

RAFAEL DE SOUZA ALVES NUNES

Estudo experimental da corrosão por pites no aço S690QL

Guaratinguetá - SP
2017

Rafael de Souza Alves Nunes

Estudo experimental da corrosão por pites no aço S690QL

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Guaratinguetá - SP
2017

Nunes, Rafael de Souza Alves
N972e Estudo experimental da corrosão por pites no aço S690QL / Rafael de
Souza Alves Nunes – Guaratinguetá, 2017.
62 f : il.
Bibliografia: f. 41

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2017.
Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

1. Corrosão. 2. Aço – fadiga. 3. Máquinas elétricas – Manutenção e
reparos. I. Título

CDU 620.193


Luciana Máximo

Bibliotecária/CRB-8 3595

RAFAEL DE SOUZA ALVES NUNES

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

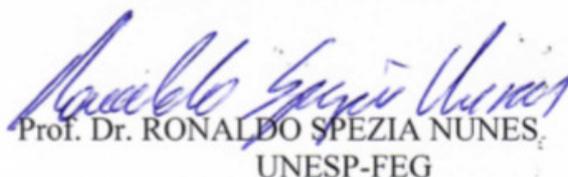
Prof. Dr. MARCELO SAMPAIO MARTINS

Coordenador CGMecânica

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ROBERTO ZENHEI NAKAZATO
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dr. RONALDO SPEZIA NUNES,
UNESP-FEG



Msc. Eng^o SAMUEL DOMINGOS LEAL

Dezembro de 2017

DADOS CURRICULARES

RAFAEL DE SOUZA ALVES NUNES

NASCIMENTO 21.12.1991 – Guaratinguetá / SP

FILIAÇÃO Luiz Carlos Alves Nunes
Terezinha Maria de Souza Alves Nunes

2011/2017 Curso de Graduação
Engenharia Mecânica - Faculdade de Engenharia do
Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual
Paulista.

Dedico este trabalho, de modo especial, aos meus pais, Terezinha e Luiz Carlos, por todo o suporte e incentivo dados, tanto antes como durante todo este processo de graduação.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, fonte da vida e da graça.

Ao *Msc. Engº Samuel Domingos Leal*, que compartilhou este tema comigo, incentivando e fornecendo forte apoio ao desenvolvimento deste estudo.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Roberto Nakazato* que orientou este trabalho de maneira muito prática e competente.

Aos meus pais e irmãos, que mesmo com as dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos.

Às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá pela dedicação e alegria no atendimento, especialmente à *Dra. Conceição Aparecida Matsumoto Dutra* e ao *Prof. Dr. Valdir Alves Guimarães*, que contribuíram significativamente com a execução dos experimentos deste trabalho.

Aos colegas de trabalho da General Electric, que sempre me incentivaram durante o desenvolvimento deste estudo.

“É fazendo que se aprende a fazer aquilo que se deve aprender a fazer.”

(Aristóteles)

RESUMO

O estudo da corrosão em aços é fundamental no projeto e na manutenção de máquinas com solicitações mecânicas elevadas. O aço S690QL é um aço estrutural de alta resistência, aplicado em máquinas de transporte de cargas onde a redução de peso é importante. A corrosão localizada ou por pites é um fator que pode causar a iniciação de trincas de fadiga. O presente trabalho apresenta um estudo da corrosão do aço S690QL, através da imersão deste em solução de tampão borato (pH 8,4) em presença de diferentes concentrações de cloreto, resultando em diferentes níveis de corrosão por pites. O estudo foi realizado através da obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica, ensaio de imersão e análise por microscopia óptica. Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de polarização e de imersão comprovaram a passividade do aço em solução de tampão borato e mostraram que é possível provocar corrosão por pites controlada adicionando cloreto à solução.

PALAVRAS-CHAVE: Aço S690QL. Corrosão por pites. Tampão borato.

ABSTRACT

The corrosion study on carbon steels is critical in the design and maintenance of machinery with high mechanical stresses. The steel S690QL is a high yield strength structural steel, applied in load transport machines where weight reduction is important. The current work presents a corrosion study of steel S690QL, with its immersion in borate buffer solution (pH 8.4) in the presence of different chloride concentrations, resulting in different pitting corrosion levels. The study was performed by obtaining potentiodynamic polarization curves, immersion test and analysis by optical microscopy. The experimental results obtained on polarization test and on immersion test proved the steel passivity on borate buffer solution and showed that it is possible induce controlled pitting corrosion by adding chloride to solution.

KEYWORDS: Steel S690QL. Pitting corrosion. Borate buffer solution.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1. OBJETIVO.....	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1. O AÇO S690QL.....	11
2.1.1. Propriedades mecânicas	11
2.1.2. Composição química.....	12
2.1.3. Aplicações	12
2.1.4. Fornecimento.....	13
2.1.5. A questão da proteção anticorrosiva.....	13
2.2. CORROSÃO	14
2.2.1. Tipos de corrosão	14
2.2.2. Fatores que aceleram a corrosão atmosférica	16
2.2.3. Metal ferroso exposto à atmosfera	17
2.3. FADIGA	18
2.3.1. Fatores que influenciam a resistência à fadiga.....	19
2.3.2. Estudos de corrosão relacionados a fadiga de metais	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1. MATERIAIS.....	21
3.2. ENSAIOS DE CORROSÃO.....	22
3.2.1. Solução empregada nos ensaios de corrosão	23
3.2.2. Ensaios eletroquímicos	24
3.2.3. Ensaio de imersão (ataque corrosivo controlado).....	25
3.3. ENSAIOS MECÂNICOS	26
3.3.1. Ensaio de tração	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. ENSAIO DE TRAÇÃO	28
4.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	29
4.3. ENSAIO DE IMERSÃO.....	36
5. CONCLUSÕES	39
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	40
REFERÊNCIAS	41
APÊNDICE A - Análise por microscopia óptica das amostras após ensaio de imersão	42

1. INTRODUÇÃO

Em maior ou em menor grau, a maioria dos materiais experimenta algum tipo de interação com ambientes diversos, que podem comprometer a utilidade do material como resultado da deterioração de suas propriedades mecânicas (CALLISTER, 2002).

A corrosão é definida como sendo o ataque destrutivo de um metal, sendo este ataque químico ou eletroquímico e, normalmente, tem seu início na superfície do metal. Em termos econômicos, foi estimado que aproximadamente 5% da receita de uma nação industrializada são gastos na prevenção e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão (CALLISTER, 2002).

É de senso comum que a corrosão por pites, em estruturas mecânicas, apresenta um grande risco potencial de iniciação de trincas de fadiga (JAKUBOWSKI, 2015).

O aço de alta resistência S690QL é aplicado em máquinas onde é muito importante redução de peso, mas também com propriedades mecânicas especiais.

Portanto, embora a resistência mecânica seja mais afetada em corrosão generalizada (onde há perda de espessura), a corrosão por pites, a qual é muito comum quando não é feita a devida proteção anticorrosiva neste material exposto à atmosfera, é uma situação crítica que deve ser considerada no projeto de máquinas que utilizem o aço S690QL.

O presente trabalho apresenta uma proposta de metodologia de ataque capaz de provocar corrosão por pites em diferentes níveis de intensidade, para tornar possível uma futura análise comparativa da influência da corrosão por pites em propriedades mecânicas do aço de alta resistência S690QL.

1.1. OBJETIVO

Estudar a corrosão localizada no aço S690QL, em solução de tampão borato em presença de cloreto de sódio.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. O AÇO S690QL

O S690QL é um aço estrutural de alta performance com limite de escoamento mínimo de 690 MPa para espessuras entre 3 e 50 mm. É definido pela norma EN 10025, que especifica condições de fornecimento de aços estruturais laminados a quente. Este aço é aplicado geralmente em estruturas para carregamento de cargas onde a redução de peso é muito importante. Um dos nomes comerciais deste material é o Weldom700[®], que era uma marca registrada da empresa sueca SSAB Special Steels.

Em 2015, após aquisição da empresa Ruukki, a SSAB lançou uma nova marca registrada, chamada Strenx[®], que veio para unificar as suas antigas marcas Weldom[®] e Optim[®].

2.1.1. Propriedades mecânicas

As Tabelas 1 e 2 apresentam os valores nominais de propriedades mecânicas garantidas por um fabricante deste material.

Tabela 1 – Resistência mecânica e dureza do aço Weldom700[®].

Espessura [mm]	Limite de escoamento mínimo* [MPa]	Resistência à tração* [MPa]	Alongamento mínimo* %	Dureza típica* HBW
4 a 53	700	780 a 930	14	260 a 310
53 a 100	650	780 a 930	14	260 a 310
100 a 160	650	710 a 900	14	240 a 290

* Corpo de prova transversal ao sentido de laminação conforme EN 10025

Fonte: extraída do catálogo SSAB para Weldom700[®] (2010)

Tabela 2 – Energia de impacto do aço Weldom700[®].

Classe	Energia de impacto para testes transversais Charpy V, corpo de prova 10x10	Correspondência EN 10025
Weldom 700 E	69J / -40°C	S690 QL
Weldom 700 F	27J / -60°C	S690 QL1

Fonte: extraída do catálogo SSAB para Weldom700[®] (2010)

As propriedades mecânicas do S690QL são obtidas através de tratamento térmico por têmpera e revenimento. Por este motivo, este material não é recomendado para aplicações de trabalho a quente acima de 580°C, pois isto impactaria nas propriedades garantidas.

As chapas são laminadas nos 2 sentidos, todavia há uma predominância de passes num único sentido, o que acaba impondo um alinhamento dos grãos. Desta maneira, identifica-se o sentido principal de laminação, e considera-se que os valores acima garantidos são obtidos de corpos de prova no sentido transversal ao sentido principal de laminação.

2.1.2. Composição química

A Tabela 3 apresenta os valores nominais da composição química deste material.

Tabela 3 – Composição química do aço Weldox700[®].

C*	Si*	Mn*	P	S	B*	Nb*	Cr*	V*	Cu*	Ti	Al*	Mo*	Ni*	N
max %	min %	max %	max %	max %										
0,2	0,6	1,6	0,02	0,01	0,005	0,04	0,7	0,09	0,3	0,04	0,015	0,7	2	0,01

* Elementos de liga intencionais. Aço apresenta microestrutura com grão refinado.

Fonte: extraída do catálogo SSAB para Weldox700[®] (2010).

Para demais informações sobre composição química, tais como máximo carbono equivalente, vide catálogo SSAB ou norma EN10025.

Vale ressaltar que a letra L na nomenclatura no aço S690QL está relacionada às quantidades mais limitadas de fósforo (P) e enxofre (S).

2.1.3. Aplicações

O aço S690QL foi projetado para os setores em que a alta resistência estrutural e a redução de peso são fatores competitivos importantes, especialmente na indústria de elevação de carga, movimentação e transporte. Também é indicado para agricultura, estruturas de máquinas de grande porte, transporte ferroviário, setores *offshore* e de construção. Este material permite projetar produtos mais competitivos e sustentáveis, como por exemplo:

- Guindastes com maior alcance,
- Implementos com carga útil maior,
- Caminhões que economizam combustível.

Pode-se encontrar aplicações deste material pelo mundo em diversos setores:

- Setor de construção - guindastes, bombas de concreto, betoneiras, escavadeiras,
- Setor agrícola - colheitadeiras, pulverizadores, adubadoras,
- Setor de energia - máquinas rotativas motoras e geradoras,
- Setor de transporte - veículos ferroviários, rodoviários e hidroviários para cargas pesadas.

2.1.4. Fornecimento

Este material é geralmente fornecido em chapas, desde 4,0 mm até 160 mm de espessura, largura até 3350mm e comprimento até 14630mm. Além disso, também pode ser fornecido em outras geometrias, tais como tubos ou barras.

2.1.5. A questão da proteção anticorrosiva

Geralmente, a proteção antioxidante aplicada em chapas grossas de aço carbono, enquanto matéria-prima, é feita com óleos ou vernizes de proteção temporária.

Além disso, embora o S690QL seja considerado um aço estrutural, suas aplicações em geral não exigem muito cuidado no aspecto de proteção anticorrosiva da superfície, de forma que pode até mesmo ser fornecido sem proteção temporária.

No entanto, em alguns casos este material pode ficar longos períodos armazenado antes de seu uso, por razões comerciais e/ou logísticas.

Um caso como este ocorreu em uma indústria do Vale do Paraíba, em 2015, que adquiriu um lote de S690QL, que já existia em estoque na distribuidora. Quando chegou à empresa, apresentava algumas regiões com corrosão localizada, devido à falta de cuidados na proteção contra corrosão da superfície.

Neste caso, a existência de pontos de corrosão no material levantou uma preocupação, pois o aço seria aplicado na fabricação de numa máquina rotativa com coroa do rotor chapeado, onde geralmente um dos principais fatores de projeto é a vida em

fadiga das chapas da coroa do rotor. Sendo assim, ficou a seguinte interrogação: nos casos em que a máquina tenha carregamentos de fadiga significativos, até que nível de corrosão por pites nas chapas do rotor seria aceitável?

Para responder esta questão foi realizada uma pesquisa bibliográfica, onde não foram encontrados estudos detalhadas sobre o efeito da corrosão por pites na vida em fadiga especificamente deste material ou de aços similares (chapas laminadas de alta resistência mecânica). Assim, viu-se a necessidade de um estudo relacionando a vida em fadiga com diferentes níveis de corrosão por pites.

Para isto, fez-se necessário desenvolver um método de ataque corrosivo, onde fosse possível controlar, de alguma forma, o nível de corrosão por pites formada.

2.2. CORROSÃO

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente. Reações que consistem em ceder ou receber elétrons são chamadas reações oxidação-redução. No caso da corrosão, no metal acontece a oxidação, pois ele age como redutor cedendo elétrons para alguma substância oxidante presente no meio corrosivo. Portanto, a corrosão é um modo de destruição do metal que vai progredindo através de sua superfície (GENTIL, 2007).

2.2.1. Tipos de corrosão

Existem diversas maneiras de se classificar corrosão: quanto à morfologia, quanto às causas, quanto aos fatores mecânicos, quanto ao meio corrosivo, ou quanto à localização do ataque (GENTIL, 2007).

Quanto à morfologia, a corrosão pode ser classificada como: uniforme; por placas; alveolar; por pites (ou puntiforme); intergranular (ou intercrystalina); filiforme; por esfoliação; gráfita; dezincificação; em torno do cordão de solda; empolamento pelo hidrogênio.

Quanto às causas e mecanismos, a corrosão pode ser classificada como: por aeração diferencial; eletrolítica ou por correntes de fuga; galvânica; associada a solicitações mecânicas (sob tensão fraturante); em torno de cordão de solda; seletiva (gráfita e dezincificação); fragilização (ou empolamento) pelo hidrogênio.

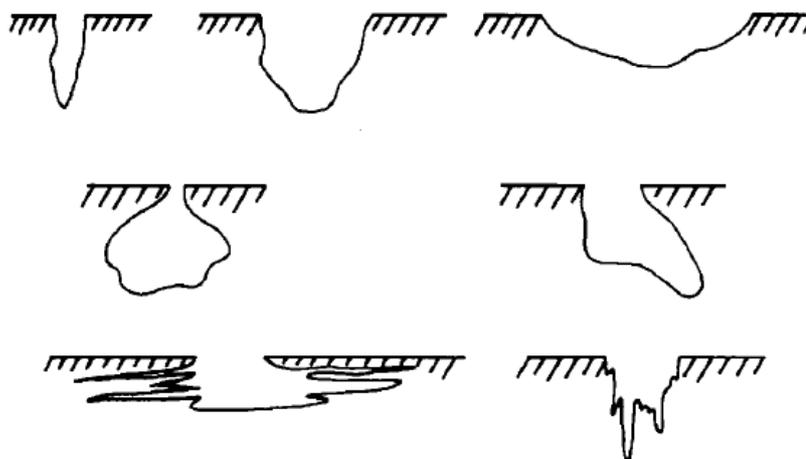
Quanto aos fatores mecânicos, a corrosão pode ser classificada como: sob tensão; sob fadiga; por atrito; associada à erosão.

Quanto ao meio corrosivo, a corrosão pode ser classificada como: atmosférica; pelo solo; induzida por microorganismos; pela água do mar; por sais fundidos.

Quanto à localização do ataque, corrosão pode ser classificada como: por pite; uniforme; intergranular; transgranular.

A corrosão por pites ou puntiforme se processa em pontos ou em pequenas áreas da superfície metálica produzindo pites, que são pequenas cavidades com profundidades maior que seu diâmetro. As publicações em língua estrangeira usam os termos: pitting corrosion (inglês), picadura (espanhol) e piqûre (francês). A norma G46-76-ASTM apresenta o corte transversal de diferentes formas de pites (figura 1). Pode-se observar que algumas se assemelham bastante às classificações usuais no Brasil para corrosão em placas e alveolar (GENTIL, 2007).

Figura 1 – Várias formas de pite, segundo a ASTM



Fonte: Gentil (2007)

Os principais fatores envolvidos em casos de ataque corrosivo localizado são: relação entre as áreas catódica e anódica, aeração diferencial, variação de pH e produtos de corrosão (óxidos) presentes na superfície metálica ou formados durante o processo corrosivo.

Entre as heterogeneidades que podem originar ataque localizado, as principais são:

Material metálico - composição, presença de impurezas, tratamentos térmicos ou mecânicos, condições da superfície (presença de películas protetoras e descontinuidades), depósitos, frestas e diferentes metais em contato,

Meio corrosivo - composição química, diferenças em concentração, aeração, temperatura, pH, teor de oxigênio, sólidos suspensos, condições de imersão (total ou parcial) e movimento relativo entre o material metálico e o meio.

A corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais prejudiciais, pois, embora afete somente pequenas partes da superfície metálica, pode causar rápida perda de espessura de material metálico originando perfurações e pontos de concentração de tensões, ocasionando a diminuição de resistência do material e conseqüente possibilidade de fratura. No início, a formação do pite é lenta, porém, uma vez formado, há um processo autocatalítico que produz condições para um contínuo crescimento do pite (GENTIL, 2007).

2.2.2. Fatores que aceleram a corrosão atmosférica

Como o caso em estudo neste trabalho trata da corrosão de um material armazenado, exposto à intempérie, vale detalhar a ação corrosiva devido à exposição à atmosfera. Os principais fatores que afetam a ação corrosiva da atmosfera são (GENTIL, 2007):

Umidade relativa - a umidade relativa é a relação entre o teor de vapor d'água encontrado no ar e o teor máximo que pode existir no mesmo, nas mesmas condições de temperatura e pressão. Estudos comprovam que quanto maior a umidade relativa, mais acentuada é a ação corrosiva. De maneira geral, considera-se que em umidades relativas menores que 60%, o processo corrosivo é lento, e acima de 70% é acelerado;

Substâncias poluentes particulados - diversas partículas sólidas presentes no ar tornam a atmosfera mais corrosiva, devido a diversas possíveis ações dependendo do tipo de particulado. Por exemplo, em atmosferas marinhas, a ação corrosiva é fortemente acentuada devido a presenças de sais como cloreto de sódio, NaCl, e cloreto de magnésio, MgCl₂, que reagem oxidando o ferro e provocando sua corrosão;

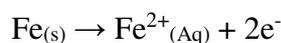
Substâncias poluentes gases - dentre os gases comumente encontrados na atmosfera, uns são corrosivos para metais enquanto que outros não. Por exemplo, o gás carbônico e o monóxido de carbono não costumam ser corrosivos para os materiais metálicos, embora o gás carbônico forme com água o ácido carbônico, H₂CO₃, que é um ácido fraco. Já o

dióxido e o trióxido de enxofre são os mais frequentemente constituintes corrosivos encontrados em atmosferas industriais e urbanas;

Temperatura - em temperaturas mais elevadas, é minimizada a condensação de vapor d'água na superfície e a adsorção de gases, logo, quanto maior a temperatura, a tendência é de ser mais lento o processo corrosivo.

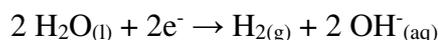
2.2.3. Metal ferroso exposto à atmosfera

Nas reações eletroquímicas de corrosão, o fenômeno que ocorre no metal é chamado de reação de oxidação, onde o metal cede elétrons de sua camada de valência para o meio. No caso do ferro, a reação de oxidação é:

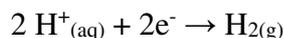


O metal é então o anodo da reação, e os elétrons cedidos por ele vão para o catodo, que é o agente oxidante do meio. A reação que ocorre no catodo depende do pH e das espécies presentes na solução:

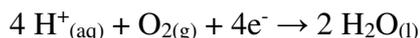
Meio neutro desaerado



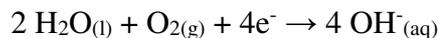
Meio ácido desaerado



Meio ácido aerado



Meio neutro ou básico aerado



Os principais poluentes atmosféricos existentes no ar que causam corrosão em ligas de ferro são os óxidos de enxofre, que são normalmente gerados da queima de óleos combustíveis ou de carvão contendo enxofre em ambientes industriais e urbanos. Em ambientes contendo óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio, a corrosão do aço-carbono é severa, pois ocorre uma reação catalítica que forma continuamente ácido sulfúrico. O ácido sulfúrico reage com o ferro formando sulfato de ferro II, que reage com a água formando novamente ácido sulfúrico, formando assim uma sequência cíclica de corrosão e regeneração dos reagentes corrosivos através dos produtos de corrosão (GENTIL, 2007). No caso de atmosferas marinhas, o poluente encontrado em maior quantidade é o

NaCl que, por ser um eletrólito forte, origina um processo corrosivo acentuado e o produto de corrosão do ferro vai conter também cloreto de ferro que é muito solúvel em água e muito corrosivo (GENTIL, 2007).

2.3. FADIGA

Os materiais metálicos possuem resistências mecânicas diferentes dependendo da natureza do esforço, de forma que quando submetidos a esforços cíclicos ou repetitivos, poderão romper com cargas inferiores às cargas determinadas nos ensaios estáticos de tração ou compressão. Este tipo de falha devido a esforços cíclicos é denominado por falha por fadiga. A grande maioria (mais de 90%) das falhas em máquinas e estruturas acontecem devido à fadiga. Tal fenômeno acontece, pois, a carga cíclica começa causando pequenas deformações no material de tal maneira que inicia um processo de nucleação de uma trinca, que tende a ir aumentando de tamanho até que a peça rompa por completo.

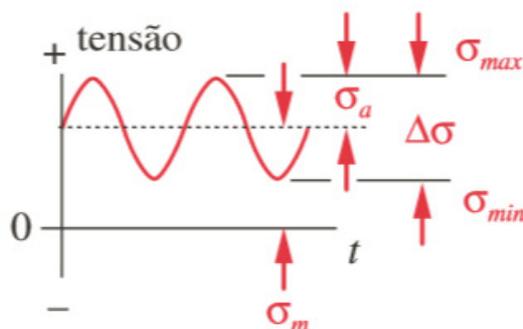
A resistência à fadiga é, portanto, uma propriedade mecânica de cada material e é geralmente expressa graficamente, com curvas experimentais que relacionam a tensão alternada atuante em função do número de ciclos até a falha (também conhecido como vida em fadiga).

A forma de aplicação de carga alternada pode ser:

- Axial (tração e/ou compressão);
- Flexão (dobramento);
- Torção (carga rotativa).

A tensão alternada aplicada pode ser de diversos tipos. Tomando como exemplo tensão alternada senoidal para caracterizar os principais dados relacionados à fadiga é mostrada na Figura 2:

Figura 2 – Tensão alternada senoidal.



Fonte: Norton (2013)

Onde:

σ_{\max} = Tensão máxima

σ_{\min} = Tensão mínima

σ_m = Tensão média

σ_a = Amplitude de tensão

A partir da figura, nota-se que as tensões são determinadas conforme segue:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}$$

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}$$

Além disso, denomina-se razão de variação (R_f) a relação entre a tensão mínima e a tensão máxima:

$$R_f = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}}$$

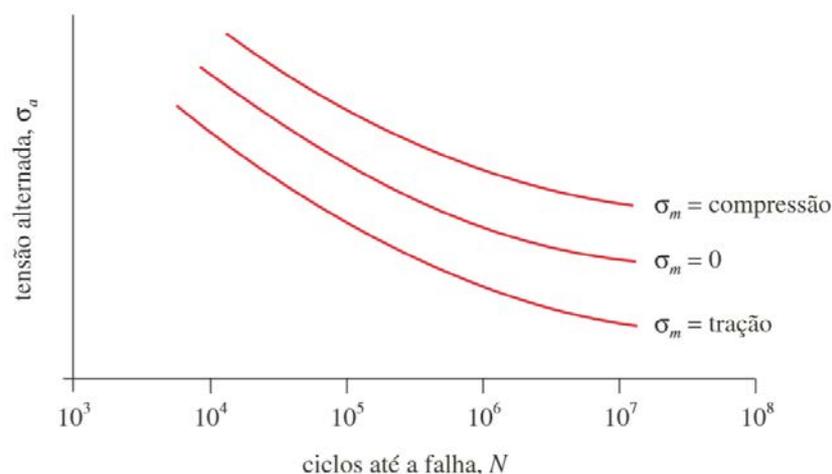
Quando a tensão média é igual a zero ($R_f = -1$), denomina-se flexão alternada. Quando a tensão média é diferente de zero, denomina-se tensão flutuante.

2.3.1. Fatores que influenciam a resistência à fadiga

Os principais fatores que influenciam a resistência à fadiga são:

Tensão média - existem diversas formas de expressar o efeito da tensão média na resistência em fadiga dos materiais, através de gráficos experimentais que relacionam coeficientes que estão diretamente ligados à tensão média, como por exemplo a razão de variação ou a amplitude de oscilação. Em geral, quanto maior a tensão média aplicada, para uma mesma amplitude, menor a vida em fadiga dos materiais metálicos, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Curva S-N típica variando a tensão média.



Fonte: Norton (2013)

Usualmente, limita-se o ensaio pela tensão de escoamento do material.

Efeitos superficiais - a rugosidade da superfície, os tratamentos superficiais e a variação na tensão residual na superfície afetam a vida em fadiga, pois geralmente as trincas que causam a falha por fadiga se iniciam na superfície. Quanto mais polida for a superfície, melhor a resistência à fadiga. Já tratamentos superficiais podem ajudar na vida em fadiga, por exemplo o jateamento com granalhas de aço induz tensões residuais de compressão na superfície que melhoram a resistência à fadiga.

Fatores de projeto - nos projetos de componentes expostos a cargas cíclicas, é importante se atentar para pontos como entalhes, furos transversais, cantos vivos, etc., que irão agir como concentradores de tensão. Neste sentido, é importante evitar descontinuidades agudas, que em função da ductilidade do material, irão influenciar severamente a vida em fadiga do material.

Fadiga térmica - a variação de temperatura pode causar cargas de fadiga em componentes que tem sua dilatação ou contração natural impedida devido à maneira como foi montado o componente na estrutura. A fadiga térmica depende do módulo de elasticidade, do coeficiente linear de expansão térmica e da diferença de temperatura.

Fadiga à corrosão - quando exposto a ambientes corrosivos, conforme item 2.2, o material metálico reage com o meio. A formação de corrosão por pites, por exemplo, tende a diminuir a vida em fadiga do material, pois estes pontos atuam como

concentradores de tensões, aumentando o potencial de nucleação de trincas. Este fator é exatamente o objeto de estudo deste trabalho.

2.3.2. Estudos de corrosão relacionados a fadiga de metais

Este tema já foi explorado por diversos autores, observando o efeito da corrosão na vida de outros materiais.

Jakubowski (2015), em seu artigo, estudou a corrosão por pites em estruturas de navios, e levantou uma grande variedade de opiniões de autores sobre a relação da existência de corrosão por pites com cargas aplicadas, e dentre outras várias conclusões, observou que vários autores determinaram que na maioria dos casos, existe uma profundidade de pite crítica, abaixo da qual pode-se considerar que o pite nunca será um iniciador de trinca de fadiga, e esta profundidade crítica é inversamente relacionada à amplitude da carga aplicada. Além disso, Jakubowski (2015) cita que a propagação de pite como trinca depende principalmente das seguintes variáveis: propriedades da microestrutura do material, tamanho e superfície do pite, e proximidade com outros pites.

Xu (2017) estudou o efeito da corrosão por pites na vida em fadiga do aço Q235, e observou experimentalmente que a corrosão por pites é um fator crítico na vida em fadiga deste material. Em seu estudo, amostras de chapas expostas à atmosfera em diferentes intervalos de tempo (6 meses, 1 ano, 2 anos e 4 anos) foram mapeadas para verificar o nível de corrosão, utilizando um equipamento de medição a laser, e em seguida executou ensaios de fadiga. Observou então que quanto maior o tempo de exposição à atmosfera, maior o nível de corrosão por pites, e menor o tempo de vida em fadiga.

Num estudo do efeito da corrosão por pites na vida em fadiga da liga de alumínio 2024-T3, realizado por Dolley (2000), foi observado que atacando os corpos de prova com NaCl 0,5 mol L⁻¹, a vida em fadiga diminuiu significativamente, em função do tempo de exposição ao meio corrosivo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Neste estudo foram utilizadas chapas de aço S690QL, com espessura de 6 mm, cedido por uma empresa do Vale do Paraíba (SP), a qual possuía estes materiais no pátio

de chapas de sua fábrica, na condição de sucata. Este material ficou exposto por mais de um ano à intempérie, a céu aberto.

Para ser utilizado neste trabalho, as chapas receberam jateamento com granalha de aço e limpeza, para remover produtos de oxidação e sujeira, antes da retirada das amostras para os ensaios.

As amostras de aço foram seccionadas através de corte com laser, que é um processo onde o corte é feito por um feixe de laser de alta potência que vaporiza o metal. Logo, as amostras geralmente apresentam uma região termicamente afetada, ou seja, uma borda de aproximadamente 1mm de largura em todo o contorno da amostra.

Os corpos de prova empregados nos ensaios de corrosão apresentavam as seguintes dimensões: (20x20x6) mm.

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram cortados de acordo com a norma ASTM E8.

3.2. ENSAIOS DE CORROSÃO

No estudo da corrosão do aço S690QL foram consideradas duas possibilidades de ataque químico controlado: a) por exposição à névoa salina (*salt-spray*) ou b) por imersão em solução salina de NaCl.

No ensaio de *salt-spray*, a câmara opera com temperatura controlada em torno de 35°C, e a névoa salina, geralmente, é constituída de uma solução de NaCl 5% (m/m), pH 6,5 a 7,2, sendo que, nesse caso, o único parâmetro a ser controlado seria o intervalo de tempo de exposição do material. Nesse caso não haveria garantia de que a corrosão seria por pites.

No ensaio de corrosão por imersão, em soluções contendo concentrações elevadas de NaCl, o aço-carbono, normalmente, tende a apresentar corrosão generalizada. No entanto, utilizando a solução tampão borato, conforme mostrado por Hamadou (2005) é possível formar uma camada passiva, ajustando o pH entre 8 e 10, onde o aço-carbono fica passivado. Assim, pode-se combinar uma solução de tampão borato com cloreto de sódio, onde é esperado que se forme corrosão por pites.

Sendo assim, neste trabalho optou-se em realizar os experimentos de corrosão por imersão do aço S690QL, em solução de tampão borato variando a concentração de NaCl, mas, inicialmente, foi realizado um estudo eletroquímico e análise da superfície do material para verificar a formação de pites.

3.2.1. Solução empregada nos ensaios de corrosão

Os ensaios de corrosão, através de técnicas eletroquímicas e de imersão prolongada, foram realizados em soluções contendo tampão borato e NaCl. A solução de tampão borato consistiu numa solução composta pela mistura de ácido bórico (H_3BO_3) com borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Em função das concentrações de cada composto (ácido e sal) pode-se ajustar o pH desta solução na faixa de 8 a 10. Este intervalo de pH corresponde à região de estabilidade do aço-carbono pela presença da camada de passiva. Ao expor o aço-carbono a este meio forma-se uma camada de óxido/hidróxido de ferro, que serve como camada passiva, protegendo o aço, tornando-o praticamente inerte.

O crescimento da camada passiva é descrito pela seguinte reação (HAMMADOU, 2005):



O ânion borato é muito grande quando comparado ao íon cloreto, sendo pouco agressivo. A agressividade do íon cloreto resulta do seu tamanho reduzido, pois este pode se adsorver nos pontos de fragilidade da película passivante, causando a ruptura do óxido e dando início ao processo de corrosão por pites.

As soluções empregadas no estudo de corrosão foram preparadas por dissolução dos reagentes de grau analítico em água deionizada. A solução de tampão borato possuía a seguinte composição: ácido bórico, H_3BO_3 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ + borato de sódio $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ $0,075 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,4, contendo cloreto de sódio em diferentes concentrações, conforme a Tabela 4:

Tabela 4 – Solução de tampão borato (ácido bórico, H_3BO_3 $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ + borato de sódio $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ $0,075 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,4) contendo NaCl, empregado nos ensaios eletroquímicos e de imersão.

Solução	Concentração de NaCl (mol L^{-1})
TB	0
TB + NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$	0,01
TB + NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$	0,10
TB + NaCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$	0,50
*TB + NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	1,0

*Solução empregada apenas no ensaio de imersão.

Fonte: O Autor

Uma vez comprovada a formação de pites em diferentes intensidades nos ensaios eletroquímicos, propôs-se deixar as amostras imersas em soluções de tampão borato contendo diferentes concentrações de NaCl para observar a diferença do ataque localizado, em cada caso. Ao final deste ensaio, as amostras de aço foram analisadas no microscópio óptico para registrar a distribuição dos pites formados.

3.2.2. Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos, neste estudo, consistiram de medições de potencial em circuito aberto em função do tempo, durante 30 minutos, seguida da obtenção da curva de polarização potenciodinâmica em condições quase-estacionária.

Para os processos de corrosão eletroquímica ocorrem, simultaneamente, duas ou mais reações sobre um eletrodo. Neste caso, uma reação pode polarizar a outra de tal maneira que ambas assumam um potencial de eletrodo comum e este potencial é denominado potencial de corrosão, E_{corr} (WOLYNEC, 2003).

Estes ensaios permitem, inicialmente, obter informações sobre o comportamento do material nos eletrólitos em estudo e registrar o potencial de corrosão (ou potencial em circuito aberto, E_{CA}). A partir desse potencial é realizado o ensaio de polarização potenciodinâmica. Esta técnica consiste em manter o potencial do metal em certo valor com relação ao eletrodo de referência, no meio em estudo e, então, a corrente entre a amostra e o contra eletrodo é medida. A corrente é uma medida direta da velocidade de reação instantânea. Podem ser realizadas polarizações catódicas e anódicas. O potencial pode ser aumentado ou diminuído, em etapas ou continuamente, em taxas pré-determinadas e os valores de corrente registrados. Os resultados são geralmente apresentados sob a forma de potencial versus logaritmo da densidade de corrente. No caso específico desse estudo o aspecto da curva de polarização também pode indicar se ocorre corrosão por pites.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão – DFQ da UNESP-FEG. Para a execução dos ensaios de medições de potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica foi utilizado um potenciostato/galvonostato da EG&G Instruments, modelo PAR 283 monitorado por um microcomputador através do programa Power Suite. A análise dos resultados foi feita

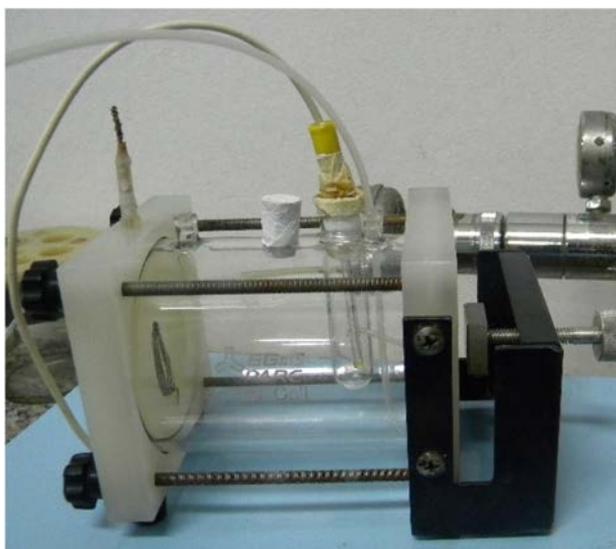
através da interpretação das curvas potencial em circuito aberto-tempo (E_{CA} vs. t) e curvas de polarização potenciodinâmica (E vs. $\log j$).

Os corpos-de-prova para os ensaios usinados e seccionados com dimensão de (20 x 20) mm e espessura de 6 mm. As amostras foram desbastadas com lixas d'água 100, 220, 400, 600 e 1200, nessa sequência, lavadas com água destilada, álcool isopropílico e secas com jato de quente e foram adaptadas imediatamente à célula de corrosão.

Uma célula eletroquímica tipo flat EG&G com capacidade para 250 mL de solução foi empregada nos ensaios de polarização, como mostra a Figura 4. A célula de três eletrodos possui entrada para eletrodo de trabalho (corpo de prova de aço), um contra-eletrodo de platina (fio espiral), um eletrodo de referência (Ag/AgCl, KCl_{sat}). A área exposta do eletrodo de trabalho foi de $1,0 \text{ cm}^2$.

As curvas de polarização foram obtidas iniciando-se a varredura de potenciais 0,30 V mais negativo que o potencial em circuito registrado após 30 minutos de monitoramento, até se observar o potencial de ruptura do material no meio. A velocidade de varredura de potencial empregada foi 20 mV min^{-1} ($0,333 \text{ mV s}^{-1}$).

Figura 4 – Célula tipo “FLAT” EG&G PAR empregada nos ensaios eletroquímicos.



Fonte: O autor

3.2.3. Ensaio de imersão (ataque corrosivo controlado)

Este ensaio foi realizado para verificar a formação de pites no aço S690QL em uma solução que inicialmente inibe a formação de pites no aço. Em uma solução de

tampão borato, pH 8,4, variou-se a concentração de NaCl no intervalo de 0 a 1,0 mol L⁻¹, mantendo os corpos de provas em exposição ao ataque corrosivo durante 5 semanas.

Neste ensaio foram utilizadas amostras quadradas com dimensão de (20x20x6) mm e uma solução tampão borato (ácido bórico, H₃BO₃ 0,30 mol L⁻¹ + borato de sódio Na₂B₂O₄.10 H₂O 0,075 mol L⁻¹, pH 8,4), combinada com cloreto de sódio, como mostrada anteriormente na Tabela 4.

O volume de cada solução empregado na imersão foi proporcional à área exposta do material. Portanto, para que a área exposta fosse apenas uma face (20x20) mm de cada amostra, todas as demais faces das amostras foram isoladas por embutimento em resina poliéster de baixa viscosidade. O volume da solução para imersão foi de 50 mL para cada 1 cm² de área exposta, de acordo com a norma ASTM G31 (1995). A Tabela 5 apresenta o volume de solução empregada para cada uma das amostras ensaiadas:

Tabela 5 – Volume de solução de tampão borato (TB) e TB + NaCl, para imersão das amostras de aço S690QL.

Amostra de aço S690QL	Concentração de NaCl (mol L ⁻¹)	Área exposta (cm ²)	Volume de solução (mL)
1	0	4,0	200
2	0,01	4,0	200
3 e 4	0,10	2 x 4,0	400
5 e 6	0,50	2 x 4,0	400
7	1,0	4,0	200

Fonte: O Autor

As amostras foram mantidas em imersão por 5 semanas (35 dias), observadas diariamente, sendo registradas as alterações. Ao final, do período foram retiradas e observadas em um microscópio óptico NIKON EPHIPHOT (LAIMat–DMT, UNESP-FEG).

3.3. ENSAIOS MECÂNICOS

3.3.1. Ensaio de tração

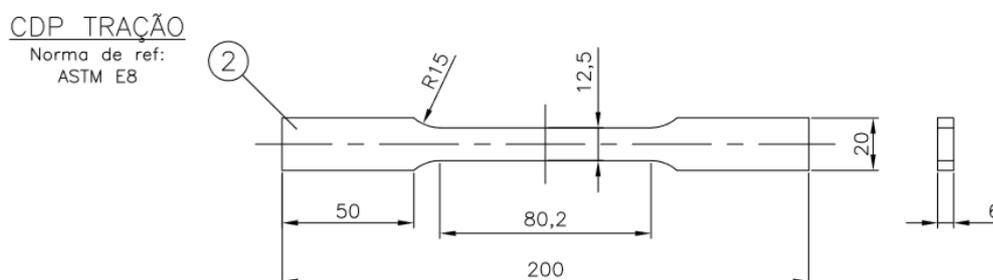
O ensaio de tração é um ensaio destrutivo que consiste na aplicação de carga tratativa elevando-se desde zero até a ruptura do corpo de prova, medindo-se simultaneamente a deformação longitudinal. A norma ASTM E8 estabelece os métodos para a realização deste ensaio.

Embora seja conhecida a resistência mecânica nominal deste material, fornecida pelo fabricante, propôs-se executar o ensaio de tração para observar a tensão de escoamento real do aço em estudo. Este ensaio é importante para verificar se esta propriedade, que constitui uma das principais características de um aço estrutural, está coerente com os valores especificados pelas normas e catálogos.

A partir da curva σ - ϵ , tem-se uma boa referência da tensão de escoamento e da tensão máxima de resistência à tração deste material.

A Figura 5 mostra as dimensões do corpo de prova empregado nos ensaios de tração.

Figura 5 – corpo de prova para ensaio de tração. As dimensões são dadas em mm.



Fonte: O Autor

Ensaio realizado na máquina de tração do laboratório de materiais (DMT) da UNESP-FEG.

O corpo de prova foi exposto a carga trativa desde zero até sua ruptura, e as medidas de carga (kN) e o deslocamento da máquina foram registrados.

Os valores de carga e deslocamento medidos foram tabelados, e para cada ponto foi calculada a respectiva tensão (σ) e deformação (ϵ), de acordo com as seguintes expressões:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Onde:

σ : tensão [Pa]

F: carga aplicada [N]

A: área da seção transversal do corpo de prova [m²]

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Onde:

ε : deformação

ΔL : deslocamento [mm]

L_0 : comprimento inicial [mm]

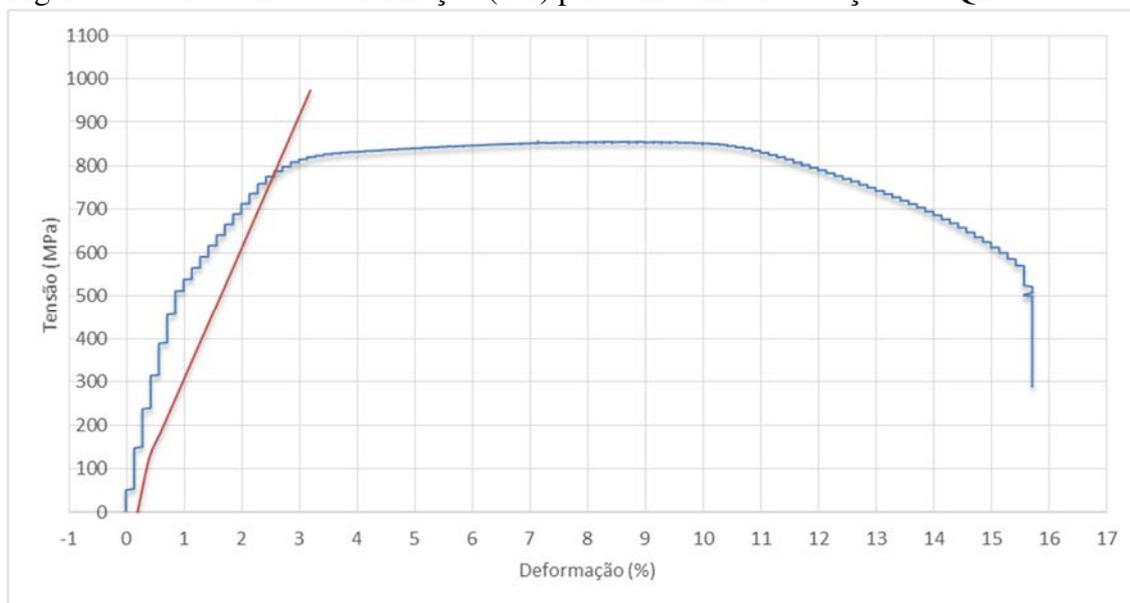
Posteriormente, a partir da curva σ - ε foram obtidos os valores de limite de escoamento e resistência máxima à tração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

A curva σ - ε obtida no ensaio de tração é apresentada na Figura 6, juntamente com a reta paralela à região elástica, partindo da deformação de 0,2%.

Figura 6 – Curva tensão-deformação (σ - ε) para uma amostra de aço S690QL.



Fonte: O Autor

Limite de resistência à tração = 855 MPa

É importante ressaltar que a medição real da deformação normalmente é feita utilizando-se um extensômetro (transdutor capaz de medir deformações mecânicas em corpos de prova). Porém, durante a execução deste ensaio, o extensômetro estava com problemas. Assim, a deformação apresentada é baseada no deslocamento da máquina, o qual pode ser tomado como uma referência aproximada, mas não exatamente a deformação real.

O limite máximo de resistência à tração de 855 MPa está coerente com os valores nominais do catálogo apresentados na Tabela 1.

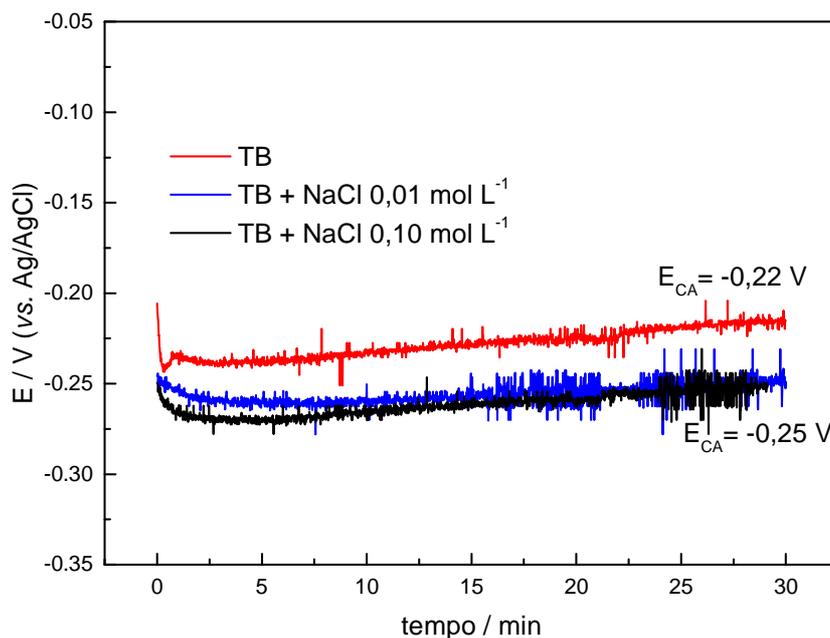
Quanto ao limite de escoamento, este valor não ficou bem definido na curva obtida, devido ao problema no extensômetro. Porém, observando-se a inclinação da curva e traçando-se a reta paralela à região elástica, foi possível estimar que o limite de escoamento ficou em torno de 750 MPa.

Estes resultados são coerentes com os valores nominais de resistência mecânica do aço S690QL, comprovando a qualidade do material utilizado.

4.2. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios de potencial em circuito aberto (E_{CA}) foram realizados por 30 minutos, antes de registrar as curvas de polarização potenciodinâmica. A Figura 7 mostra as curvas E_{CA} em função do tempo para o aço S690QL em solução de tampão borato (TB) na ausência e na presença de NaCl nas concentrações de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A análise das curvas revela que após 30 minutos os potenciais já estão praticamente estáveis e o potencial obtido para o aço em solução de TB, na ausência de NaCl, foi de $-0,22 \text{ V}$. Quando NaCl é adicionado à solução tampão, verifica-se uma diminuição do valor do potencial e também o surgimento de oscilações, que podem ser atribuídas ao ataque dos íons cloreto à camada passiva de óxido, dando início à corrosão por pites. O valor de E_{CA} na presença de NaCl, para ambas as concentrações $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, foi de $-0,25 \text{ V}$.

Figura 7 - Curva potencial em circuito aberto do aço S690QL, em solução de tampão borato, pH 8,4, na ausência de íons cloreto e contendo NaCl 0,01 e 0,10 mol L⁻¹.

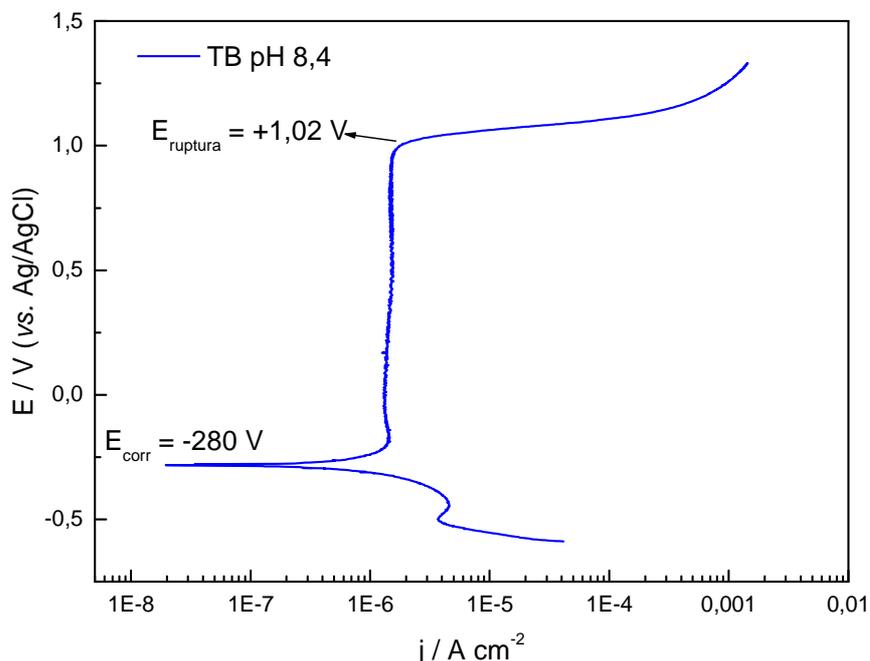


Fonte: O Autor

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as amostras de aço S690QL, em solução de tampão borato, pH 8,4 (TB) e em solução de TB contendo diferentes concentrações de cloreto de sódio, são mostrados nas Figuras 8 a 11.

Na Figura 8 é observado o comportamento do aço S690QL em solução de TB na ausência de íons cloreto. Nota-se um comportamento passivo do material nesse meio. Como mencionado anteriormente, o caráter inibidor da corrosão do íon borato, em pH 8,4, resulta numa extensa região de corrente passiva, cerca de -0,20 V a +1,0 V, com densidade de corrente de passivação (j_{pass}) de $1,4 \times 10^{-6}$ A cm⁻². Não foi observada oscilação de corrente ao longo da curva de polarização. O patamar de corrente observado para o aço nessa solução revela que durante a varredura de potencial ocorre apenas o crescimento da camada passiva, até cerca de +1,02 V (E_{rup}), quando a ruptura da mesma. Acima desse potencial ocorre a dissolução do aço juntamente com a reação de oxidação da água.

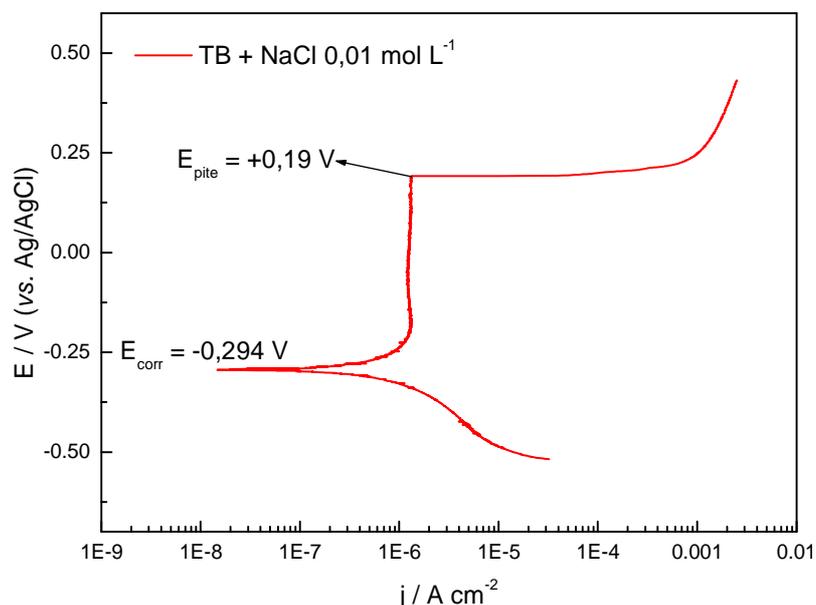
Figura 8 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço S690QL, em solução de tampão borato, pH 8,4, na ausência de íons cloreto.



Fonte: O Autor

Quando é adicionado NaCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na solução de tampão borato, observa-se um intervalo de passividade menor, de $-0,20 \text{ V}$ a $+0,19 \text{ V}$, como mostrado na Figura 9. A densidade de corrente de passivação observada foi de $1,4 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. Praticamente idêntico ao observado para a solução TB na ausência de cloreto de sódio. O potencial de ruptura da camada passiva (E_{rup}) é observado em cerca de $+0,19 \text{ V}$. O aumento de corrente observado no instante da ruptura da camada passiva é característico de formação de pite estável (não repassivável), onde se observa um aumento abrupto de corrente, diferente do observado na curva da Figura 8, na ausência de íons cloreto. Na presença de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl em tampão borato também não foi observada oscilações de corrente ao longo da curva de polarização.

Figura 9 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço S690QL em solução de tampão borato + NaCl 0,01 mol L⁻¹, pH 8,4.



A Figura 10 mostra a curva de polarização do aço S690QL, em solução de tampão borato contendo NaCl 0,10 mol L⁻¹. Verifica-se, ao longo da região de passividade, grandes oscilações de corrente (cerca de duas ordens de grandeza) que são atribuídas à formação de pites metaestáveis, que corresponde ruptura da camada passiva, seguida da repassivação da superfície do metal, até a ruptura definitiva da camada de óxido. Este comportamento mostra que o início da formação dos pites, nesse meio, ocorre mesmo antes do potencial de circuito aberto para o aço ($E_{CA} = -0,25$ V). Quando o potencial atinge um valor de cerca de -0,17 V observa-se a formação de pites estáveis (E_{rup}). A corrente média na região de passivação é da ordem de $3,4 \times 10^{-6}$ A/cm².

Tang et al. (2014) também estudaram a formação de pites metaestáveis em diferentes materiais (aço Q235 em solução de NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ + NaCl 0,1 mol L⁻¹, aço X70 em solução de NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ + NaCl 0,15 mol L⁻¹ e ferro puro em solução de NaNO₂ 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 0,1 mol/L) e verificaram oscilações de corrente em curvas de polarização potenciodinâmica. A partir das análises dos potenciais de formação de pites metaestáveis e pites estáveis observaram uma relação linear com a concentração de íons cloreto na solução.

A curva de polarização do aço S690QL em solução de TB + NaCl 0,50 mol L⁻¹, é mostrada na Figura 11. Observa-se um comportamento semelhante ao observado na solução contendo NaCl 0,10 mol L⁻¹, porém a oscilação de corrente é observada em potenciais muito abaixo do potencial de corrosão do aço, indicando que a formação de pites ocorre abaixo do seu potencial de circuito aberto nesse meio. O valor do potencial de pite obtido foi de -0,25 V. Este valor de potencial, muito próximo do potencial em circuito aberto do aço nesse meio, mostra que praticamente não se observa mais um intervalo de corrente de passividade.

Figura 10 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço S690QL, em solução de tampão borato + NaCl 0,10 mol L⁻¹, pH 8,4.

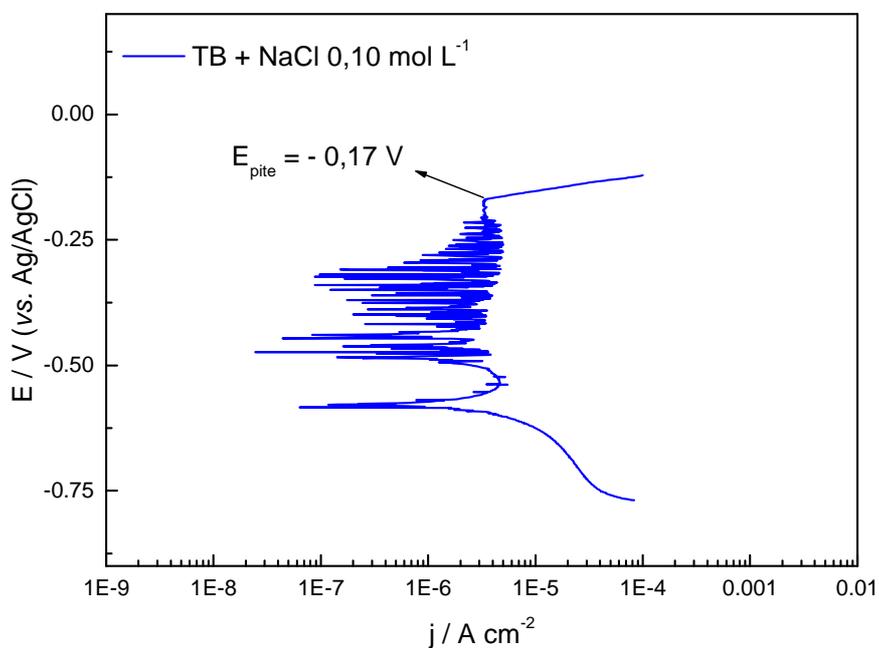
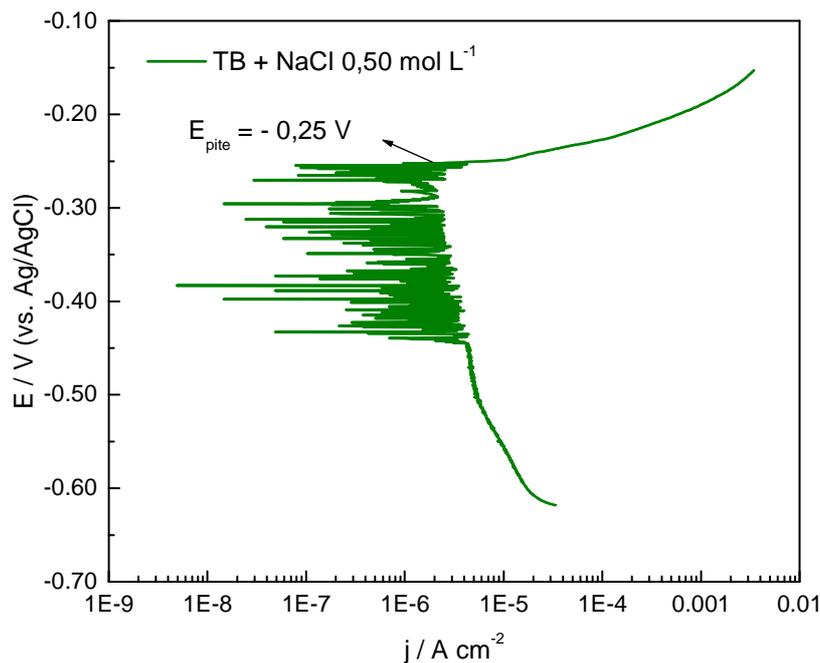
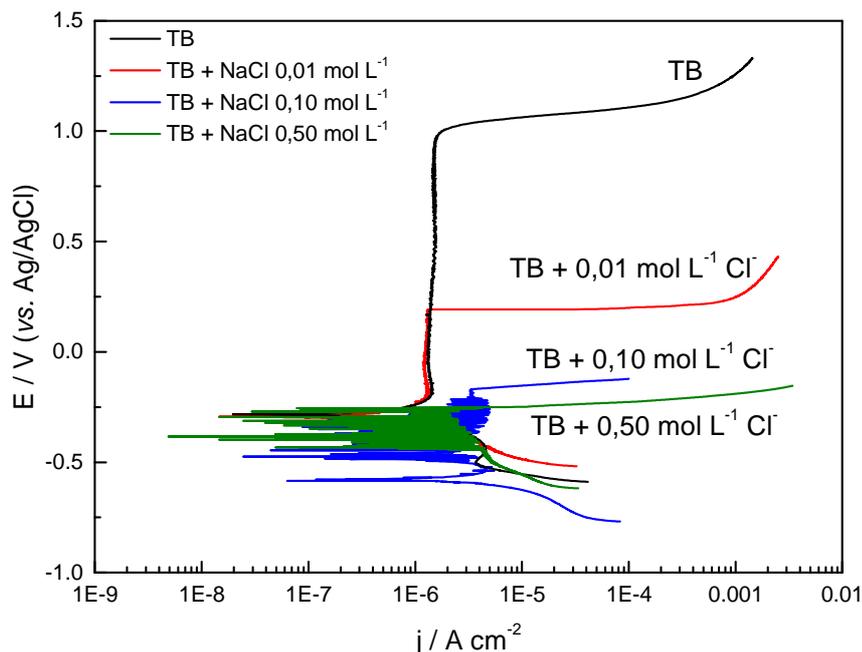


Figura 11 - Curva de polarização potenciodinâmica do aço S690QL em solução tampão borato + NaCl 0,50 mol L⁻¹, pH 8,4.



Na Figura 12 é mostrada, comparativamente, as curvas de polarização do aço S690QL em solução tampão borato contendo diferentes concentrações de íons cloreto, pH 8,4. Nota-se uma mudança nítida nos potenciais de ruptura da camada passiva a medida que concentração de cloreto aumenta, que resulta no deslocamento dos potenciais de ruptura para valores mais negativos, e o aumento súbito da corrente na ruptura da camada passiva, indicando a formação de pites estáveis. Os potenciais de corrosão (E_{corr}), obtidos a partir das curvas de polarização, também são deslocados para valores mais negativos, menos nobres. As oscilações de corrente observadas nas curvas de polarização indicam um processo de ruptura, seguida da reconstituição da camada passiva, devido a agressividade dos íons cloreto e formação de pites metaestáveis. Observa-se também um aumento no valor de densidade de corrente na região de passividade, para concentrações de cloreto mais elevadas.

Figura 12 - Curva de polarização do aço S690QL em solução de tampão borato com adição de diferentes concentrações de NaCl.

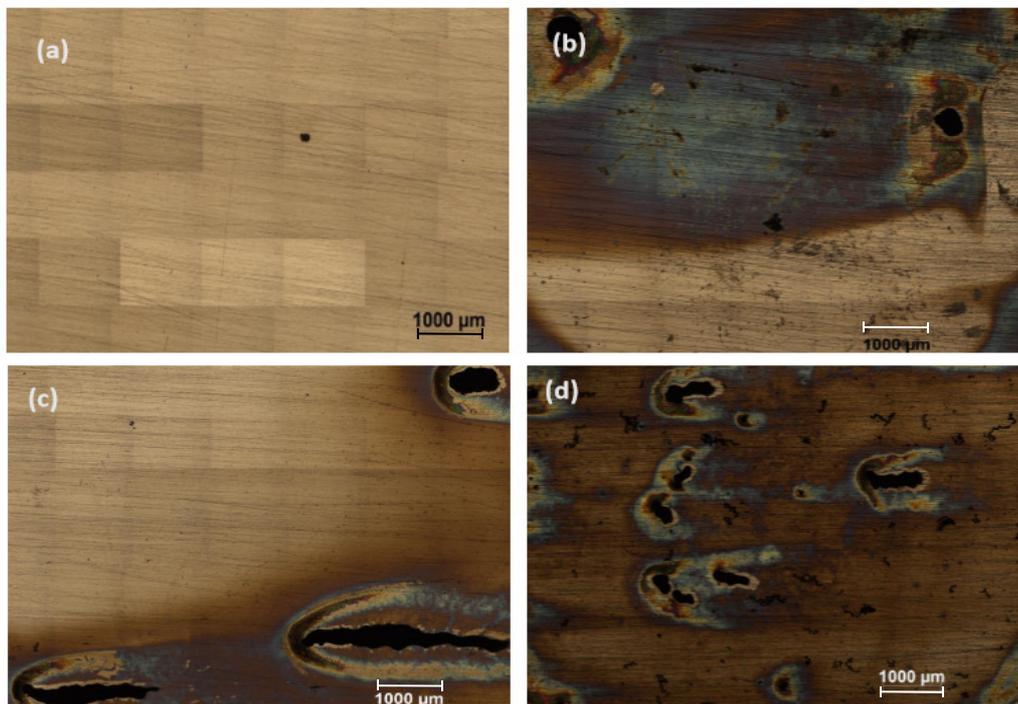


Fonte: O Autor

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica das amostras de aço S690QL, nas diferentes soluções de tampão borato e com adição de NaCl, foi realizada análise por microscopia óptica, afim de verificar a presença de corrosão localizada.

A Figura 13 mostra as imagens do aço obtidas nas diferentes condições de estudo. Após a polarização em solução de tampão borato, Figura 13 (a), a superfície da amostra de aço revela poucos ou quase nenhum defeito, indicando que a camada de óxido de ferro está intacta, mesmo quando o potencial atinge valores superiores a +1,0 V. Já, com a adição de 0,01 mol L⁻¹ de NaCl à solução tampão, Figura 13 (b), verifica-se a corrosão por pites. Nesse caso, são observados vários pites pequenos e alguns pites maiores, que se desenvolveram após a ruptura da camada passiva de óxido, devido ao deslocamento do potencial no sentido de potenciais positivos. O aumento da concentração de cloreto para 0,10 mol L⁻¹ na solução, Figura 13 (c), resulta poucos pites, porém maiores, devido a maior agressividade do meio. Alguns desses pites apresentam forma irregular e alongados, indicando que a corrosão do aço ocorre em defeitos da superfície e apresenta uma tendência em acompanhar a sentido de laminação do material. Em solução tampão contendo NaCl 0,50 mol L⁻¹, Figura 13 (d), o ataque é mais severo e nota-se uma maior concentração de pites grandes.

Figura 13 – Imagens de microscopia óptica da superfície das amostras de aço S690Q, após ensaios eletroquímicos nas soluções de (a) tampão borato TB (b) TB + NaCl 0,01 mol L⁻¹, (c) TB + NaCl 0,10 mol L⁻¹ e (d) TB + NaCl 0,50 mol L⁻¹.



Fonte: O Autor

4.3. ENSAIO DE IMERSÃO

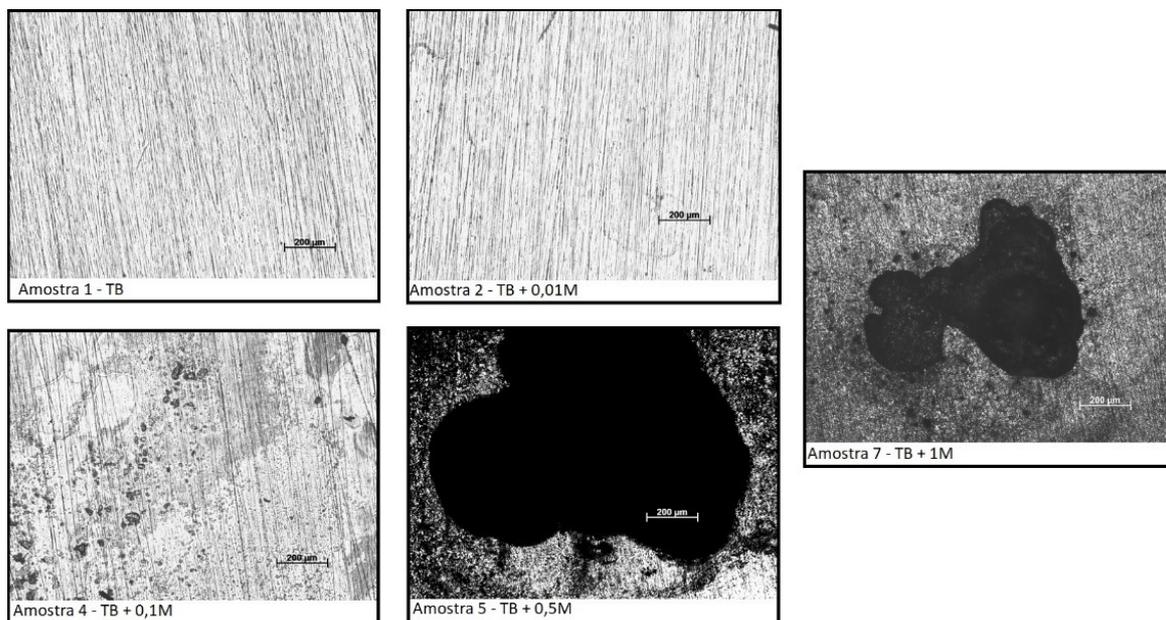
As amostras ficaram em imersão por 35 dias (5 semanas), e durante a imersão foi possível observar a olho nu diferenças no nível de corrosão apresentado em cada amostra.

Após o ensaio, as amostras foram retiradas da imersão, lavadas com água destilada e álcool isopropílico, e cuidadosamente secadas e armazenadas a vácuo em dessecador, para posterior observação no microscópio óptico.

Todas as amostras foram observadas no microscópio com aumento de 50x, e foram registradas uma quantidade de seis imagens por amostra, que estão apresentadas no Apêndice A.

A Figura 14 ilustra uma síntese dos resultados encontrados para cada quantidade de cloreto:

Figura 14 – Síntese das imagens de microscopia óptica da superfície das amostras de aço S690Q, após ensaios de imersão nas soluções de (a) tampão borato (TB), (b) TB + NaCl 0,01 mol L⁻¹, (c) TB + NaCl 0,10 mol L⁻¹, (d) TB + NaCl 0,50 mol L⁻¹ e (e) TB + NaCl 1,0 mol L⁻¹



Fonte: O Autor

A amostra 1, mantida em imersão na solução de tampão borato, apresentou uma quantidade bem pequena de pites de tamanhos bastante reduzido. Como este material, mesmo antes da imersão, já apresentava pequenos defeitos (perfurações) na estrutura conclui-se que a imersão em tampão borato sem adição de cloreto de sódio não acrescentou uma maior quantidade de pites na superfície deste material, confirmando o que foi citado anteriormente no item 3.2.1, onde se previa que em solução tampão borato, pH 8,4, o aço S690QL mantém-se inerte devido à presença da camada passiva formada pelo óxido de ferro. Este resultado também concorda com o comportamento observado na curva de polarização (Figura 8), onde não se observa ruptura da camada passiva com a formação de pites, na ausência de íons cloreto.

A amostra 2, mantida imersão na solução de tampão borato + NaCl 0,01 molL⁻¹ mostrou uma quantidade pequena de pites com tamanho reduzido, aglomerados de pequenos pites e algumas manchas superficiais, evidenciando que com 0,01 mol L⁻¹ de NaCl inicia-se a nucleação de pites, por deterioração da camada passiva, porém o crescimento dos mesmos é muito lento. No ensaio de polarização potenciodinâmica a ruptura da camada passiva é mais visível (Figura 9) porque o potencial do aço está sendo

deslocado para valores mais positivos, desestabilizando a camada de óxido e favorecendo a quebra da camada da camada passiva.

As amostras 3 e 4, imersas em solução de tampão borato + NaCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ainda revelam uma quantidade pequena de pites, porém com dimensões mais significativas comparados às amostras 1 e 2, com pites na ordem de $50 \mu\text{m}$ de diâmetro. Nas superfícies das amostras 3 e 4 também são observadas algumas manchas, trincas, um aglomerado de pequenos pites e um único pite maior de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ de diâmetro. Nos ensaios eletroquímicos a presença de pites é bastante evidente, pois a curvas de polarização (Figura 10) mostra oscilações de corrente, indicando a formação de pites meta-estáveis e um grande deslocamento do potencial de ruptura para valores mais negativos, confirmando também a presença de pites estáveis, durante a varredura de potenciais.

A análise das amostras 5 e 6 mostram uma quantidade bem maior de pites, comparadas às amostras 3 e 4, e ainda a presença de 4 pites muito grandes, com diâmetros acima de $500 \mu\text{m}$. Apresentaram também fissuras e presença de aglomerados de pites de menor dimensão ao redor dos pites maiores. Na curva de polarização para esta condição (Figura 11), o potencial de ruptura praticamente coincide com o de potencial em circuito aberto, além de se observar oscilações de corrente na região catódica da curva, indicando que mesmo quando o aço é polarizado negativamente a formação de pites meta-estáveis já ocorre, e no potencial de corrosão do metal este corrói por pites.

A amostra 7 corresponde a condição de maior agressividade, na qual o aço é imerso em solução tampão borato + NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A análise mostrou a presença de três pites grandes, com diâmetros acima de $500 \mu\text{m}$, todos com aglomerados de pites ao seu redor. Não foi muito notável a diferença entre a amostra 7 e as amostras 5 e 6, pois ambas as condições podem ser consideradas de alta agressividade. A expectativa nesse caso é que em presença de NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a formação de produtos de corrosão sobre a região corroída é menor, além de se notar uma menor quantidade de produto de corrosão dispersa na solução, indicando um crescimento mais acentuado dos pites. Isto pode ser confirmado dimensionando os pites através de uma análise do perfil dos mesmos.

5. CONCLUSÕES

- ❖ O comportamento passivo do aço-carbono S690QL, em tampão borato pH 8,4, foi comprovado. Sem a presença de cloreto, tanto na curva de polarização quanto no ensaio de imersão, ficou evidenciado que o material mostrou-se inerte, não revelando a presença de pites;
- ❖ Com a adição de NaCl na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi observado que, para este aço, houve um deslocamento do potencial de ruptura indicando corrosão por pites, porém nos ensaios de imersão essa concentração de cloreto não apresentou efeito significativo na corrosão localizada do aço. Porém, a partir da adição de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl à solução tampão pôde-se observar corrosão por pites de diâmetros significativos.
- ❖ Para as amostras ensaiadas em solução tampão borato + NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a severidade da corrosão aumentou, pois foram observados pites maiores, alguns visíveis facilmente a olho nu. Já, na presença de NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ não se observou diferença significativa em relação às amostras atacadas na presença NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Este comportamento se deve, provavelmente, ao fato de que, para ambientes mais agressivos, uma vez iniciado a formação do pite, há uma predominância da corrosão se intensificar no interior do mesmo e em seu entorno, inibindo a formação de novos pites. Por este motivo, é esperado que os pites formados com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl apresentem maior profundidade do que os pites formados em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- ❖ Finalmente, pode-se concluir que é possível variar a quantidade e dimensão dos pites formados no aço S690QL, por imersão em solução tampão borato combinada com diferentes concentrações de cloreto de sódio.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Obter amostras de aço S690QL cortados na geometria de corpos de prova para ensaio de fadiga, atacá-los por imersão em tampão borato combinada com cloreto de sódio, segundo a metodologia estudada neste trabalho, e então executar ensaios de fadiga, observando o comportamento da vida em fadiga para diferentes condições de agressividade do meio aos quais foram expostos.

- ❖ Após os ensaios de fadiga recomenda-se uma análise detalhada das fraturas e uma verificação, no microscópio eletrônico de varredura, se a quantidade e/ou a profundidade dos pites podem ter influência na iniciação e propagação da trinca de fadiga.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM E8 / E8M-16a**: standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshohocken, PA, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM NACE / ASTM G31-12a**: standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals, West Conshohocken, PA, 2012.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 589 p.

TANG, Y. et al. The metastable pitting potential and its relation to the pitting potential for four materials in chloride solutions. **Corrosion Science**, Oxford, v. 80 p.111–119, 2014.

DOLLEY, E.J.; LEE, B.; WEI, R.P. The effect of pitting corrosion on fatigue life, **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures (FFEMS)**, Oxford, v. 23, p.555-560, 2000.

EUROPEAN STANDARD. **EN 10025-6**: hot rolled products of structural steels, Bruxelas, 2009.

GARCIA, A.; SPIM, J.A.; DOS SANTOS, C.A.; **Ensaios dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 247 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007, 353 p.

HAMADOU, L.; KADRI, A.; BENBRAHIM N. Characterisation of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, p.1510-1519, 2005.

JAKUBOWSKI, M. Influence of pitting corrosion on fatigue and corrosion fatigue of ship and offshore structures. **Polish Maritime Research**, Polônia, v. 22, p.57-66, 2015.

NORTON, R.L. **Projeto de máquinas**: uma abordagem integrada. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013, 1028 p.

SSAB. **Weldox**: aço de alta resistência. Ficha técnica: versão 2010-01-15, Suécia, 2010.

SSAB. **Strenx**: section 700. Data-sheet 2045: version 2015-04-08, Suécia, 2010.

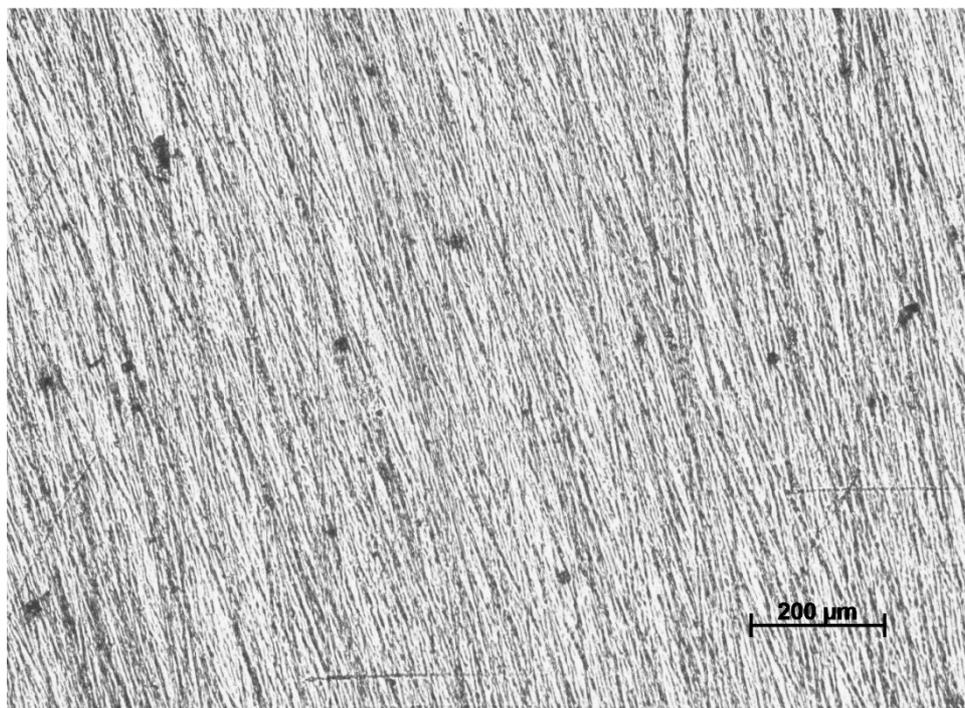
XU, S.; REN, S.; WANG, Y. Effects of pitting corrosion on the fatigue behavior of Q235 steel. **Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)**, Harbin, v.24, p.81-90, 2017.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

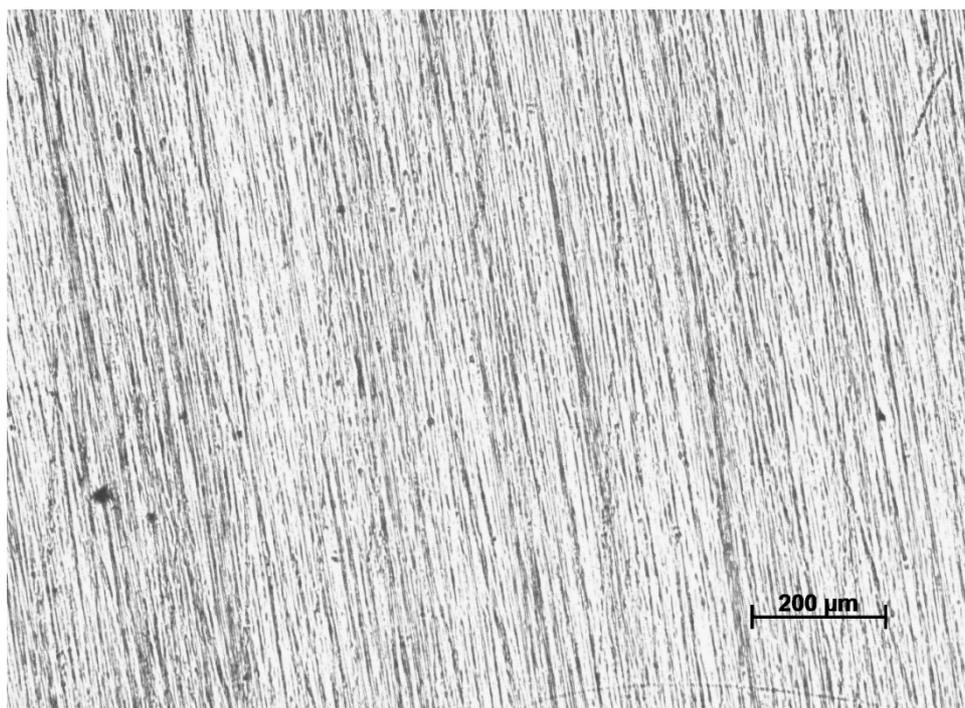
APÊNDICE A - Análise por microscopia óptica das amostras após ensaio de imersão

Figura 15 - Imagens de microscopia óptica da superfície da (a) a (f) amostra 1 de aço S690Q, após ensaios de imersão nas soluções de tampão borato.

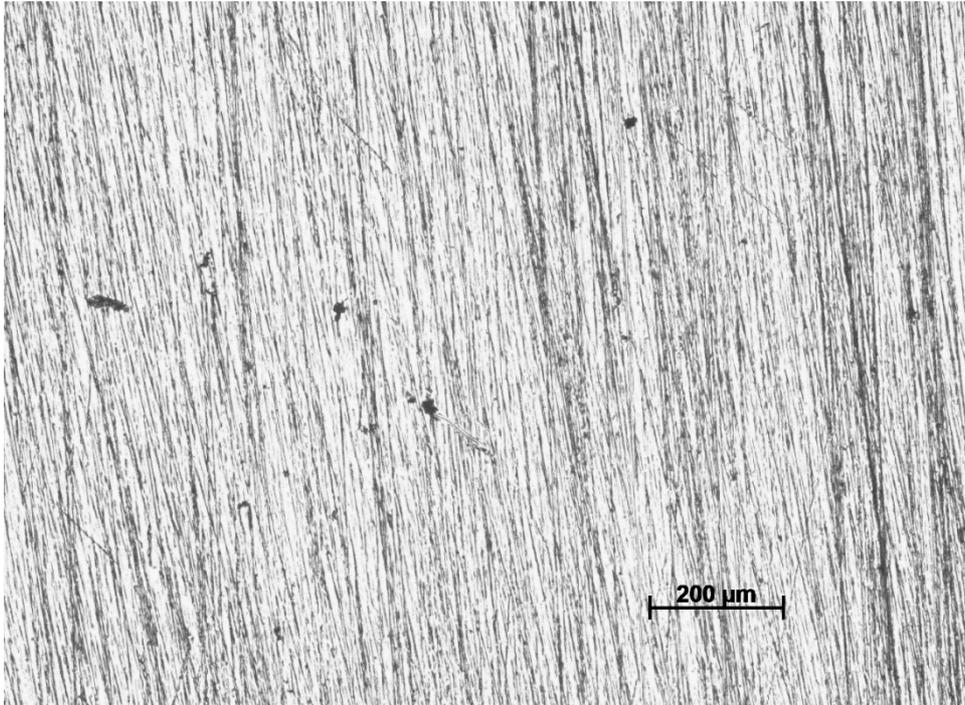
(a)



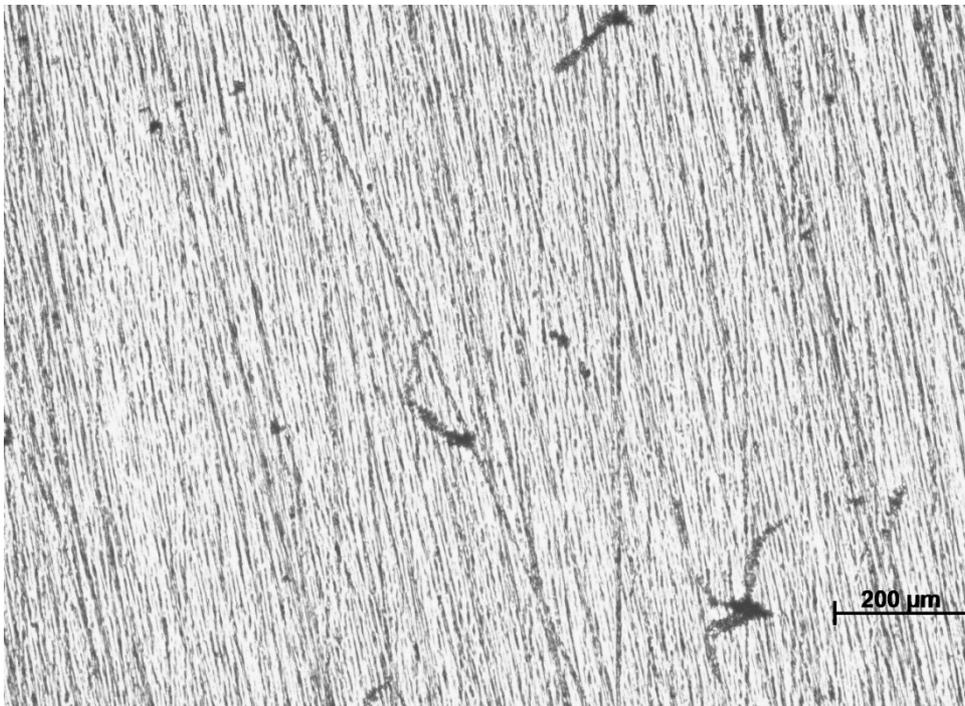
(b)



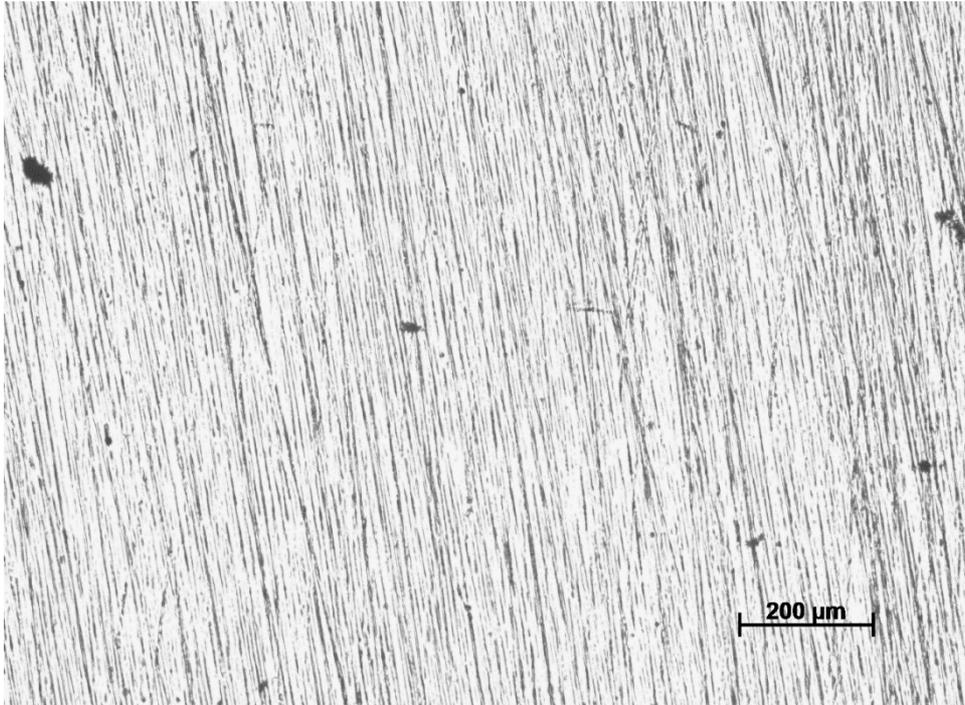
(c)



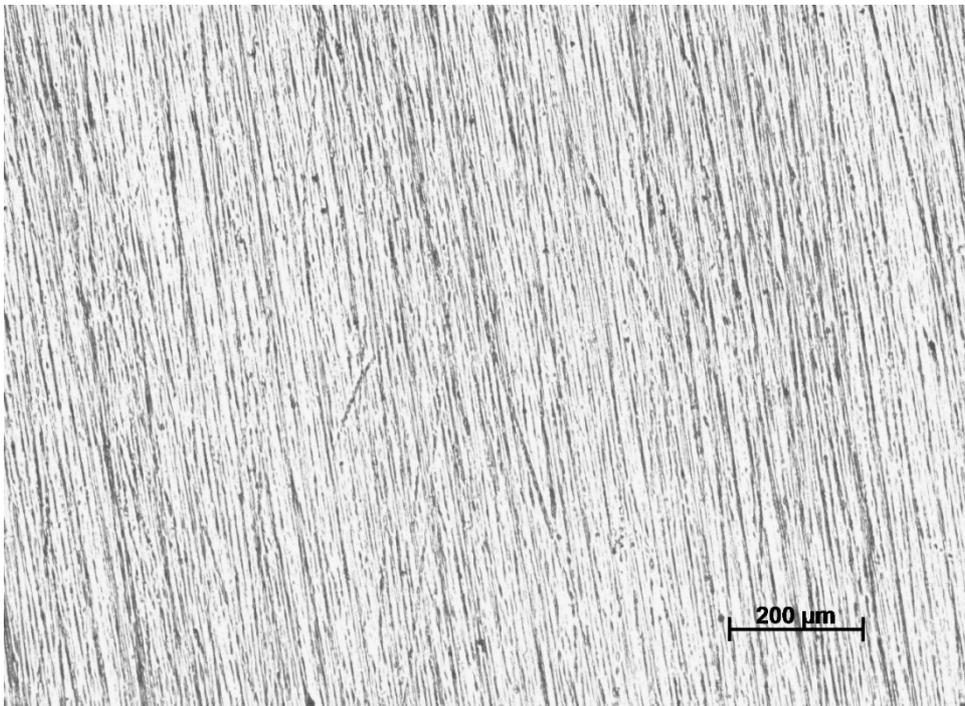
(d)



(e)



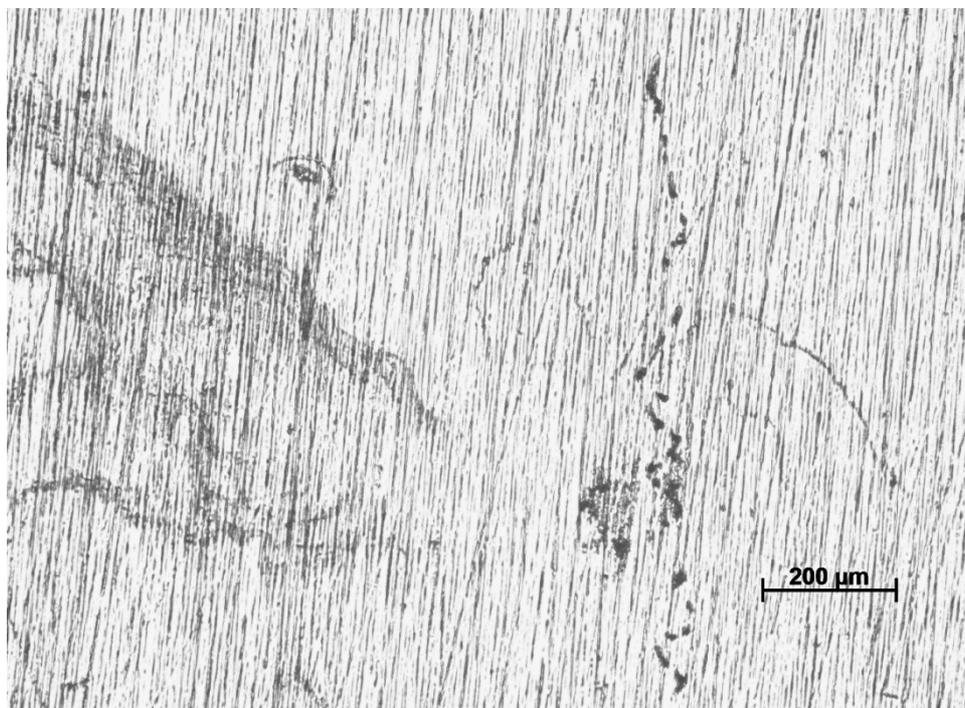
(f)



Fonte: O Autor

Figura 16 - Imagens de microscopia óptica da superfície da (a) a (f) amostra 2 de aço S690Q, após ensaios de imersão nas soluções de tampão borato + NaCl 0,01 mol L⁻¹.

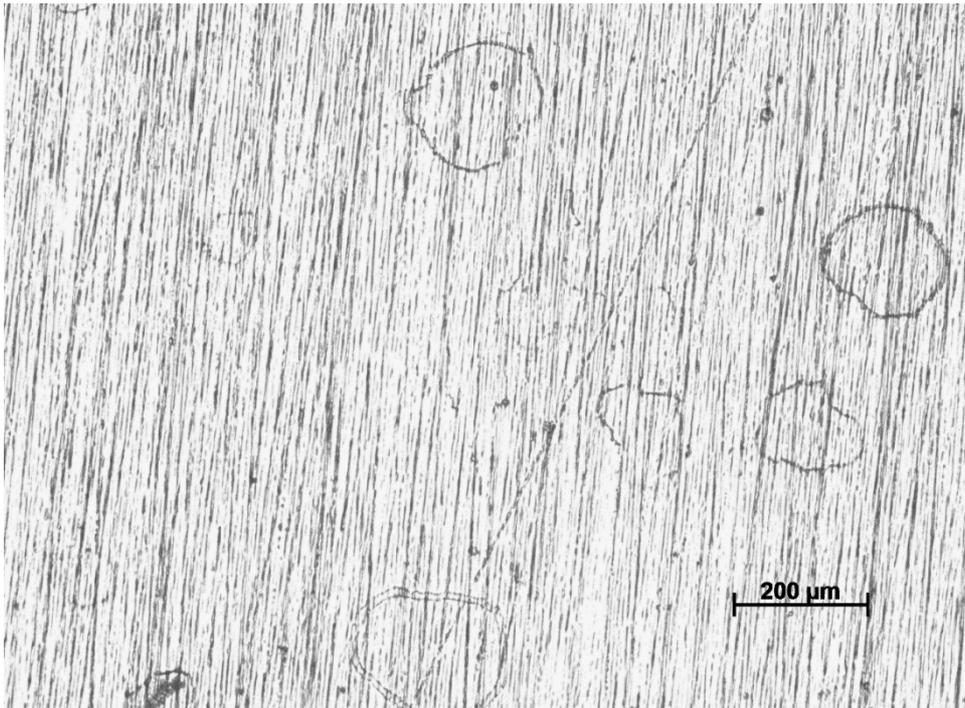
(a)



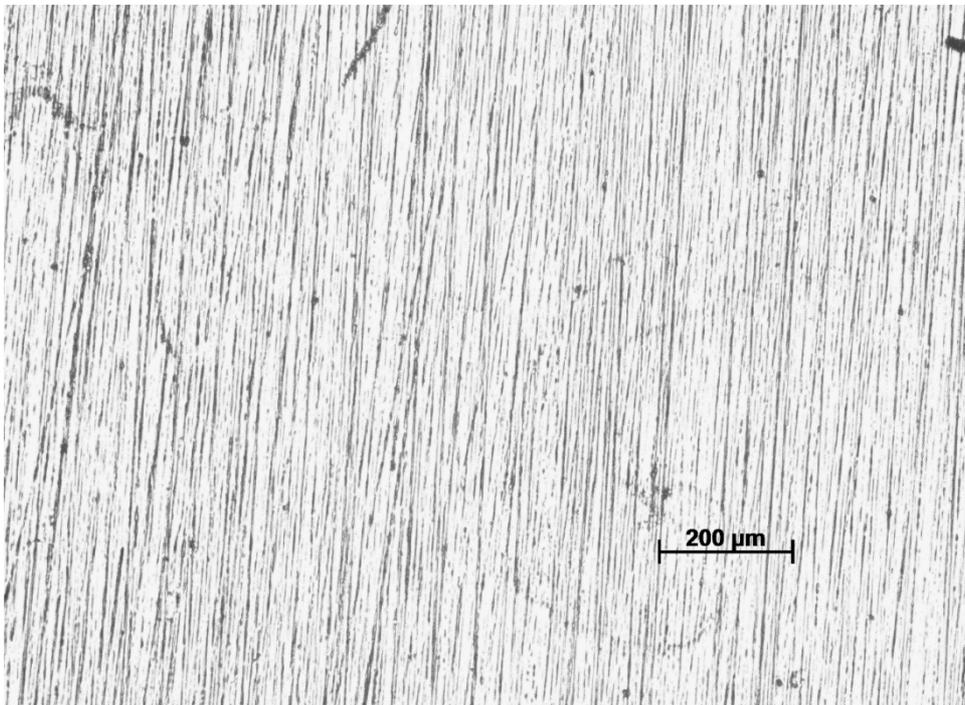
(b)



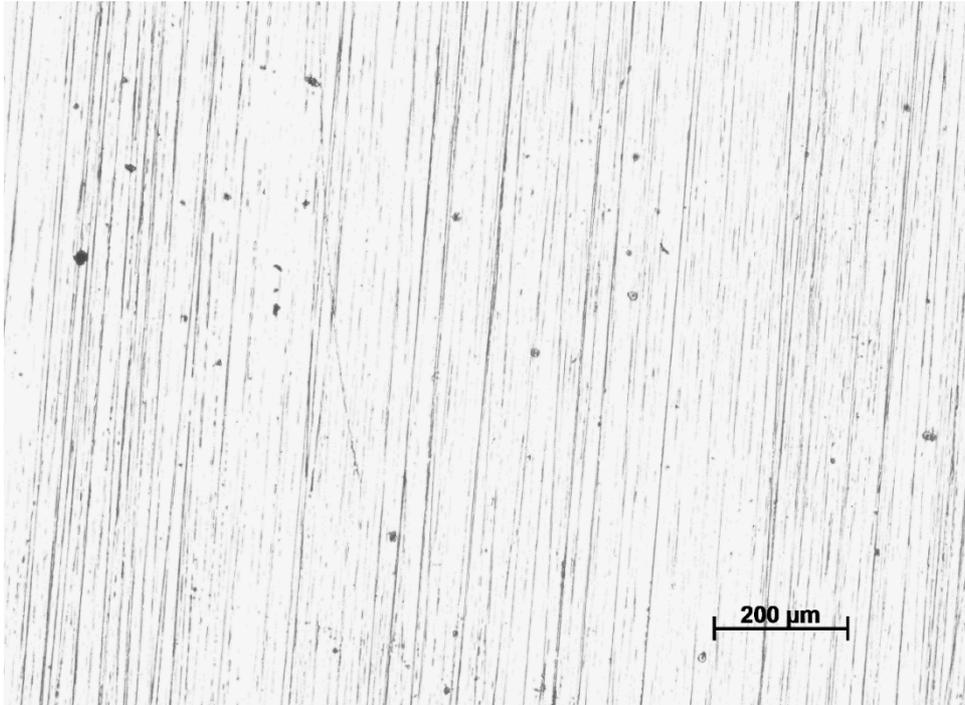
(c)



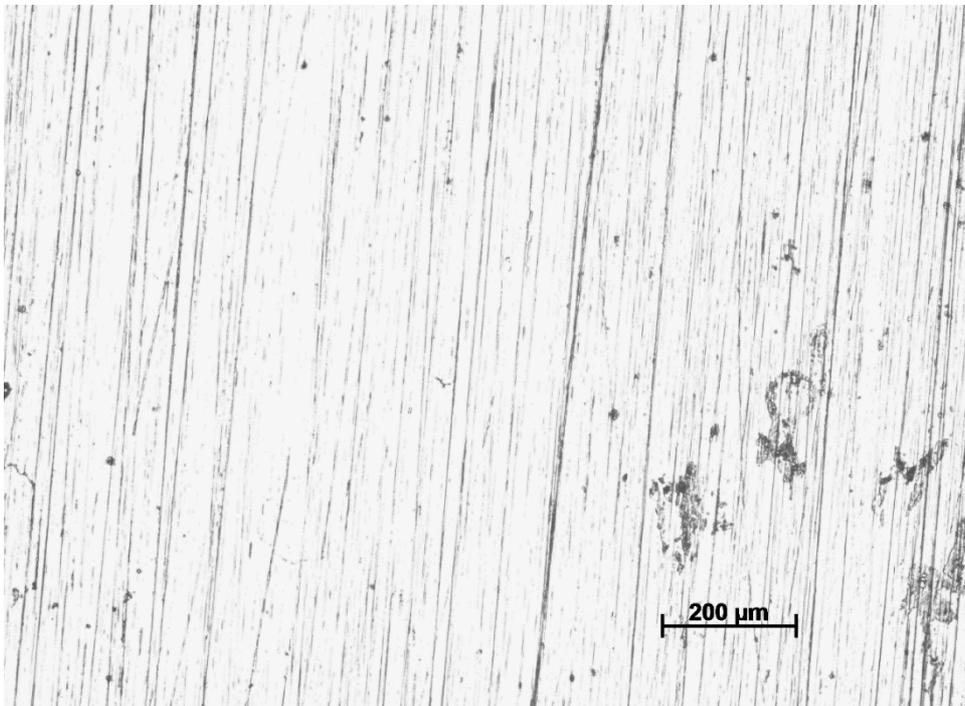
(d)



(e)



(f)



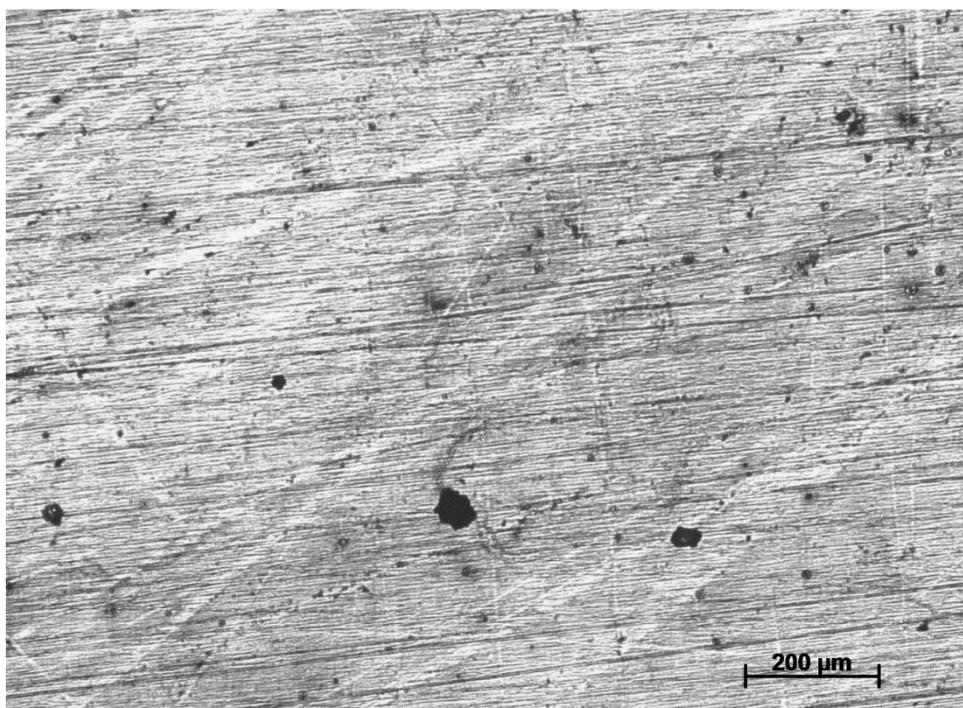
Fonte: O Autor

Figura 17 - Imagens de microscopia óptica da superfície da (a) a (f) amostra de aço S690Q, após ensaios de imersão nas soluções de tampão borato + NaCl 0,1 mol L⁻¹.

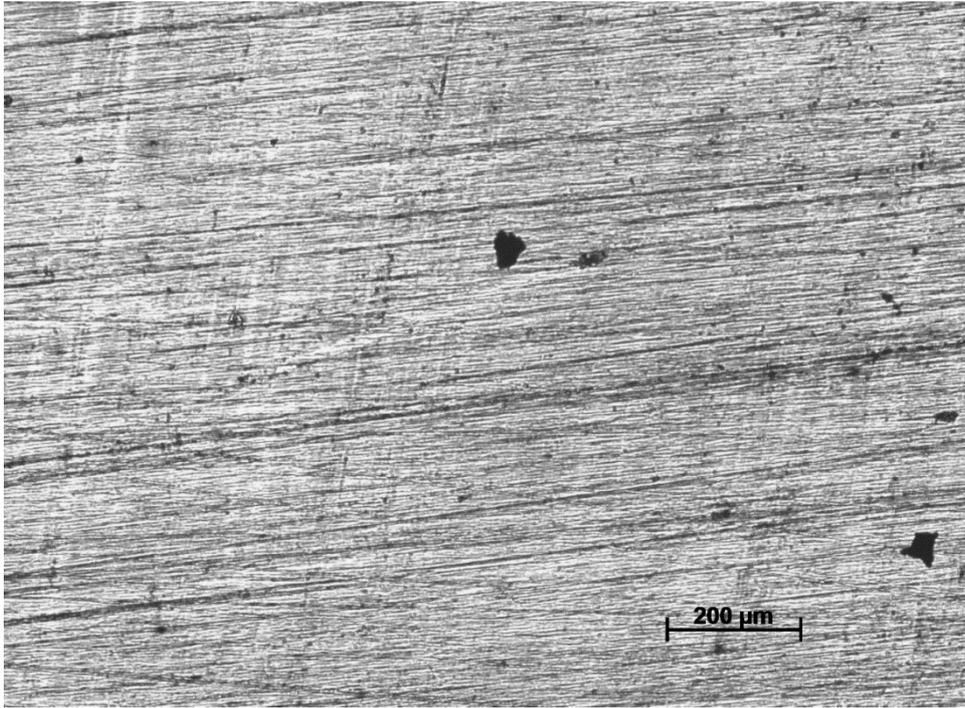
(a)



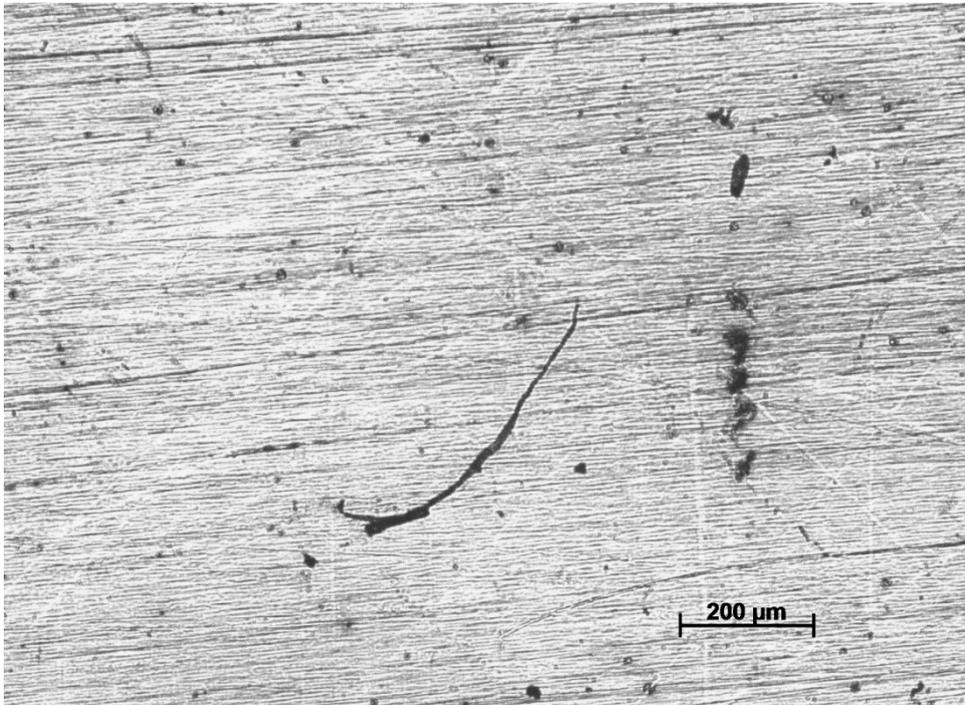
(b)



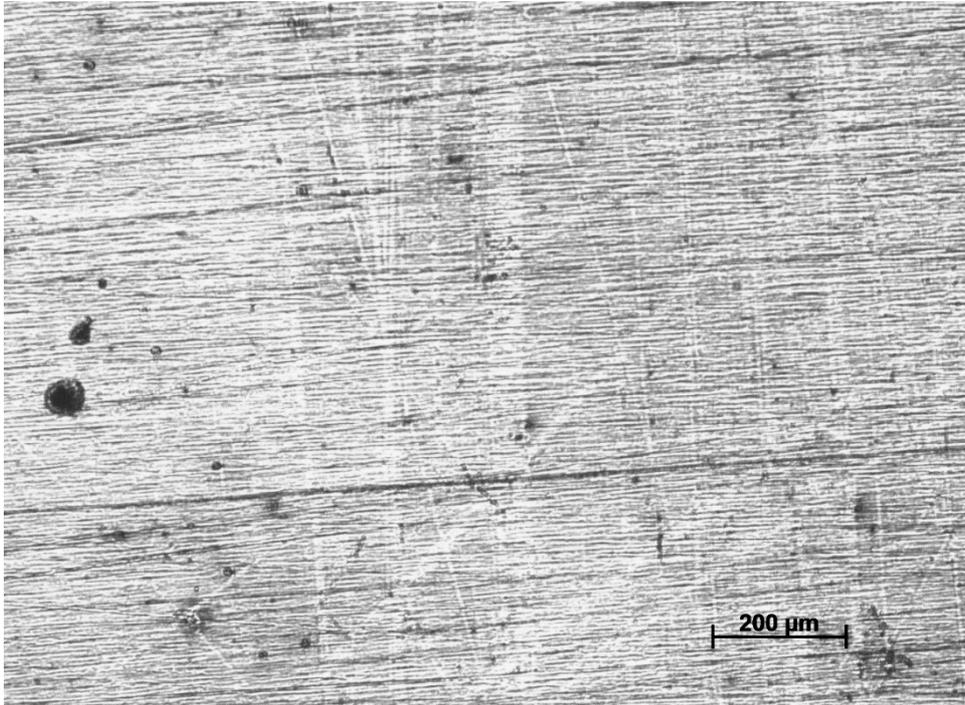
(c)



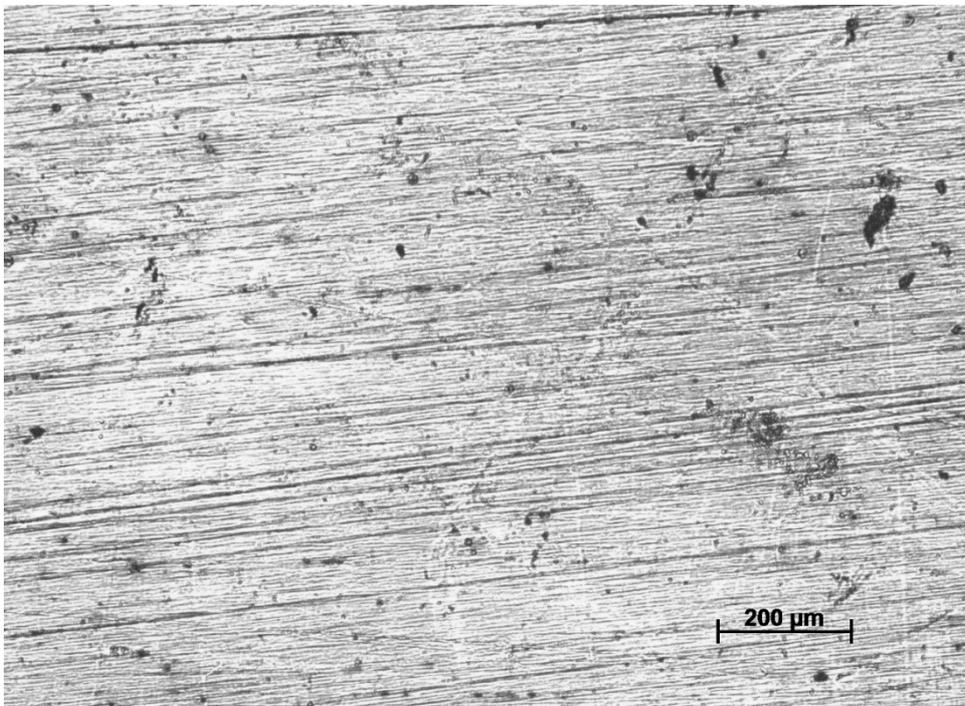
(d)



(e)



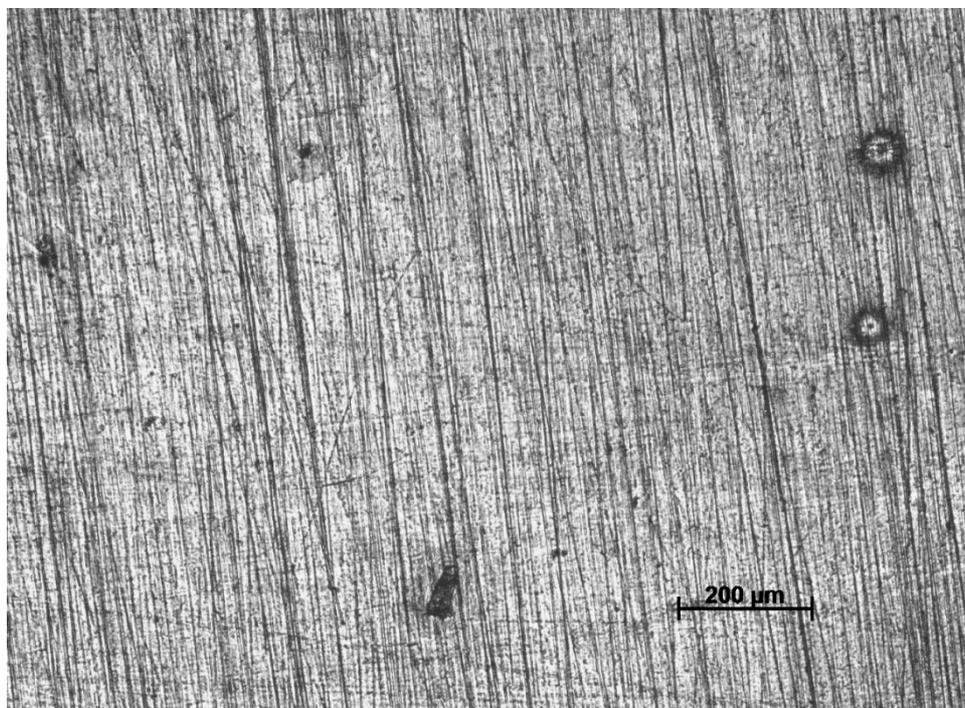
(f)



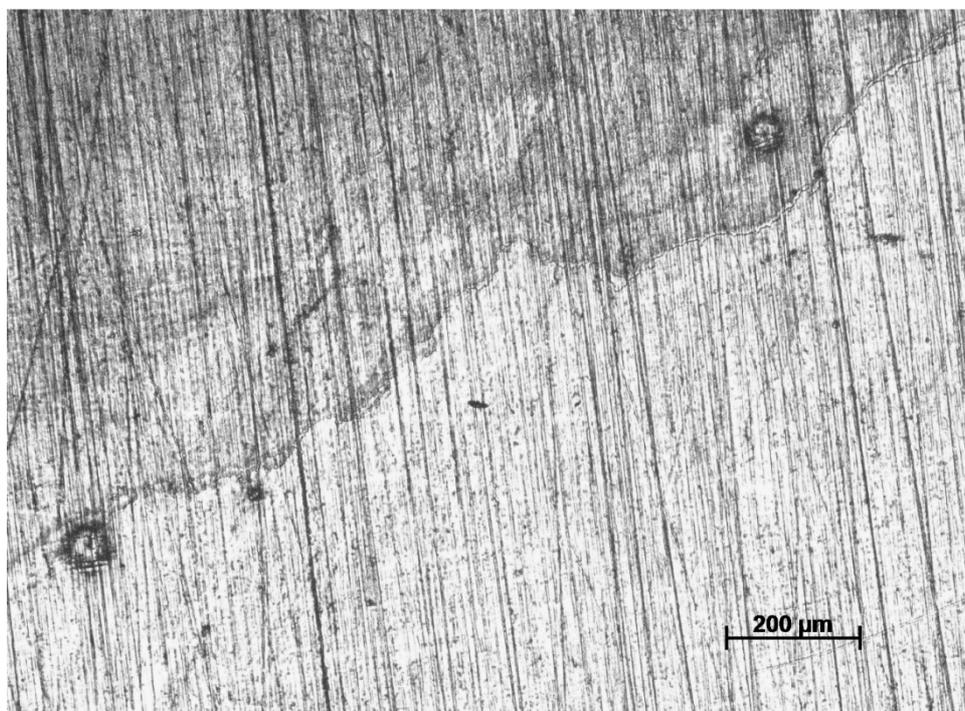
Fonte: O Autor

Figura 18 - Imagens de microscopia óptica da superfície da (a) a (f) amostra 4 de aço S690Q, após ensaios de imersão nas soluções de tampão borato + NaCl 0,1 mol L⁻¹.

(a)



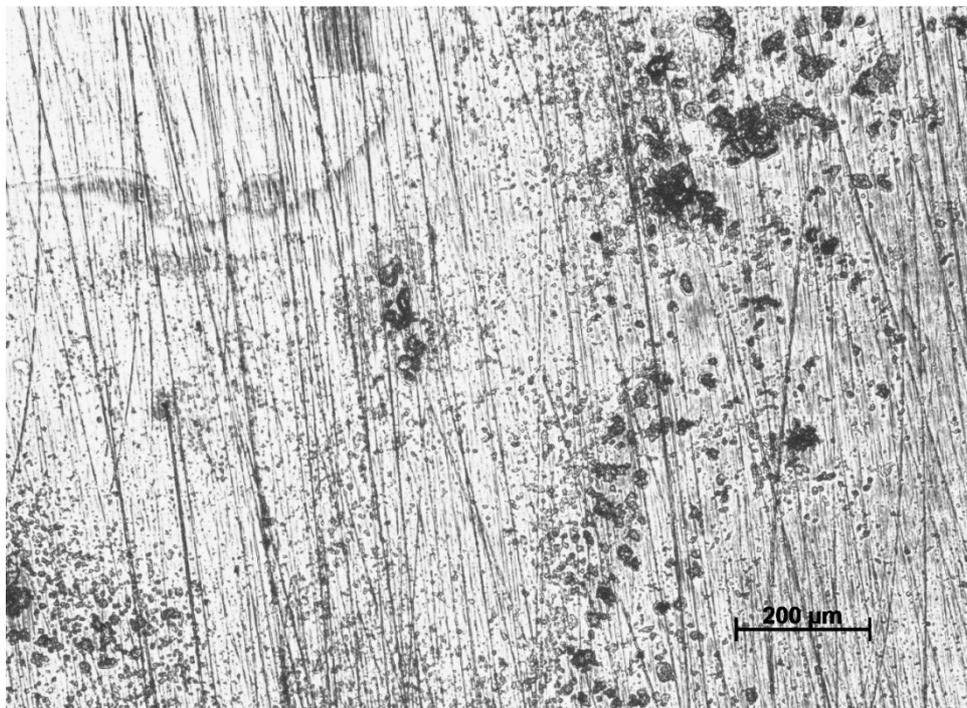
(b)



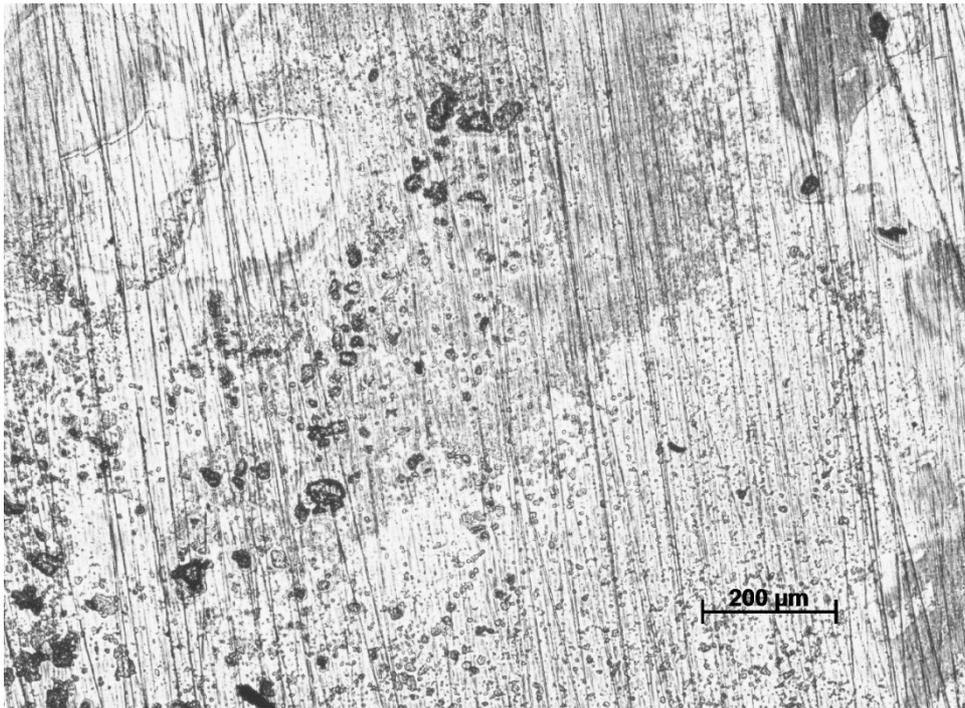
(c)



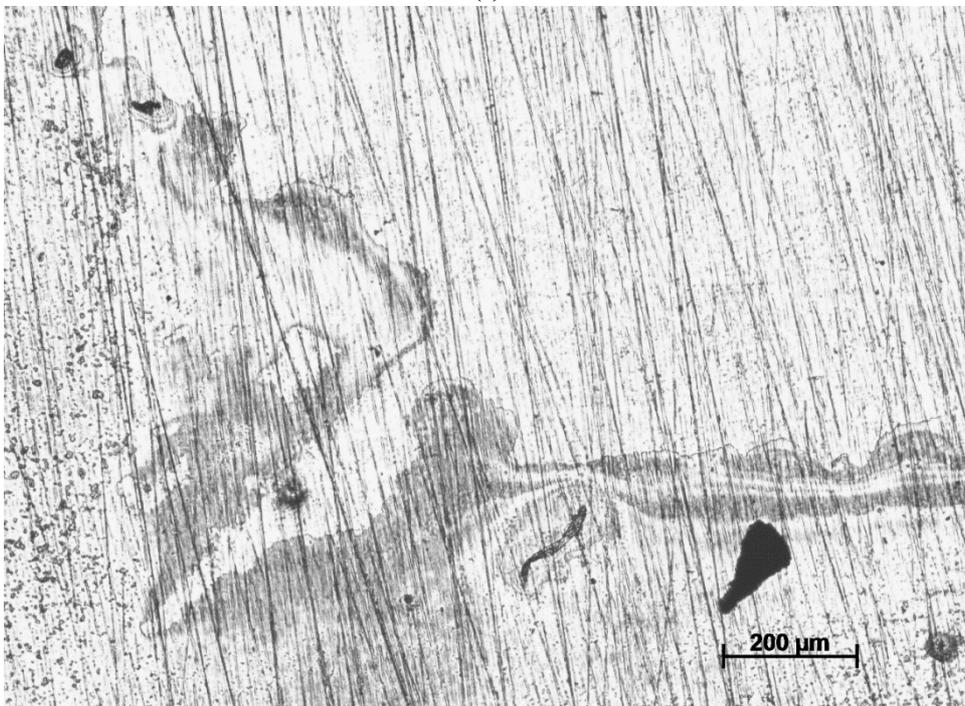
(d)



(e)



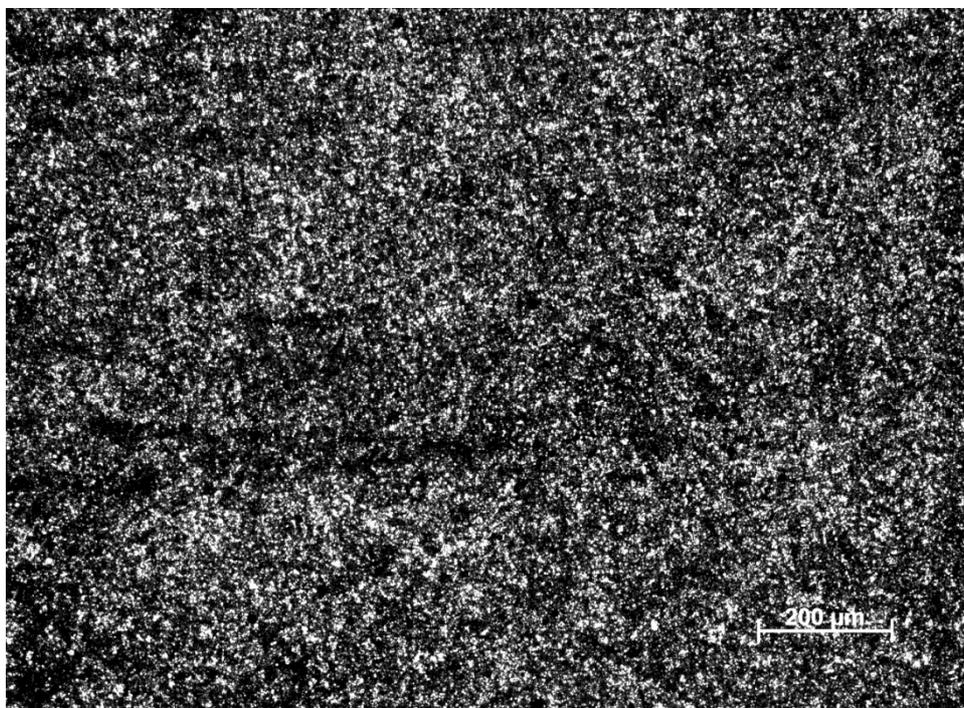
(f)



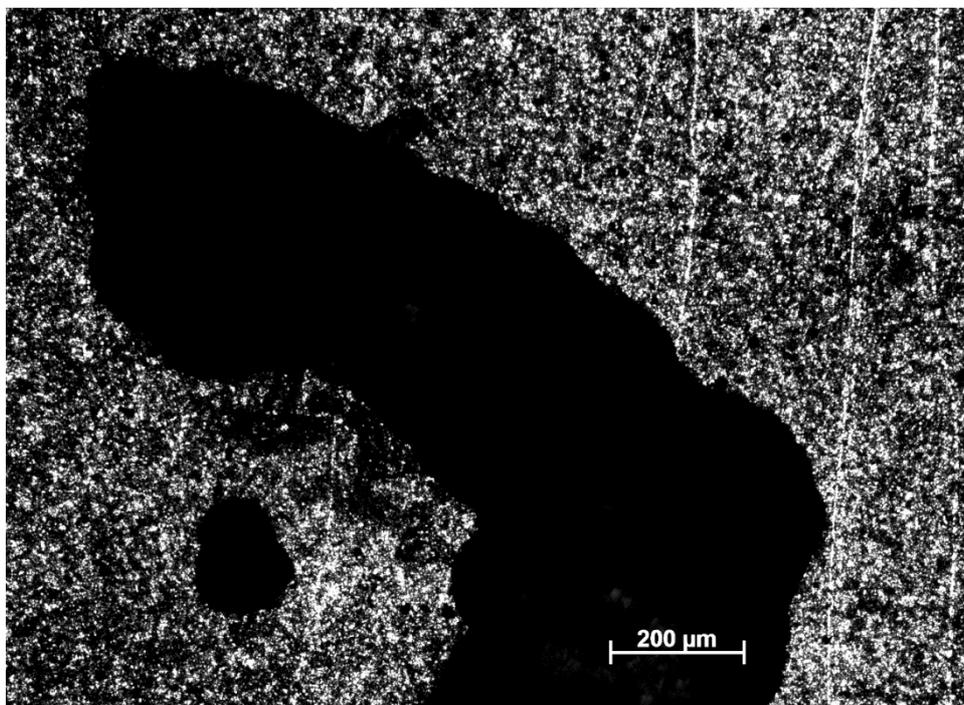
Fonte: O Autor

Figura 19 - Imagens de microscopia óptica da superfície da (a) a (f) amostra 5 de aço S690Q, após ensaios de imersão nas soluções de tampão borato + NaCl 0,5 mol L⁻¹.

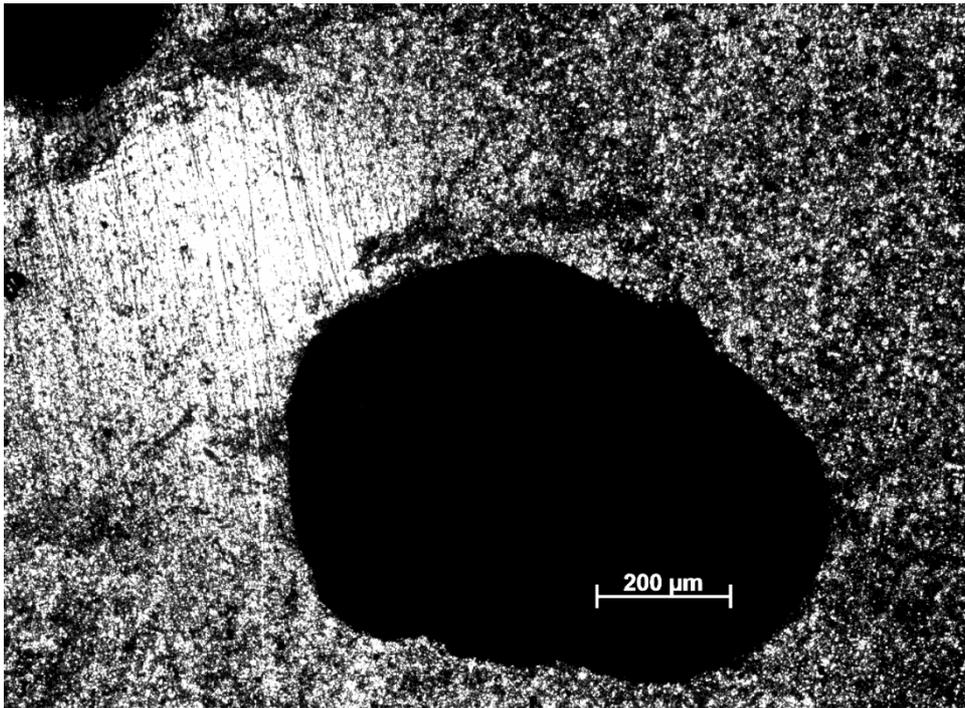
(a)



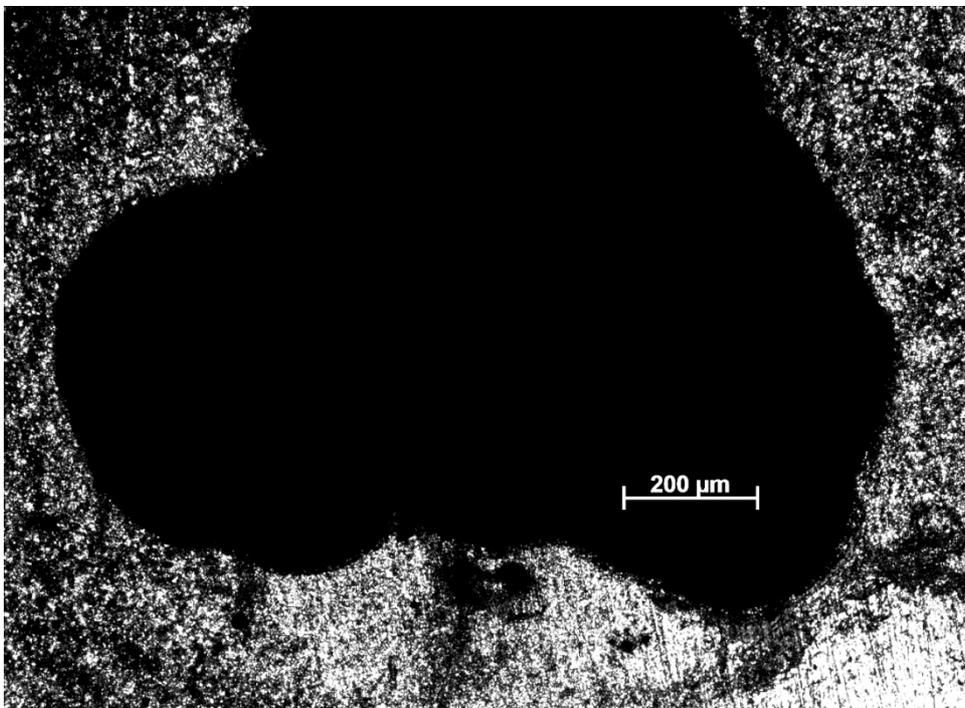
(b)



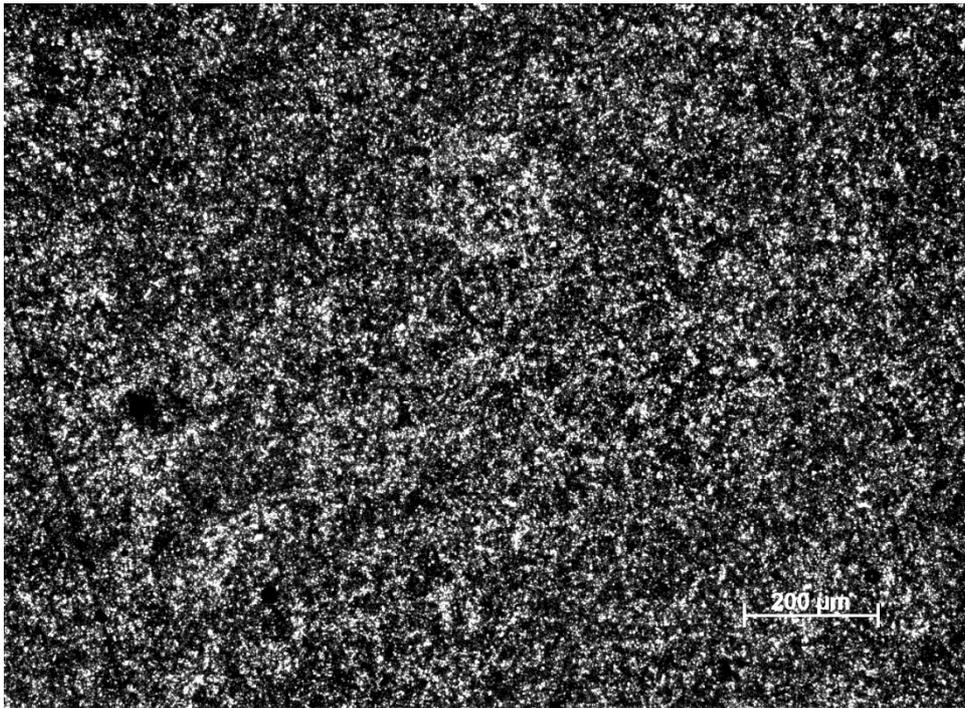
(c)



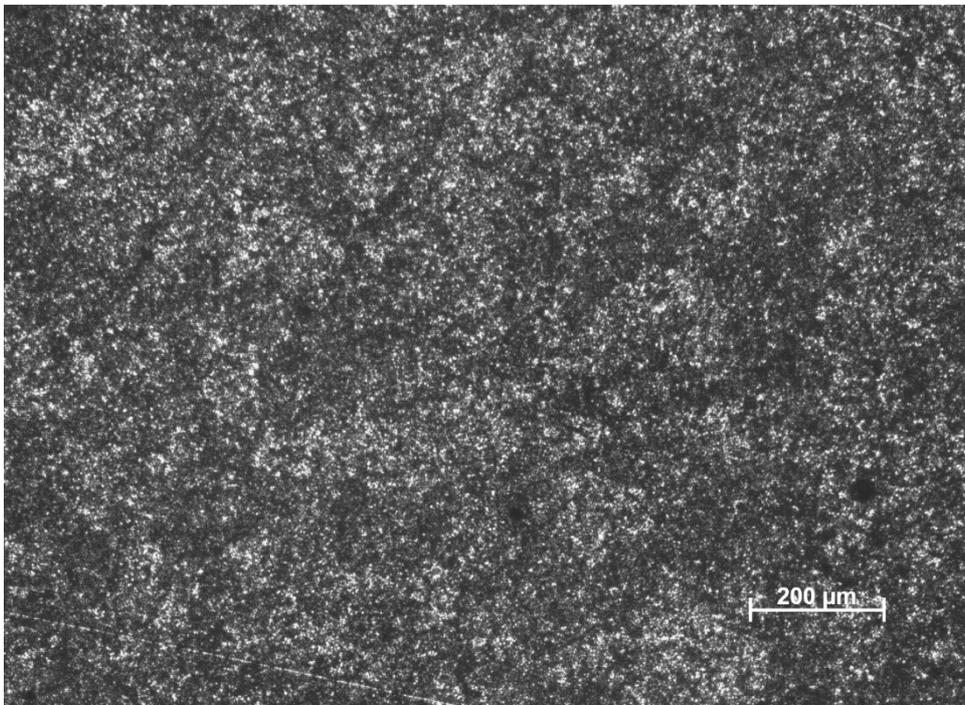
(d)



(e)



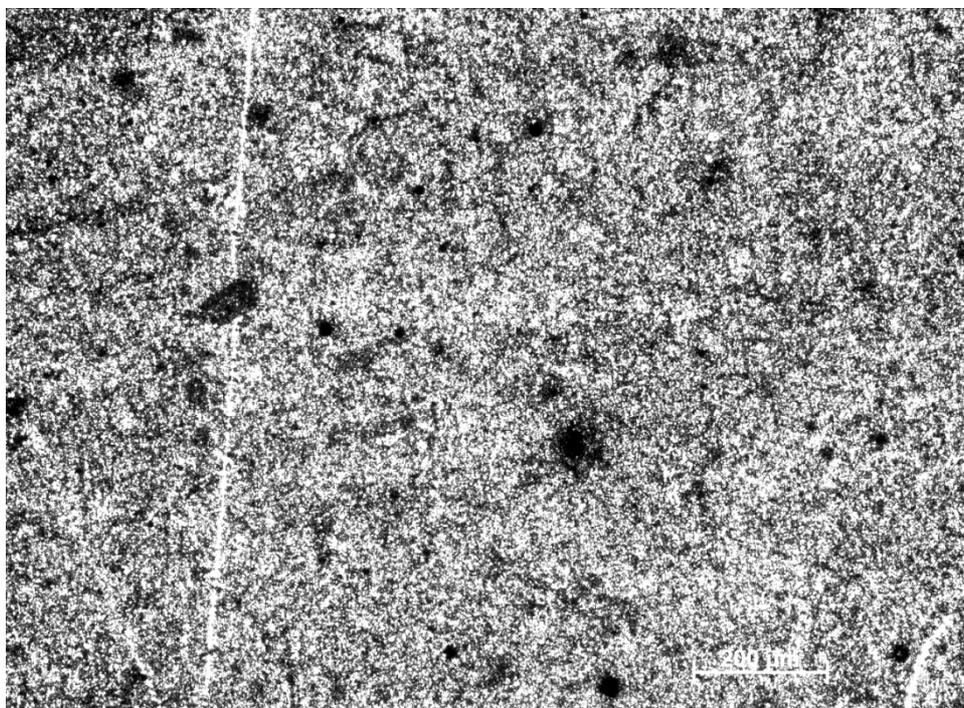
(f)



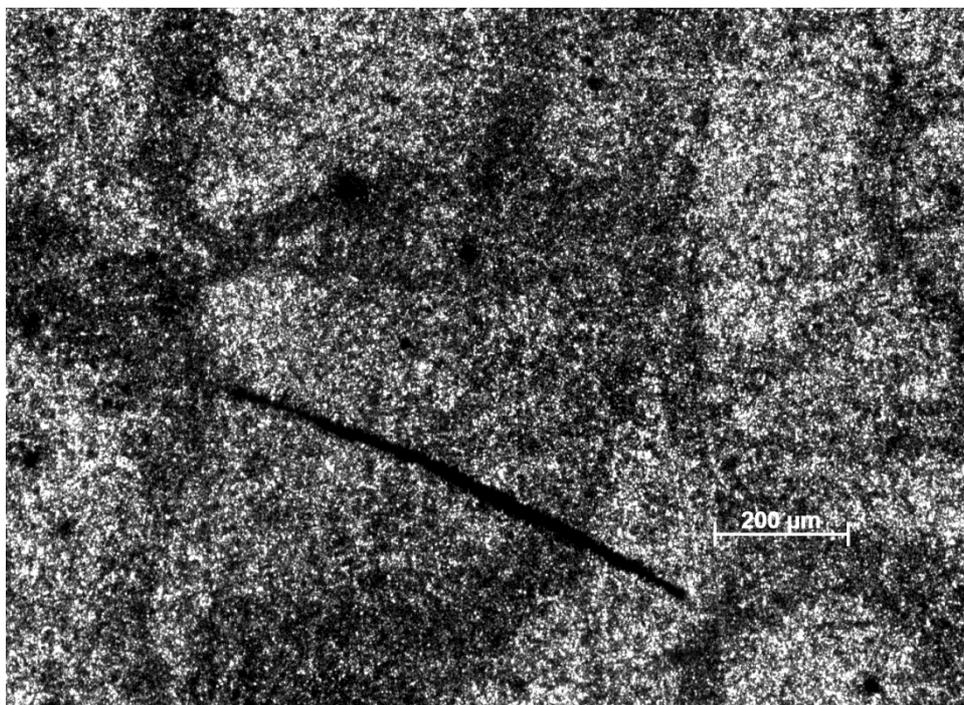
Fonte: O Autor

Figura 20 - Imagens de microscopia óptica da superfície da (a) a (f) amostra 6 de aço S690Q, após ensaios de imersão nas soluções de tampão borato + NaCl 0,5 mol L⁻¹.

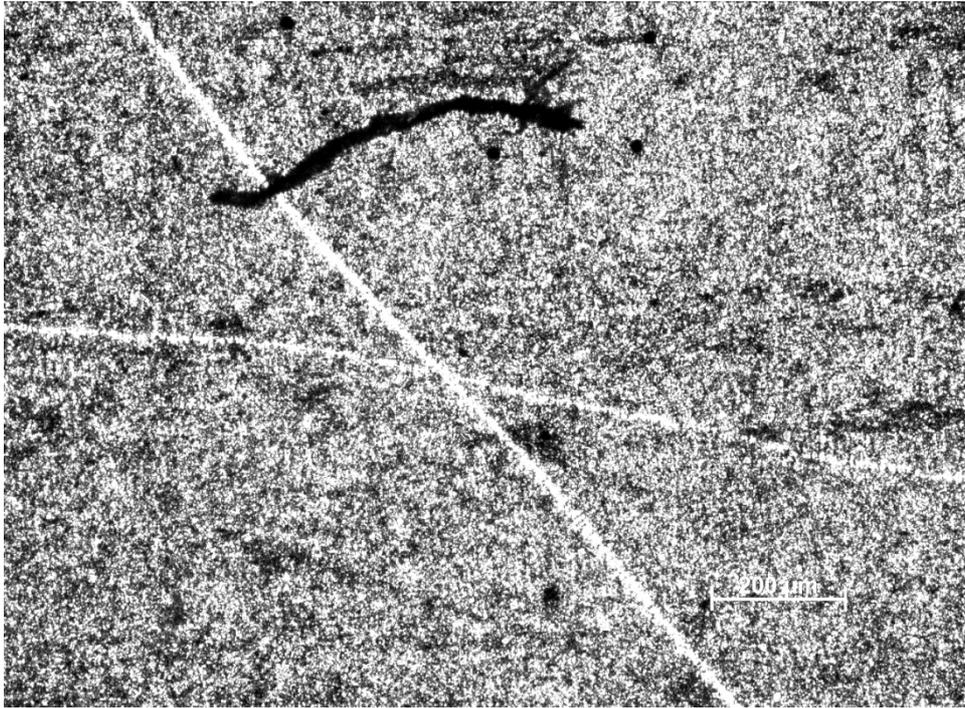
(a)



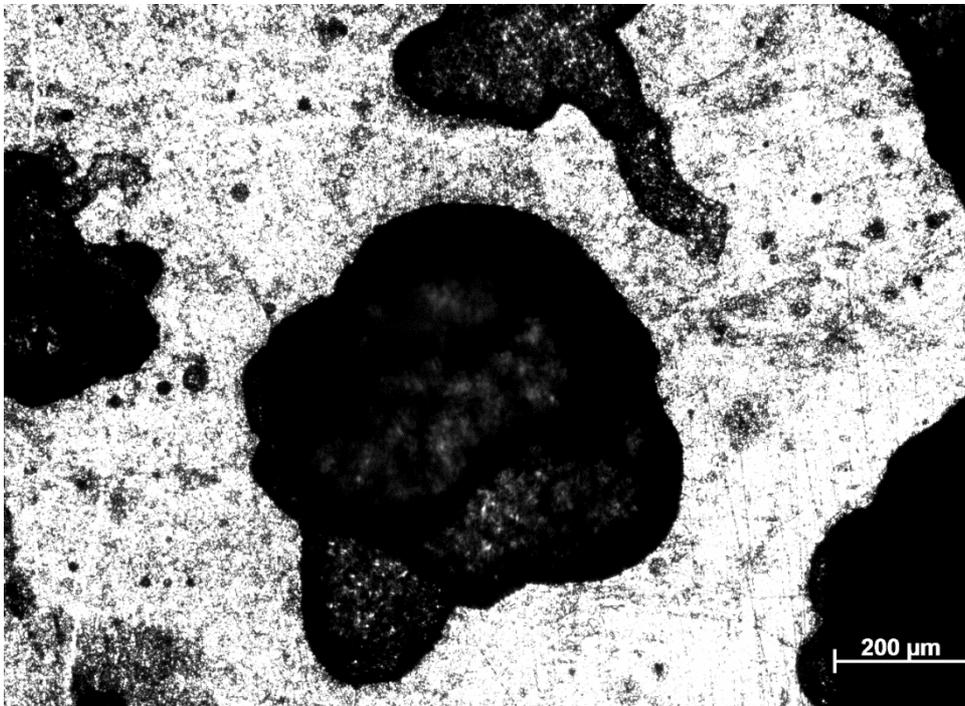
(b)



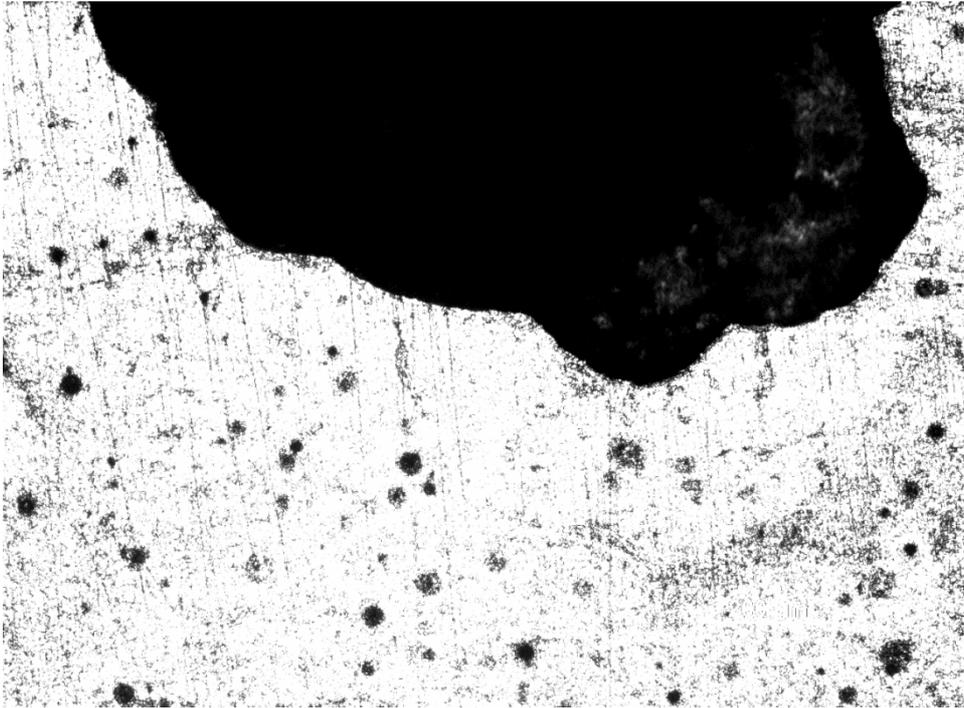
(c)



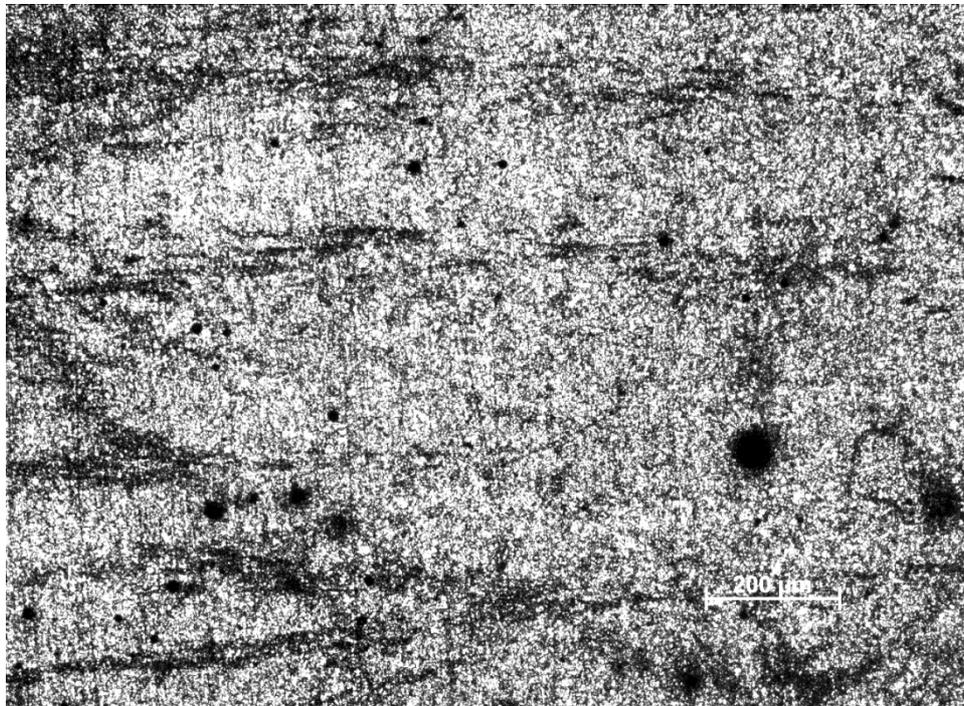
(d)



(e)



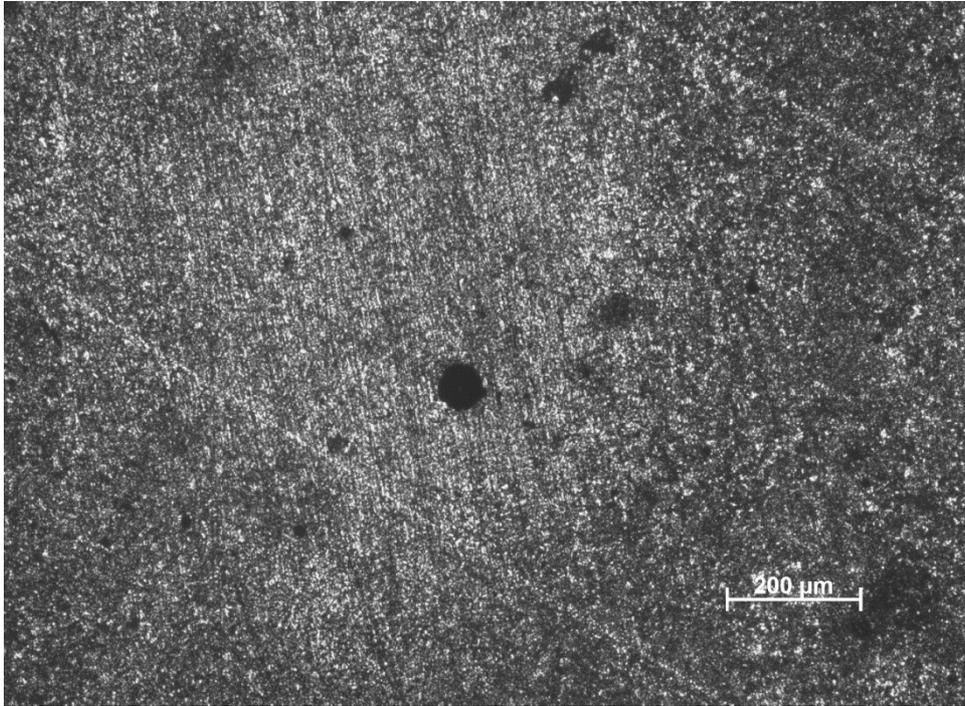
(f)



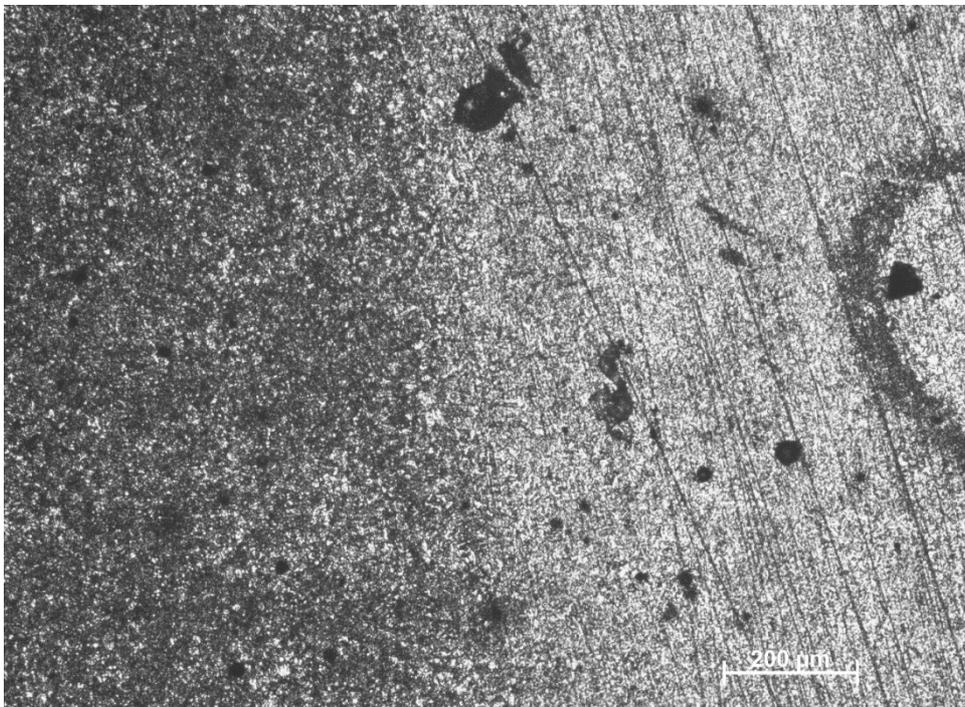
Fonte: O Autor

Figura 21 - Imagens de microscopia óptica da superfície da (a) a (f) amostra de aço S690Q, após ensaios de imersão nas soluções de tampão borato TB + NaCl 1,0 mol L⁻¹.

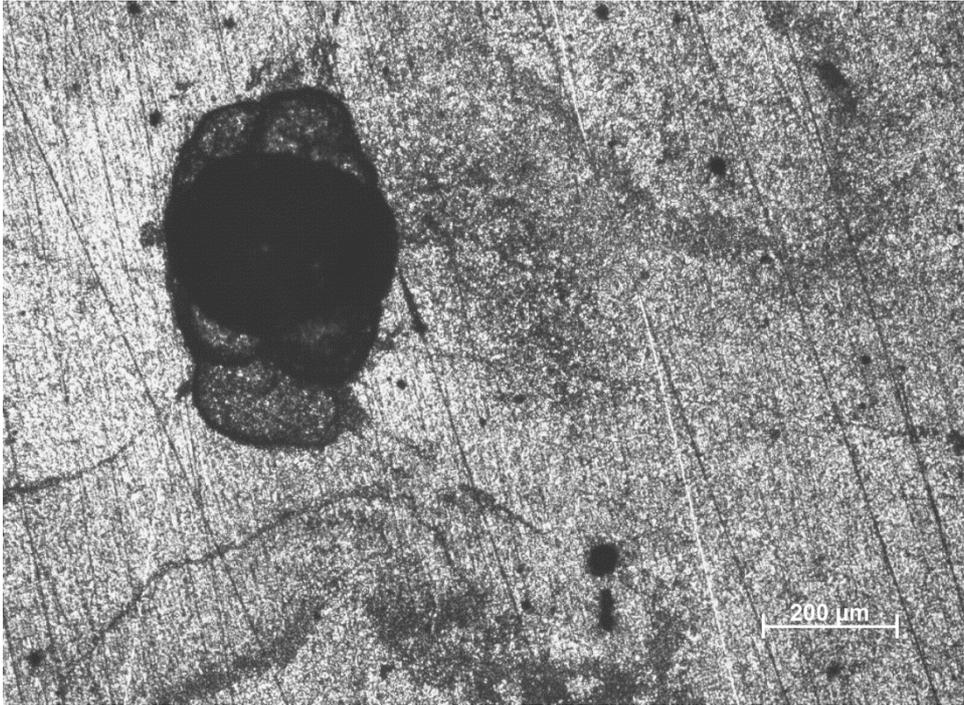
(a)



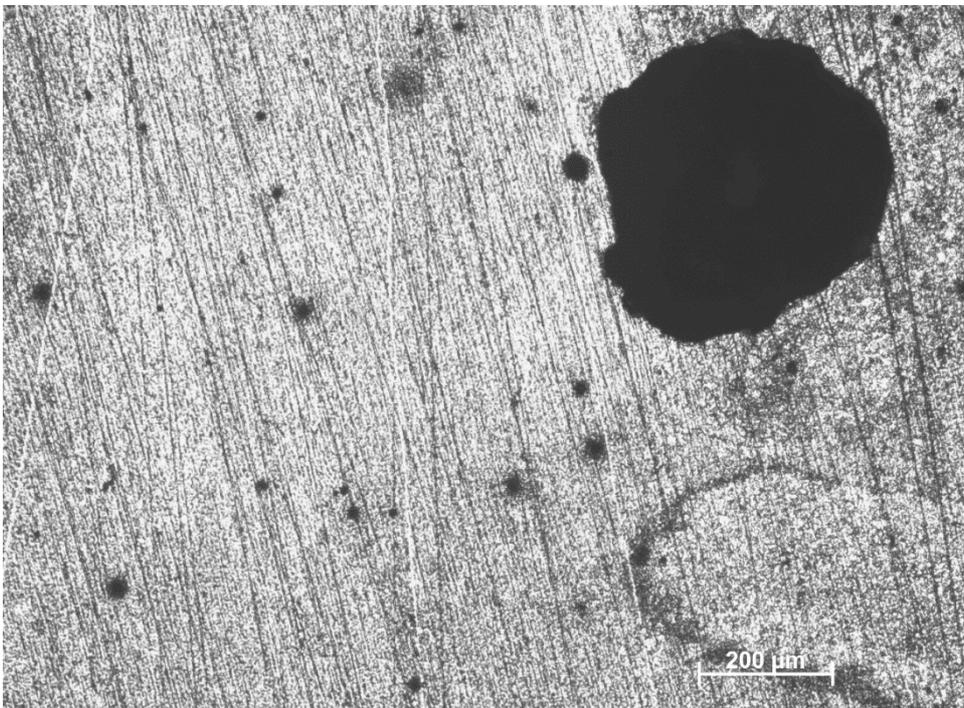
(b)



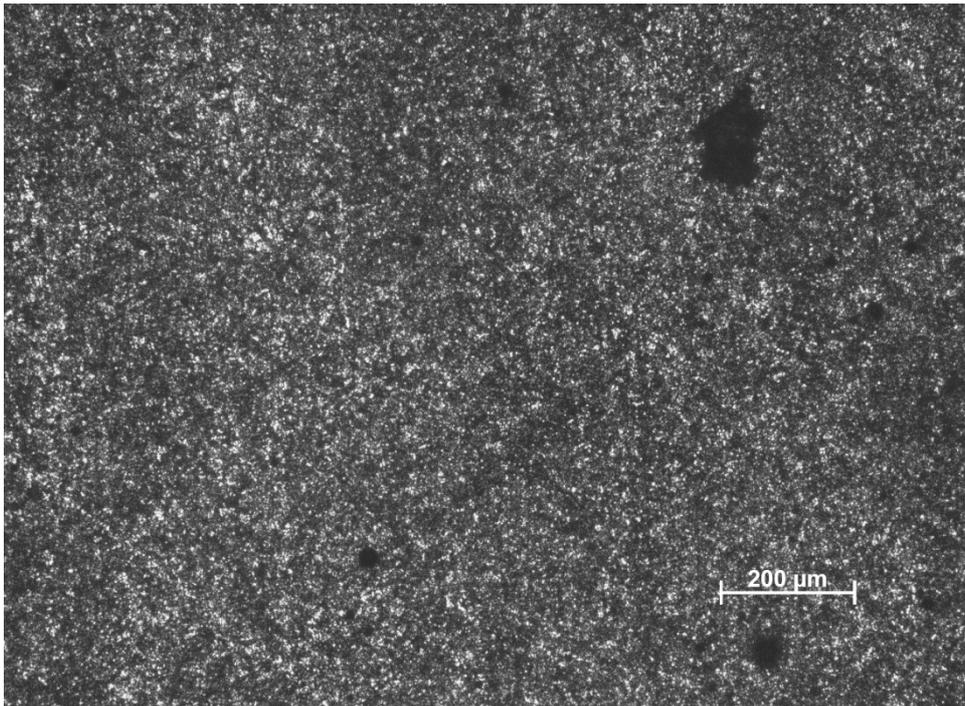
(c)



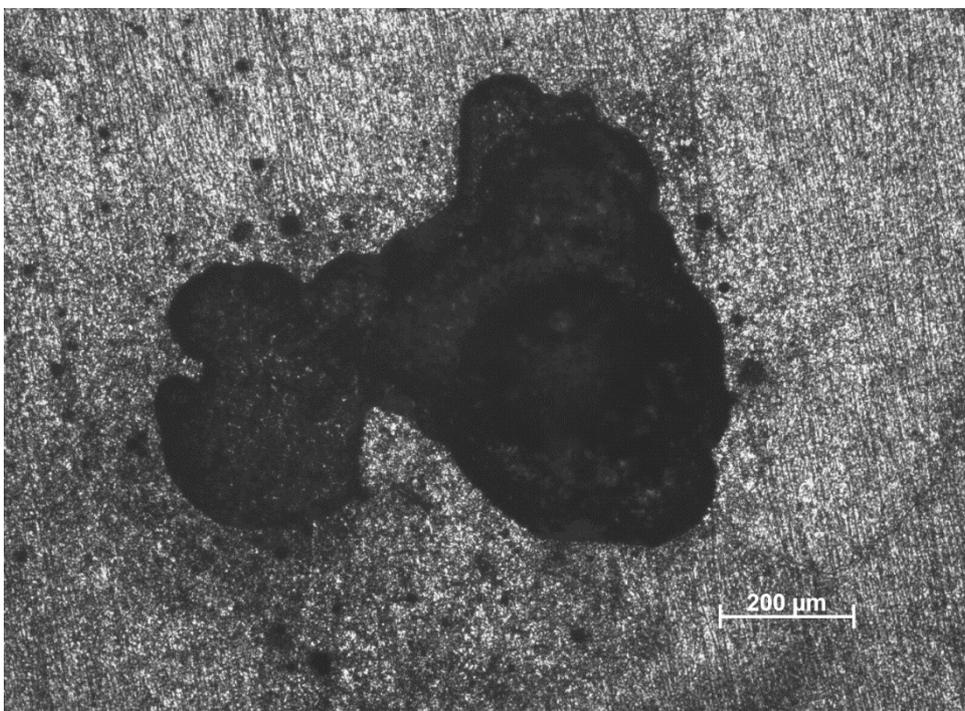
(d)



(e)



(f)



Fonte: O Autor