiva e a migração dos íons cloreto dentro do local de formação do pite, conduzindo à acidificação e à aceleração da corrosão.

Quando o aço contém nitrogênio, durante a reação de dissolução no pite, o nitrogênio dissolvido forma íons amônio que aumentam significativamente o pH dentro do pite. Os elétrons produzidos durante a dissolução do metal são consumidos, na redução de nitrogênio, para formar íons amônio. Nesta condição, a migração de íons cloreto, negativamente carregados, para o pite diminui e assim o processo de acidificação se reduz em comparação com o aço sem nitrogênio.

Segundo, o diagrama de Pourbaix, para compostos dissolvidos de nitrogênio, os potenciais selecionados para os ensaios não correspondem com as áreas de estabilidade de nitrito e nitrato, como se observa na figura 6.14, onde a condição 1 corresponde ao potencial de corrosão e a condição 2 ao potencial passivo. Esse fato foi comprovado por medições de

cromatografia de íons. Assim, os íons amônio presentes na solução correspondem praticamente ao conteúdo de nitrogênio que foi dissolvido da superfície do aço. Estes resultados correspondem com os resultados obtidos por [Osozawa e Okato, 1976].

Figura 6.14- Áreas de estabilidade de compostos dissolvidos de nitrogênio a 298K [Pourbaix, 1974].

6.3.2 Estabilidade mecânica

Alguns estudos sobre a estrutura da camada passiva argumentam que o destacamento da camada pode ser favorecida pelo coalescimento de lacunas, deixadas pela migração dos átomos metálicos [Ryan, 2004]. Esse fenômeno é ilustrado na figura 6.15. A criação de lacunas pode desestabilizar a camada passiva, tanto mecanicamente, ao deixar a camada passiva sem suporte mecânico, como deixando lugares onde elementos deletérios, como os íons cloreto, possam se alojar. Alguns pesquisadores discutem a possibilidade dos íons cloreto ocuparem espaços entre o metal e a camada passiva, diminuindo a adesão e a integridade da camada e facilitando a ruptura pelos impactos das partículas [Neville-Hodkiess, 1997; Sedricks, 1996]. Essa mudança pode alterar a estrutura, a espessura, a estequiometria, a estrutura eletrônica e a condutividade da camada passiva. [Olsson-Landot, 2003; Olefjord-Wegrelius, 1996].

Medições realizadas por XPS reportam a presença de nitrogênio na interface metal-camada passiva [Clayton et al., 1995; Olefjord-Wegrelius, 1996; Lei-Zhu, 2005]. Assim, o nitrogênio poderia estar ajudando na passivação do aço inoxidável através de um mecanismo de reforço estrutural e químico. O nitrogênio poderia se alojar nas lacunas criadas pelos átomos oxidados,

dando assim estabilidade mecânica, fortalecendo a interface camada-metal e melhorando a adesão. O nitrogênio também contribuiria retardando ou impedindo o mecanismo de nucleação de pites, ao dificultar a adsorção de íons cloreto na camada passiva. Esta hipótese é ilustrada na figura 6.16. A entrada do nitrogênio na estrutura do metal pode afetar sensivelmente as características da camada passiva. Entretanto, são necessárias mais evidências teóricas e experimentais para confirmar esta idéia.

Figura 6.15 - Ilustração da formação de lacunas na interface entre a camada passiva e o metal

Figura 6.16- Ilustração do preenchimento de lacunas pelos átomos de nitrogênio

7 CONCLUSÕES

7.1 Efeito da introdução de fluxo (3,5% NaCl a 4 m/s)

- 1) A densidade de corrente passiva aumenta quando comparada com a corrente passiva observada em ensaios com solução em repouso.
- 2) O potencial de pite diminui com a introdução de fluxo quando comparado com o potencial de pite obtido em ensaios com a solução em repouso.
- 3) O potencial de corrosão diminui quando comparado com o potencial de corrosão observado em ensaios com solução em repouso.

7.2 Efeito da introdução de partículas (10% SiO₂ em 3,5% NaCl a 4 m/s)

- 1) A introdução de partículas causou um aumento na densidade de corrente passiva quando comparada com a densidade de corrente passiva observada em ensaios com solução em repouso.
- 2) O potencial de pite diminui quando comparado com o potencial de pite observado em ensaios com solução em repouso.
- 3) O potencial de corrosão diminui quando comparado com o potencial de corrosão observado em ensaios com solução em repouso.
- 4) O mecanismo de remoção de material em todos os casos foi dútil, com formação de lábios, extrusão e escamas na zona de impacto do fluxo. Na zona do halo, em que as partículas se movimentam em ângulo rasante, observou-se microcorte e microsulcamento.

7.3 Medida de interação entre a corrosão e a erosão

- 1) O parâmetro Ω permite quantificar o efeito do nitrogênio na corrosão aumentada por erosão na região de passivação dos aços inoxidáveis martensítico e austenítico.
- 2) Adotando o critério de cálculo de peso equivalente para cada uma das espécies da liga em separado chegou-se a um fator de sinergismo entre a corrosão e a erosão para o aço inoxidável martensítico de 66,5% sendo o processo fundamental de remoção

classificado como de corrosão aumentada por erosão; para o aço inoxidável austenítico o sinergismo foi de 14,5%, sendo o processo dominado pela erosão.

- 3) As curvas de polarização potenciodinâmicas sofrem influência dos efeitos do fluxo e da erosão sob a corrosão dos aços. No presente caso, isso se traduz no deslocamento das curvas para densidades de corrente maiores, devido ao efeito das partículas, mostrando um processo de corrosão acelerado por erosão. Assim, o método de polarização potenciodinâmica oferece um recurso importante no estudo da interação entre os efeitos mecânicos da erosão e eletroquímicos da corrosão.

7.4 Efeito da adição de nitrogênio no aço martensítico

- 1) A adição de nitrogênio no aço martensítico (0,2% e 0,4%) causou uma diminuição da densidade de corrente passiva, para as três condições de ensaio estudadas (estática, corrosão com fluxo e erosão-corrosão).
- 2) A adição de nitrogênio no aço martensítico (0,2% e 0,4%) causou um aumento do potencial de pite em todas as condições de ensaio em relação ao aço sem nitrogênio.
- 3) A observação da superfície das amostras após os ensaios revelou que o diâmetro dos pites diminuiu com a adição de nitrogênio.
- 4) A introdução de nitrogênio no aço inoxidável martensítico não afetou o potencial de corrosão.
- 5) O parâmetro Ω mostrou que a adição de 0,2% de nitrogênio diminuiu em 88% a corrosão aumentada por erosão na região passiva. Já para 0,4% de nitrogênio, esta diminuição também ocorre, sendo de 87%.

7.5 Efeito da adição de nitrogênio no aço austenítico

- 1) A adição de nitrogênio no aço austenítico (0,25% e 0,5%) causou a diminuição da densidade de corrente passiva, para as condições de corrosão com fluxo e erosão-corrosão.
- 2) A adição de 0,55% de nitrogênio no aço austenítico causou um aumento do potencial de pite em todas as condições testadas neste trabalho, sendo não mensurável em alguns casos de ensaio com a solução em repouso, devido à evolução de oxigênio nos mesmos potenciais.

- 3) As superfícies nitretadas e testadas em erosão-corrosão sofreram menos corrosão em marcas e lábios deixados na superfície pelo impacto das partículas, revelando um efeito benéfico da nitretação na corrosão aumentada por erosão.
- 4) A introdução de nitrogênio no aço inoxidável austenítico não afetou o potencial de corrosão.
- 5) O parâmetro Ω mostrou a influência benéfica do nitrogênio na corrosão aumentada por erosão na região passiva. A adição de 0,25% de nitrogênio diminuiu em 25% a corrosão aumentada por erosão. Na adição de 0,55% de nitrogênio esta diminuição também ocorre, sendo de 56%.
- 6) O sinergismo entre a erosão e a corrosão para o aço inoxidável austenítico nitretado é de 12,1% e o processo é dominado pelo desgaste erosivo.
- 7) O peso dos parâmetros de sinergismo ΔK_e e ΔK_c se modificou com a introdução de nitrogênio, passando de $\Delta K_e = 59,6\%$ e $\Delta K_c = 40,4\%$ no aço solubilizado, para $\Delta K_e = 83,3\%$ e $\Delta K_c = 16,7\%$ na condição nitretada. Observa-se que a adição de nitrogênio diminuiu notavelmente o termo ΔK_c que descreve o efeito da erosão na corrosão, e assim o efeito do nitrogênio é mais acentuado no aumento da resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico.

7.6 Efeito da adição de nitrogênio na passivação

- 1) O principal mecanismo identificado neste trabalho para o aumento na resistência à corrosão localizada é a formação de amônio e o conseqüente aumento do pH, com o que o processo de passivação é facilitado.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o sinergismo erosão-corrosão dos aços inoxidáveis aqui estudados utilizando a técnica de polarização potencioestática e espectroscopia de impedância eletroquímica sob condições de corrosão, corrosão com fluxo e erosão-corrosão. Estes ensaios podem ser feitos no potencial de corrosão, em potenciais passivos das curvas de polarização potenciodinâmica e em um potencial perto do potencial de pite.
2. Estudar os mecanismos de melhoramento da resistência à corrosão dos aços nitretados através da análise da solução resultante de ensaios de polarização potencioestática e potenciodinâmica sob condições de corrosão, corrosão com fluxo e erosão-corrosão para um dos aços inoxidáveis nitretados aqui estudados, buscando a presença de nitreto, nitrato e íons amônio na solução.
3. Avaliar o efeito da variação de temperatura sobre o sinergismo erosão-corrosão dos aços inoxidáveis aqui estudados, avaliado através da técnica de polarização potenciodinâmica sobre condições de corrosão, corrosão com fluxo e erosão-corrosão.
4. Avaliar o efeito da variação do eletrólito sobre o sinergismo erosão-corrosão dos aços inoxidáveis aqui estudados, usando a técnica de polarização potenciodinâmica sobre condições de corrosão, corrosão com fluxo e erosão-corrosão em meio ácido.
5. Analisar o efeito da variação do ângulo de impacto sobre o sinergismo erosão-corrosão dos aços inoxidáveis aqui estudados.
6. Analisar o efeito da variação do tipo de partícula sobre o sinergismo erosão-corrosão dos aços inoxidáveis aqui estudados usando partículas como SiC ou Al_2O_3 .

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen, C., Ball, A., Protheroe, B.E. The abrasive-corrosive wear of stainless steels. *Wear*, 74 (1981- 1982) 287 - 305 287
- Ashby, M.F. *Materials selection in mechanical design*, 2nd Edition, Butterworth Heinemann, London, 2000
- ASTM A262 – 02 Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels
- ASTM E45 – 05 Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel, Annual Book of Standards
- ASTM E112 – 96 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size
- ASTM E 407 – 07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys
- ASTM G32 – 06 Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus
- ASTM G 48 – 94 Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion
- ASTM G76 – 07 Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets
- ASTM G 119 – 04 Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion
- ASM Handbook, Vol 1. Properties and Seletions: Irons, Steels and high performance alloys.
- Batchelor, A. W., Stachowiak, G. *Engineering Tribology* , Butterworth-Heinemann 1988
- Bateni, M.R., Szpunar, J.A., Wang, X., Li, D.Y. Wear and corrosion wear of medium carbon steel and 304 stainless steel *Wear* 260 (2006) 116–122
- Berns, H., Lueg J. HNS 88–High Nitrogen Steels, *Inst. Met.*, London (1989), 288.
- Berns, H. Manufacture and application of high nitrogen steels. *ISIJ Int.*, v. 36, n. 7, p. 909-914, 1996
- Berns, H., Eul, U., Heitz, E., Juse, R. Corrosion behaviour of solution nitrided stainless steels, in *Materials Science Forum* Vol 318-320 (1999) pp 517-522
- Berns, H., Kühn, A. Reduction in wear of sewage pump through solution nitriding. *Wear* 256 (2004) 16–20
- Bhadeshia, H.K., Honeycombe, R.W. *Steels: Microstructure and properties*. 3 ed. B&H editors, 2006
- Bitter, J.A. A study of erosion phenomena. *Wear*, 6 (1963) 1-18

Burstein, G.T., Sasaki, K. The birth of corrosion pits as stimulated by slurry erosion Corrosion Science 42 (2000) 841-860

Clark, H. M. The influence of the flow field in slurry erosion. Wear, 152 (1992) 223-240

Clark, H.M. The influence of the squeeze film in slurry erosion Wear 256 (2004) 918–926

Clayton, C. R., Halada, G.P., Kearns, J.R. Passivity of high-nitrogen stainless alloys: the role of metal oxyanions and salt films, Materials Science and Engineering A 198 (1995) 135-144

Corrosion Doctors. Informação geral sobre corrosão Disponível em <<http://www.corrosiondoctors.com>> Acesso em abril 2007

Corrosion Testing Laboratories INC. Informação geral sobre corrosão Disponível em <<http://www.corrosionlab.com>> Acesso em abril 2007

Corrosion Source. Informação geral sobre corrosão Disponível em <<http://www.corrosionsource.com>> Acesso em abril 2007

Crown Solutions INC. Companhia especializada em tratamento de águas. Disponível em <http://crownsolutions.com/news_sept_06.html> Acesso em julho de 2007.

Davis, J.R. (Ed) Stainless Steel – ASM Specialty Handbook. (2.ed.) ASM International. EUA, 1996

Dean, S.W. Calculation of alloy equivalent weight. Materials Performance, 26, 1987, 51-52

Divakar, M., Agarwal, V.K., Singh, S.N. Effect of the material surface hardness on the erosion of AISI 316. Wear 259 (2005) 110–117

Efird, K. D., G. E. Moller. Electrochemical characteristics of 304 and 316 stainless steels in fresh water as functions of chloride concentration and temperature, 1978. Paper 87, Corrosion/78, Houston, TX.

Efird, K.D. Flow induced corrosion, Em Uhlig's Corrosion Handbook. Editor: Revie, W. Wiley Intersciences, New Jersey, 233-248, 2006.

Finnie, I. Some observations on the erosion of ductile metals. Wear, 3, 19 (1960) 87-103

Finnie, I. Some reflections on the past and future of erosion. Wear 186-187 (1995) 1-10

Fontana, M.G.; Greene, N.D. Corrosion Engineering, McGraw Hill Higher Education, 1986

Garzon, C.M.; Tschiptschin, A.P. New high temperature gas nitriding cycle that enhances the wear resistance of duplex stainless steels Journal of Materials Science, v 39, n 23, Dec 1, 2004, p 7101-7105

Garzón, C.M., Thomas, H., Santos, J.F, Tschiptschin, A.P. Cavitation erosion resistance of a high temperature gas nitrided duplex stainless steel in substitute ocean water. Wear 259 (2005) 145–153

Gavriljuk, V. G. Nitrogen in iron and steel ISIJ International, v 36, n 7, 1996, p 738-745

Gavriljuk, V. G.; Sozinov, I.; Foct, J.; Petrov, N.; Polushkin, Y. Effect of nitrogen on the temperature dependence of the yield strength of austenitic steels. Acta Materialia, Volume 46, Issue 4, 1998, Pages 1157-1163

Gavriljuk VG, Berns H. High nitrogen steels: structure, properties, manufacture, applications. Springer-Verlag, 1999.

Gavriljuk, V. G., Berns, H., Escher, C., Glavatskaya, N. I., Sozinov, A., Petrov, Y. N. Grain boundary strengthening in austenitic nitrogen steels. Materials Science and Engineering A. Volume 271, Issues 1-2, 1 November 1999, Pages 14-21

Grabke, H.J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels. ISIJ International vol 36, 1996, 7, 777-786.

Graz University Of Technology. Disponibiliza imagens de diversos materiais. Disponível em <<http://www.felmi-zfe.tugraz.at/>> Acesso em junho 2007

Guenbour, A., Faucheu, J., Ben Bachir, A., Dabosi, F., Bui, N. Electrochemical study of corrosion-abrasion of stainless steels in phosphoric acids. Br. Corros. J. 1988, Vol 23 N4 234-238

Gustavsson, M. Fluid dynamic mechanisms of particle flow causing ductile and brittle erosion. Wear 252 (2002) 845–858

Hänninen, H. Corrosion properties of HNS. Proceedings of the 5th Int. Conf. of High-Nitrogen Steels -98, Eds. Hänninen, H., Herzman, S. and Romu, J., Espoo-Stockholm, May 24-28, 1998, pp. 479-488.

Hanninen, H. Applications and performance of high nitrogen steels. Proceedings of HNS 2004, Belgium, 2004. 371-380 Edited by N. Akdut, B.C. de Comman, J Foct.

Hayden, H. W., Moffatt, W.G., Wulff, J. The structure and properties of materials. New York, John Wiley & Sons, 1965.

He, D.D. Jiang, X.X.; Li, S.Z.; Guan, H.R. Erosion-corrosion of stainless steels in aqueous slurries - A quantitative estimation of synergistic effects Corrosion, v 61, n 1, January, 2005, 30-36

Hojo, H., Tsuda, K., Yabu, T. Erosion damage of polymeric material by slurry Wear, 112 (1986) 17 – 28

Honeycombe, R.W.K. Aços: Microestrutura e propriedades, Fundação Calouste-Gulberkian, Lisboa, 1982

Hutchings, I. A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence. Wear, 70, 1981, 269-281

Hutchings, I.M. Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials. Butterworth-Heinemann Ltd, 1992, 280

Hutchings, I. Ductile-brittle transitions and wear maps for the erosion and abrasion of brittle materials. *J. Phys. D Appl Phys* 25 (1992b) A212-A221

Infomine INC. Informação sobre os preços no mercado de diversos minerais. Disponível em <<http://www.infomine.com>> Acesso em maio 2007

Janik-Czachor, M.; Lunarska, E.; Szklarska-Smialowska, Z. *Corr* 31, 11, Nov, 1975, p 394-398
Effect of nitrogen content in a 18Cr-5Ni-10Mn stainless steel on the pitting susceptibility in chloride solutions.

Jargelius-Pettersson, RFA. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels. *Corrosion Science* 30, 1999, 1639-1664

Jones, D. Principles and prevention of Corrosion, Macmillan Publishing company, New York, 1992

Karaman, I.; Sehitoglu, H; Maier, H. J.; Chumlyakov, Y. I. Competing mechanisms and modeling of deformation in austenitic stainless steel single crystals with and without nitrogen. *Acta mater.* 49 (2001) 3919–3933.

Kim, J. J., Park, S. K. Solid particle erosion of AISI 403 stainless steel. *J. Mat Sci Letters* 17 (1998) 1503-1506

Korkhaus, J. Application of corrosion resistant steel in the chemical industry. Stainless steel world 99 conference.

Kruger, J. The nature of the passive film on iron and ferrous alloys. *Corr. Sci*, Vol. 29, No. 2/3, pp. 149-162, 1989

Laitone, J. A. Aerodynamic effects in the erosion process. *Wear*, 56 (1979) 239 – 246

Lei, M. K., Zhu, X. M. Role of Nitrogen in Pitting Corrosion Resistance of a High-Nitrogen Face-Centered-Cubic Phase Formed on Austenitic Stainless Steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 152, 8, B291-B295, 2005

Lenel, U.R., Knott, B.R. Structure and properties of corrosion and wear resistant Cr-Mn-N. *Metallurgical transactions A*, Vol 18A ,1987, 847-855.

Levy, A., Yau, P. Erosion of steels in liquid slurries. *Wear*, 98 (1984) 163-182.

Levy A. V., Hickey, G. Liquid-solid particle slurry erosion of steels. *Wear*, 117 (1987) 129 - 146
129

Levey, P.R., Van Bennekom, A. A mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steels. *Corrosion*, Vol 51, 12, 911-921, 1995

López, D., Alonso-Falleiros, N., Tschiptschin, A. P. Corrosion–erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels. *Wear* 2007

Lu, Y.C.; Ives, M.B.; Clayton, C.R. Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels *Corrosion Science*, v 35, n 1-4 pt 1, 1993, p 89-96

Lula, R.A. Stainless steels, American Society for Metals, 1986

Madsen, B.W. Measurement of erosion-corrosion synergism with a slurry wear test apparatus Wear, Volume 123, Issue 2, 15 April 1988, Pages 127-142

Marshall, P. Austenitic stainless steels. Microstructure and mechanical properties. Amsterdam - Elsevier, 1984. 431 p

Matsumura, M., Oka, Y., Hiura, H., Yano, M. Role of passivating film in preventing slurry erosion-corrosion of austenitic stainless steel. ISIJ International, v 31, n 2, 1991, p 168-176

Mesa, D.H., Toro, A. Sinatora, A., Tschiptschin, A.P.. The effect of testing temperature on corrosion-erosion resistance of martensitic stainless steels. Wear 255 (2003) 139-145

Meyers, M.A.; Chawla, K.K, Mechanical behavior of materials Prentice-Hall, 1999

Mudali, U. K.; Raj, B. High Nitrogen Steels And Stainless Steel: Manufacturing Properties And Applications, Alpha Science International, 2004.

Milliner, P., Solenthaler, C., Uggowitzer, P., Speidel, M. O. On the effect of nitrogen on the dislocation structure of austenitic stainless steel. Materials Science and Engineering, A164 (1993) 164-169

Mills, D.J., Knutsen, R.D. An investigation of the tribological behaviour of a high-nitrogen Cr-Mn austenitic stainless steel. Wear 215 (1998) 83-90

Neville, A. Hu, X. Assessment of electrochemical response from high alloy stainless steels during slurry impingement and single impacts to improve understanding of erosion-corrosion British Corrosion Journal, v 37, n 1, March, 2002, p 43-47

Neville, A., Hodgkies, T. Study of effect of liquid corrosivity in liquid-solid impingement on cast iron and austenitic stainless steel Br. Corr, J. 1997, Vol 32, 3, 197-205

Ningshen , S., Mudali , U.K., Mittal , V.K., Khatak, H.S. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels Corrosion Science 49 (2007) 481-496

Noël R. E. J., Ball, A. On the synergistic effects of abrasion and corrosion during wear. Wear, Volume 87, Issue 3, 1 June 1983, Pages 351-361

Olefjord, I.; Wegrelius, L. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels Corr. Sci, Vol. 38, No. 7, pp. 1203-1220, 1996.

Olsson, C.A., Landolt, D. Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth Electrochim. Acta 48, 9, April 2003 1093-1104.

Ono, Alberto Akikazu. Caracterização da resistência a corrosão de aços inoxidáveis martensíticos contendo nitrogênio, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 1995

Osozawa, K. Okato, N. Passivity and its Breakdown on Iron and Iron-Base Alloys, Corrosion, 1976, p. 135

Ossa, C.P. Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão a plasma sobre aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio, Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, 2005

Padilha, A.F., Guedes, L.C. Aços inoxidáveis austeníticos, Ed Humus, 1994, 170 p.

Padilha, A.F., Siciliano, F. Encruamento, Recristalização, Crescimento de grão e textura. ABM, 2005, 232 p.

Pannosian, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. 1. ed. São Paulo: Graphium Publicidade e Editora Ltda, 1993. v. 2. 636 p.

Petrov, Y.N., Gavriljuk, V.G., Berns, H., Schmalt, F. Surface structure of stainless and Hadfield steel after impact wear. *Wear* 260 (2006) 687–691

Pickering, F.B. Physical metallurgy of stainless steel developments. *International Materials Review* (1976) 227-268

Pitt, C. H., Chang, Y. M. Jet slurry corrosive wear of high-chromium cast iron and high-carbon steel grinding ball alloys. *Corrosion*, v 42, n 6, Jun, 1986, p 312-317

Ponthiaux, P., Wenger, F., Drees, D., Celis, J.P. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear* 256 (2004) 459–468

Postlethwaite, J., Nesik, S., Adamopoulos, G., Bergstrom, D.J. Predictive models for erosion-corrosion under disturbed flow conditions. *Corrosion Science*, Vol. 35, 1-4, pp. 627-633, 1993

Poulson, B. Advances in understanding hydrodynamic effects on corrosion *Corrosion Science*, Vol. 35, 1-4, 1993

Poulson, B. Complexities in predicting erosion corrosion. *Wear* 233–235 (1999) 497–504

Pourbaix, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 1974. Pergamon.

Ryan, M. Peering below the surface. *Nature materials*, 3, Oct, 2004 663-664

Santos, J.F, Garzón, C.M., Tschiptschin, A.P. Improvement of the cavitation erosion resistance of an AISI 304L austenitic stainless steel by high temperature gas nitriding. *Materials Science and Engineering A* 382 (2004) 378–386

Sasaki, K., Burstein, G.T. Erosion–corrosion of stainless steel under impingement by a fluid jet. *Corrosion Science*, 49, Issue 1, January 2007, Pages 92-102

Schaeffler, A.L. Constitution Diagram for Stainless Weld Metal, *Metal Progress*, Nov 1949, 680-680b.

Schlichting, H. Boundary-Layer Theory, McGraw-Hill, New York, 1979, p.28

Sedriks, A. J. Corrosion of Stainless steels. Wiley Inter-science, New York, 1996

Simmons, J. W. Strain hardening and plastic flow properties of nitrogen-alloyed Fe-17Cr-(8-10)Mn-5Ni austenitic stainless steels. *Acta Materialia* Vol. 45, 6, 7407-3475. 1997

Speidel, M.O. Applications and services. in *High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing, Properties and Applications*. Ed. Mudali, K.; Raj, B. ASM International, 266 pp, 2004.

Speidel, M.O. Proceedings of the International Conference on Stainless Steels 1991, Chiba, Japan (Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 1991) Vol. 1, p. 25.

Stack, M.M. Looking beyond the millennium: critical issues in the evaluation of materials performance for resistance to erosive wear in corrosive conditions. *Wear* 233–235_1999.484–496

Stack, M.M., Stott, F.H. Approach to modelling erosion-corrosion of alloys using erosion-corrosion maps *Corrosion Science*, v 35, n 5-8 , 2, 1993, p 1027-1034

Stack, M.M., Corlett., N. Zhou, S. A methodology for the construction of the erosion-corrosion map in aqueous environments. *Wear* 203-204 (1997) 474-488

Standard Practice for calculation of corrosion rates and related Information from electrochemical measurements G 102 – 89 (Reapproved 1999)

Stansbury, E.E., Buchanan, R.A. *Fundamentals of electrochemical corrosion*, ASM, 2000.

Sundararajan, G; Shewmon, P.G. A new model for the erosion of metals at normal incidence. *Wear*, 84 (1983), 237-258

Stott, F. H., Breakell, J. E., Newman, R. C. The corrosive wear of cast iron under potentiostatically-controlled conditions in sulphuric acid solutions *Corr Sci*, 30, 8-9 , 813-830, 1990.

Sundararajan, G. The solid particle erosion of metallic materials: The rationalization of the influence of material variables *Wear* 186-187 (1995) 129-144

Tait, S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineerings and scientists. PairODocs Publications, Wisconsin 1994

Talbot, D., Talbot, J. *Corrosion Science and Technology*. CRC Press. 1998

Tanabe, H., Togashi, K., Misawa, T., Kamachi Mudali, U. In situ pH measurements during localised corrosion of type 316LN stainless steel using scanning electrochemical microscopy. *Journal of materials science letters* 17 (1998) 551-553

Tervo, J. Wear Properties of HNS, in *Materials Science Forum*, 318-320, 1999, 743-750

Toro, A. Microestrutura e propriedades de superfície de aços inoxidáveis martensíticos de alto teor de nitrogênio. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2001

Toro, A, Sinatora, A., Tanaka, D.K., Tschiptschin, A.P. Corrosion–erosion of nitrogen bearing martensitic stainless steels in seawater–quartz slurry. *Wear* 251 (2001) 1257–1264

Toro, A, Sinatora, A., Tanaka, D.K., Tschiptschin, A.P. Improvement of Corrosion-Erosion Resistance of Martensitic Stainless Steels by Nitrogen Addition at High Temperature - CD/ROM – section B4 - Special Issue of the Journal of Materials Processing. Vol. 117 n. 3, 2001b.

Toro, A, Tschiptschin, A.P Procedimentos e critérios para calibração de análise quantitativa de Cr e N em microscopia WDS. 2001..Acta Microscópica. Anais Congresso Brasileiro de Microscopia Eletrônica e Microanálise. 2001.

Truman, J. E. Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels HNS 88, Lille, ed. by J. Foct and A. Hendry, The Inst. of Met., London (1989) 225.

Tschiptschin, A.P. Powder Metallurgy Aspects of High Nitrogen Stainless Steels in High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing, Properties and Applications – ed. Mudali, K.; Raj, B. ASM International, 266 pp, 2004.

Tschiptschin, A.P.; Garzón, C.M; López, D. The effect of nitrogen on the scratch resistance of austenitic stainless steels. Trib. Int. vol. 39, 2, pp. 167-174, 2006.

Tullmin, M. Informação geral sobre corrosão. Disponível em <<http://www.corrosion-club.com/thermo1.htm>> Acesso em agosto de 2006

University of Cambridge. Informação sobre fundamentos de eletroquímica. Disponível em <<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/recycling-metals/pourbaix.php>> Acesso em novembro de 2006

University of British Columbia. Informações sobre propriedades de materiais. Disponível em <[http://www.mmat.ubc.ca/courses/mmat380/lectures/2004/Lecture%2011-stainless%20Steels\(Complete\).pdf](http://www.mmat.ubc.ca/courses/mmat380/lectures/2004/Lecture%2011-stainless%20Steels(Complete).pdf)> Acesso em setembro de 2006

University of Rhode Island. Informação sobre fundamentos de eletroquímica. Disponível em <<http://www.egr.uri.edu/che/course/CHE534w/charpter2corosionFundamentals.htm>> Acesso em março de 2007

U.S. Geological Survey. Informação sobre os preços no mercado de diversos minerais. Disponível em <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>> Acesso em maio 2007

Watson, S.W., Friedersdorf, F.J., Madsen, B.W., Cramer, S.D. Methods of measuring wear-corrosion synergism. Wear 181-183 (1995) 476-484

Weber, J. Flow induced corrosion: 25 years of industrial research British Corrosion Journal, v 27, n 3, 1992, p 193-199

Wen, D. C. Particle Erosion of SUS403 Tempered Martensitic Stainless Steel. ISIJ Int, Vol. 46 (2006), No. 5, pp. 728–733

Western Oregon University. Informação geral sobre corrosão. Disponível em <<http://www.wou.edu/las/physci/ch412/pourbaix.htm>> Acesso em agosto de 2006

Wharton, Jaw A. Wood, R.J.K. Flow corrosion behavior of austenitic stainless steels UNS S30403 and UNS S31603 Corrosion, v 61, n 8, August, 2005, p 792-806

Willenbruch, R.D., Clayton, C.R., Oversluizen, M., Kim, D., Lu, Y. An XPS and electrochemical study of the influence of molybdenum and nitrogen on the passivity of austenitic stainless steel. *Corr. Sci.* Vol. 31, 179-190, 1990.

Wolyneć, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. Edusp, 2003

Wood, R.J.K Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials *Wear* 261 (2006) 1012–1023

Zhao., X.Z., Cui., N.; Luo, J.L.; Chiovelli, S. Effects of erosion on corrosion of type 430 and 316 stainless steels in aqueous environments *British Corrosion Journal*, v 37, n 1, March, 2002, p 63-68

Zhou, S., Stack, M.M., Newman, R.C. Characterization of synergistic effects between erosion and corrosion in an aqueous environment using electrochemical techniques *Corrosion*, Vol 52, N12, 1996, 934-946

Zum Gahr, K.H. Microstructure and wear of materials. Elsevier, Amsterdam, 1987

10 APÊNDICE A. Cálculo da perda de massa a partir de dados de polarização eletroquímica

De acordo com a norma ASTM-G 102, 1989, a perda de massa a partir de dados de densidade de corrente pode ser obtida baseado na lei de Faraday e utilizando a expressão:

$$r = K.i_{corr}.EW \quad (10.1)$$

onde r é a taxa de perda de massa por unidade de área, K é uma constante que leva em conta a constante de Faraday, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão e EW é o peso equivalente [ASTM-G 102, 1989]. No caso dos aços inoxidáveis, a densidade de corrente utilizada é a densidade de corrente passiva.

10.1 Cálculo do peso equivalente

A conversão entre dados de densidade de corrente de corrosão e taxa de perda de massa requer o conhecimento do peso equivalente da liga estudada. Este peso é dado para uma liga por uma expressão que leva em conta todos os elementos que vão contribuir para o processo de corrosão. Se a corrosão não acontece seletivamente, então todos os componentes metálicos serão considerados de acordo com a composição da liga [Dean, 1987]. O peso equivalente é dado por:

$$EW = \frac{1}{Q} = \frac{1}{\sum \frac{n_i \cdot f_i}{W_i}} \quad (10.2)$$

onde EW é o peso equivalente da liga em gramas, W_i é a massa atômica do elemento “i” em gramas/mol, n_i é a valência do elemento “i”, e f_i é a fração do elemento “i” na liga.

A seleção da valência, para os elementos envolvidos na reação com mais de uma valência possível, é um problema complexo. Uma aproximação para estimar o valor apropriado pode ser o uso do diagrama de Pourbaix, entrando nos diagramas de Pourbaix de cada elemento em separado com o potencial de corrosão e o pH da solução observados nos experimentos, e

assim estimar a valência mais estável nas condições de ensaio. No entanto esse valor pode não corresponder ao valor real, pois o elemento pode se comportar de forma diferente numa liga do que isoladamente na solução. Guardada esta restrição, este procedimento permite obter uma aproximação dos valores de valência dos elementos presentes na liga.

Para o aço AISI 410 e AISI 304L usados neste trabalho e ignorando os elementos em baixa concentração (menos de 0,05%), observa-se nas tabelas 10.1 e 10.2 a fração em peso e o peso atômico dos elementos envolvidos na reação.

Tabela 10.1 – Teor [%-em peso] e peso atômico dos elementos envolvidos na reação de corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 410

Elemento	Teor no aço [%-em peso]	Peso atômico
Cromo	12,1	51,996
Ferro	72,36	55,845

Tabela 10.2 – Teor [%-em peso] e peso atômico dos elementos envolvidos na reação de corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 304L

Elemento	Teor no aço [%-em peso]	Peso atômico
Cromo	18,2	51,996
Níquel	8,0	58,693
Molibdênio	0,09	95,94
Manganês	1,35	54,938
Ferro	72,36	55,845

Das curvas de polarização obtidas, tem-se o potencial de corrosão, apresentado nas tabelas 10.3 e 10.4 tanto na escala do eletrodo Ag/AgCl, como de hidrogênio:

Tabela 10.3 – Potencial de corrosão para o aço inoxidável martensítico AISI 410 nas diferentes condições de ensaio

Condição	Ecorr- Ag/AgCl [V]	Ecorr - H [V]
Estática	-0,229	-0,451
Corrosão com fluxo	-0,348	-0,570
Erosão-corrosão	-0,546	-0,768

Tabela 10.4 – Potencial de corrosão para o aço inoxidável austenítico AISI 304L nas diferentes condições de ensaio

Condição	Ecorr- Ag/AgCl [V]	Ecorr - H [V]
Estática	-0,166	-0,388
Corrosão com fluxo	-0,308	-0,53
Erosão-corrosão	-0,508	-0,73

Nos diagramas de Pourbaix [Pourbaix, 1974], entra-se com os valores de potencial de corrosão (corrigidos para eletrodo de hidrogênio) e de pH da solução (5,6) medidos e se obtém a valência de cada um dos metais, para cada uma das condições estudadas. Nas figuras 10.1 a 10.3 é ilustrado o procedimento para o aço inoxidável austenítico.

Figura 10.1 – Diagrama de Pourbaix para o Mn em solução aquosa e para o Mo numa solução que contém íons cloreto a 293 K

Figura 10.3 – Diagrama de Pourbaix para a) o Ni em solução aquosa, b) para o Cr numa solução que contém íons cloreto a 293 K, c) para o Fe em solução aquosa a 293 K

Tabela 10.5 – Valências selecionadas para a dissolução do aço inoxidável martensítico AISI 410

Condição	Cr	Fe
Estática	+2	+2
Corrosão com fluxo	+2	+2
Erosão-corrosão	+2	0

Tabela 10.6 – Valências selecionadas para a dissolução do aço inoxidável austenítico AISI 304L

Condição	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
Estática	+2	+2	0	+2	+2
Corrosão com fluxo	+2	0	0	+2	+2
Erosão-corrosão	+2	0	0	+2	0

As valências não foram modificadas pela presença do nitrogênio, pois segundo os resultados obtidos, este elemento não indicou ter influência no potencial de corrosão do metal.

Com as valências selecionadas calcula-se o parâmetro Q:

$$Q = \sum \frac{n_i f_i}{W_i} \quad (10.3)$$

Onde n_i é a valência do elemento i , f_i é o teor na liga estudada e W_i é o peso atômico. As tabelas 10.7 e 10.8 mostram os valores obtidos para Q e EW.

Tabela 10.7 – Parâmetro Q_i para cada elemento e peso equivalente para cada condição de ensaio do aço inoxidável martensítico AISI 410.

Condição	Q Cromo	Q Ferro	Q Total	EW
Estático	0,465	3,134	3,600	27,776
Corrosão com fluxo	0,465	3,134	3,600	27,776
Erosão-corrosão	0,465	0	0,465	214,85

Tabela 10.8 – Parâmetro Q_i para cada elemento e peso equivalente para cada condição de ensaio do aço inoxidável austenítico AISI 304L.

Condição	Q Cromo	Q Níquel	Q Molibdênio	Q Manganês	Q Ferro	Q Total	EW
Estático	0,700	0,270	0	0,049	2,591	3,613	27,677
Corrosão com fluxo	0,700	0	0	0,049	2,591	3,340	29,931
Erosão-corrosão	0,700	0	0	0,049	0	0,749	133,511