UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

GILBERTO PEREIRA GONÇALVES FILHO

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO ASTM A743 CA-6NM

FORTALEZA - CE
2014

GILBERTO PEREIRA GONÇALVES FILHO

ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL MARTENSÍTICO ASTM 743 CA-6NM

Projeto de dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como parte dos requisitos do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Corrosão e eletrocátalise

Orientador: Prof. Dr. Walney Silva Araújo

FORTALEZA - CE

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G625e Gonçalves Filho, Gilberto Pereira.
Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico ASTM A743 CA6NM / Gilberto Pereira Gonçalves Filho. – 2014.
54 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2014.
Orientação: Prof. Dr. Walney Silva Araújo.

1. Aço inoxidável martensítico grau CA-6NM. 2. Resistência à corrosão. 3. pH. 4. Temperatura. I. Título.

CDD 620.11

Universidade Federal do Ceará
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

---

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GILBERTO PEREIRA GONÇALVES FILHO

Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico ASTM A743 grau Ca6Nm

A Comissão de Dissertação de Mestrado composta pelos professores **Walney Silva Araujo,** Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; **Marcelo Ferreira Motta,** da Universidade Federal do Ceará e o Dr. **Álvaro Augusto Oliveira Magalhães**, da Petrobrás S.A., considera o candidato:

(X) APROVADO **( ) NÃO APROVADO**

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 28 de julho de 2014.

Prof. Walney Silva Araujo
Presidente e Orientador

Prof. Marcelo Ferreira Motta
Membro

Dr. Álvaro Augusto Oliveira Magalhães
Membro

À Deus.

Aos meus pais, Gilberto e Célia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força nos momentos difíceis para continuar acreditando nos meus objetivos e nunca desistir dos meus sonhos.

A minha mãe, Célia Pio, que mesmo longe fisicamente sempre se fez presente através de conselhos e dando força para nunca desistir dos meus objetivos.

A minhas irmãs, Cristiane e Gleiciane, por todo amor e carinho.

A minhas amigas e sempre fies companheira Ana Maria e Ester Bezerra por esta sempre presente do meu lado quando tudo parecia que não ia dar certo.

A CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxilio.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, pois eles foram o alicerce de todo o conhecimento que adquiri nesses dois anos de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Ao professor Dr. Walney Silva Araújo, pela excelente orientação, paciência e compreensão nesse período de dificuldades.

Aos participantes da banca examinadora professor Marcelo Ferreira Mota e o engenheiro Álvaro Augusto Oliveira Magalhães.

Aos meus amigos de laboratório de pesquisa em corrosão, Arquimedes, Wanessa, Carol, Alessandra, Breno, Jorge e Simone pela ajuda debates e amizade.

Aos meus colegas de sala de Pós-Graduação pela força.

RESUMO

O aço inoxidável martensítico A743 grau CA-6NM é empregado em serviços que requerem boa resistência mecânica associada a resistência à corrosão, principalmente em equipamento para extração de petróleo, rotores e componentes de turbinas hidráulicas. Esses equipamentos trabalham em meio ácido, temperaturas elevadas e uma alta resistência mecânica. Os tratamentos térmicos empregados nos aços inoxidáveis martensíticos A743 grau CA-6NM são essenciais para obtenção das propriedades mecânicas desejadas, e o controle dos ciclos dos tratamentos térmicos pode influenciar a resistência à corrosão. Os corpos de prova foram tratados termicamente nas seguintes condições: austenitizados por 3 horas a 1050ºC com posterior têmpera ao ar forçado (ventilado). Em seguida foram realizados dois revenimentos: o primeiro revenimento na temperatura de 670ºC por 10 horas e o segundo a 610ºC por 15 horas, sendo os dois revenimentos resfriados ao ar. Para avaliar a resistência do aço à corrosão em meios com diferentes pHs foram realizados a caracterização da microestrutura e os ensaios de monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização linear e impedância eletroquímica. A caracterização da microestrutural apresentou uma microestrutura de martensita e austenita retida. Esta austenita residual provavelmente se forma devido à baixa velocidade de resfriamento do material fundido. Nos ensaios eletroquímicos verificou-se o aumento do processo de corrosão no material, quando o pH permanece abaixo de 4. Para valores de pH entre 4 e 6,5, a taxa de corrosão independe do pH, ou seja, depende somente da velocidade com que o oxigênio difunde para a superfície metálica.

Palavras-chave: Aço inoxidável martensítico grau CA-6NM, resistência à corrosão, pH, temperatura.

ABSTRACT

The CA-6NM A743 martensitic stainless steel has been used in services that require high mechanical strength associated to corrosion resistance, mainly in equipment's for oil extraction, rotors and in the components of hydraulic turbines. Those equipment's run on the acidic environment, high temperature and high mechanical resistance. The heat treatments performed in the CA-6NM A743 martensitic stainless steel are essential for obtaining the desired mechanical properties and the cycle control of heat treatments that can influence corrosion resistance. The samples were heat treated under the following conditions: austenitized for 3 hours at 1050 °C and subsequent quenched in forced air (ventilated). Afterwards, two tempers were carried out: the first tempering at 670°C for 10 hours and the second at 610°C for 15 hours. The two tempers were cooled by air. Microstructural characterization, monitoring open circuit potential, linear polarization and electrochemical impedance were performed to evaluate the corrosion resistance of the steel in different pHs. The microstructural characterization showed a martensitic microstructure and retained austenite. That residual austenite may be formed due to the low cooling rate of the molten material. In the electrochemical testing an increasingly positive interference (increase of corrosion rate) was observed for pH values below 4. For pH values between 4 and 6.5, the corrosion rate is independent of pH and relies only on the speed at which oxygen diffuses into the metal surface.

Keywords: The CA-6NM A743 martensitic stainless steel, corrosion resistance, pH, tempering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – As linhas horizontais representam a transformação no inicio Ms, M50 e M90 (50 e 90%) da transformação martensítica.....8
Figura 2 – Distorção do reticulado cristalino na transformação martensítica (a) e comparação entre as estrutura TCC e CCC.....9
Figura 3 – Turbinas Pelton de aço inoxidável martensítico. 10
Figura 4 – Letras indicativas de acordo com os teores de cromo e níquel.....12
Figura 5 - Esquema do refinamento da estrutura devido ao revenido duplo: a) 950ºC/1h/ar. M: martensita em ripas; b) 950º/1h/ar + 670ºC/durante aquecimento. Rm: martensita revenida, γ: austenita; c) 950ºC01h/ar + 670ºC/2h/ar (depois de resfriar). Rm: martensita revenida, M: martensita em ripas, γ: austenita; d) 950ºC01h/ar + 670ºC/2h/ar + 600ºC/2h/ar. 15
Figura 6 - Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr. 18
Figura 7- Diagrama de Schaeffler [14]. 20
Figura 8 – Curva típica de polarização anódica potenciodinâmica.....24
Figura 9 - Modelo de película passiva e repassivação. 25
Figura 10 - Fatores de corrente e tensão em resposta a um sinal de excitação. 26
Figura 11 - Diagrama de Impedância de Nyquist. 29
Figura 12 - Perfil esquemático interface metal/eletrólito em um processo corrosivo. 30
Figura 13 - Organograma das atividades que foram realizadas no trabalho. 31
Figura 14 - Representação esquemática da célula eletroquímica. 35
Figura 15 – Diagrama de Schaeffler.....38
Figura 16 – Microestrutura do aço inox martensítico CA6NM tratado termicamente (1º revenimento) a 670ºC ataque Vilella- Aumento de (a) 50X, (b) 100X, (c) 500X e (d) 100X.....40
Figura 17 – Microestrutura do aço inox martensítico CA6NM tratado termicamente (2º revenimento) a 610ºC ataque Vilella- Aumento de (a) 50X, (b) 100X, (c) 500X e (d) 100X.....41
Figura 18 – Curva de polarização com diferentes pH' s. 43
Figura 19 – Superfície do aço inoxidável martensítico CA6NM (a) antes da polarização com aumento 50X e (b) após a polarização com aumento 100x em solução 1 M de NaCl com pH 6,5. 44

Figura 20 – Superfície do aço inoxidável martensítico CA6NM (a) antes da polarização com aumento 50X e (b) após a polarização com aumento 100x em solução 1 M NaCl + HCl com pH 4. 45
Figura 21 – Superfície do aço inoxidável martensítico (a) antes da polarização com aumento 50X e (b) após da polarização com aumento 100x em solução 1 M NaCl + HCl com pH 2. 45
Figura 22 – Superfície do aço inoxidável martensítico (a) antes da polarização com aumento 50X e (b) depois da polarização com aumento 100x em solução 1 M HCl com pH 0,5. 46
Figura 23 – Diagrama de Nyquist em soluções com diferentes pHs 47
Figura 24 – Diagrama de Nyquist em solução 1M HCl (pH 0,5). 47
Figura 25 – Diagrama de Nyquist em solução 1 M NaCl + HCl (pH 2). 48
Figura 26 – Diagrama de Nyquist em solução 1M NaCl NaCl (pH 6,5). 48

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Composição química de acordo com a norma ASTM A 743. 13
Tabela 2 – Composição química do aço. 32
Tabela 3 – Composição química do aço. 32
Tabela 4 – Composição química do aço. 33
Tabela 5 – Composição química nominal do aço inoxidável martensítico CA6NM. ..37
Tabela 6 – Microestrutura do aço inoxidável martensítico CA6NM após os tratamentos térmicos. 39
Tabela 7 – Potencial de circuito aberto. 42
Tabela 8 – Dados das curvas de polarização linear. 44

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 1

1.1. Problemática e Motivação 1

CAPÍTULOS 2 – OBJETIVOS 3

2.1. Objetivos Gerais 3

2.2. Objetivos Específicos 3

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

3.1. Aços inoxidáveis 4

3.2. Aços inoxidáveis martensíticos 7

3.3. Aço inoxidável martensítico ASTM 743 grau CA-6NM 11

3.3.1. Tratamento Térmico 13

3.4. Processo de solidificação do Aço Inoxidável Martensítico CA-6NM 17

3.5. Influência do pH 21

3.6. Técnicas eletroquímicas 21

3.6.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) 21

3.6.2. Polarização potenciodinâmica 23

3.6.3. Impedância eletroquímica 25

CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 31

4.1 Aço inoxidável martensítico A743 Grau CA-6NM 32

4.1. Tratamento térmico 32

4.2. Caracterização Microestrutural 33

4.3. Célula Eletroquímica 34

4.4. Ensaios eletroquímicos 35

4.5. Equipamentos para a análise de corrosão 35

4.5.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto 36

4.5.2. Polarização potenciodinâmica 36

4.5.3. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) 36

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 37

5.1. Caracterização Microestrutural 37

5.1. Ensaios eletroquímicos 42

5.1.1. Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto 42

5.1.2. Curvas de polarização 43

5.1.3. Ensaios de Impedância Eletroquímica 46

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES 49

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES 50

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. Problemática e Motivação

Os processos corrosivos são problemas com os quais a sociedade convive diariamente, como a deterioração de automóveis, estruturas metálicas e instalações industriais. Especificamente, pode ser citado como exemplo o setor petrolífero, pois a falha de equipamentos ou componentes quando em serviço, podem causar acidentes para o meio ambiente.

Devido à preocupação de acidentes, na década de 60 houve um aumento na utilização de ligas com uma maior resistência à corrosão. Logo as pesquisas de corrosão não se limitaram a estudar apenas o processo e como a corrosão ocorre, mas também o desenvolvimento de novos materiais e métodos que aumentem a resistência à corrosão.

Nesse contexto foram desenvolvidos na Suíça os aços martensíticos macios, com objetivo de melhorar a resistência mecânica e de corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos fundidos convencionais, principalmente com relação à necessidade de diminuir os defeitos de solidificação, como: segregações, formação de trincas a quente e micro-rechupes que ocorriam com frequência, devido ao alto teor de carbono que aumenta o intervalo entre as linhas *liquidus* e *solidus* do diagrama de fases deste aço.

Dentre os aços inoxidáveis martensíticos macios, destaca-se o de especificação ASTM A743 CA-6NM, que encontrou rápida aceitação na fabricação de componentes industriais como: rotores de turbinas hidráulicas, componentes na indústria química e de petróleo, bombas e compressores devido as excelentes combinações das propriedades mecânicas, tais como resistência à deformação, resistência à erosão por cavitação, tenacidade e soldabilidade.

Devido ao custo elevado do aço inoxidável duplex, a indústria de petróleo realiza pesquisas no aço inoxidável martensítico grau CA-6NM, com a finalidade de oferecer uma alternativa prática e econômica para substituir equipamentos em meio de menor agressividade corrosiva, com diferentes pHs e com propriedades mecânicas elevadas visando adequada resistência de corrosão.

Logo, a maioria dessas ligas está em contato com o ambiente marinho, que é composto por diversos constituintes químicos como sais, gases e matérias orgânicas dissolvidas, além da presença de organismos vivos (macro e micro), o que o torna um meio corrosivo complexo e de difícil simulação para ensaios laboratoriais.

Os principais parâmetros da água do mar, do ponto de vista da corrosão, são: o teor de oxigênio e de dióxido de carbono (CO_2), a temperatura, a concentração de sais e o pH. A concentração dos sais é expressa em termos de nível de cloreto, seja como grau de cloração (teor total de halogêneos) ou salinidade (teor total de sal), em partes por milhão (ppm). Estas propriedades sofrem variações com a profundidade, sendo que, em relação à superfície, quanto maior a profundidade, menores são os níveis de oxigênio e pH, menor é a temperatura e maior a salinidade do meio.

Tendo em vista os aspectos do meio marinho e dificuldade de avaliar os efeitos de cada parâmetro na resistência a corrosão da liga, o objetivo do projeto é entender o processo de corrosão da liga em meios salinos com pHs ácidos baseado em medidas de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica.

CAPÍTULOS 2 – OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo utilizar os ensaios eletroquímicos para avaliar o efeito do pH na resistência à corrosão do aço inoxidável CA-6NM.

- 1M NaCl pH 6,5;
- 1M HCl pH 0,5;
- 1M de NaCl ajustando o pH para 2 e 4 com HCl.

2.2. Objetivos Específicos

- Utilizar as técnicas de monitoramento do potencial do circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica para avaliar a resistência à corrosão no aço inoxidável martensíticos grau CA-6NM.
- Caracterizar a microestrutura do aço inoxidável após o tratamento térmico.
- Avaliar o processo de corrosão do aço inoxidável martensítico grau CA-6NM em meios salinos com variação de PH.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços inoxidáveis

O Aço inoxidável foi descoberto no começo do século XX simultaneamente na Inglaterra, pelo pesquisador britânico o metalúrgico Harry Brearley e na Alemanha pelos pesquisadores alemães P. Monnartz e W. Borchers. Essa descoberta foi fruto de pesquisas para desenvolver materiais com maior resistência à corrosão e mecânica. Percebeu-se que a adição de 12% de cromo ao aço tornava-o mais resistente ao ataque ácido e à oxidação em geral [1-2]. Esses aços oferecem economia de custo em longo prazo e devido a essa propriedade o consumo anual de aço inoxidável teve um crescimento de 5% ao longo dos últimos 20 anos, ultrapassando a taxa de crescimento de outros materiais [3].

Estes aços possuem excelente resistência à corrosão devido à presença de elementos de liga que formam uma película de óxido protetora que separa o metal base do meio corrosivo. Os elementos de ligas que formam esta camada de óxido são: o cromo e o níquel, com maior importância e com menor importância o cobre, silício, molibdênio e o alumínio, ou seja, os aços inoxidáveis são caracterizados por possuírem uma porcentagem de cromo em sua composição química de no mínimo de 11% do seu peso, sendo este elemento o principal responsável pela maior resistência à corrosão quando submetidos a um determinado meio ou agente agressivo, mesmo em temperaturas mais elevadas [4-5].

O cromo é o elemento mais reativo que o ferro na série eletroquímica e, desta forma, por um processo de passivação, ou mesmo espontaneamente em contato com o ar, formando uma camada superficial de óxidos de cromo continuo, aderente e estável na superfície do material base, protegendo assim o material base do meio corrosivo [6].

A ação passivante do cromo e de outros elementos de liga que constituem o aço inoxidável depende de diversos parâmetros que podem se dividido em dois itens principais:

1. As características do ambiente que envolvem o material, ou seja, suas composições e concentrações químicas, seu estado físico (líquido, sólido ou gasoso), tipo de radiação, temperatura, velocidade e pressão do ambiente, com a natureza mecânica (externas e internas) [7].
2. Condição de solicitação externa pode-se dizer que, quanto maior a quantidade de elementos passivantes na liga, maior será a sua resistência à corrosão desde que estes se encontrem dissolvida na matriz. Caso estes elementos se combinem formando precipitados, como carbonetos, nitretos, sulfetos, boretos ou fases intermetálicas, o seu efeito passivante diminuirá proporcionalmente à formação dessas fases [7].

Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com sua microestrutura, sendo divida em quatro famílias: austeníticos, ferríticos, duplex e martensíticos nas quais cada uma delas apresenta suas características gerais em termos de propriedade mecânica e resistência à corrosão [8]. Com objetivo de entender melhor as diferenças entre os aços inoxidáveis e suas características microestruturais, cada um dos grupos e das novas classes de aços inoxidáveis serão descritos brevemente.

Os aços inoxidáveis austeníticos são essencialmente ligas ferro, cromo e níquel (Fe-Cr-Ni), sendo os níveis de cromo da ordem de 16 a 25% e o níquel de 7 a 20%, e se caracterizam por apresentarem estrutura cúbica de face centrada à temperatura ambiente. Esse aço apesar de seu alto custo, devido à presença de Ni que estabiliza a fase austenita, é o mais produzido atualmente ocupando um amplo mercado, principalmente pela sua alta resistência à corrosão, resistência mecânica à quente e alta soldabilidade [9]. Essas ligas são susceptíveis à corrosão generalizada e quando exposta a altas temperaturas a formação de fases deletérias, por exemplo, a fase sigma. Essa fase é formada nos aço austeniticos quando o mesmo é submetido a elevadas temperaturas por um determinado tempo. Essa fase é dura e frágil, reduzindo o a ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão por fresta e por pite [10-11].

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem altos teores de elementos ferritizantes. Os elementos ferritizantes são: cromo, molibdênio, silício, tungstênio, vanádio, nióbio e alumínio. Sua estrutura é cúbica de corpo centrado e suas composições típicas de cromo variam de 12 a 17%, não se levando em consideração evidentemente os superferríticos [11]. A estrutura ferrítica traz algumas desvantagens de natureza metalúrgica, mas tem algumas vantagens como, por exemplo, maior resistência mecânica e melhor resistência à corrosão sob tensão. Além disso, seu valor é mais acessível devido às baixas adições de Ni [12].

A maior limitação para a utilização do aço ferrítico é a soldabilidade do mesmo. A solda na maioria desses aços é frágil e de menor resistência à corrosão. A formação parcial da martensita (mesmo com baixo conteúdo de carbono), a precipitação de carbonitretos de cromo e o crescimento excessivo do tamanho do grão nas regiões soldadas, são as principais causas que acarretam o mal desempenho deste material na soldagem [13].

Já os aços inoxidáveis duplex, incluindo-se os superduplex, são os aços que apresentam uma estrutura cristalina bifásica, composta pelas fases ferrita delta e austenita gama, sendo por isso, chamado de aço austenitico-ferríticos. De acordo com sua composição química, a fase ferrita delta possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e a fase austenita gama possui uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) [14].

Como principais características os aços inoxidáveis duplex apresentam excelente resistência à corrosão, conferida pelas adições de Mo e N e pela elevação do teor de cromo. Esses elementos aumentam a resistência à corrosão por pites. Além disso, os aços inoxidáveis duplex possuem melhor resistência à corrosão sob tensão do que os inoxidáveis austeníticos, devido à fase ferrítica. O teor de ferrita nas ligas trabalhadas é cerca de 50%. Determinou-se que, com uma proporção de fase 1:1 consegue-se a otimização das propriedades do material. No caso das ligas fundidas devido ao resfriamento mais lento e a fatores da composição química, o teor de ferrita geralmente é bem menor, ficando na faixa de 15 a 30% [15].

Os aços inoxidáveis duplex são uma família com diferentes graus, que variam seu desempenho na resistência à corrosão dependendo da composição

química da liga. Atualmente os aços inoxidáveis duplex são divididos em cinco grupos [16]:

- Lean- Duplex sem adição deliberada de Molibdênio, como o 2304;
- Duplex Standard, representado pelos 2205, com mais de 80% das aplicações do duplex;
- 25 Cr duplex, como as ligas 255, de PREN menor que 40;
- Superduplex, com 25-26% Cr e maior teor de Molibdênio e de Nitrogênio do que as classes com 25 Cr, como a liga 2507, de PREN entre 40 e 45.
- Hyper duplex, com PREN acima de 45.

Os aços inoxidáveis martensícos serão detalhados no próximo item por conter assuntos extremamente relevantes para a compreensão do trabalho.

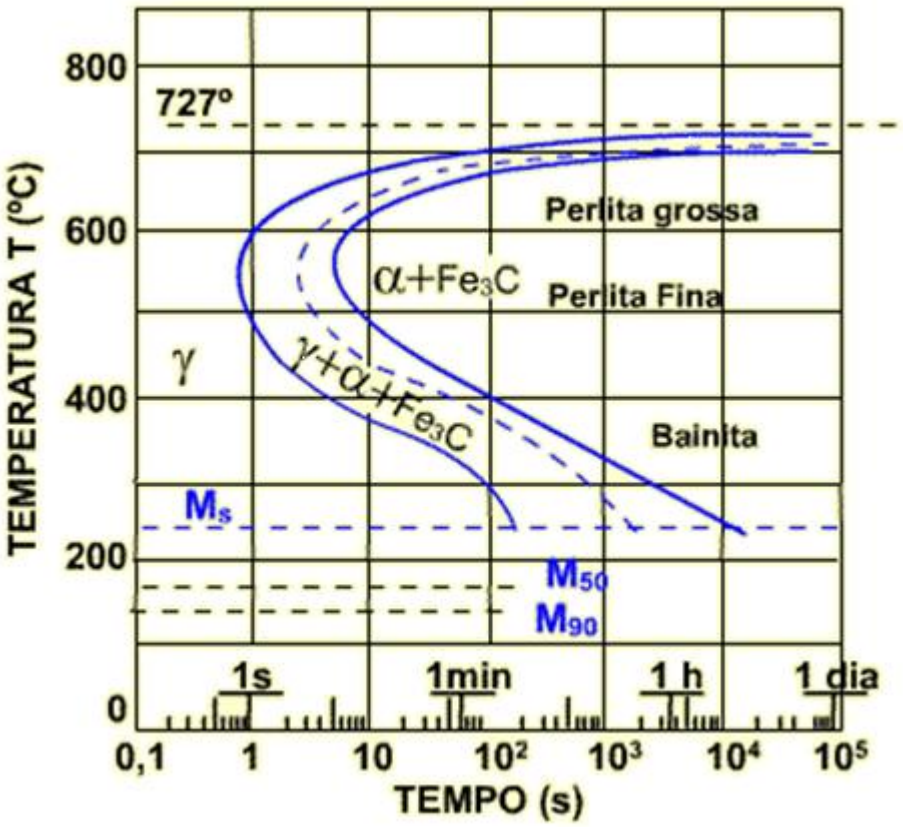
3.2. Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas com adição de no mínimo 12% em peso de cromo, elemento de liga como níquel, molibdênio e uma quantidade suficiente de carbono capaz de promover uma transformação martensítica. Os aços inoxidáveis martensíticos são empregados em ambientes onde há exigência de resistência mecânica e resistência à corrosão [7-9].

A dureza dos aços inoxidáveis martensíticos é determinada por uma microestrutura acicular produzida por um tratamento térmico denominado têmpera. A têmpera consiste da austenitização de um aço em altas temperaturas seguidas de um resfriamento rápido em água ou óleo. Quando esta taxa de resfriamento é muito alta, a transformação martensítica é difusional e o produto final é uma estrutura metaestável consistindo de uma solução sólida supersaturada de carbono na ferrita alfa [9-17].

A transformação martensítica inicia em uma temperatura chamada de temperatura de início da transformação martensítica (M_s), sendo que a transformação total se dá em uma temperatura final da transformação martensítica (M_f) como ilustra a figura 1 [18].

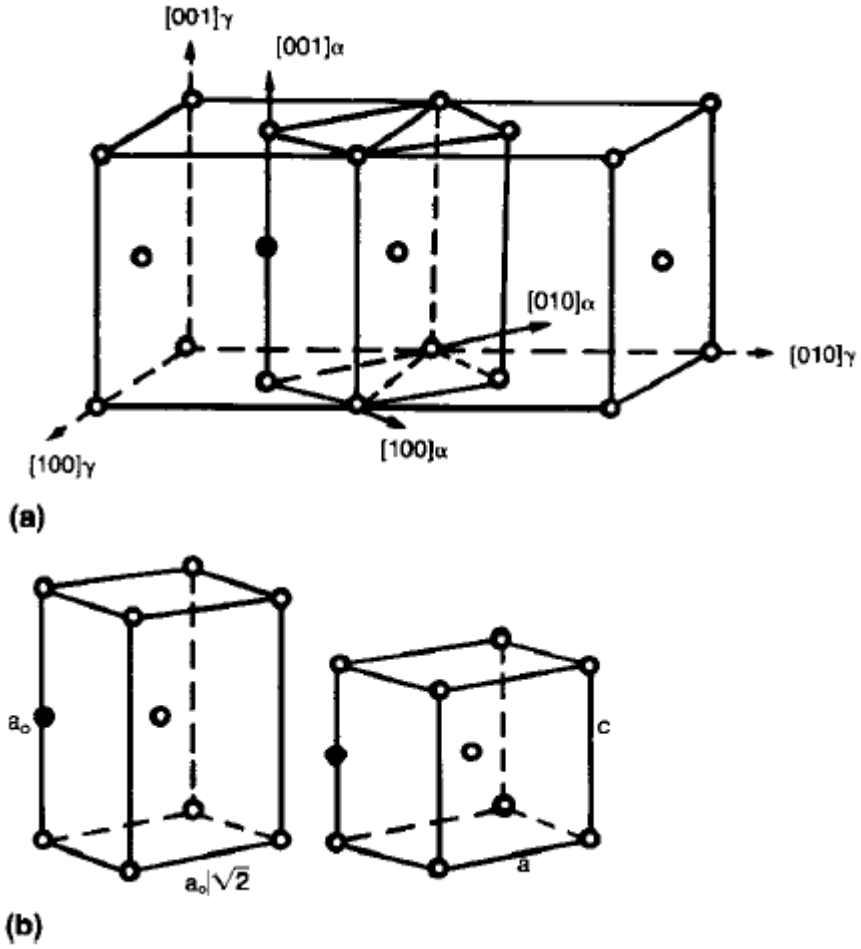
Figura 1 – As linhas horizontais representam a transformação no inicio Ms, M50 e M90 (50 e 90%) da transformação martensítica.



Fonte: ref. [26].

Quando a transformação é completa, a estrutura cristalina desse aço é transformada de corpo face centrada para tetragonal de corpo centrado. Esta tetragonalidade aumenta com o teor de carbono como podemos notar na figura 2 [18].

Figura 2 – Distorção do reticulado cristalino na transformação martensítica (a) e comparação entre as estrutura TCC e CCC.



Fonte: ref. [6].

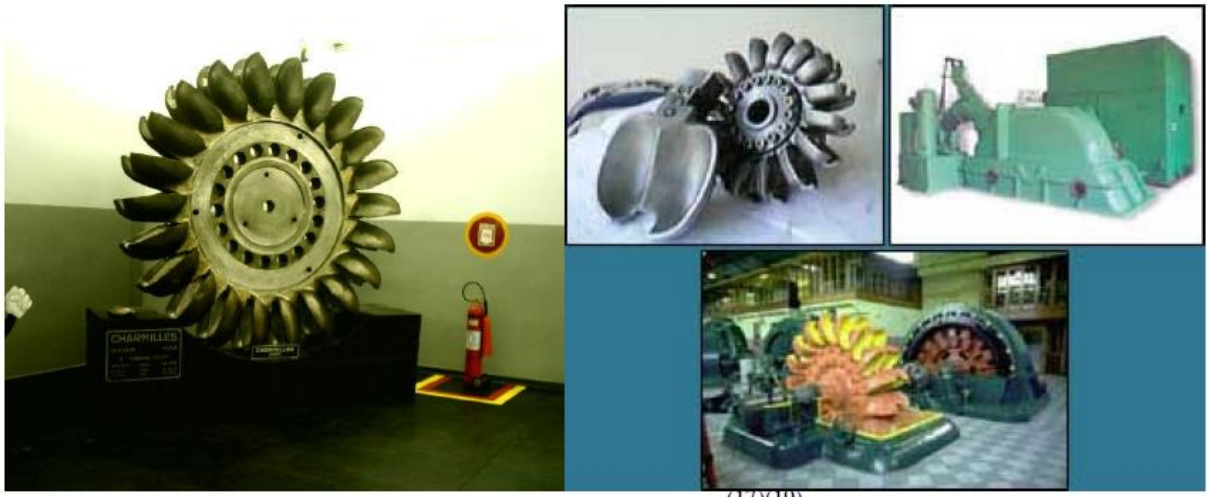
A resistência à corrosão desse aço está relacionada ao elemento de liga cromo. A presença deste elemento até mesmo em pequenas quantidades na liga já aumenta consideravelmente à resistência a corrosão, entretanto a ação protetora do cromo só pode ocorrer se este estiver efetivamente dissolvido na matriz. Caso haja a precipitação, segregação ou formação de fases intermetálicas de cromo, o efeito passivante diminuirá proporcionalmente à formação destas fases [19-20].

Embora o teor de cromo deste tipo de aço inoxidável seja o mesmo de alguns aços inoxidáveis ferríticos, o maior teor de carbono presente resulta em uma transformação completa da ferrita delta em austenita em temperaturas acima de 980ºC, seguido por uma mudança subsequente para uma estrutura martensítica por

meio de um resfriamento rápido ou uma estrutura ferrítica com carbonetos quando o resfriamento for mais lento [21-22].

Os aços inoxidáveis martensíticos apresentam uma resistência à corrosão inferior aos demais aços, porém ainda sendo satisfatório para aplicações em meios corrosivos de menor intensidade [21-22]. As principais aplicações destas ligas são componentes que requerem alta dureza, resistência mecânica, resistência à fluência, à brasão ou à erosão em ambientes secos ou úmidos e ao calor até aproximadamente 600 ºC. Exemplos dessas aplicações são: mancais, componentes de turbinas a vapor ou a gás, equipamento para energia nuclear, motores a jato, componentes da indústria petroquímica e peça de cutelaria. A figura 3 ilustra o exemplo de aplicação do aço inoxidável martensítico na indústria hidrelétrica [23].

Figura 3 – Turbinas Pelton de aço inoxidável martensítico.



Fonte: ref. [23].

A menor resistência à corrosão do aço martensítico e seus problemas na solidificação após a fusão ou em soldagem estão relacionados à microestrutura martensítica. A martensita é uma fase dura e frágil, cuja fragilidade aumenta com o teor de carbono. A presença desse constituinte, juntamente com tensões residuais, concentradores de tensão e hidrogênio em solução, pode levar à formação de trincas. O risco de fissuração é maior com o aumento da dureza da martensita, a qual depende do teor de carbono do material e a temperatura de têmpera associado a taxa de resfriamento, o que é altamente significativo na soldagem, pois a Zona

Fundida (ZF) e a Zona Termicamente Afetada (ZTA) são submetidas a temperaturas elevadas. Devido as suas respostas aos ciclos térmicos de soldagem, os aços inoxidáveis martensíticos são considerados os mais difíceis entre os aços inoxidáveis de soldar [24]. Um grande problema na soldagem desses aços é a possibilidade de fissuração, uma vez que a martensita é uma fase que apresenta alta fragilidade e dureza, as quais aumentam com o teor de carbono [22].

Na busca de melhorias no processo de fabricação e materiais com maior resistência à corrosão foram desenvolvidos na década de 60 os aços inoxidáveis martensíticos macios (AIMM), como por exemplo, os aços CA-6NM que possuem menor teor de carbono e pequenas adições de níquel e molibdênio. Um dos principais fatores que motivaram este desenvolvimento foi a necessidade de se diminuir os defeitos causados durante a solidificação do material, tais como: segregações, formação de trincas a quente e micro-rechupes. Estes problemas resultavam em peças fundidas defeituosas, com baixa soldabilidade, que prejudicavam a soldagem tanto de reparo, quanto durante a própria construção de peça [18].

Dessa forma, essa classe de aço, denominada de supermartensítico foi classificada em baixa liga (0,01C-11Cr-2Ni), média liga (0,01C-12Cr-4,5Ni-1,5Mo) e alta liga (0,01C-12Cr-6,5Ni-2,5Mo). Essa divisão permitiu que as ligas apresentassem propriedades mecânicas semelhantes, porém, com comportamentos diferentes quanto a resistência à corrosão, para as aplicações em ambientes de produção de gás e petróleo com quantidades variáveis de CO_2, H_2S e teores de cloretos [10].

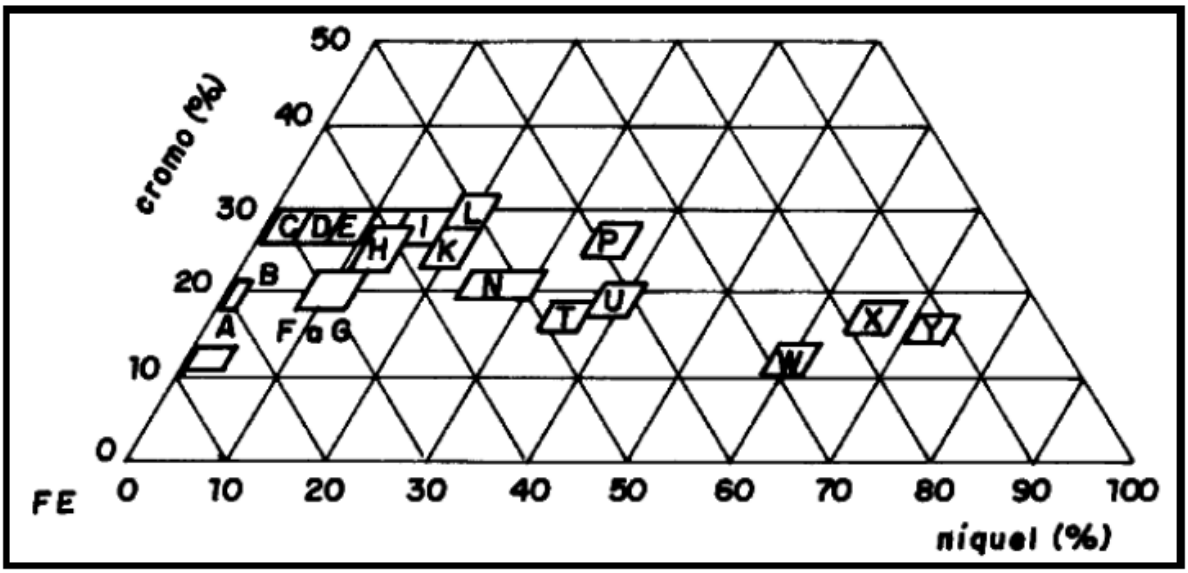
3.3. Aço inoxidável martensítico ASTM 743 grau CA-6NM

O aço inoxidável martensítico ASTM 743 grau CA6NM foi desenvolvido na década de 1960 na Suíça e apresenta excelentes combinações de propriedades mecânicas, resistência à corrosão sob tensão e ao desgaste abrasivo, além de ótima tenacidade à baixa temperatura. A alta tenacidade desse aço esta relacionado à sua microestrutura martensíta que é formada a partir de um tratamento térmico denominado têmpera. Em virtude dessas características esses aços são utilizados

na fabricação de componentes para diversas aplicações, tais como: rotores de turbinas hidráulicas, componentes na indústria química e de petróleo [25].

Os aços inoxidáveis fundidos são classificados pelo Alloy Casting Institute (ACI) e a nomenclatura dos aços inoxidáveis é a baseada na sua utilização e composição química. A primeira letra da denominação do aço CA-6NM refere-se a sua resistência em meios corrosivos (C). A segunda letra (A) indica nominalmente os teores de cromo e níquel, como apresentado na figura 4. Com o correspondente aumento do teor de níquel, a designação é alterada de A a Z. Os números que seguem as duas primeiras letras, da nomenclatura dos aços CA-6NM, indicam o teor máximo (%x100). Por último, as letras subsequentes, correspondem à primeira letra dos elementos de ligas presentes no material, neste caso, níquel (N) e molibdênio (M) [26].

Figura 4 – Letras indicativas de acordo com os teores de cromo e níquel.



Fonte: ref. [26].

Segundo a norma ASTM A 743 [27], o aço CA6NM é um aço resistente à corrosão com 13% de cromo, ligado ao níquel e molibdênio e contendo no máximo 0,06% de carbono. Na Tabela 1 são apresentadas as faixas permissíveis de composição química para o aço CA6NM de acordo com a norma ASTM A 743 [27].

Tabela 1 – Composição química de acordo com a norma ASTM A 743.

C Máx	Mn Máx	Si Máx	S Máx	P Máx	Ni	Cr	Mo
0,06	1,00	1,00	0.03	0,04	3,50 - 4,50	11,50 -14,00	0,04 - 1,00

Fonte: ref. [27].

3.3.1. Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos empregados nos aços CA6NM são essenciais na obtenção das microestruturas desejadas e, portanto, de suas propriedades mecânicas, desta forma, maximiza o desempenho para uma mesma composição química e processo de fabricação, basicamente, por meio da otimização dos tratamentos térmicos [28].

Neste sentido, os principais tratamentos nestes aços são a têmpera e o revenido, sendo muito similares aos aplicados aos aços baixa-liga, com as diferenças mais marcantes na fixação dos parâmetros, que influenciam na obtenção das principais propriedades finais.

Os aços CA6NM normalmente são austenitizados entre 950 - 1050ºC. Nesse intervalo de temperatura, ocorre à dissolução de carbonetos e a decomposição da ferrita delta, oriunda do material de bruta fusão. A temperatura de austenitização não deve ser muito baixa, pois esta leva a baixos valores de tenacidade devido a não dissolução dos carbonetos e ao mesmo tempo não deve ser muito alta, para evitar o crescimento acentuado dos grãos austeníticos. Deste modo, deseja-se obter uma martensita mais homogênea, levando a melhores propriedades mecânicas [29].

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

geometrias complexas emprega-se resfriamento ao ar [30].

Após a têmpera realiza-se o revenido aquecendo o aço a uma faixa de temperatura entre 565°C e 620°C e posteriormente o resfriando. Deste modo, por um processo difusional, o carbono se precipita nas fases estáveis ferrita e cementita [30]. Assim sendo, a microestrutura revenida consiste de partículas extremamente finas de cementita dispersas na matriz ferrítica.

Os objetivos da utilização do tratamento de revenido são diversos e dependem basicamente de sua composição química e da aplicação final do material. Na maioria dos aços martensíticos, como os aços martensítico de grau CA6NM, o revenido é utilizado com a finalidade de aumentar a tenacidade e a ductilidade. Os fenômenos relacionados com o revenido são: a segregação de carbono para os defeitos de rede e a precipitação de carbonetos; recuperação e recristalização da estrutura martensítica, formação de ferrita e carbonetos; e, no caso específico dos aços CA6NM, formação de austenita que permanece retida após resfriamento à temperatura ambiente – através de aquecimento do aço à temperatura ligeiramente acima de Ac1 [32].

Nos aços CA6NM, o tratamento de revenido pode ser tanto simples quanto múltiplo, sendo neste último caso, o revenido duplo o mais usado. O revenido múltiplo aumenta ainda mais a tenacidade e diminui a dureza do material através de um aumento da quantidade de austenita retida. Normalmente ele é utilizado para refazer o primeiro revenido quando não se atinge a especificação de projeto, ou para diminuir ao máximo a dureza do material. Esta situação se encontra, por exemplo, em aplicações que demandam materiais resistentes à corrosão sobretensão em meios contendo H_2S (Sulfide Stress Cracking), nos quais, segundo a norma MR-01-75 da NACE [32], a dureza de 22 Rockwell C não pode ser excedida. Dificilmente com um único revenido, se alcança este mínimo [32].

Alguns autores com o objetivo de diminuírem a dureza destes aços propuseram que fosse utilizado um revenido duplo, com uma temperatura em torno de 670ºC no primeiro revenido e de 607ºC no segundo. Com este procedimento a quantidade de austenita retida aumentaria mais do que no revenido simples [33].

O esboço esquemático da figura 5, mostra o mecanismo provável do aumento de austenita retida após o segundo revenido. O aquecimento do material a

670ºC seguido de resfriamento promove o revenido da martensita, a formação de uma nova martensita - através da austenita instável que se transforma - e ainda, a retenção de alguma austenita. Desta forma, criam-se novas interfaces (martensita revenida/austenita e martensita nova/austenita), conforme sugerido pela figura 5 (c) [35]. Estas novas interfaces funcionam como novos sítios para nucleação de austenita, durante o segundo revenido a 607ºC, aumentando significativamente a quantidade de austenita retida. Com isto, como o próprio esboço sugere, além do aumento de austenita retida, há também um refinamento da microestrutura [36].

A seguir, serão comentadas as principais microestruturas obtidas após tratamento de revenido, que são: a martensita revenida, a austenita retida e os precipitados.

Figura 5 - Esquema do refinamento da estrutura devido ao revenido duplo: a) 950ºC/1h/ar. M: martensita em ripas; b) 950º/1h/ar + 670ºC/durante aquecimento. Rm: martensita revenida, γ: austenita; c) 950ºC01h/ar + 670ºC/2h/ar (depois de resfriar). Rm: martensita revenida, M: martensita em ripas, γ: austenita; d) 950ºC01h/ar + 670ºC/2h/ar + 600ºC/2h/ar.

Fonte: ref. [36].

3.3.1.1. Martensita Revenida

O revenido da martensita aumenta sensivelmente a tenacidade e ductilidade e, em alguns casos, sem redução substancial da resistência mecânica plástica. Dessa maneira, a matriz que é dúctil é reforçada pela cementita [26]. O tratamento térmico de revenimento ocorre numa faixa de temperatura entre 250 ºC e 650 ºC, onde, por um processo difusional, o carbono se precipita nas fases estáveis ferrita e cementita, conforme a reação simplificada [37]:

Martensita (TCC, fase única) → Martensita Revenida (α + cementita(Fe3C))

Assim sendo, a microestrutura da martensita revenida consiste de extremamente finas partículas de cementita dispersas na matriz ferrítica. Onde a martensita tetragonal de corpo centrado monofásica, que está supersaturada em carbono se transforma em martensita revenida, composta por ferrita e cementita [37].

Para aços com baixo teor de carbono, a morfologia inicial da cementita, que se precipita entre 200 e 300ºC ou na têmpera de peças de grandes secções, é na forma de agulhas. Nessa temperatura a nucleação ocorre nos pontos de maior energia, ou seja, preferencialmente nos contornos de ripas em temperaturas mais baixas, ou nos contornos e subcontornos da ferrita em temperaturas mais próximas de 300ºC. Na faixa de temperatura entre 400 e 650ºC há coalescimento dos carbonetos que tendem a se esferoidizar. A força motriz deste crescimento das partículas de cementita é a redução global da energia de superfície do sistema [32].

3.3.1.2. Austenita Retida

A austenita retida proveniente da têmpera dos aços CA6NM é comumente pouco pesquisada, provavelmente pela pequena utilização do aço no estado como temperado aliado a sua pequena porcentagem, quando não sua completa ausência. Desta maneira, a austenita retida é realmente de maior interesse depois do revenido, pois esta se apresenta em maiores proporções, finamente dispersa na

matriz martensítica, atingindo quantidades da ordem de 15 [2] a 30% [31] e influenciando nas propriedades mecânicas [38].

Apesar de não ser completamente entendida as razões pelas quais ocorre a retenção significativa de austenita após o revenido, sabe-se que a fração volumétrica de austenita retida proveniente do revenido depende, além da composição química do aço, da temperatura de revenido, tempo de encharque e da velocidade de resfriamento [2].

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

No que se refere à quantidade de ferrita delta no material fundido, esta se mantém em níveis baixos. Com o decréscimo da velocidade de resfriamento há um maior tempo para a ferrita se decompor transformando-se em austenita e, por conseguinte, em martensita, mantendo-se na ordem de 3% [39].

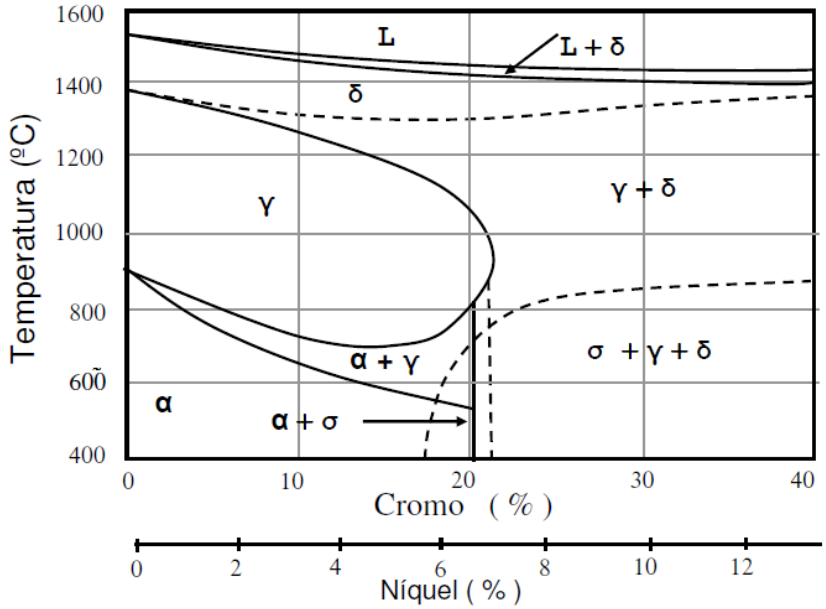
Desta forma, depois que a solidificação é completada, a microestrutura destes aços é constituída principalmente de martensita com pequenas quantidades de ferrita delta e podendo ter austenita. Além destas fases, a literatura tem mostrado, a presença de outras fases como carbonetos que podem precipitar tanto durante a solidificação quanto a partir de tratamentos termomecânicos, ao qual o material possa ter sido submetido [40].

3.4. Processo de solidificação do Aço Inoxidável Martensítico CA-6NM

A redução do teor de carbono e a presença de cromo nos aços CA6NM, além de estreitar o campo austenítico tornam a ferrita delta estável em temperaturas mais baixas, o que tende a diminuir a tenacidade. Este efeito é compensado com a adição de Ni, para expandir o campo austenítico e garantir que ocorra a austenitização completa e posteriormente a têmpera, formação de martensita. O níquel diminui o campo da ferrita delta, restringindo-o a temperaturas mais elevadas, e abaixa consideravelmente as temperaturas Ms e Mf, sendo por isto utilizado um teor máximo de 5,5% em peso de Ni [32].

A figura 6 mostra o diagrama de equilíbrio pseudobinário Fe-Cr e observa-se que a liga com 13%Cr e 4%Ni, em peso, (composição dos aços CA6NM) se solidifica completamente com estrutura ferrítica, sendo que o campo da ferrita δ se localiza entre 1320 - 1240ºC [5,6]. Esta transformação $\delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \gamma$ ocorre por processo difusional no estado sólido, sendo portanto, relativamente lenta e dependente da velocidade de resfriamento. Verifica-se que para a liga 13%Cr e 4%Ni em peso, o balanço desta composição é tal que o efeito do cromo em abaixar o campo de temperatura da ferrita delta é maior do que o do Ni em aumentá-lo [17].

Figura 6 - Diagrama de equilíbrio pseudobinário de uma liga Fe-Cr.



Fonte: ref. [26].

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

núcleo com resfriamento ao ar [45].

A adição de elementos de liga como o cromo, silício e molibdênio, faz com que diminuam os limites da faixa de temperatura onde a ferrita delta é estável, ao passo que elementos de liga como o Ni e Mn fazem com que estes aumentem. O balanço destes elementos, nos aços CA6NM, é tal que, em condição de equilíbrio, o início e término da transformação da ferrita $\delta \rightarrow$ austenita, se situe em aproximadamente 1300ºC e 1200ºC, respectivamente. Desta forma, depois que a solidificação é completada, a microestrutura destes aços é constituída principalmente de martensita com pequenas quantidades de ferrita delta e austenita [45].

Como a solidificação em geral ocorre sob condições fora do equilíbrio, devido à difusão dos elementos de liga, e aliada ao fato que existem outros elementos de liga além do Cr e do Ni, normalmente em número maior que cinco, o uso de diagramas de fases é muito limitado. Assim, são propostas várias expressões na literatura para se determinar o modo de solidificação dos aços inoxidáveis.

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

Equação 1

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

Equação 2

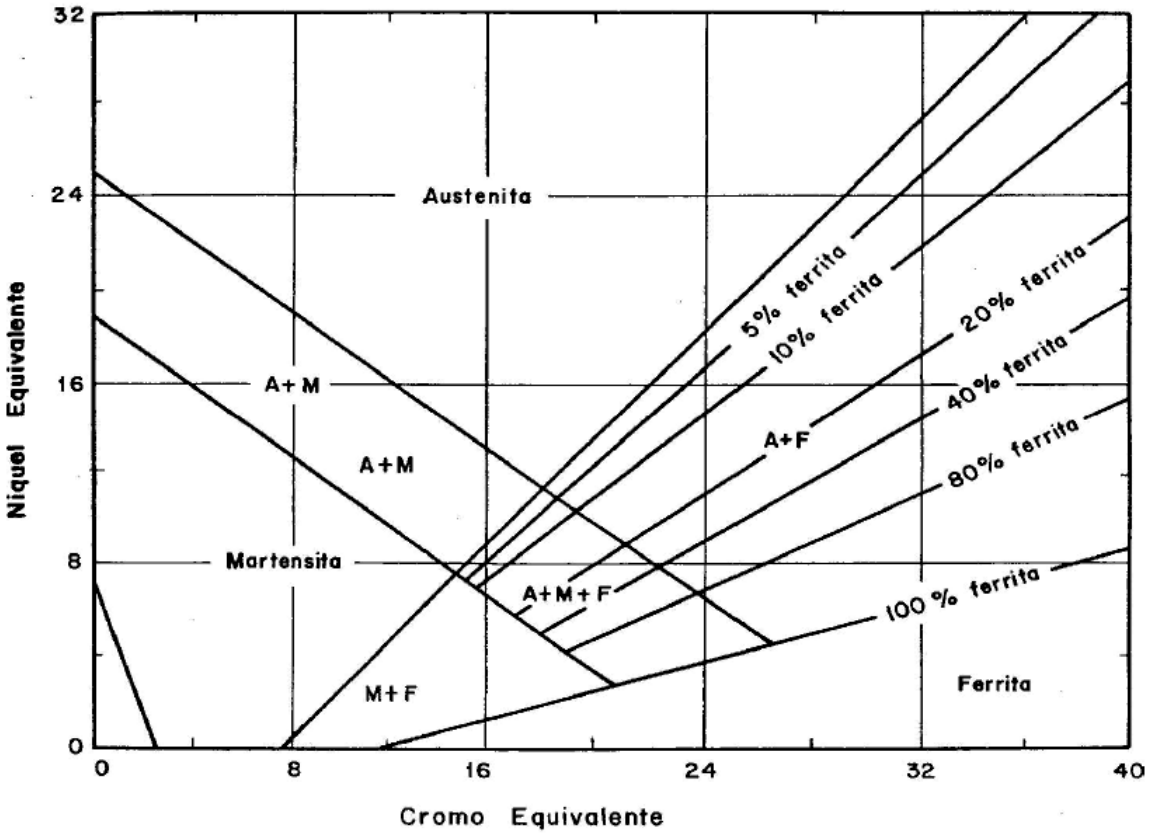
$$Creq = \%Cr + F(\%Si) + G\ (\%Mo) + H\ (\%Al) + I\ (\%Nb) + J\ (\%Ti) + k\ (\%W) + L\ (\%V)$$

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

Os valores desses coeficientes para cada autor nem sempre são coincidentes, variando de acordo com as composições químicas empregadas e o modo de solidificação conforme se pode observada no anexo 1.

O cromo equivalente (Cr_{eq}) e o níquel (Ni_{eq}) são expressões desenvolvidas para avaliar o efeito dos elementos de liga na microestrutura dos aços inoxidáveis obtida após solidificação, que os agrupam conforme seus efeitos ferritizante e austenitizantes. Um dos principais diagramas desenvolvidos a partir dessas expressões é o diagrama de Schaeffler apresentado na figura 7. Com a utilização dele é possível relacionar as ligas Cr-Ni com a formação das principais fases após solidificação [14].

Figura 7- Diagrama de Schaeffler [14].



Fonte: ref. [26].

Com os cálculos do cromo e níquel equivalente podemos notar que no Diagrama Schaeffler a localização do CA-6NM se localiza no campo bifásico (martensita + ferrita) próxima da linha 100% martensita. Porém, além da martensita e ferrita, constatam-se também traço de austenita residual. Analisando a quantidade de ferrita δ retida no material fundido verificamos que se encontra em níveis mais

baixos que no material soldado. A ferrita consegue se manter na ordem de 5% devido à baixa velocidade de resfriamento e se decompõe transformando-se em austenita e, por seguinte, em martensita [2].

3.5. Influência do pH

A influência da concentração iônica do hidrogênio no meio influencia na corrosão através da modificação do tipo e/ou velocidade das reações catódicas do processo corrosivos. É importante rever que o aumento ou redução na reação catódica provoca o mesmo efeito na reação anódica. Logo, a acidificação do meio e o aumento da concentração de cloretos, favorecem a corrosão por pite [35].

O pH influencia na instabilidade iônica ou defeitos da película de óxidos passivante, ou seja, dificulta a restituição da passivação inicial, resultando em uma pequena área ativa diante de uma grande área catódica, que provoca corrosão intensa e localizada [28].

3.6. Técnicas eletroquímicas

Técnicas eletroquímicas de corrosão são utilizadas em laboratório para medir a taxa de corrosão dos materiais em determinados meios, a fim de determinar seu tempo de vida em um projeto.

Neste trabalho serão aplicadas as seguintes técnicas eletroquímicas: medida do potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.6.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP)

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal quando imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma interface entre o condutor metálico e condutor iônica, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a

solução, conhecida como potencial de eletrodo que é medido em relação a um eletrodo de referência, recebendo o nome de potencial de circuito aberto. Na interface, além dos processos de transferência de carga, ocorrem fenômenos de superfícies, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presente no mesmo. Com a temperatura constante, o Potencial de Circuito Aberto depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da natureza e composição do eletrólito.

Em muitas aplicações existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro continua da variação do potencial. Este procedimento é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A maioria dos metais, principalmente os que se passivam, apresenta uma película fina oxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessas películas. Esta etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão. No inicio, o potencial de corrosão mantém num valor mais elevado e, após um tempo, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxidos pelo processo de dissolução redutiva.

Em alguns meios pode se formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudo-passiva pelo mecanismo de precipitação. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, inicia-se somente após um tempo após imersão, ou seja, após o tempo de incubação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente.

Nesse caso em que o metal sofre corrosão, o potencial medido pela técnica é o próprio potencial de equilíbrio do metal [40].

3.6.2. Polarização potenciodinâmica

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem.

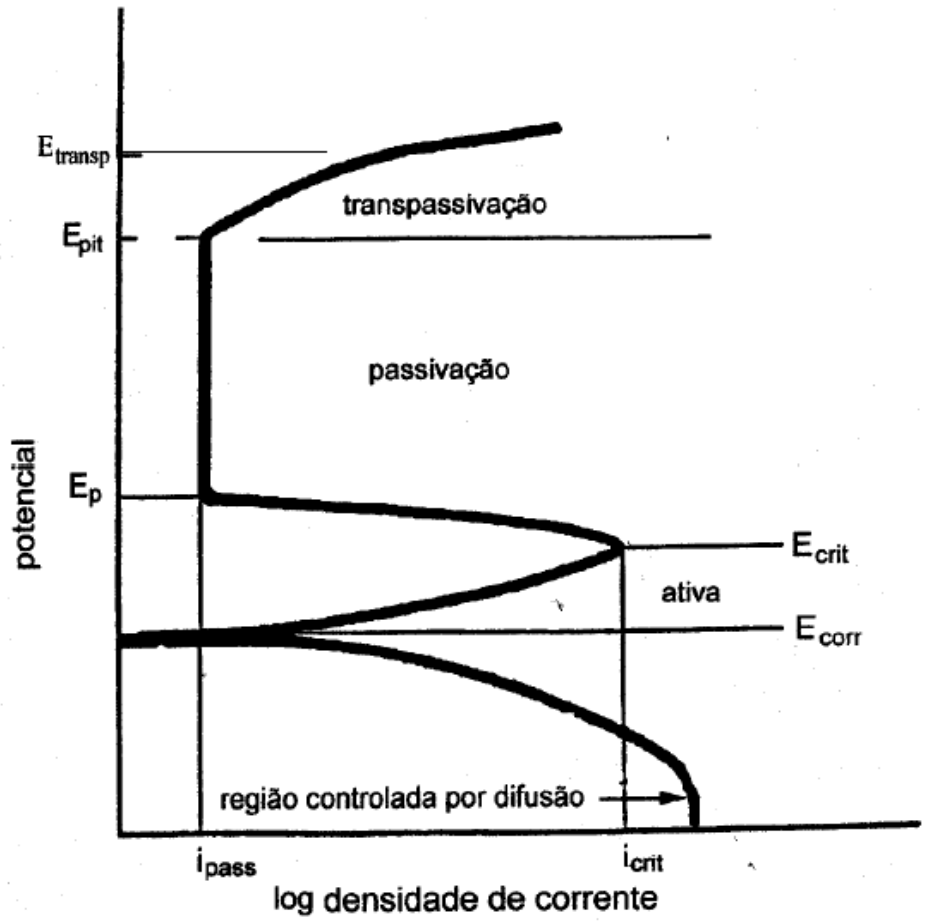
Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material [47].

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou nos potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a uma taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização [84].

A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente.

Na figura 8 tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, onde podem ser observadas regiões denominadas catódicas e anódica, esta última subdividida em regiões: ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas, como a de evolução de $H_2 + 2e^- \longrightarrow H_2$ Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização [47].

Figura 8 – Curva típica de polarização anódica potenciodinâmica.

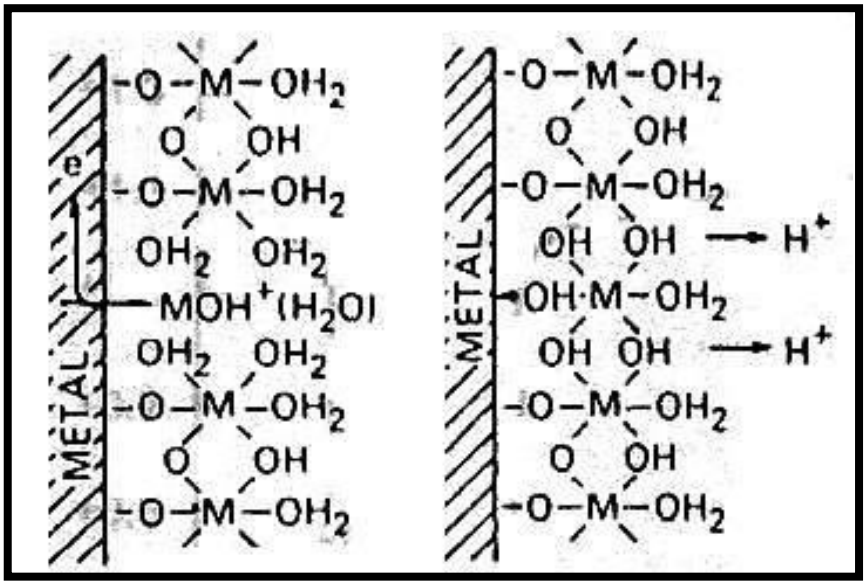


Fonte: ref. [46]

Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal / solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Em alguns materiais, como os aços inoxidáveis, atingindo-se um valor máximo de corrente há, devido à formação de películas aderentes ou a estabilização de um determinado equilíbrio (metal/íon, metal/óxido ou metal/hidróxido) redução da densidade de corrente: tem início então a região anódica passiva, caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente, e, portanto baixa, ou praticamente nenhuma taxa de corrosão.

Segundo autor Sedriks [46] a película passiva, esquematicamente apresentado na figura 9, há a formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a de um gel, protegendo o metal do contato com a solução corrosiva. Na eventualidade de quebra desta película, expondo o metal base à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente de cobre, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH^+; este tipo de composto é "capturado" por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons H^+, e isto marca a regeneração da película passiva.

Figura 9 - Modelo de película passiva e repassivação.



Fonte: ref. [46]

3.6.3. Impedância eletroquímica

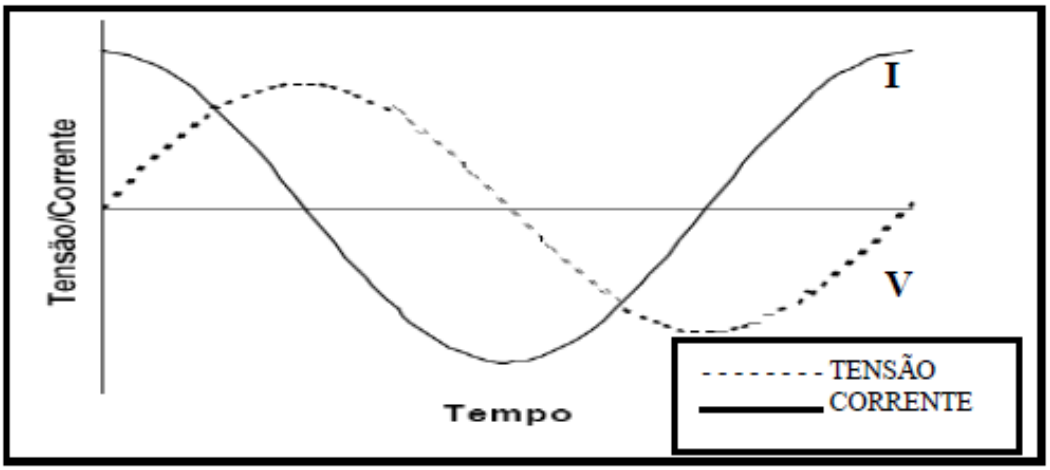
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterizar sistemas eletroquímicos, tornando possível investigar e avaliar com detalhes os vários processos que compõem o mecanismo e a cinética de corrosão de um dado sistema. Ela representa a resposta média de uma interface a uma perturbação senoidal de baixa amplitude.

Os ensaios de EIE consistem na aplicação de uma pequena perturbação de tensão na forma de onda senoidal ou uma corrente alternada através de um eletrodo, além de monitorar a outra variável (corrente ou potencial), em termos de

amplitude e fase de resposta, na qual que V_0 seja a amplitude de tensão e ω (ω = 2πf) a frequência angular. Ao registrar a resposta na forma de corrente do sistema, tem-se que φ é a diferença de fase entre os dois sinais e I_0 é a amplitude do sinal de corrente (figura 10), ou seja, a EIE pode se feita potenciostaticamente (Eq.3) ou galvanostaticamente (Eq. 4) [46].

Para um sinal de excitação:		A resposta ocorre em:	
$V(t) = V_0 \text{ sen } (\omega t)$	→	$I(\omega) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \varphi)$	**Equação 3**
$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t + \varphi)$	→	$V(\omega) = V_0 \text{ sen } (\omega t)$	**Equação 4**

Figura 10 - Fatores de corrente e tensão em resposta a um sinal de excitação.



Fonte: ref. [46]

A EIE é realizada para um espectro de frequências pré-definido e permite que a caracterização dos processos físico-químicos possa ser separada por suas constantes de tempo. É importante informar que o sinal aplicado CA (corrente alternada), deve ser suficientemente pequeno para garantir linearidade, porém sendo capaz de perturbar o sistema, mantendo-se no seu estado estacionário. Com esta técnica, de imediato, é possível determinar quantitativamente algumas propriedades da interface metal/solução e da camada passiva que recobre o aço, sem afetar ou comprometer seu desempenho [46].

As medidas de EIS em superfícies em processo de corrosão são geralmente feitas usando uma configuração de célula com dois ou três eletrodos.

Um potenciostato é usado para controlar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, medindo o fluxo de corrente entre o eletrodo auxiliar e o de trabalho. Um gerador de frequência é usado para aplicar o sinal de excitação periódico e um analisador de frequência para medir a impedância complexa. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento [47].

Por meio de uma fórmula semelhante à Lei de ohm, a impedância fornecida por um sistema pode relacionar os sinais de tensão e corrente (Eq. 5 e 6).

Lei de ohm $\mathbf{V = R\,x\,I}$ **Equação 5**

Impedância: $\boldsymbol{Z(w)} = \frac{\mathbf{V(\omega)}}{\mathbf{I(\omega)}} = \frac{\mathbf{V_0}}{\mathbf{I_0}} \cdot \frac{\mathbf{sen\omega t}}{\mathbf{sen(\omega t + \varphi)}}$ **Equação 6**

Z(ω) representa a impedância complexa, a qual considera a razão entre amplitudes dos sinais de tensão e corrente, bem como a defasagem entre eles. A impedância é função da frequência angular ω (em rad/seg.) que está diretamente relacionada à frequência ***f*** (em Hz) pela equação 7 [48]:

$\boldsymbol{\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}}$ **Equação 7**

O termo impedância complexa também é conhecido pelo somatório das várias resistências simples e ou reatâncias (capacitivas ou indutivas) que um sistema pode apresentar em resposta à imposição de um sinal de CA. Desta forma, é importante ressaltar a dependência que as reatâncias possuem da frequência, o que não ocorre com as resistências. A impedância complexa é matematicamente representada pela equação 8:

$\mathbf{Z(\omega) = R + jX(\omega)}$ **Equação 8**

onde ***R*** é a resistência pura e ***X*** a reatância, ambas expressas em ohms. ***j*** é a unidade imaginária, igual à $\sqrt{-1}$.

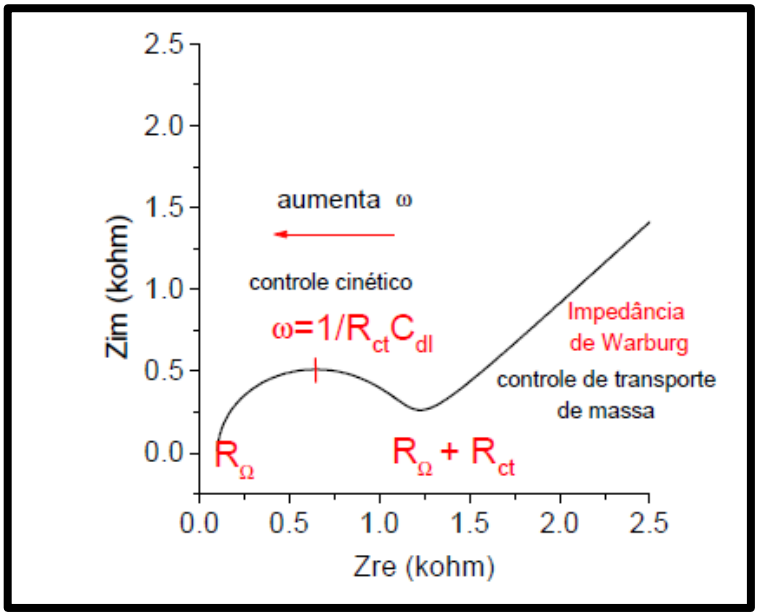
Um dos modos mais usados para apresentar as medidas de impedância obtidas com os resultados para os valores de frequência impostos é através do diagrama de Nyquist figura 11, que trata o sistema como se fosse um conjunto de elementos de um circuito elétrico (resistores, capacitores, indutores), que por meio deste torna-se mais fácil predeterminar os “valores dos circuitos equivalentes”.

O eixo das ordenadas é a parte imaginária com sinal invertido (-Z ou Z”) correspondente aos valores das reatâncias e o eixo das abscissas é a parte real (Z ou Z’) que corresponde aos valores da resistência. Ao executar os experimentos em uma faixa ampla de frequência, será possível observar com distinção os diferentes eventos ocorridos no sistema, diferenciando os processos controlados pela cinética das reações redox, na região de altas frequências ($\geq 10^4$Hz), dos processos controlados pelo transporte de massa, na região de baixas frequências ($<10^{-1}$Hz) [43].

A análise do gráfico Nyquist mostrado na figura 11 evidência duas regiões distintas, uma de controle cinético, na alta frequência e outra de controle de transporte de massa, na baixa frequência. A primeira região é formada por um semi-círculo, cujo diâmetro é dado pelos valores de R_Ω e R_{ct}.

A descrição do semi-círculo começa com um deslocamento no eixo x, devido a R_Ω, e passa por um máximo que é igual a ω=1/Rc t.Cdl onde é chamada frequência de relaxação(*f*). Na parte linear do gráfico ou na região de controle de transporte de massa se observa a impedância de Warburg. Assim, pode-se obter os seguintes valores [47]:

Figura 11 - Diagrama de Impedância de Nyquist.



Fonte: ref. [47]

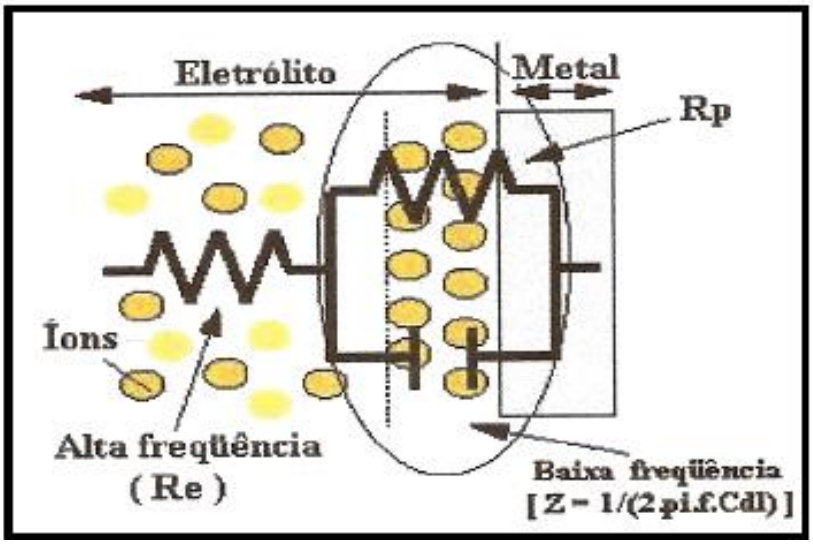
- R_e ou R_Ω → Resistência do eletrólito, relacionada com a capacidade de condução elétrica através da solução, podendo ser obtida pela primeira interseção do semicírculo com o eixo real, já na segunda interseção encontra-se R_e+R_{ct}.
- R_{ct} ou R_p→ Resistência de polarização, relacionada à transferência de carga associada à interface metal/eletrólito.
- C_d → Capacitância da dupla camada, relacionada ao acúmulo de cargas na interface metal/eletrólito Eq. 9.

$$C_d = \frac{1}{2\pi f R_P}$$ **Equação 9**

Juntamente aos gráficos de Nyquist, uma forma de representar os resultados de impedância é pela modelagem de circuitos elétricos equivalentes (figura 11) a qual simula e quantifica os fenômenos que ocorrem no sistema. Ao ilustrar o mecanismo eletroquímico no seio da solução, a Figura 12 também ilustra o seu circuito equivalente exatamente nas posições onde ocorrem as reações. Neste caso, as espécies iônicas estão dispersas. No entanto, à medida que estas se

aproximam da superfície metálica do eletrodo de trabalho, os íons sofrem processo de polarização, mudando para um estado de maior organização no campo elétrico dentro de uma pequena faixa chamada “Dupla Camada Elétrica”. Isto devido à separação das cargas positivas das negativas que atuam como um capacitor dielétrico [48,49 e 50].

Figura 12 - Perfil esquemático interface metal/eletrólito em um processo corrosivo.



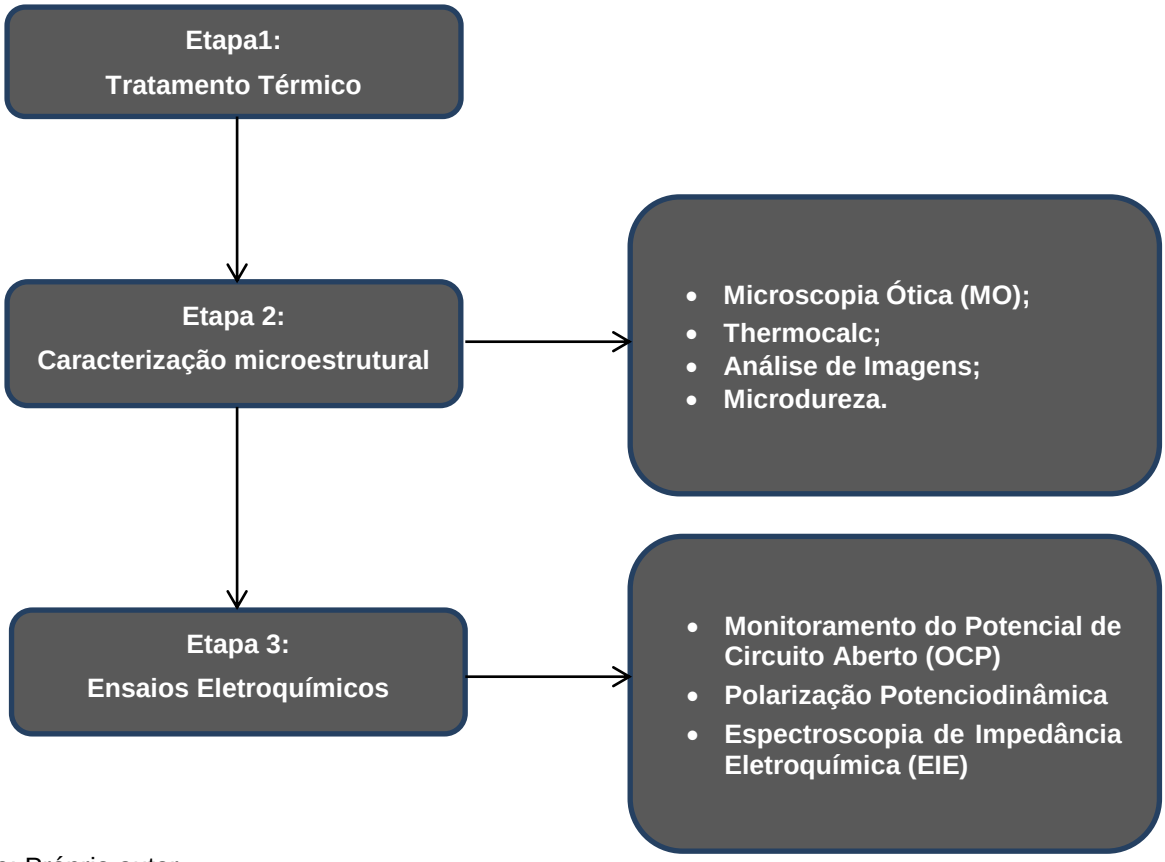
Fonte: ref. [47]

CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho consiste em partir do material na condição bruta de fusão, e realizar tratamento térmico de austenitização, com posterior resfriamento ao ar. Objetivo do tratamento é obter microestruturas e propriedades mecânicas desejadas, para posteriormente realizar estudos referentes ao comportamento do material nas condições industriais, ou seja, revenidas.

A etapa seguinte consiste na realização dos ensaios de resistência a corrosão, simulando as condições de trabalho próximo às quais estes materiais podem ser submetidos. As principais etapas experimentais estão apresentadas na figura 13.

Figura 13 - Organograma das atividades que foram realizadas no trabalho.



Fonte: Próprio autor

4.1 Aço inoxidável martensítico A743 Grau CA-6NM

O material estudado foi o aço inoxidável martensítico fundido A743 grau CA6NM com aproximadamente 13% em peso de Cr, ligado ao níquel e molibdênio, contendo no máximo 0,06% em peso de C. A tabela 2 apresenta a composição química destes aços que foi fornecida pelo fabricante.

Tabela 2 – Composição química do aço**.**

Materiais	Composição química (% em peso)									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	W	Cu	N	P
CA6NM	0,045	12,73	3,97	0,66	0,81	0,96	0,016	0,106	0,079	0,031

Fonte: Composição fornecida pelo fabricante

4.1. Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno elétrico, marca Vantec, modelo OM-E5AW com temperaturas monitoradas por termopares. A variação no interior no forno foi de 6ºC.

A austenitização foi realizada a 1050ºC, por 3 horas, com posterior resfriamento ventilador. Após o resfriamento foi realizado um duplo revenido nas temperaturas, 670ºC por 10 horas e 610ºC por 5 horas. A tabela 3 mostra os tratamentos térmicos realizados.

Tabela 3 – Composição química do aço.

T. Térmico	Temperatura ºC	Tempo	Resfriamento
Tempera	1050	3 horas	Ventilador
1º Revenimento	670	10 horas	Ar
2º Revenimento	610	15 horas	Ar

Fonte: Próprio autor

4.2. Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural do aço inoxidável martensítico fundido A743 grau CA6NM foi realizada da seguinte forma:

a) Preparação do corpo de prova

O corpo de prova foram cortados em quadrados (1cm x 1 cm x1cm), em seguida foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite). Após o embutimento, os corpos de provas foram lixados com lixas 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 meshs e polidas com pasta de diamante de granulometria de 6, 3 e 1 µm.

b) Ataque Químico

A solução para o ataque químico do aço inoxidável martensítico fundido A743 grau CA6NM foi reagente Villela, que foi preparado a partir de 5 ml de ácido clorídrico concentrado (HCl), 1g de ácido pícrico e 100 ml de metanol diluído em 1 litro de água destilada. A tabela 4 apresenta a composição química do reagente e o tempo de ataque.

Tabela 4 – Composição química do aço.

Reagente	Composição	Utilização	Tempo de Ataque
Vilella	5 ml HCl 1 g ácido pícrico 100 ml de Metanol (95%)	Revela a microestrutura da matriz martensítica	2 minutos T. Ambiente

Fonte: próprio autor

c) Análise microestrutural

Para as análises microestruturais foi utilizado o microscópio óptico de marca LEICA, modelo DMI 3000M. O registro da microestrutura foi realizado por meio de um fotômetro LEICA DFC295 acoplado ao microscópio e transmitido para o

computador, com sua visualização por meio do *software* LEICA Aplicaion Suite V4.2.

4.3. Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada nos ensaios foi a de três eletrodos, com cada componente descriminado a seguir:

a) Eletrodo de trabalho

Na preparação dos eletrodos de trabalho para os ensaios eletrolíticos, o aço inoxidável martensítico fundido A743 grau CA6NM foi embutido a frio por uma resina de poliéster, de tal forma que apenas uma das faces planas ficasse exposta ao eletrólito durante os ensaios. O contato elétrico com eletrodos foi feito por um fio de cobre.

b) Eletrólito

As soluções de estudos foram preparadas com os reagentes NaCl e HCl, variando a concentração do HCl para obter diferentes pHs, as soluções foram as seguintes:

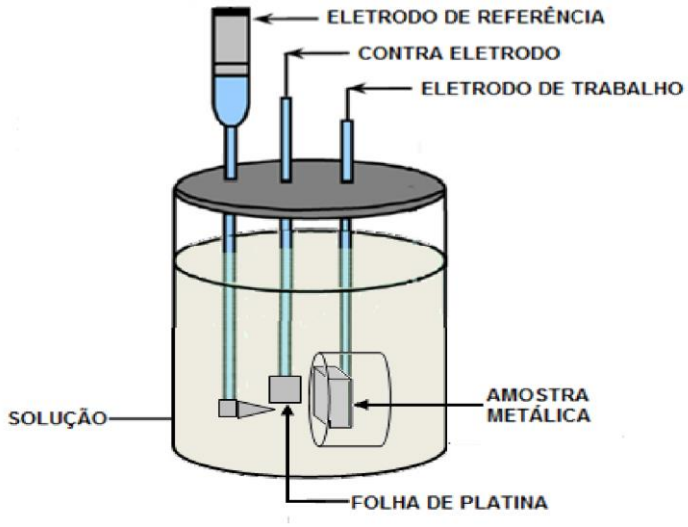
- Solução: 1M NaCl – pH 6,5;
- Solução: 1M HCl – pH 0,5;
- Solução: 1M NaCl + HCl – pH 2;
- Solução: 1M NaCl + HCl – pH 4;

O ajuste do pH foi realizado com HCl, utilizando o pHmetro da marca HANNA INSTRUMENS. O pH da solução de 1M NaCl obteve um valor de pH em torno de 6,5 e foi adicionado HCl até se obter o valor dos pHs desejados, que foram 2 e 4. Também foi medido o pH da solução de 1 M HCl que apresentou valor de 0,5.

c) Eletrodo de referência

O eletrodo utilizado na célula foi de (Ag/AgCl/KCl (sat)). Utilizou-se a placa de platina como contra eletro (CE) para fechar o circuito elétrico. A figura 14 ilustra uma célula utilizada.

Figura 14 - Representação esquemática da célula eletroquímica.



Fonte: Próprio autor

4.4. Ensaios eletroquímicos

Para o estudo da resistência a corrosão do aço inoxidável martensítico fundido A743 grau CA6NM em meios ácidos sob influência de diferentes pHs foram realizados três ensaios: polarização potenciodinâmica, medida de potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicatas. A região entre a resina e o eletrodo de trabalho, após ser lixada, foi protegida com esmalte para que a corrosão por fresta fosse evitada, em todos os corpos de prova, antes de cada ensaio.

4.5. Equipamentos para a análise de corrosão

Para estudar a resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico fundido A743 grau CA6NM em meios ácidos sob influência de diferentes pHs através de técnicas eletroquímicas utilizou-se do potenciostatos Autolab, modelo PGSTAT302N (autolab, Metrohm-Eco CHemie) acoplado de fábrica.

4.5.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto

O ensaio tem como objetivo o acompanhamento da evolução do potencial de circuito aberto com o tempo, além de determinar o potencial estacionário do sistema.

A varredura ou monitoramento do potencial, ocorreu com velocidade de $1m/Vs^{-1}$, iniciada após o eletrodo de trabalho estar imerso no eletrólito, a temperatura ambiente, por 5 hora para estabilizar o potencial de circuito aberto.

4.5.2. Polarização potenciodinâmica

Este ensaio tem como objetivo determinar os parâmetros eletroquímicos relacionados a cinética do processo de corrosão, além de estudar a formação dos filmes protetores e a ocorrência da corrosão localizada.

Os ensaios de polarização foram realizados em uma célula eletroquímica convencional a temperatura ambiente e o potencial no qual foi iniciado o ensaio foi o potencial de corrosão obtido após hora de imersão dos corpos de prova.

A varredura das curvas de polarização foi de -0,5 a 1,26 V e foi encerrada quando a densidade de corrente atingiu o valor de 3 mA/cm^2. Os ensaios foram realizados em triplicata com o auxílio de um potenciostato/galvanostato.

4.5.3. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Neste ensaio, foram obtidos diagramas de Nyquist por meio de uma varredura de frequência com total de 51 pontos distribuídos algoritmicamente iniciando por 40 kHz e finalizando em 25 mHz. A amplitude da senóide foi de 10 mV (rms) e o tempo de integração foi de 0,1 s, com execução mínima de ciclo senoidal.

Com a preocupação de se evitar perturbações externas que poderiam interferir no sistema, utilizou-se a gaiola de Faraday nesse ensaio.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos dados levantados pelas análises realizadas e a exposição sobre o que foi observado e desenvolvido durante a pesquisa, relativa à influência do tratamento térmico na corrosão do aço inoxidável martensítico grau CA-6NM constituem o propósito deste capítulo.

5.1. Caracterização Microestrutural

A tabela 5 apresenta a composição química do aço estudado, a análise química foi realizada e fornecida pela empresa FUNDINOX.

Tabela 5 – Composição química nominal do aço inoxidável martensítico CA6NM.

C. Química (%)	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	P	Cu	W	N
CA6NM	**0,045**	12,73	**3,97**	0,81	0,96	**0,66**	0,008	0,031	0,106	0,011	0,0652

Fonte: FUNDINOX

Os valores de cromo e de níquel equivalentes foram calculados utilizando as equações Guiraldenq (Fundido), de acordo com a Tabela 6.1.1.

- Cromo equivalente:

$Cr_{eq} = Cr + 1,5Si + 2Mo + 1Nb + 4Ti$

$Cr_{eq} = 12,73 + 1,5x0,96 + 2x0,66 + 0,011+ 4x0,002$

$Cr_{eq} = 15,509\%$

- Níquel equivalente:

$Ni_{eq} = Ni + 30N + 30C$

$Ni_{eq} = 3,97 + 30x0,079 + 30x0,045$

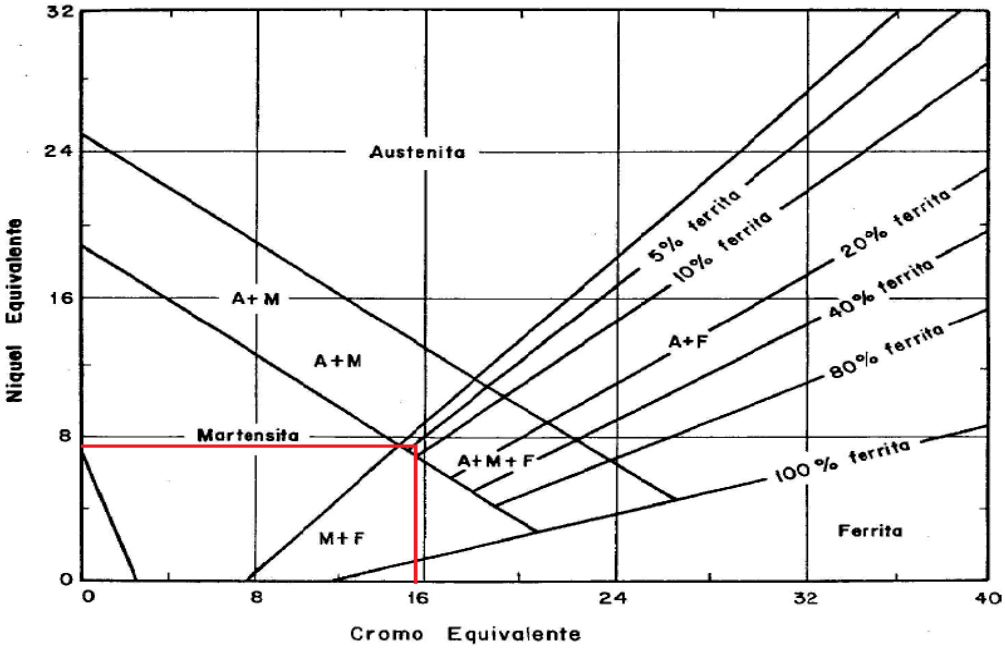
$Ni_{eq} = 7,69\%$

Conforme diagrama de Schaeffler apresentado na figura 15, pode se observar, através das relações de Creq e Nieq, calculados pelas equações de

Guiraldenq (Fundido) que o aço inoxidável martensítico CA6NM encontra-se, predominantemente dentro da região da fase martensítica, delimitada pelas fases M+F (martensita e ferrita) e pelas fases A+M+F (austenita, martensita e ferrita) [19].

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

Figura 15 – Diagrama de Schaeffler.



Fonte: próprio autor

Além de martensita e ferrita, pesquisadores como Folkard [31] constataram também a presença de traços de austenita. Esta austenita residual provavelmente se forma devido à baixa velocidade de resfriamento do material fundido, permitindo a segregação de elementos estabilizadores da austenita, como carbono e níquel, que diminuem localmente a temperatura de início de transformação da martensita (Ms), para valores um pouco abaixo da temperatura ambiente.

A austenita retida proveniente da solidificação e da têmpera, nos aços CA6NM, é pouco estudada, provavelmente, pela pequena utilização deste aço em

ambos os estados (fundido e temperado) e também, devido a sua quantidade ser muito pequena, quando não, da sua completa ausência na liga.

No que se refere à quantidade de ferrita delta no material fundido, esta se mantém em níveis baixos. Com o decréscimo da velocidade de resfriamento há um maior tempo para a ferrita se decompor transformando-se em austenita e, por conseguinte, em martensita, mantendo-se na ordem de 3%. [39].

Desta forma, depois que a solidificação é completada, a microestrutura destes aços é constituída principalmente de martensita com pequenas quantidades de ferrita delta e podendo ter austenita. Além destas fases, a literatura tem mostrado, a presença de outras fases como carbonetos que podem precipitar tanto durante a solidificação quanto a partir de tratamentos termomecânicos, ao qual o material possa ter sido submetido [34].

Para facilitar o entendimento e objetivos dos tratamentos térmicos criou-se a tabela 6 resumindo as transformações e microestruturas esperada após cada tratamento térmico.

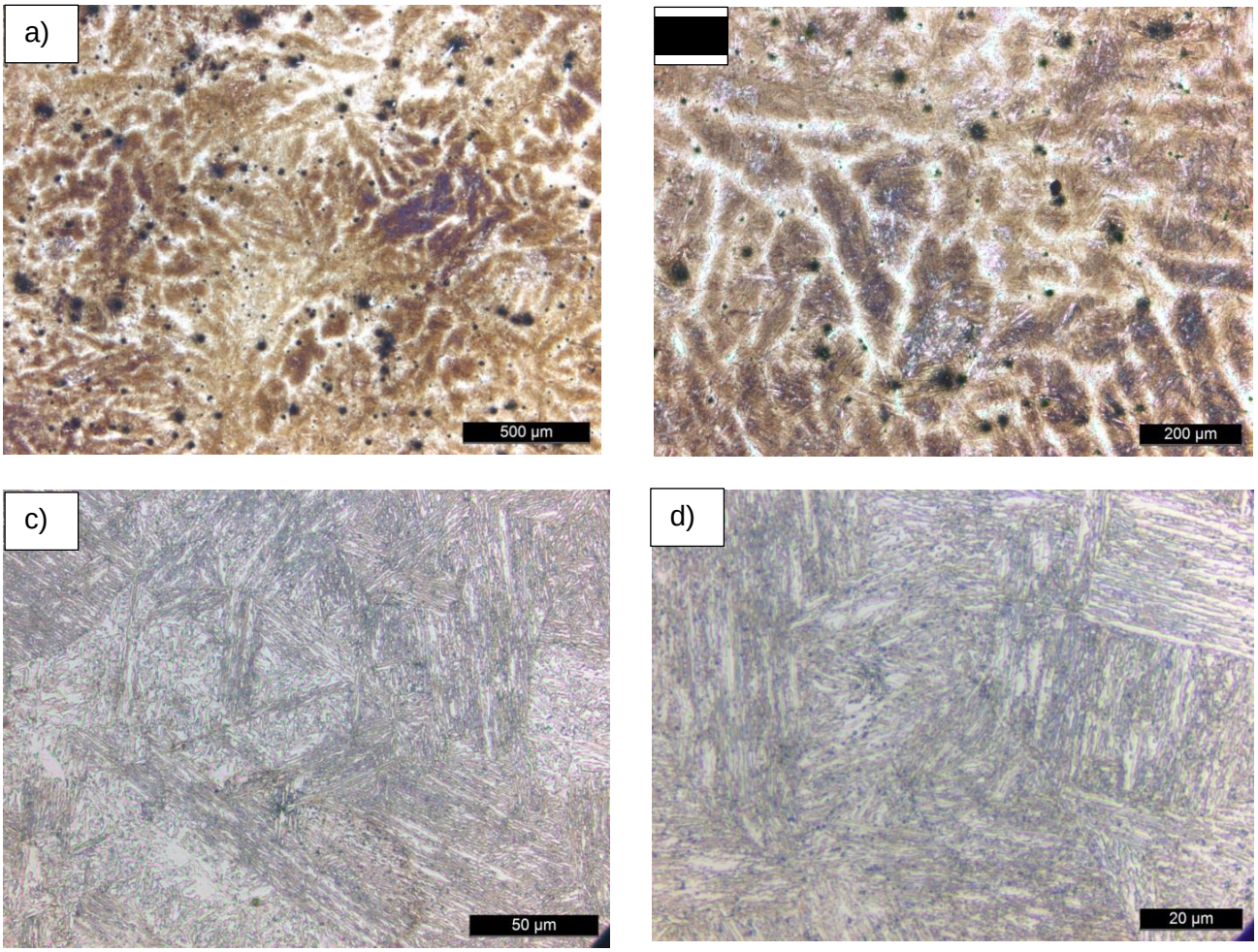
Tabela 6 – Microestrutura do aço inoxidável martensítico CA6NM após os tratamentos térmicos.

T. Térmico	Temperatura	Tempo	Resfriamento	Microestrutura
Tempera	1050 ºC	3 horas	Ventilador	Martensita + Austenita
1º Revenimento	670 ºC	10 horas	Ar	Martensita Revenida + Martensita
2º Revenimento	610 ºC	15 horas	Ar	Martensita Revenida

Fonte: próprio autor

A análise microestrutural com reagente vilella, através da microscopia ótica, teve o objetivo de estudar as microestruturas do primeiro revenimento, ilustrado na figura 16.

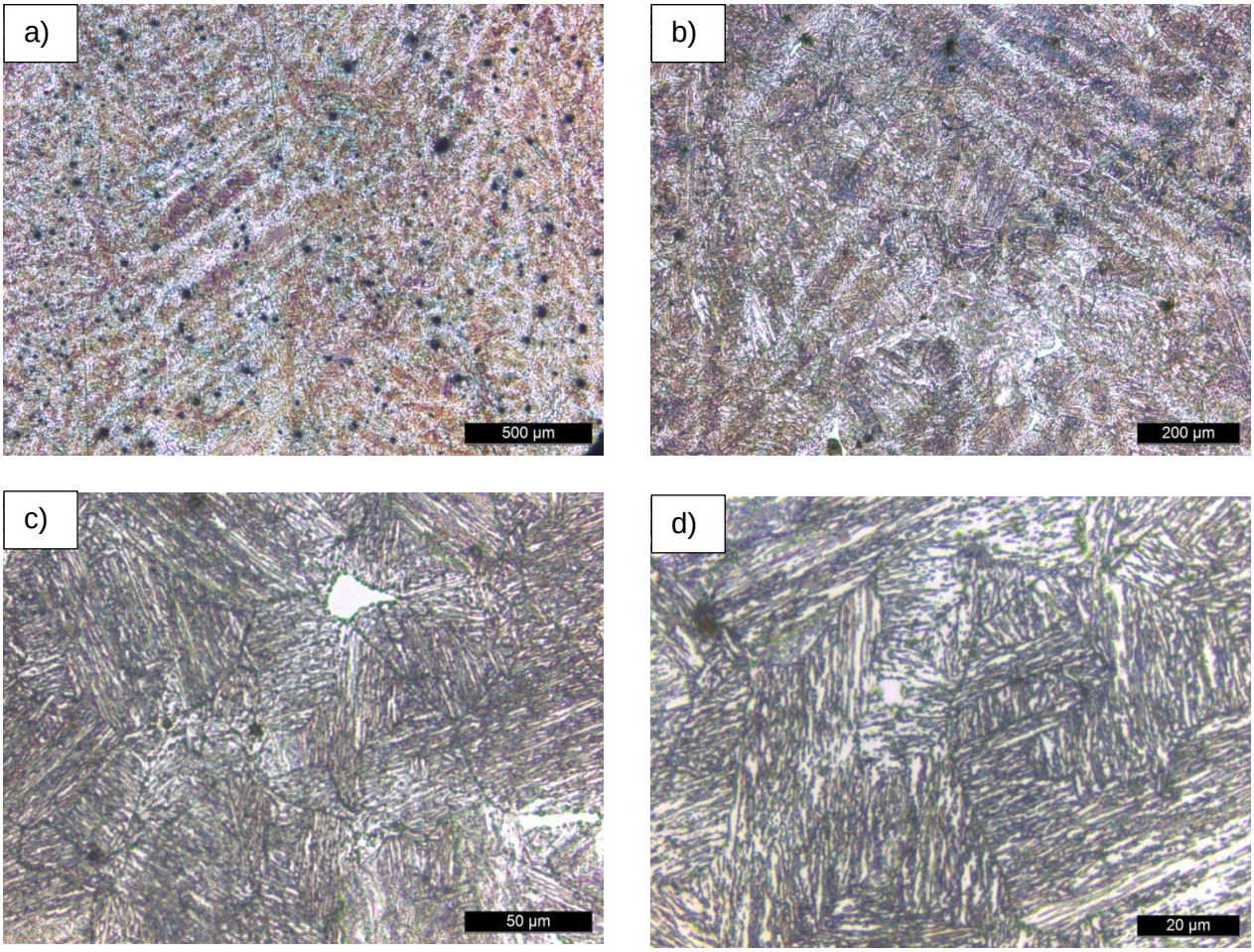
Figura 16 – Microestrutura do aço inox martensítico CA6NM tratado termicamente (1º revenimento) a 670ºC ataque Vilella - Aumento de (a) 50X, (b) 100X, (c) 500X e (d) 100X.



Fonte: próprio autor

A micrografia apresentada na figura 16 do aço CA6NM, após o primeiro revenimento, apresentou uma martensita na forma de ripas paralela com a mesma orientação cristalográfica, formando blocos. Observou-se também, a presença de precitados (regiões escuras) após o tratamento de revenimento. Esses precipitados, segundo a literatura, poderiam ser carbonetos de cromo que precipitou durante o resfriamento [34].

Figura 17 – Microestrutura do aço inox martensítico CA6NM tratado termicamente (2º revenimento) a 610ºC ataque Vilella - Aumento de (a) 50X, (b) 100X, (c) 500X e (d) 100X.



Fonte: próprio autor

A figura 17 apresenta a micrografia do 2º revenimento. Observou-se que a martensita teve sua forma alterada deixando de ser fina e se tornando mais compacta tendo o formato de placas.

No segundo revenimento as micrografias apresentaram os contornos de grão austeniticos e ilhas de austenita. Além disto, a solubilização dos precipitados também influencia no crescimento do tamanho de grão austenítico, uma vez que os precipitados atuam como barreiras ao seu crescimento. Segundo Chiaverini [5], o tamanho de grão austenítico também influencia na quantidade de austenita retida, sendo que quanto maior o grão austenítico maior é a quantidade de austenita retida. Isto se deve, segundo o autor, ao mecanismo da transformação martensítica que se inicia nos contornos de grãos e se propaga para o seu centro, fazendo com que

grãos grandes retenham mais austenita no seu interior, já que estes possuem uma menor relação de área por volume.

5.1. Ensaios eletroquímicos

Neste capítulo são apresentados e avaliados os aspectos referentes aos ensaios de resistência à corrosão. Os ensaios realizados foram o Monitoramento potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e Impedância eletroquímica.

5.1.1. Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto

A varredura ou monitoramento do potencial, ocorreu com velocidade de $1m/Vs^{-1}$, iniciada após o eletrodo de trabalho estar imerso no eletrólito, a temperatura ambiente, por 5 hora para estabilizar o potencial de circuito aberto.

Os ensaios tiveram uma duração de aproximadamente de 5 horas, que determinou o potencial de corrosão (E_{corr}). Os potenciais foram organizados na tabela 7, observando-se que todas as amostras apresentaram um comportamento qualitativo semelhante, onde não ocorreu uma alteração significativa no potencial. Cabe ressaltar que os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 7 – Potencial de circuito aberto.

Solução	pH	Inicial E_{corr} (mV)	Final E_{corr} (mV)
1M HCl + NaCl	2	-0,4126	-0,4123
1M HCl	0,5	-0,3896	-0,3896
1M HCl + NaCl	4	-0,3090	-0,3091
1 M NaCl	6,5	-0,2712	-0,2708

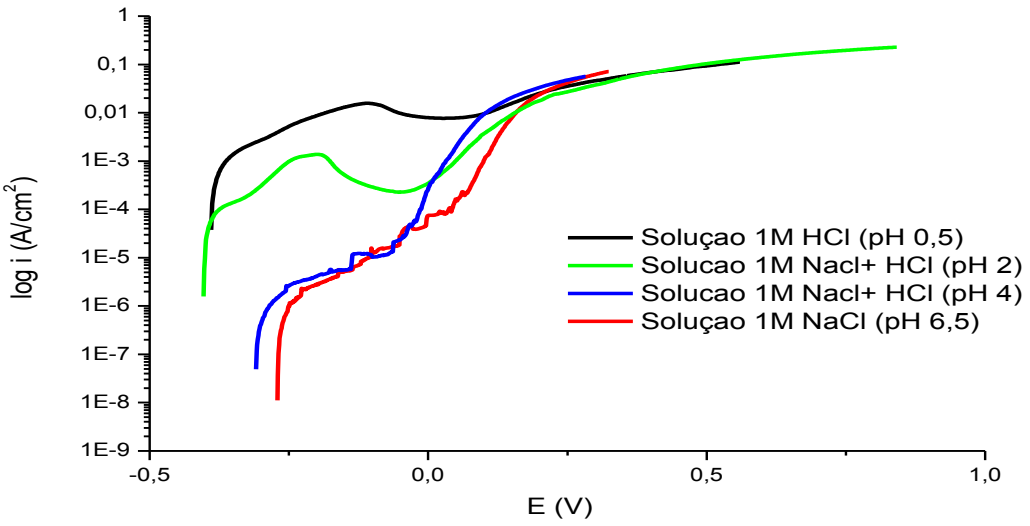
Fonte: próprio autor

Os resultados dos ensaios indicaram que o potencial de corrosão não obteve alteração significativa. Esse comportamento é relatado na literatura como o pH de depassivação, ou seja, o pH de depassivação é o pH abaixo do qual não há possibilidades de conservar o filme passivo [28].

5.1.2. Curvas de polarização

Na figura 18 é apresentada a curva de polarização para o aço inoxidável martensítico CA6NM. A varredura das curvas de polarização foi de -0,5 a 1,26 V e foi encerrada quando a densidade de corrente atingiu o valor de 3 mA/cm^2.

Figura 18 – Curva de polarização com diferentes pH' s.



Fonte: próprio autor

Observou-se que os corpos de provas em meios com maior concentração de íons cloretos e menor pH, tendem a desestabilizar o filme passivo. Para facilitar a análise, os parâmetros eletroquímicos determinados pelas curvas de polarização foram organizados e estão apresentados na tabela 8.

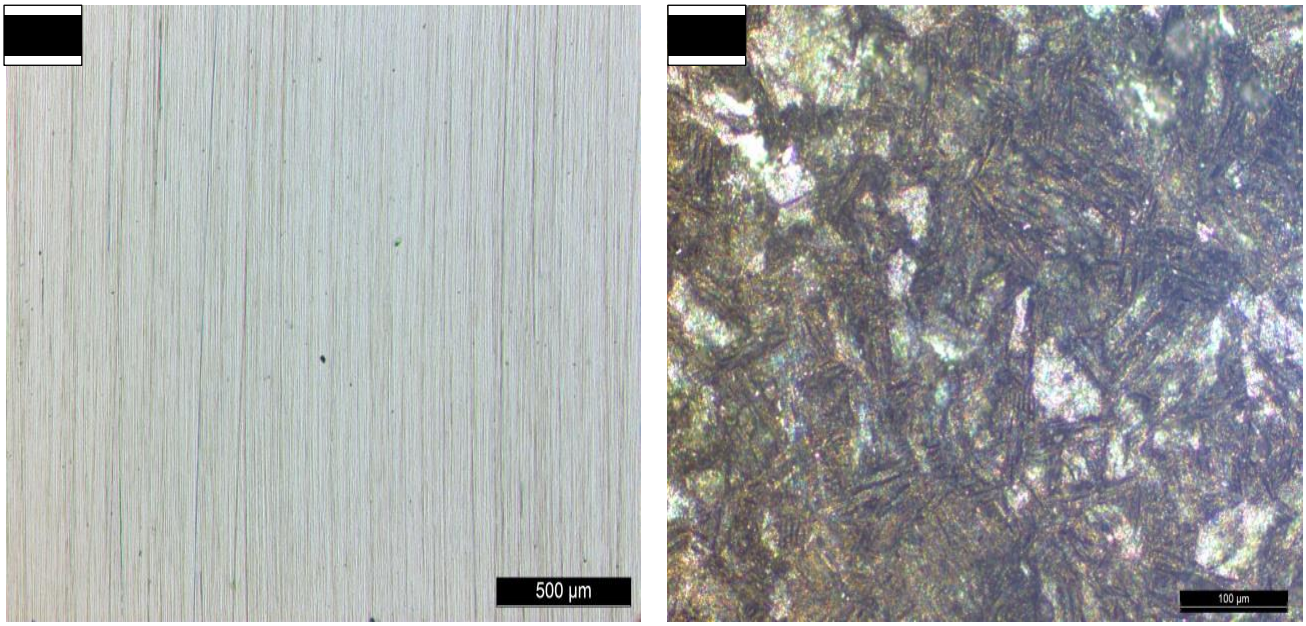
Tabela 8 – Dados das curvas de polarização linear.

Solução	pH	Potencial passivação (V)	Corrente critica
1 M HCl	0,5	-0,11	0,02 A
HCl + NaCl	2	-0,20	0,10 A
HCl + NaCl	4	-0,24	2,69 µA
1 M NaCl	6,5	-0,23	1,44 µA

Fonte: próprio autor

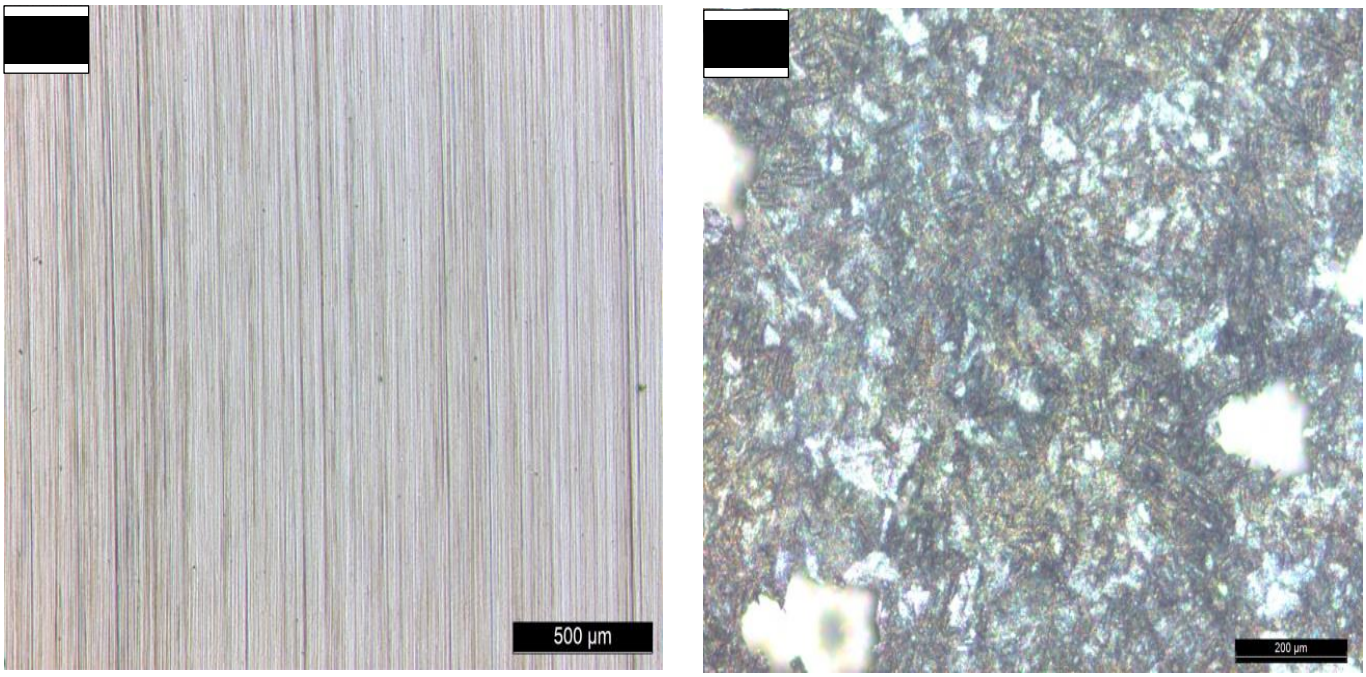
Observou-se que, de maneira geral, os potenciais de pite e de proteção diminuem com o aumento da concentração de íons cloreto e acidificação do meio. Na figura 19 a 22 são apresentadas superfície dos aços inoxidáveis martensíticos CA6NM, nas condições sem ataques químicos somente lixas até 1200 mesh, antes e depois do ensaio de polarização.

Figura 19 – Superfície do aço inoxidável martensítico CA6NM (a) antes da polarização com aumento 50X e (b) após a polarização com aumento 100x em solução 1 M de NaCl com pH 6,5.



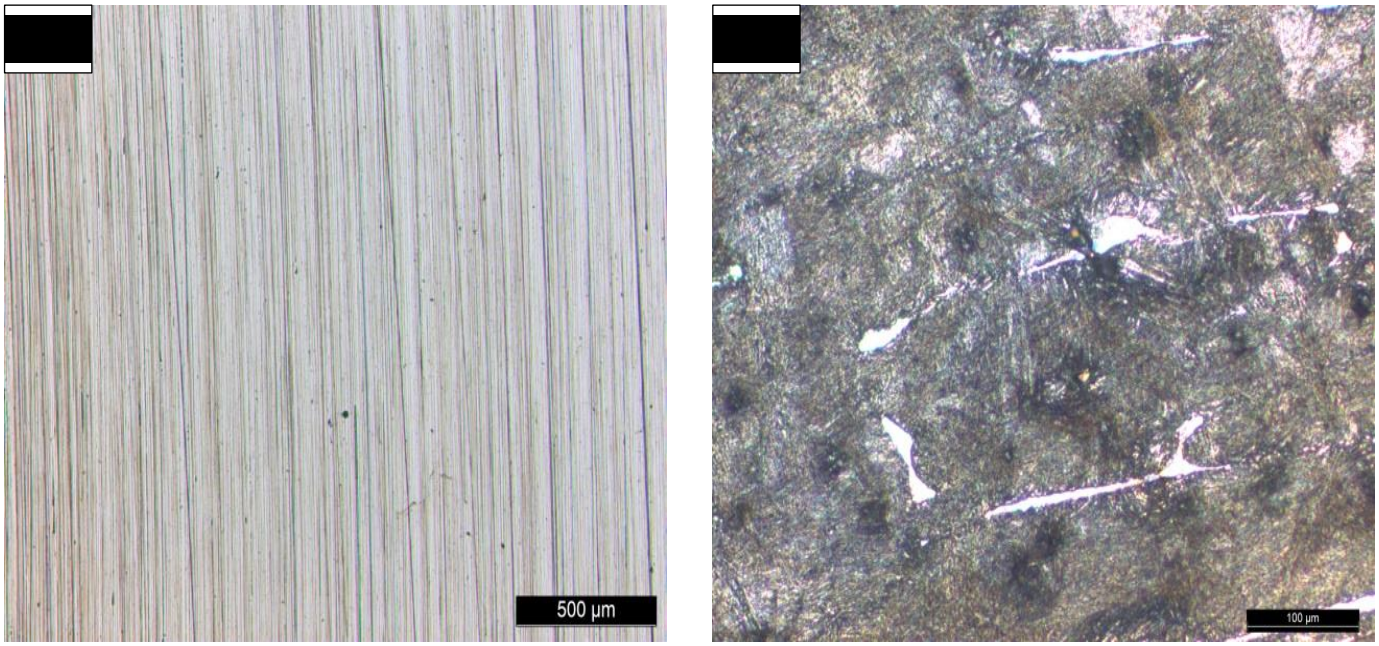
Fonte: próprio autor

Figura 20 – Superfície do aço inoxidável martensítico CA6NM (a) antes da polarização com aumento 50X e (b) após a polarização com aumento 100x em solução 1 M NaCl + HCl com pH 4.



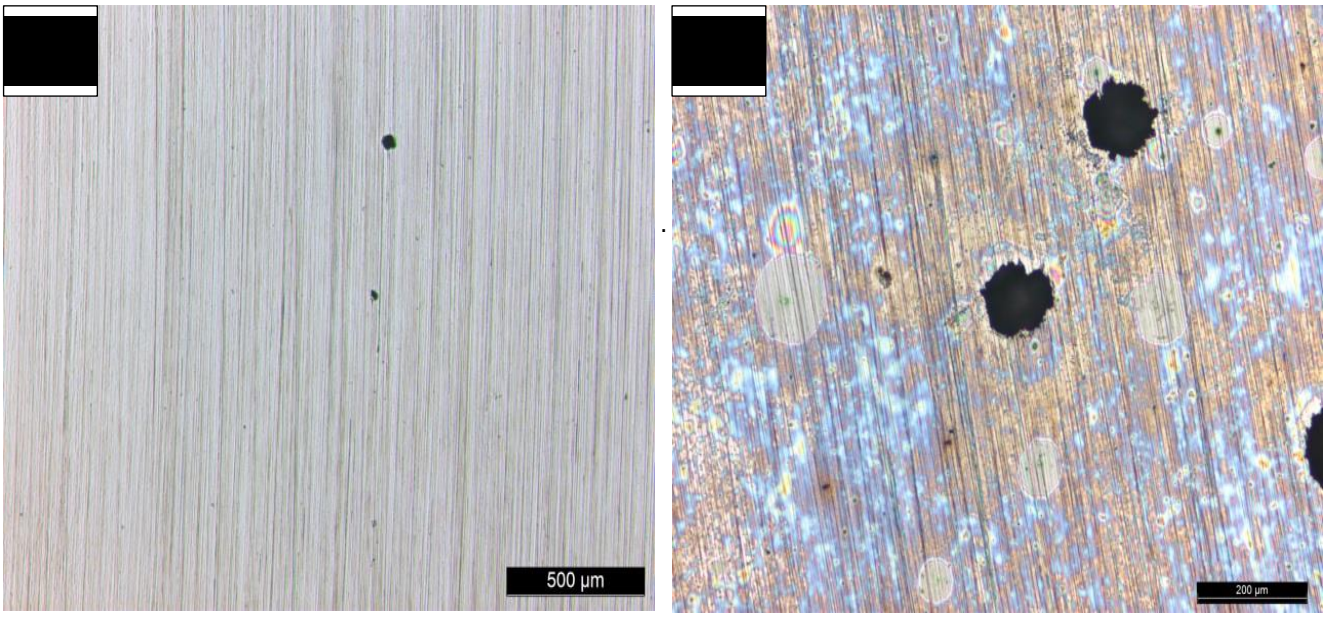
Fonte: próprio auto

Figura 21 – Superfície do aço inoxidável martensítico (a) antes da polarização com aumento 50X e (b) após da polarização com aumento 100x em solução 1 M NaCl + HCl com pH 2.



Fonte: próprio autor

Figura 22 – Superfície do aço inoxidável martensítico (a) antes da polarização com aumento 50X e (b) depois da polarização com aumento 100x em solução 1 M HCl com pH 0,5.



Fonte: próprio autor

Conforme pode ser observado na figura 22, os ensaios realizados com solução de 1 molar de HCl apresentaram baixa resistência a corrosão, ou seja, quanto mais ácido o ambiente (maior concentração de íons H^+), maior a velocidade de oxidação.

O pH influencia na instabilidade iônica ou defeitos da película de óxidos passivante, ou seja, dificulta a restituição da passivação inicial, resultando em uma pequena área ativa diante de uma grande área catódica, que provoca corrosão intensa e localizada.

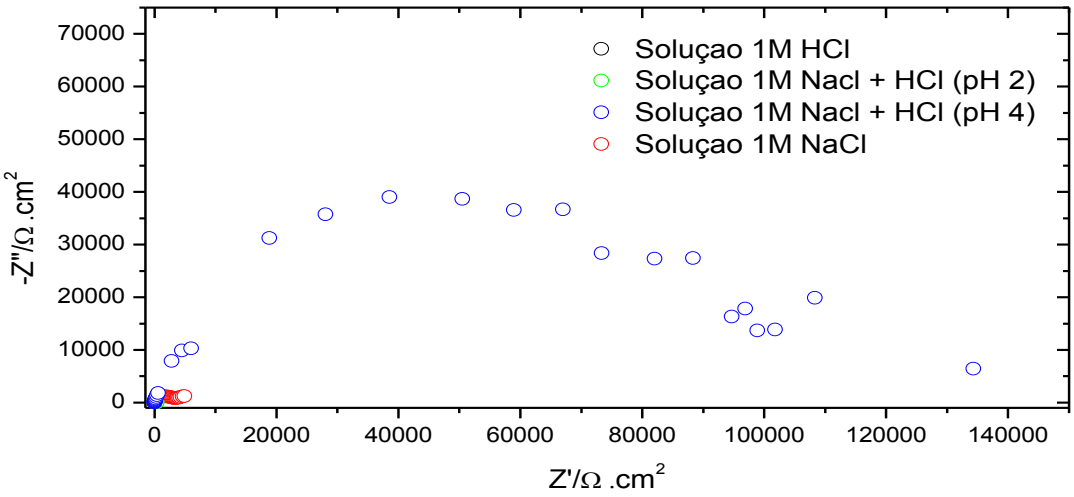
5.1.3. Ensaios de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados após os corpos de prova ficarem imersas durante 1 hora em solução e seus resultados obtidos foram apresentados pelo diagrama de Nyquist.

A figura 23 mostra os resultados obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica em solução com diferentes valores de pH. Os resultados

foram representados pelo diagrama de Nyquist, para o aço inoxidável martensítico CA6NM, nos seus diferentes pHs.

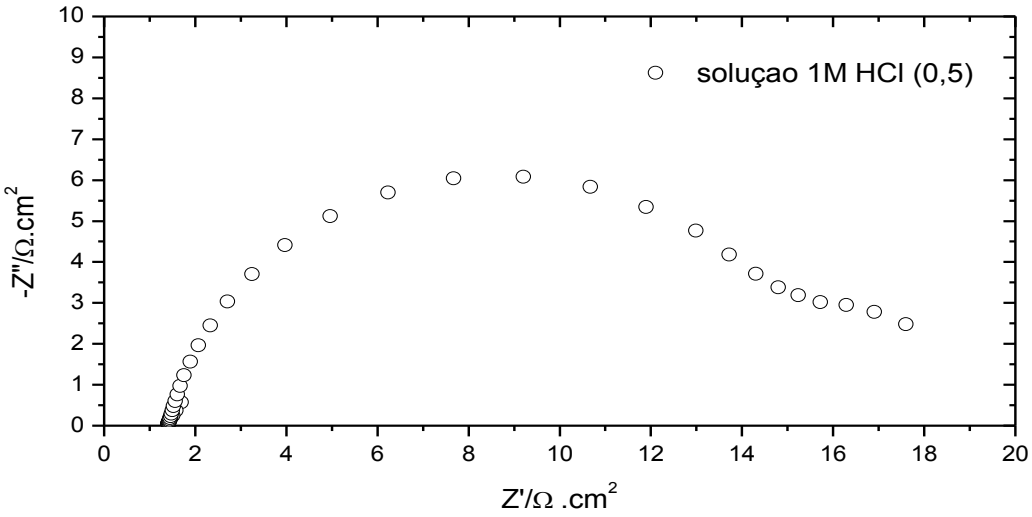
Figura 23 – Diagrama de Nyquist em soluções com diferentes pHs



Fonte: próprio autor

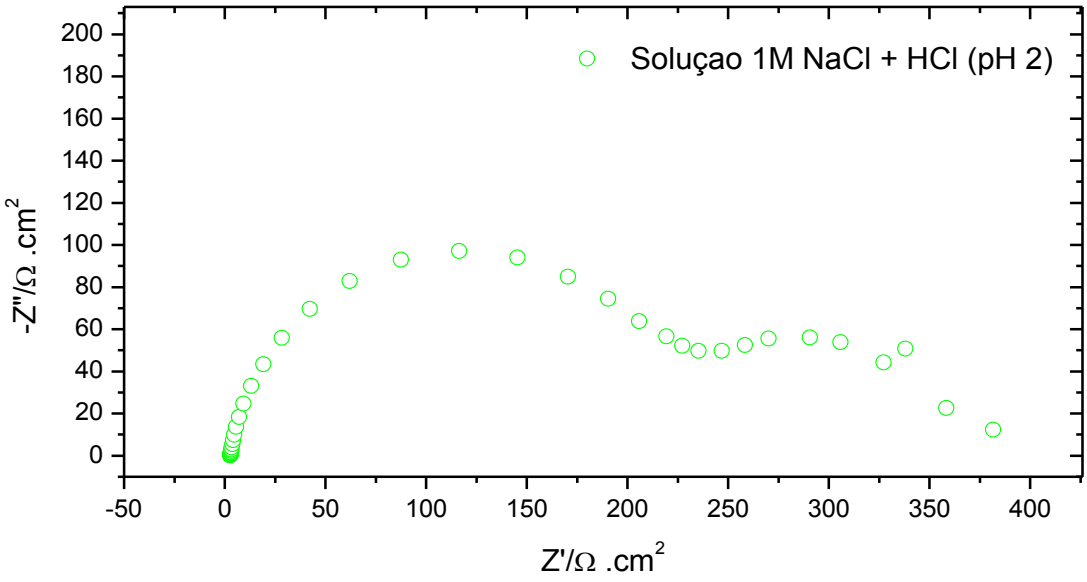
Comparando o diagrama de impedâncias em diferentes pHs, verificou-se que o ensaio realizado em solução 1M NaCl com pH 4 apresentou maior resistência a corrosão. Nas figuras 24 a 26 são apresentados os diagrama de impedância nos pHs 0,5, 2 e 6,5.

Figura 24 – Diagrama de Nyquist em solução 1M HCl (pH 0,5).



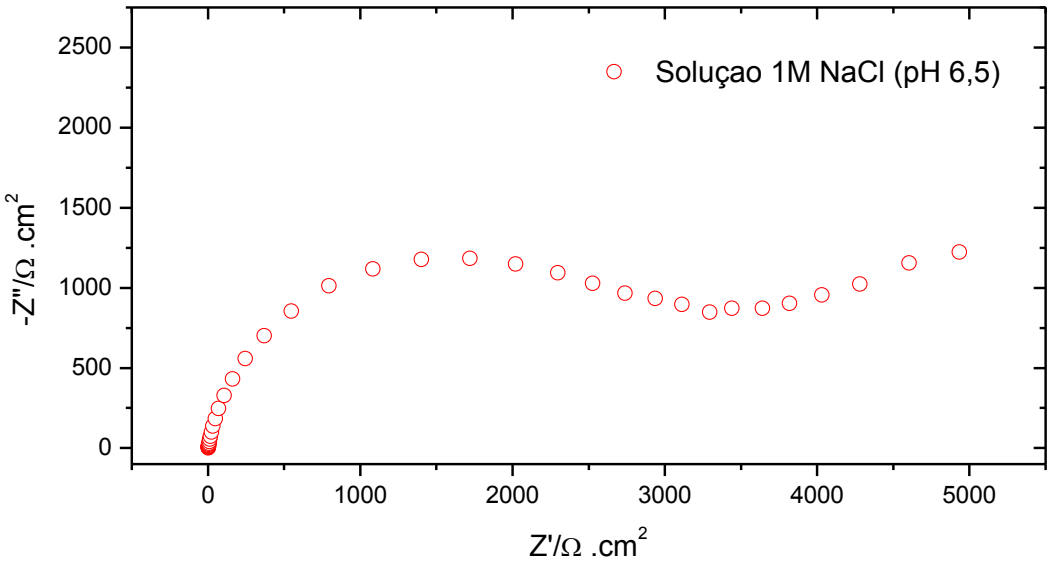
Fonte: próprio autor

Figura 25 – Diagrama de Nyquist em solução 1 M NaCl + HCl (pH 2).



Fonte: próprio autor

Figura 26 – Diagrama de Nyquist em solução 1M NaCl NaCl (pH 6,5).



Fonte: próprio autor

Verifica-se uma interferência cada vez mais positiva (aumento da corrosão) quando temos valores de pHs abaixo de 4. Para valores de pHs entre 4 e 6,5, a taxa de corrosão independe do pH e depende somente da rapidez com que o oxigênio difunde para a superfície metálica.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

1. Foram encontradas na microestrutura do material em estudo a martensita e austenita retida. Esta austenita residual provavelmente se forma devido à baixa velocidade de resfriamento do material fundido. No segundo revenimento as micrografias apresentaram os contornos de grão austeniticos e ilhas de austenita.

2. A curva de polarização demostrou uma diminuição que o aumento na acidez do meio diminuiu a resistência à corrosão do material;

3. O pH influencia na instabilidade iônica ou defeitos da película de óxidos passivante, ou seja, dificulta a restituição da passivação inicial, resultando em uma pequena área ativa diante de uma grande área catódica, que provoca corrosão intensa e localizada.

4. Nos gráficos de impedância eletroquímica verificou-se uma interferência cada vez mais positiva (aumento da corrosão) em valores de pH abaixo de 4. Para valores de pH entre 4 e 6,5, a taxa de corrosão independe do pH e depende somente da velocidade com que o oxigênio difunde para a superfície metálica.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

1. GRACIOSO, J. F. F. “Efeito da condições de têmpera na microestrutura e propriedades mecânicas de um aço inoxidável martensítico fundido CA6NM, 2003”. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade federal de Santa Catarina.

2. CRAWFORD, J.D. et al. “High-Strength Cast Stainless Steels with Enhanced Corrosion Resistance”. Stainless Steel. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. 1982, p355-368.

3. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. Journal of Constructional Steel Research, Volume 64, Issue 11, 2008, p1199-1206.

4. PADILHA, A.F. “Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestruturas e Propriedade”. Hemus editora Limitada, São Paulo, 1994.

5. CHIAVERINI, V. “Aços-Carbono e Aços-Ligas: Característica Gerais, Tratamento Térmico, Principais tipos”. Associação Brasileira de Metais, 2º edição, São Paulo, 1965.

6. PADILHA, A. F. GUEDES, L.C. “Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestruturas e Propriedades”. Hemus Editora Limitada, S.P,1994.

7. CARVALHO, J. A. N. “Aços Inox – Características e Propriedades de Uso”. Acesita, 2000.

8. ASM HANDBOOK :Volume 13. 1992. Corrosão.4.ed.U.S.A.:ASM International, 1992.p.3454. Vol13.

9. SMITH, W. F. “Structure and Properties do Engineering Alloys”. 2. End. Singapore: McGrawhill, 1993.

10. SHEIR, A.J. “Corrosion of stainless steels”. 2ed. New York: Wiley-Interscience, 1996, p 464.

11. ALVARES-ARMAS, IRIS E MOREUIL, SUZANE DEGALLAX. Duplex Stainless Steels. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. p 464.

12. SEDRIKS, A.J.1996. Corrosion of stainless steels.2.ed.New York: Wiley-Interscience, 1996, p. 464.

13. MARIO, H.C. Aço Inoxidável: Aplicações e Especificação. Acesita, 2001.

14. PADRILHA, A.F. FERNANDO. LESLEY, R. Phase Transformation and Microstructure. Duplex Stainless Steels, 2009.

15. PICKERING, F.B. “Physical Metallurgy and the Design of Steels”. Appl. Science Publishers, 1983.

16. INTERNATIONAL MOLYBDENIUM ASSOCIATION – IMOA. *Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels*. London - England, 2001.47p.

17. METALS HANDBOOK, Properties and Selection of Metals, V.1, 9 th edition, ASM,USA, 1984.

18. NALBONE, C. S. “Effects of Carbon Content and Tempering Treatment on the Mechanical Properties and Sulfides Stress Corrosion Cracking Resistance of AOD- Refined CA-6NM”, Stainless Steel Casting, ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. 1982.

19. ASM INTERNATIONAL. ASM Handboock: Welding, Brazing and Soldering. V. 1, 1990-1991.

20. PARO, F. Fundição por Espuma Perdida de Aço CA-6NM e CA-15 Utilizando-se EPS e Lama da Fundição por Cera Perdida, 2007. Dissertação (mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos.

21. MODENESI, P.J. Universidade Federal de Minas Gerais: Apostila do Curso de Metalurgia da Soldagem. Belo Horizonte,1998.

22. ASM INTERNATIONAL. ASM Handbook : Welding, Brazing and Soldering v.6,1993.

23. VAZ,C. T. Avaliação da resistência à corrosão por cavitação do metal de soldas produzidos com consumíveis tipo 13%Cr – 4%Ni -0,4%Mo. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais,2004. 70p. Dissertação (mestrado em engenharia Mecânica).

24. MODENESI,P.J. “Coleção Tecnologia da Soldagem: Soldagem dos Aços Inoxidáveis”. Acesita, volume 1, Sao Paulo, 2001.

25. STROBEL, E. F. “Efeito do Tratamento Térmico na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM em Meio Marinho Sintético”. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Universidade São Francisco.

26. GOUVEIA, R. R. “A Influência da Temperatura de Interpasse na Tenacidade do Metal de Solda na Soldagem Multipasse do Aço Inoxidável Martensítico CA6NM pelo processo TIG”. Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba PR, 2008.

27. American Society for Testing and Materials - ASTM / A 743 / A 743M - 06. “Standard Specification for Castings, Iron- Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, for General Application”, 2006.

28. GOOCH, T. G. Heat Treatment of Welding 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel for Sour Service. Welding Research Supplement, p 213-222 July, 1995.

29. GYSEL, W. et al. “CA6NM: New Developments Based on 20 Years' Experience”. Stainless Steel. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. p 413, 1982.

30. GYSEL, W. et al.“CA6NM: New Developments Based on 20 Years' Experience,” Stainless Steel. ASTM STP 756. V. G. Behal and A. S. Melilli. 1982, p 413.

31. FOLKHARD, E. “Welding Metallurgy of Stainless Steels”. New York – Wiem: Springer Verfaf, p. 98 - 181,1988.

32. SMITH, W. F. Structure and Properties do Engineering Alloys. 2. ed. Singapore: McGraw- Hill, 1993.

33. NACE Standard MR-01-75, Sulfide Stress Cracking Resistant Mettalic Material for Oil Field Equipament, National Association of Corrosion Engineers, 1980.

34. CRAWFORD, J.D. e REDMOND, J. D. Steel Foundry Facts. Nº 330, Março 1972, p56-58. Citado em [2], p 320.

35. STEEL CASTING HANDBOOK. “Corrosion Resistant High AlloySteel”. 6° ed.,Chapter 20, p 20.1 – 20.20.

36. BILMES, P.D. et al. Characteristics and Effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals. Materials Characterization, 2001, V. 46, p285-296.

37. LESLIE, W. C. The Physical Metallurgy of Steels. McGraw-Hill series in material Science and engineering. 1981.

38. LEEM, DONG-SEOL et al. Amount of Retained Austenite at Room Temperature after Reverse Transformation of Martensite to Austenite in an Fe-13%Cr-7%Ni-3%Si Martensitic Stainless Steel. Scripta Materialia, 2001, V. 45, p767-772.

39. HENKE, S. L. Desenvolvimento de Procedimento de Soldagem de Aço Inoxidável Martensítico Macio Tipo CA-6NM sem Tratamento Térmico Posterior. Dissertação, Florianópolis, 1998.

40. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard recommended practice for conventions apllicable to electrochemical measurements in corrosion testing -Designation G3 -94. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia. v.03.02, 1994.

41. GUNN, R.N. Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications. Cambridge - England: Abington Publishing, 2003. 204 p.

42. INTERNATIONAL MOLYBDENIUM ASSOCIATION – IMOA. Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels. London - England, 2001.47p.

43. LEEM, D. S.; LEE Y. D.; JUN J. H.; CHOI, C. S. $PRXQWRIUHWDLQHGDXVWHQLWHDW *room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe-13% Cr-7% Ni-6PDUWHQLWLF VWDLQOHVV VWHHO&* Scripta Materialia, p. 767-772, 2001.

44. FOLKHARD, E. “Welding Metallurgy of Stainless Steels”. New York – Wiem: Springer Verfaf, p. 98 - 181, 1988.

45. PETTY, E. R. *Martensite: Fundamentals and Technology*. Longman Group Ltd**.** p.119-136 e 174, 1970.

46. VILLAMIL, R.F.V. Estudo espectroeletroquímico do dodecilsulfato de sódio na ausência e presença do benzotriazol nas interfases Cu/H2SO4 e Cu/HCL. 2000.134p. Tese (Doutorado em Química), – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2000.

47. SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the pasivity of stainless steels. Corrosion n. 7 v. 42 jul. 1986. 376-89 p.

48. GIGOTTO E.M., DE PAOLI M.A., Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. Química. Nova São Paulo. v.22, n.3, 1999.

49. GOOCH, T.G. Weldability of duplex ferritic-austenitic stainless steels. In: CONFERENCE DUPLEX STAILESS STELL'82, 1982, St. Louis-USA, 1983. Proceedings. Ohio, American Society of Metals, p. 573-602. 1983.

50. ASTM G150-99: Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels.