

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Bruna Carvalho do Nascimento

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA CORROSÃO EM H₂SO₄ 0,5M
DOS AÇOS SA-516 Gr.70, SA-240 TP-316L E SA-516 Gr.70 + SA-240 TP-316L NA
CONDIÇÃO DE CLADEADO POR LAMINAÇÃO PARA UTILIZAÇÃO EM VASO
DE PRESSÃO**

Belo Horizonte

2017

Bruna Carvalho do Nascimento

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA CORROSÃO EM H₂SO₄ 0,5M
DOS AÇOS SA-516 Gr.70, SA-240 TP-316L E SA-516 Gr.70 + SA-240 TP-316L NA
CONDIÇÃO DE CLADEADO POR LAMINAÇÃO PARA UTILIZAÇÃO EM VASO
DE PRESSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. José Rubens Gonçalves Carneiro

Belo Horizonte

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Biblioteca da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

N244e Nascimento, Bruna Carvalho do
Estudo das propriedades mecânicas e da corrosão em H₂SO₄ 0,5M dos aços SA-516 Gr.70, SA-240 TP-316L e SA-516 Gr.70 + SA-240 TP-316L na condição de cladeado por laminação para utilização em vaso de pressão / Bruna Carvalho do Nascimento. Belo Horizonte, 2017.
123 f.: il.

Orientador: José Rubens Gonçalves Carneiro
Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

1. Método dos elementos finitos. 2. Corrosão. 3. Eletroquímica. 4. Ligas (Metalurgia). 5. Aço inoxidável. I. Carneiro, José Rubens Gonçalves. II. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

SIB PUC MINAS

CDU: 621.193

Bruna Carvalho do Nascimento

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA CORROSÃO EM H₂SO₄ 0,5M
DOS AÇOS SA-516 Gr.70, SA-240 TP-316L E SA-516 Gr.70 + SA-240 TP-316L NA
CONDIÇÃO DE CLADEADO POR LAMINAÇÃO PARA UTILIZAÇÃO EM VASO
DE PRESSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Prof. Dr. José Rubens Gonçalves Carneiro – PUC Minas (Orientador)

Prof. Dr. Pedro Paiva Brito – PUC Minas (Banca Examinadora)

Prof. Dr. Pedro Américo Almeida Magalhães Júnior – PUC Minas (Banca Examinadora)

Prof^a. Dr^a. Renata Braga Soares – UFMG (Banca Examinadora)

Prof^a. Dr^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins – UFMG (Banca Examinadora)

Belo Horizonte, 27 de março de 2017.

*Aos meus pais por todo apoio e incentivo,
e aos meus amigos por tornarem a
caminhada mais fácil e bela.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor José Rubens Gonçalves Carneiro, sempre de prontidão, paciente e incansável em seu dom de disseminar o conhecimento de forma tão relevante, agradeço pelos ensinamentos, que não se restringem à academia, pela amizade e compreensão.

Ao Professor Carlos Roberto de Araújo, pelos ensinamentos, pelo tempo despendido e pelo suporte na realização desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da PUC Minas, em nome de todos os professores e funcionários, e à CAPES por possibilitarem a realização desta conquista.

Aos colegas do mestrado e aos técnicos dos laboratórios da PUC Minas unidades Contagem e Coração Eucarístico pelos momentos de estudo e ajudas constantes.

Aos amigos, por perdoarem minhas faltas, pelo apoio, incentivo, pela compreensão e por tornarem a caminhada mais divertida. Um agradecimento especial àqueles que colaboraram diretamente nesta pesquisa: André Bragança, Lucas Costa, Marcelle Silva, Matheus Magalhães e Raphael Vicari.

Ao Stephan, que esteve comigo na maior parte desta jornada, obrigada pela paciência, por ser força quando precisei e por não me deixar desanimar.

Por fim, agradeço profundamente à minha família: aos meus irmãos, Thiago e Daniela, e aos meus pais, Noely e Marcio, pelos exemplos de determinação e força, por acreditarem em mim e por todo amor a mim dispensado.

E a Deus, pelo dom da vida.

RESUMO

O processo de cladeamento consiste na deposição de um material dissimilar na superfície de um material base, chamado de substrato, obtendo-se uma forte ligação metalúrgica na interface bimetalica. A chapa de clad é constituída de uma camada de metal de revestimento integralmente aderida a um metal base mais espesso e, geralmente, de menor custo. Esta disposição tem sido amplamente utilizada na construção de equipamentos que necessitam de resistência à corrosão, como no caso de vasos de pressão que armazenam ácidos e produtos químicos que aceleram a corrosão de aços estruturais simples. No presente trabalho foi realizado o estudo comparativo das propriedades da combinação de dois materiais, unidos mecanicamente por laminação a quente, e os mesmos materiais na condição isolada para aplicação em um vaso de pressão de armazenamento de H_2SO_4 . Avaliou-se as propriedades mecânicas obtidas através do ensaio de tração e da simulação estrutural das amostras pelo método dos elementos finitos (MEF), analisou-se a morfologia da fratura das amostras ensaiadas em que foram utilizados aço inoxidável SA-240 TP-316L como metal de revestimento e aço carbono SA-516 Gr.70 como metal base. Avaliou-se também a resistência à corrosão eletroquímica em H_2SO_4 0,5M deste material cladeado em uma situação em que ambos os metais estejam expostos ao ácido e, após esta análise, conciliou-se as informações estruturais e corrosivas e analisou-se numericamente um vaso de pressão, pelo método dos elementos finitos, a melhor proporção. Concluiu-se que o material mais indicado para construção de um vaso de pressão submetido a condições semelhantes às testadas neste trabalho é o cladeado com 9 mm de aço carbono por 3 mm de aço inoxidável, pois este alia melhores propriedades mecânica e de resistência à corrosão.

Palavras-chave: Cladeamento. Ensaio de tração. Método de elementos finitos. Corrosão eletroquímica.

ABSTRACT

The cladding process consists of depositing a dissimilar material on the surface of a base material, called substrate, resulting in a strong metallurgical bond at bimetallic interface. The clad plate consists of a layer of coating metal integrally adhered to a thicker and generally lower cost base metal. This arrangement has been highly used in construction of equipment that requires corrosion resistance, as in the case of pressure vessels that store acids and chemicals that accelerate the corrosion of simple structural steels. This research makes the comparative study of properties of the combination of two materials combined, mechanically joined by hot rolling, and the same materials in the isolated condition for application in a storage pressure vessel of H₂SO₄. The mechanical properties that was obtained were evaluated by performing the tensile test and the structural simulation of the samples were evaluated by the finite element method (FEM), the fracture morphology were analyzed at the tested samples of SA-240 TP-316L stainless steel as coating metal and SA-516 Gr.70 carbon steel as base metal. The resistance to electrochemical corrosion in H₂SO₄ 0,5 M of this clad material was also evaluated in a situation where both metals are exposed to the acid. After this analysis the structural and corrosive information were reconciled and a pressure vessel was numerically analyzed by the finite element method. It was concluded that the most suitable material for the construction of a pressure vessel subjected to conditions similar to those tested in this work is the cladding with 9 mm of carbon steel and 3 mm of stainless steel thickness, since this ally the better mechanical properties and resistance to corrosion.

Keywords: Clad. Cladding. Tensile test. Finite element method. Electrochemical corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Gráfico dos preços mundial dos aços	23
Figura 2	Gráfico tensão de escoamento dos aços.....	24
Figura 3	Diferentes tipos de aços inoxidáveis a partir do aço 304.....	25
Figura 4	Esquemático de chapa cladeada.....	28
Figura 5	Processo de colaminação de chapas cladeadas	29
Figura 6	Exemplo de reação anódica. Dissolução do ferro.....	30
Figura 7	Exemplo de reação catódica. Evolução do hidrogênio no ferro imerso em uma solução ácida.....	31
Figura 8	Reações eletroquímicas conjuntas ocorrendo em diferentes lugares sobre a superfície de um mesmo metal para ferro em uma solução ácida.	31
Figura 9	Curva de polarização por concentração	34
Figura 10	Curva de polarização anódica (esquemática).....	35
Figura 11	Curva de polarização teórica de metais que apresentam o fenômeno de passivação em um determinado meio, em que o filme de óxido é extremamente estável e tem alta resistividade elétrica.....	37
Figura 12	Curva típica de metais passiváveis com película protetora de baixa resistividade elétrica.....	38
Figura 13	Curva típica de metais passiváveis com películas protetoras instáveis	38
Figura 14	Curva de polarização potenciodinâmica esquemática de materiais que sofrem passivação em solução ácida	39
Figura 15	Circuito equivalente simples do modelo da dupla camada elétrica.....	42
Figura 16	Arranjo experimental típico para a realização das medidas de EIE em sistemas eletroquímicos.....	43
Figura 17	Circuito elétrico equivalente - representação da dupla camada elétrica com a resistência à polarização R_p em paralelo com a capacitância C_{dl}	43
Figura 18	Circuito elétrico equivalente, análogo à Figura 17, mostrando-se a resistência do eletrólito R_{el}	44
Figura 19	Circuito equivalente contendo uma bobina (indutivo).	44
Figura 20	Circuito equivalente de um processo corrosivo contendo resistências, um capacitor e uma bobina.....	44
Figura 21	Circuito equivalente de uma reação corrosiva com duas etapas.....	45

Figura 22	Circuito elétrico equivalente de um processo corrosivo controlado por mecanismo cinético difusional.....	45
Figura 23	Circuito equivalente com introdução de CPE, proposto por Feliu <i>et al.</i> (1998) .	47
Figura 24	Diagrama de Bode para determinação dos parâmetros R_p , R_e e C_{dl}	48
Figura 25	Diagrama de Bode para determinação dos parâmetros $\theta_{m\acute{a}x}$ e $f_{m\acute{a}x}$	48
Figura 26	Curva de polarização anódica da corrosão do aço carbono em 0,5 M H_2SO_4 desaerada à temperatura de 25°C.....	54
Figura 27	Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica obtido no potencial de corrosão do aço carbono em 0,5 M H_2SO_4 desaerada à temperatura de 25°C – Representação de Nyquist.....	55
Figura 28	(a) Diagrama de Nyquist com seu circuito equivalente e (b) curvas de polarização típicas de aço carbono em 0,5 M H_2SO_4 na ausência e na presença de diferentes concentrações de CZD	55
Figura 29	Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços X70, 316 SS e do revestimento Ni-Cr-Mo em diferentes soluções simuladas.....	58
Figura 30	Diagrama de Nyquist para imersão nas diferentes soluções (a) aço X70, (b) aço inoxidável 316 e (c) revestimento Ni-Cr-Mo	58
Figura 31	Circuito elétrico equivalente (a) aço X70 e (b) aço inoxidável 316 e revestimento Ni-Cr-Mo	60
Figura 32	Esquema da estrutura de duas camadas do filme de TiO_2 . (a) camada fina e (b) camada espessa sobre o aço. O aumento da espessura total da película de TiO_2 gera uma região de elevada densidade na interface entre o aço e a camada de TiO_2 interna, conduzindo a uma redução efetiva da espessura da camada d_L	63
Figura 33	Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço ASME SA-240 TP. 316L.....	64
Figura 34	Diagramas de Bode e Nyquist para os aços carbono ASME SA-516 Gr. 60N e inoxidável ASME SA-240 TP. 316L obtidos em solução 0,1 mol/L de H_2SO_4 à temperatura ambiente.....	65
Figura 35	Circuito elétrico equivalente para os diagramas de impedância eletroquímica para os aços (a) carbono ASME SA-516 Gr. 60N e (b) inoxidável ASME SA-240 TP. 316L obtidos em solução 0,1 mol/L de H_2SO_4 à temperatura ambiente	65
Figura 36	Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços carbono ASME SA- 516 Gr. 70, inoxidável austenítico ASME SA-240 TP 317L e inoxidável duplex, obtidas à temperatura ambiente em solução H_2SO_4 0,5 M, não aerada	66

Figura 37	Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, representação de Nyquist, para os aços carbono ASME SA-516 Gr. 70, inoxidável austenítico ASME SA-240 TP 317L e inoxidável duplex, obtidos à temperatura ambiente, em solução 0,5 mol/L H ₂ SO ₄ , não aerada	67
Figura 38	Modo de flambagem de um tampo elipsoidal sob pressão	69
Figura 39	Tampo 1 3D: Distribuição de deformações plásticas equivalentes da teoria de grandes deformações através do critério de Curvatura de Trabalho Plástico para Deformação Plástica Crítica: (a) perturbação geométrica e (b) perturbação de carga.....	70
Figura 40	Tampo 2 3D: Distribuição de deformações plásticas equivalentes da teoria de grandes deformações através do critério de Curvatura de Trabalho Plástico para Deformação Plástica Crítica: (a) perturbação geométrica e (b) perturbação de carga.....	71
Figura 41	(a) configuração do vaso de pressão com o bocal. (b) detalhe da geometria e malha da junção vaso/bocal.....	73
Figura 42	Tensões radiais em função do raio do vaso (r) para a solução analítica ("Analítico") e a solução por elementos finitos ("EF").	73
Figura 43	Tensões axiais em função do raio do vaso (r) para a solução analítica ("Analítico") e a solução por elementos finitos ("EF").	74
Figura 44	Fluxograma do procedimento experimental	75
Figura 45	Exemplo de defeito através do clad	76
Figura 46	Corpos de prova para o ensaio de tração	77
Figura 47	Região da fratura do corpo de prova de tração, já seccionada e no porta amostra para análise no MEV	79
Figura 48	Impressão de microdureza Vickers na amostra observada e medida em microscópio ótico.....	80
Figura 49	Diferença de comportamento em água de torneira: (a) desaerado, (b) não-aerado, (c) aerado	81
Figura 50	Montagem dos eletrodos para realização dos ensaios eletroquímicos.....	82
Figura 51	Modelo do corpo de prova feito no SOLIDWORKS®	84
Figura 52	Modelo do vaso de pressão feito no SOLIDWORKS®	84
Figura 53	Malha gerada para o modelo do corpo de prova de tração	86
Figura 54	Malha gerada para o modelo do vaso de pressão	86

Figura 55	Micrografia das amostras de aço inoxidável e aço carbono	88
Figura 56	Micrografia da interface bimetálica.....	89
Figura 57	Curva de potencial de circuito aberto (OCP – <i>open circuit potential</i>) para os aços em H ₂ SO ₄ 0,5M à temperatura ambiente.....	90
Figura 58	Curva de polarização potenciodinâmica para as amostras avaliadas em H ₂ SO ₄ 0,5M à temperatura ambiente	91
Figura 59	Gráfico Potencial de corrosão por razão de área relativa entre aço carbono e inoxidável das amostras cladeadas analisadas.....	93
Figura 60	Gráfico Densidade de corrente de corrosão por razão de área relativa entre aço carbono e inoxidável das amostras cladeadas analisadas.	93
Figura 61	Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica médias para os aços estudados, obtidas em solução H ₂ SO ₄ 0,5 M, não aerada, à temperatura ambiente	95
Figura 62	Ampliação da região catódica da curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável 316L e a interseção com o ramo anódico da curva de polarização potenciodinâmica do aço carbono estudado, obtidas em solução H ₂ SO ₄ 0,5M, não aerada, à temperatura ambiente	98
Figura 63	Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) para o aço inoxidável316L obtido em solução H ₂ SO ₄ 0,5 M, à temperatura ambiente	99
Figura 64	Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica (Bode modular) para o aço inoxidável316L obtido em solução H ₂ SO ₄ 0,5 M, à temperatura ambiente	100
Figura 65	Circuito elétrico equivalente para o mecanismo de corrosão do aço inoxidável SA-240 TP.316L em H ₂ SO ₄ 0,5M à temperatura ambiente.....	100
Figura 66	Diagramas de Espectroscopia de Impedância eletroquímica (Nyquist) comparativo do aço carbono ASTM-516 Gr.70 e das amostras cladeadas com aço inoxidável SA-240 TP-316L em espessuras distintas, em H ₂ SO ₄ 0,5 M à temperatura ambiente.....	101
Figura 67	Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica (Bode modular) para o aço carbono SA-516 e aços cladeados estudados, obtido em solução H ₂ SO ₄ 0,5 M, à temperatura ambiente	102
Figura 68	Circuito elétrico equivalente para o mecanismo de corrosão do aço carbono ASTM-516 Gr.70 puro em H ₂ SO ₄ 0,5 M à temperatura ambiente.....	103

Figura 69	Circuito elétrico equivalente para o mecanismo de corrosão do aço carbono ASTM-516 Gr.70 cladeado com aço inoxidável SA-240 TP-316L, em H ₂ SO ₄ 0,5 M à temperatura ambiente	103
Figura 70	Comparação comportamento plástico das amostras	106
Figura 71	Fractografias aço inoxidávelSA-240 TP316 e aço carbono SA-516 Gr70.....	107
Figura 72	Fractografia das amostras cladeadas.....	108
Figura 73	Detalhe da fratura do aço inoxidável na condição de cladeado.....	108
Figura 74	Avaliação da distribuição da tensão de Von Mises do ensaio de tração no corpo de prova de aço inoxidável TP-316L pelo método dos elementos finitos.....	109
Figura 75	Resultados dos ensaios de tração físico e numérico do aço carbono ASTM-516 Gr.70	110
Figura 76	Resultados dos ensaios de tração físico e numérico do aço inoxidável TP-316L	110
Figura 77	Resultados dos ensaios de tração físico e numérico da chapa cladeada com 6mm de espessura de aço carbono e 3mm de espessura de aço inoxidável.....	111
Figura 78	Resultados dos ensaios de tração físico e numérico da chapa cladeada com 9mm de espessura de aço carbono e 3mm de espessura de aço inoxidável.....	111
Figura 79	Resultados dos ensaios de tração físico e numérico da chapa cladeada com 12mm de espessura de aço carbono e 3mm de espessura de aço inoxidável.....	112
Figura 80	Resultado das tensões equivalentes de Von Mises para o vaso de pressão fabricado com cladeado contendo 6 mm de espessura de aço carbono e 3 mm de espessura de aço inoxidável	113
Figura 81	Resultado das tensões equivalentes de Von Mises para o vaso de pressão fabricado com cladeado contendo 12 mm de espessura de aço carbono e 3 mm de espessura de aço inoxidável	114
Figura 82	Resultado das tensões equivalentes de Von Mises para o vaso de pressão fabricado com cladeado contendo 9 mm de espessura de aço carbono e 3 mm de espessura de aço inoxidável	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 304 em % peso	22
Tabela 2	Taxas de Corrosão (em mm por ano) de aço carbono e aços inoxidáveis austeníticos 304 SS e 316 SS em ácido sulfúrico.	22
Tabela 3	Composição química do aço inoxidável austenítico SAE/AISI 316L em percentual em peso	27
Tabela 4	Propriedades eletroquímicas do aço inoxidável AISI 316L e espécimes de reparo de solda quando imersos em solução de NaCl 1 M H ₂ SO ₄ + 3,5% NaCl a 25 ° C.	57
Tabela 5	Resultado da análise química e dureza das amostras.....	88
Tabela 6	Potenciais de circuito aberto (OCP) e tempo de estabilização obtidos das curvas de estabilização de potencial com o tempo em H ₂ SO ₄ 0,5 M à temperatura ambiente.....	91
Tabela 7	Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras analisadas em H ₂ SO ₄ 0,5 M à temperatura ambiente.....	92
Tabela 8	Relação de áreas e parâmetros eletroquímicos das amostras de aço carbono SA-516 Gr.70 (C) cladeadas com aço inoxidável SA-240 TP-316L (Inox).....	94
Tabela 9	Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras analisadas em H ₂ SO ₄ 0,5 M à temperatura ambiente.....	97
Tabela 10	Parâmetros eletroquímicos experimentais obtidos do circuito equivalente dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável SA-240 TP. 316L em solução de H ₂ SO ₄ 0,5M, não aerado	101
Tabela 11	Parâmetros eletroquímicos experimentais obtidos do diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono SA-516 Gr. 70 em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 M, não aerado.....	104
Tabela 12	Parâmetros eletroquímicos experimentais obtidos dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para os aços cladeados, em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 M, não aerado	104
Tabela 13	Resumo dos resultados do ensaio de tração.....	105
Tabela 14	Valores de referência	105
Tabela 15	Coeficientes da equação de Hollomon	106

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Parâmetros eletroquímicos em uma curva de polarização potenciodinâmica	39
Quadro 2	Combinações de cargas e fatores de carga para uma análise elasto-plástica.....	51
Quadro 3	Descrição das cargas	52
Quadro 4	Parâmetros dos ensaios eletroquímicos	83

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Justificativa	19
1.2 Objetivos gerais	20
1.3 Objetivos específicos.....	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 Aço Carbono	21
2.2 Aço Inoxidável	22
<i>2.2.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos</i>	<i>26</i>
2.3 Cladeamento	28
2.4 Corrosão	30
<i>2.4.1 Polarização.....</i>	<i>33</i>
<i>2.4.2 Passivação.....</i>	<i>35</i>
<i>2.4.3 Métodos e técnicas de estudo da corrosão eletroquímica.....</i>	<i>36</i>
<i>2.4.3.1 Polarização potenciodinâmica</i>	<i>36</i>
<i>2.4.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....</i>	<i>40</i>
2.5 Análise estrutural de vasos de pressão	48
3 ESTADO DA ARTE.....	54
3.1 Corrosão de aço carbono/inoxidávelatravés de técnicas eletroquímicas.....	54
<i>3.1.1 Corrosão do aço carbono.....</i>	<i>54</i>
<i>3.1.2 Corrosão do aço inoxidável austenítico.....</i>	<i>56</i>
<i>3.1.3 Corrosão do aço cladeado</i>	<i>63</i>
3.2 Na análise por elementos finitos de vasos de pressão e componentes	68
4 METODOLOGIA.....	75
4.1 Procedimento Experimental	75
4.2 Análise Química, Metalográfica e Mecânica.....	76
4.3 Ensaio eletroquímicos	81
<i>4.3.1 Preparo da Solução.....</i>	<i>81</i>
<i>4.3.2 Procedimento experimental.....</i>	<i>81</i>
4.4 Modelagem computacional e simulação numérica	83
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
5.1 Caracterização dos Materiais	88
5.2 Ensaio eletroquímicos	89
<i>5.2.1 Ensaio preliminares das amostras com variação da área anódica (aço carbono).....</i>	<i>90</i>
<i>5.2.2 Ensaio das amostras com variação da área catódica (aço inoxidável).....</i>	<i>95</i>
5.3 Ensaio de tração.....	105
5.4 Fractografia.....	107
5.5 Análise estrutural pelo método dos elementos finitos	109

6 CONCLUSÕES.....	116
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

1 INTRODUÇÃO

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) define o petróleo como uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido (BRASIL, 2011). O petróleo como fonte de energia foi se impondo ao longo do tempo e hoje, com o advento da petroquímica, além da utilização dos seus derivados, centenas de novos produtos são produzidos, muitos deles diariamente utilizados como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc. Então, além de produzir o combustível, o petróleo, passou a ser claramente imprescindível às facilidades e comodidades da vida moderna (THOMAS, J. E., 2001).

De seus hidrocarbonetos são extraídas várias substâncias utilizadas no dia-a-dia como gás natural, GLP (gás liquefeito de petróleo), gasolina, querosene, óleo diesel, óleos lubrificantes e matérias-primas para a indústria petroquímica. Contudo, também, apresenta em sua constituição diversas impurezas como compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos, água, sais minerais e areia, sendo tais impurezas capazes de conferir ao petróleo um elevado grau de corrosividade (COSULTCHI, 2001; TURNBULL e GRIFFITHS, 2003).

O petróleo ao ser extraído e processado pelas refinarias, entra diretamente em contato com dutos e equipamentos, dentre eles, destacam-se os vasos de pressão, os quais são de maior tamanho, peso e custo unitário, representando em média 60% do custo total dos materiais e equipamentos de uma unidade de processo (TELLES, 2007). Tais vasos são destinados ao armazenamento, manuseio ou distribuição de fluidos dentro das refinarias, petroquímicas e demais indústrias de processo. Muitos destes vasos são construídos de aço carbono. Do ponto de vista da corrosão, o que torna o petróleo agressivo aos aços utilizados na confecção deste equipamento é a fase aquosa presente. Esta fase aquosa, conhecida como água de produção, solubiliza gases, como o CO₂ e o H₂S, ácidos orgânicos, como o ácido fórmico e o acético (mais comuns) e sais (orgânicos e inorgânicos) que afetam diretamente a durabilidade destes aços ao longo do tempo. Temperatura, pressões parciais dos gases e fluxo dos fluidos também afetam a corrosividade da fase aquosa (THOMAS, J. E., 2001; MACHADO *et al.*, 2005; BABAIAN-KIBALA *et al.*, 1993).

Além desta corrosividade intrínseca ao petróleo, no Brasil, o interesse em corrosão por ácido sulfúrico tem crescido nas indústrias petroquímica e de óleo e gás devido à recente política relativa à transformação de H₂S e SO_x, gerados durante a extração e refino, em ácido

sulfúrico (H_2SO_4) (PANOSSIAN *et al.*, 2012). Esta política tem sido adotada a fim de reduzir o impacto negativo do lançamento destes gases na atmosfera devido à queima dos combustíveis ser a maior causa de aquecimento global. De acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE), combustíveis fósseis, na forma de óleo e gás natural, correspondem à aproximadamente 60% da demanda global de energia (Key World Energy Statistics, 2009). Portanto, um dos desafios que as indústrias petroquímicas e de óleo e gás vem enfrentando é encontrar crescimento industrial sem induzir a mudanças na estabilidade do clima global. O ácido sulfúrico, por sua vez, é um forte oxidante e desidratador. Pode entrar em combustão com outros materiais (madeira, papel, óleo, etc.) e reage com água (PANOSSIAN, 2012). Por ser agressivo, ataca os materiais metálicos utilizados na construção dos vasos, principalmente o aço carbono e aços inoxidáveis (TELLES, 2007). Tais materiais são selecionados de acordo com a faixa de concentração do ácido com o qual está em contato, uma vez que a taxa de corrosão dos metais varia com essa mesma concentração.

Os equipamentos construídos inteiramente de aço inoxidável são mais caros em razão do preço da matéria prima e da menor resistência mecânica o que faz com que os equipamentos sejam construídos com paredes mais espessas, a fim de garantir os requisitos de estabilidade e segurança impostos pelas normas.

Como alternativa à construção por aço inoxidável, muitos equipamentos são construídos com materiais compósitos. Materiais compósitos são resultados da combinação de dois ou mais materiais distintos para formar um material de engenharia útil, conferindo novas propriedades que não se encontrariam nos materiais de forma isolada (PEREIRA, 2005; FARIA, 2007). O desenvolvimento dos materiais compósitos é motivado pela crescente severidade das condições de operação, especialmente no que se refere à necessidade de combinar propriedades incompatíveis entre si, por exemplo, resistência mecânica e tenacidade. Uma classe de material compósito bastante utilizada são a dos compósitos bimetálicos, os quais são feitos em sua maioria com aço carbono ou aços de baixa liga, também chamados de metal base e o material de proteção (“*clad*”) em um ou em ambos os lados do metal base, resultando num revestimento de alta qualidade que oferece resistência mecânica exigida para material estrutural e resistência à corrosão do material de proteção (PEREIRA, 2005).

O objetivo de um projeto e fabricação adequado é assegurar que tais equipamentos possam exercer suas funções, sem risco considerável, submetidos aos carregamentos, temperaturas e pressões previstas. Para tanto, a análise de tensões pelo método dos elementos finitos é uma metodologia de alta tecnologia que auxilia no dimensionamento adequado do

vaso, avaliando os pontos de tensão, tornando o projetista capaz de alterar o projeto, a fim de atender os requisitos de espessura mínima e pressão de trabalho especificados pela norma.

Atualmente, a literatura sobre a resistência à corrosão dos aços cladeados por laminação em ambiente ácido é escassa, necessitando que pesquisas sejam desenvolvidas neste campo. Araújo *et al.* (2012) estudaram a corrosão eletroquímica de um aço carbono ASME SA-516 Gr. 60N cladeado com aço inoxidável ASME SA-240 TP. 316 L, porém cladeados por explosão. Já estes aços na condição de isolados vem sendo estudados na literatura. Panossian *et al.* (2012) mostra uma revisão dos desenvolvimentos na área da corrosão dos aços carbonos por ácido sulfúrico concentrado. Como, desde o início, os aços inoxidáveis austeníticos foram desenvolvidos para oferecer maior resistência à corrosão, tem-se estudos sobre a corrosão destes aços em diversos meios que datam longo período. Alguns desenvolvimentos mais relevantes para esta pesquisa podem ser encontrados nos trabalhos de AghaAli *et al.* (2014), Huang *et al.* (2016) e Hartwig *et al.* (2017).

No campo de análise de vasos de pressão por elementos finitos, muitos trabalhos são desenvolvidos ora focando uma rica análise dos detalhes e de pontos de interesse dos vasos de pressões, como o trabalho de Mackenzie *et al.* (2008), ora desenvolvido em materiais não cladeados, como os trabalhos de Vedeld e Sollund (2014) e Skopinsky *et al.* (2015). Em contrapartida, esta pesquisa busca o entendimento geral do comportamento das tensões atuantes e de seus componentes de maneira integrada num material cladeado. Além de aliar resultados da análise de tensão com resultados de resistência à corrosão.

1.1 Justificativa

O desenvolvimento proposto nesta pesquisa se apoia nas seguintes justificativas: (i) existe demanda por parte das indústrias de processo, em particular refinarias e petroquímicas, por equipamentos para armazenagem de ácido sulfúrico de baixo custo; (ii) o desenvolvimento do projeto de vasos de pressão em chapas cladeadas reduziria bastante o gasto com vasos inteiramente em aço inoxidável austenítico, uma vez que compatibiliza propriedades de resistência mecânica e à corrosão utilizando um material mais barato (aço carbono), reduzindo a demanda do material mais oneroso (iii) definir as espessuras do aço carbono e inoxidável que otimizem as propriedades de resistência à corrosão.

1.2 Objetivos gerais

Atualmente, os vasos de pressão são projetados considerando as contribuições individualizadas dos aço carbono e aço inoxidável, respectivamente, na resistência mecânica e resistência à corrosão. Os fornecedores do compósito cladeado por laminação não objetivam assegurar a maior eficiência desse compósito no que tange à resistência mecânica e à corrosão. Esse procedimento reduz a flexibilidade dos projetos estruturais dificultando o processamento e elevando o custo de fabricação. O objetivo é avaliar estas propriedades do compósito otimizando o desempenho na planta industrial.

A variação da espessura do aço carbono foi selecionada de forma a preservar a interface do compósito. Já a variação da espessura do aço inoxidável foi selecionada a partir do resultado preliminar de corrosão, que apontou a melhor espessura de aço carbono.

1.3 Objetivos específicos

- a) Avaliar o comportamento, frente à corrosão, do aço carbono cladeado, variando a espessura das amostras em: 3mm TP-316L x 6mm SA-516; 3mm TP-316L x 9mm SA-516; 3mm TP-316L x 12mm SA-516; 1mm TP-316L x 9mm SA-516; 2mm TP-316L x 9mm SA-516; 3mm TP-316L x 9mm SA-516 através das técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.
- b) Analisar a distribuição de tensões, pelo método dos elementos finitos, em um vaso de pressão em condições de operação para a configuração que apresentar melhor resultado nos ensaios mecânicos e nos testes de corrosão.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Aço Carbono

Os aços são ligas Fe-C, cujo teor carbono situa entre 0,0010 e 2,00% em peso contendo, ainda, elementos residuais decorrentes do processo de fabricação. Os aços, dentre as diversas ligas metálicas, destacam-se pela sua presença no meio industrial atribuída à possibilidade de diferentes combinações de composição, microestrutura e propriedades.

As propriedades mecânicas dos aços carbono são particularmente sensíveis à composição química, estrutura e ao processamento termomecânico. De modo geral, os aços carbono são classificados em baixo ($\%C < 0,25\%$ em peso), médio ($\%C < 0,55\%$ em peso) e alto teor de carbono ($\%C > 0,55\%$ em peso) (ASM HANDBOOK, 1993). Os aços de baixo carbono possuem um limite de escoamento de 275MPa (40.000 psi), limites de resistência à tração entre 415 e 550 MPa (60.000 e 80.000 psi), e uma ductilidade de 25% de alongamento na condição de laminado. Os principais constituintes presentes na microestrutura dos aços carbono na condição de recozimento pleno à temperatura ambiente são ferrita, cementita e perlita.

Os aços de alta resistência e baixa liga (ARBL) são estruturais, baixo carbono, contendo microligantes tais como Nb, V e Ti que apresentam tamanho de grão reduzido, carbonetos e temperatura de recristalização mais elevada que os aços de baixo carbono, o que eleva a sua resistência mecânica. Apresentam limite de resistência à tração superior a 480MPa (70.000 psi); são dúcteis, conformáveis e podem ser usinados. Em meio a atmosferas normais, os aços ARBL são mais resistentes à corrosão do que os aços comuns ao carbono, aos quais substituíram em muitas aplicações onde a resistência estrutural é um fator crítico, como, por exemplo, em vasos de pressão (CALLISTER, 2012). As chapas utilizadas na fabricação de equipamentos de processo para a indústria de petróleo não atingem percentual de carbono maior que 0,35% C em peso (TELLES, 2003).

Os aços com médio teor de carbono são, usualmente, tratados termicamente na condição de têmpera/revenimento para elevar a resistência mecânica. Adições de elementos de liga tais como cromo, níquel e molibdênio melhoram a temperabilidade dando origem a uma variedade de combinações resistência-ductilidade. Algumas de suas aplicações incluem rodas, trilhos, máquinas e componentes estruturais que exigem uma combinação de alta resistência mecânica, à abrasão e tenacidade (CALLISTER, 2012).

2.2 Aço Inoxidável

O termo aços inoxidáveis é utilizado para um grupo de ligas que possuem resistência à corrosão em contato com o meio atmosférico, na presença de diversos meios agressivos e em elevadas temperaturas.

Os aços inoxidáveis são ligas ternárias de Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, contendo pelo menos 10,5% em peso de cromo e outros elementos de liga intencionalmente adicionados. O cromo é o elemento químico responsável pela resistência à corrosão nesses aços, sendo esse menos nobre do que o ferro nas séries eletroquímicas. O contato do cromo com oxigênio forma espontaneamente uma película protetora, formada por óxido/hidróxido, que possui boa aderência, impermeabilidade, estabilidade e promove proteção do aço em diferentes meios corrosivos (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

A Tabela 1 apresenta a composição química de um aço inoxidável AISI 304.

Tabela 1 Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 304 em % peso

Fe	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr
65,25 – 70, 1256	0,1	2	1	0	0,045	8,0 – 10,5	18 - 20

Fonte: Adaptado GOVARDHAN, 2012.

A Tabela 2 apresenta a taxa de corrosão dada a concentração de ácido sulfúrico para aço carbono e algumas ligas de aço inoxidável austenítico.

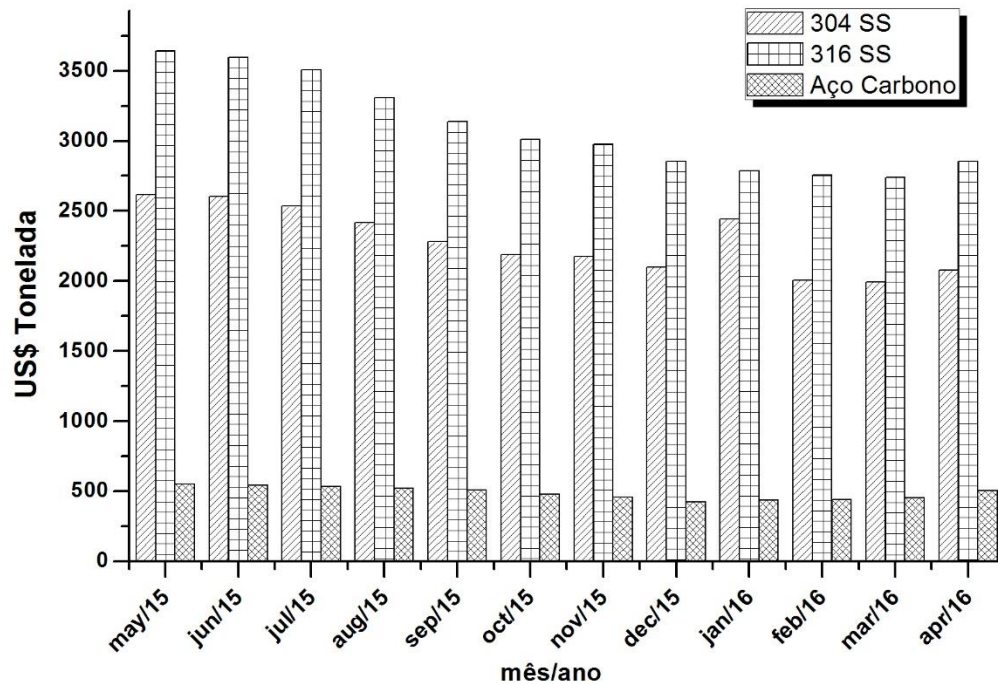
Tabela 2 Taxas de Corrosão (em mm por ano) de aço carbono e aços inoxidáveis austeníticos 304 SS e 316 SS em ácido sulfúrico.

Aço Carbono (33 °C e velocidade do ácido 1 m/s) [mm/ano]		Aço inoxidável austenítico 304 SS (30 °C e velocidade do ácido 0,61 m/s) [mm/ano]		Aço inoxidável austenítico 316 SS (30 °C e velocidade do ácido 0,61 m/s) [mm/ano]	
98% H ₂ SO ₄	0,64	98% H ₂ SO ₄	0,13	98% H ₂ SO ₄	0,13
87% H ₂ SO ₄	11,43	87% H ₂ SO ₄	1,02	87% H ₂ SO ₄	0,51
62% H ₂ SO ₄	7,62	65% H ₂ SO ₄	25,37	65% H ₂ SO ₄	15,24
		2% H ₂ SO ₄	0,51	2% H ₂ SO ₄	0,13

Fonte: Elaborado pela autora com dados extraídos da API 581, 2008.

A Tabela 2 mostra que, em altas concentrações, o aço carbono tem uma maior taxa de corrosão que os aços inoxidáveis austeníticos, entretanto, o custo do aço carbono é muito menor, como mostra a Figura 1.

Figura 1 Gráfico dos preços mundial dos aços

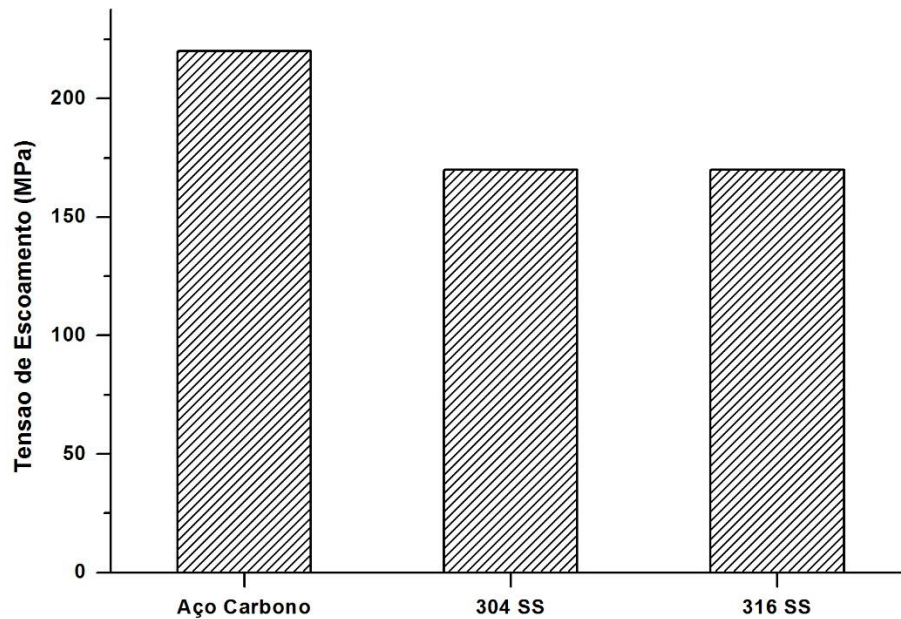


Fonte: elaborado pela autora com dados extraídos do MEPS, 2016.

Por essa razão, o aço carbono é escolhido por indústrias, na maioria dos casos, para a construção dos tanques e vasos de armazenamento de ácido sulfúrico, porém, o sucesso dessa escolha depende significativamente da adoção de medidas apropriadas de prevenção à corrosão.

Por outro lado, equipamentos construídos inteiramente de aço inoxidável são mais caros à indústria devido ao preço da matéria prima (Figura 1) e sua menor resistência mecânica (Figura 2).

Figura 2 Gráfico tensão de escoamento dos aços

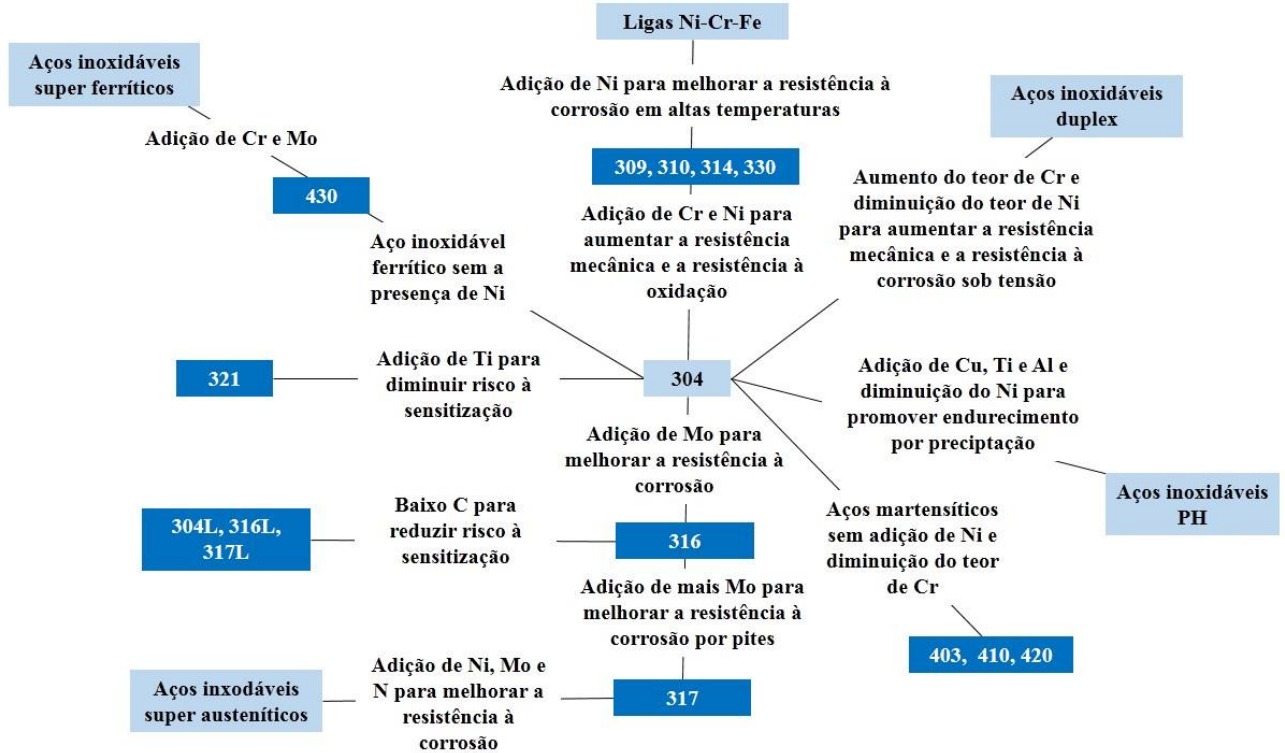


Fonte: elaborado pela autora com dados extraídos do ASME seção II, parte D, 2011.

A tensão de escoamento mais baixa do aço inoxidável comparativamente ao aço carbono exige que a construção dos equipamentos seja de paredes mais espessas, a fim de garantir os requisitos de estabilidade e segurança impostos pelas normas, gastando-se mais material.

Historicamente, os aços inoxidáveis são classificados em função da sua microestrutura em cinco classes diferentes: austeníticos, martensíticos, ferríticos, duplex (ferrítico-austenítica) e endurecíveis por precipitação (LO *et al.*, 2009). Na Figura 3 estão representados alguns aços inoxidáveis modificados a partir do aço 304 conforme a norma americana AISI (“*American Iron and Steel Institute*”) (ALLOY DIGEST SOURCEBOOK: STAINLESS STEELS, 2000; PADILHA; GUEDES, 1994).

Figura 3 Diferentes tipos de aços inoxidáveis a partir do aço 304



Fonte: Adaptado PADILHA & GUEDES, 1994.

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam menor resistência à corrosão em relação aos inoxidáveis austeníticos, porém são mais resistentes à corrosão sob tensão em meios contendo cloretos à corrosão atmosférica e a oxidação. A matriz ferrítica é obtida para adições de cromo entre 11 a 30% e adições de molibdênio até 3% (FARIA, 2006; TERADA, 2008).

Os aços inoxidáveis ferríticos com teor de cromo entre 11 e 18% são utilizados nos sistemas de exaustão de automóveis, pois possuem boa resistência à corrosão e à oxidação e na fabricação de utensílios domésticos; essas ligas apresentam baixas resistência mecânica e soldabilidade.

Os aços inoxidáveis ferríticos com teores de cromo acima de 25% e molibdênio leva à produção dos aços inoxidáveis superferríticos. Nesses aços, os elevados teores de cromo e molibdênio, com baixos teores de carbono, proporcionam a adição de níquel sem desestabilizar a ferrita, com a finalidade obter ganhos na tenacidade e na resistência à corrosão por pites e por frestas (ANDRADE, *et al.* 2008). Os aços inoxidáveis superferríticos possuem excelente resistência à corrosão em frestas e à corrosão sob tensão em meios contendo cloretos (TERADA, 2008).

Os aços inoxidáveis martensíticos possuem teores de cromo entre 10,5% e 18%, níquel até 4% e carbono entre 0,1 e 1,0%. Além desses elementos são adicionados molibdênio,

vanádio, nióbio, alumínio, cobre e titânio com a finalidade de melhorar as propriedades no revenimento. (SERNA-GIRALDO, 2006; McGUIRE, 2008).

Os aços inoxidáveis duplex são constituídos basicamente por ferro, cromo e níquel, mais adições de elementos com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e de corrosão. Esses aços possuem microestrutura ferrítica-austenítica em proporções iguais, suas propriedades mecânicas e de corrosão são superiores aos aços ferríticos e austeníticos. A principal característica desses aços é a combinação favorável entre propriedades mecânicas e de corrosão (pites e frestas). Os aços duplex são amplamente utilizados nas indústrias de papel, petroquímica, nuclear e de dessalinização (MAGNABOSCO, 2001; HONG, *et. al*, 2011).

Os inoxidáveis endurecíveis por precipitação possuem teores de cromo entre 12% e 18% e níquel entre 3% e 10%, bem como adições de cobre, titânio e alumínio que promovem endurecimento por precipitação após tratamento térmico. Esses aços endurecíveis por precipitação têm boa resistência mecânicas e resistência à corrosão moderada, devido aos precipitados existentes na sua microestrutura (McGUIRE, 2008).

2.2.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas à base de Fe-Cr-Ni e adições, que têm a finalidade de alterar suas propriedades e a microestrutura. Essas ligas têm como microestrutura principal a austenita (γ) com reticulado cúbico de faces centrada (CFC), não magnética e não endurecível por tratamento térmico. Os elementos estabilizadores da austenita (gamagênico) são o carbono, manganês, níquel e o nitrogênio (PICKERING, 1983). Possuem limite de resistência à tração da ordem de 65 a 84ksi (450 a 580MPa), limite de escoamento da ordem de 30 a 39ksi (200 a 270MPa), alongamento da ordem de 30 a 45% e dureza da ordem de 187 a 217 Brinell conforme especificado pelo código ASME SA-240.

O carbono está presente em todos os aços, mas, ao contrário do C-Mn e aços estruturais de baixa liga, nos aços inoxidáveis é importante manter o controle do teor de carbono em quantidade inferior a 0,1% em peso. Embora o carbono aumente a resistência mecânica nos aços, ele pode ser prejudicial à resistência à corrosão, visto que combina com o cromo formando carbonetos $M_{23}C_6$ (SCHWEITZER, 2003). Esse carboneto se relaciona com a corrosão intergranular e susceptibilidade a esse ataque corrosivo é causada pelo consumo de cromo para a formação do carboneto, que se precipita nos contornos de grão da austenita. Essa condição é o conhecido fenômeno de sensibilização nos aços inoxidáveis (KRAUSS, 2005). O cromo é

responsável pela formação de fases intermetálicas, como a fase sigma (σ) por exemplo, mas o aumento na quantidade de cromo resulta em perdas nas propriedades mecânicas do material, soldabilidade, tenacidade e utilização em altas temperaturas (LIPPOLD, 2005).

Com a adição de 8% de Níquel e 18% de Cromo ocorre a transição de ferrita para austenita. Em comparação com a estrutura ferrítica, a estrutura austenítica é muito resistente, conformável e tem boa soldabilidade. A adição de níquel também melhora a resistência à corrosão. O teor de níquel varia entre 3,5 e 37%, enquanto o teor de cromo entre 15 e 26%. O manganês normalmente é de 2,00% e os teores de fósforo e enxofre encontram-se desde 0,04 a 0,20 e 0,03 a 0,15, respectivamente. Pode conter ainda adições de molibdênio, cobre, titânio, nióbio, tântalo e nitrogênio. A fim de melhorar ainda mais a resistência à corrosão, molibdênio é adicionado. O molibdênio estabiliza o filme de óxido de cromo na superfície dos aços inoxidáveis melhorando a resistência à corrosão, particularmente no que diz respeito à corrosão por pites e por frestas (LIPPOLD, 2005).

Isso proporciona uma excelente resistência à corrosão em ambientes oxidantes, particularmente em soluções aquosas (SCHWEITZER, 2007). Apresenta teor de carbono baixo para disponibilizar cromo para a formação de uma película de óxido que promove a redução da taxa de corrosão (JUNIOR, 2002). A adição desses elementos de ligas confere aos aços inoxidáveis propriedades como resistência à corrosão, resistência mecânica, tenacidade, dentre outras (LIPPOLD, 2005).

Um dos substratos escolhido para esta pesquisa foi o aço AISI 316L, Tabela 3.

Tabela 3 Composição química do aço inoxidável austenítico SAE/AISI 316L em percentual em peso

C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	N
0,03	2	0,75	0,030	0,045	10,0 – 14,0	16,0 – 18,0	2,0 – 3,0	0,10

Fonte: SAE J405, 1998.

A aplicação dos aços inoxidáveis austeníticos é ampla devido à combinação de resistência mecânica, capacidade de conformação e resistência à corrosão. São utilizados em equipamentos, estruturas, tubulações, etc, com a confecção de peças torneadas (parafusos, pinos, porcas, etc), peças para construção mecânica (rebites, tirantes, fios para molas, etc), cabos, válvulas, fio para telas, etc, para diversas indústrias como alimentícia, química, petroquímica, farmacêutica, aeronáutica, elétrica, automotiva e muitas outras. Apresentam um

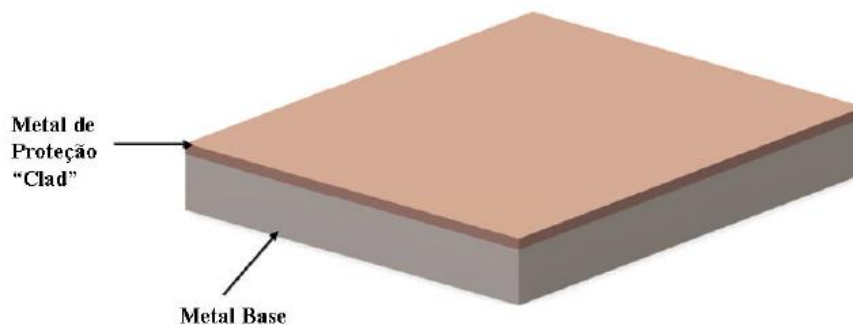
custo mais elevado, requerendo análise criteriosa na seleção. Desta forma, o seu uso é justificado para várias aplicações.

2.3 Cladamento

Um material compósito é formado por combinação de dois ou mais constituintes que diferem em sua forma e composição química e que, essencialmente, são insolúveis entre si (SMITH, 1999). Nos compósitos, as propriedades mecânicas são projetadas para otimizar determinadas aplicações, diferentes daquelas de cada fase (material) agindo independentemente (BEIM, 2008).

Dentre tais materiais compósitos, destacam-se os cladados. O cladamento, em inglês *cladding*, é a deposição de um material dissimilar na superfície de um material base, chamado de substrato, obtendo-se uma forte ligação metalúrgica na interface bimetalúrgica. Os dois materiais assim unidos têm suas propriedades mecânicas diferentes: módulo de elasticidade, ductilidade, tenacidade, entre outras. O material depositado tem o papel de revestimento e confere algumas características ao componente que não seriam possíveis utilizando somente o material base. Dentre as aplicações mais comuns do cladamento na indústria estão os recobrimentos para aumentar a dureza superficial das peças e aqueles para aumentar a resistência à corrosão dos componentes. (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1983). A Figura 4 apresenta o esquema de uma chapa cladada:

Figura 4 Esquemático de chapa cladada

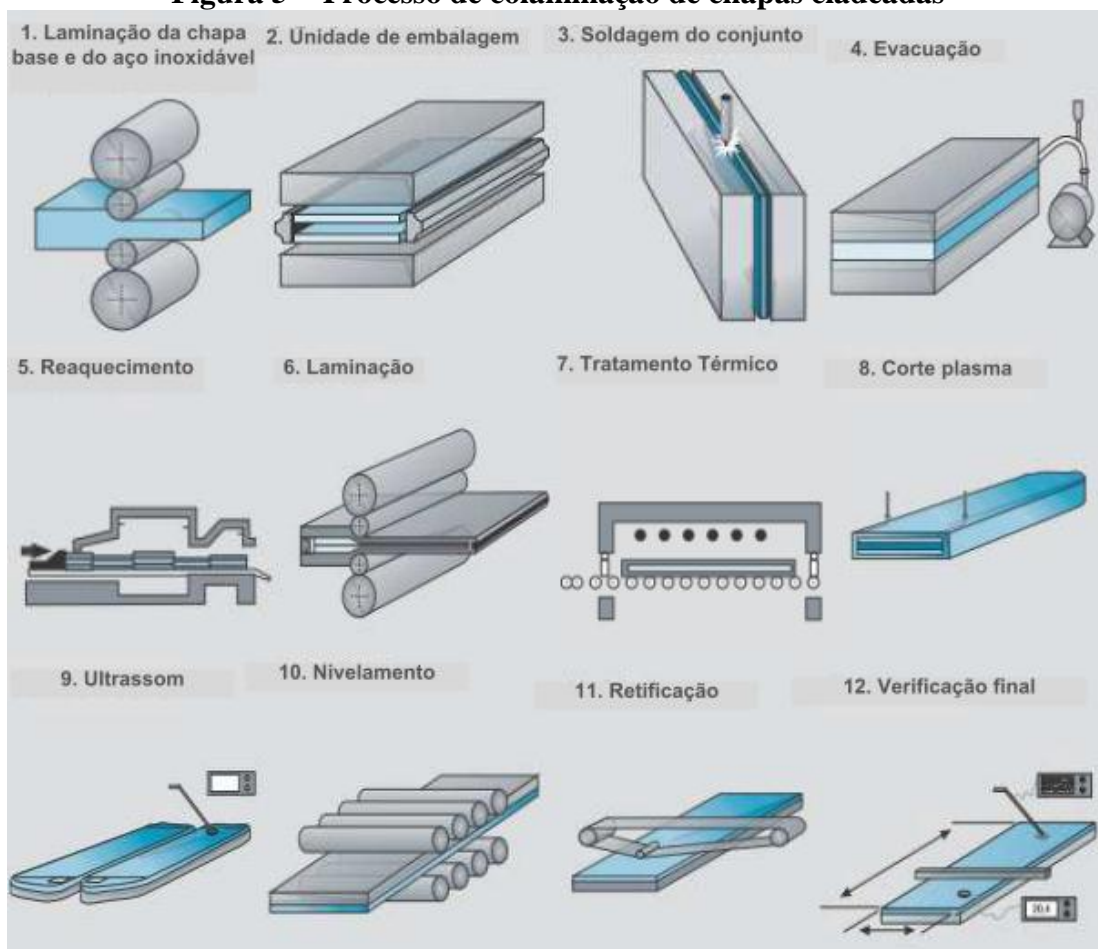


Fonte: Elaborado pela autora.

A deposição desse recobrimento, conhecido pelo termo cladamento, abrange uma ampla gama de processos de produção, onde os principais são colaminação, explosão e soldagem (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1983).

O cladeamento por laminação (ou colaminação) é um processo realizado no estado sólido e produz uma união de peças por aquecimento e deformação superficial causada pela aplicação de pressão através de rolos laminadores. As peças envolvidas no processo devem apresentar ductilidade adequada para permitir uma deformação plástica localizada sem apresentar fratura. A laminação pode ser feita a quente ou a frio e causa junção por aderência o que faz com que haja necessidade de limpar cuidadosamente as superfícies das peças. A Figura 5 mostra um esquema de junção por laminação:

Figura 5 Processo de colaminação de chapas cladeadas



Fonte: VOESTALPINE, 2014.

Através dos rolos laminadores são transferidas cargas elevadas capazes de produzir e induzir a junção entre os componentes. Desta forma, o processo descrito na Figura 5 é repetido até que se atinja a deformação adequada e junção desejada. A junção entre os materiais se dá graças à afinidade mecânica e atômica da interface destes (WRIGHT, 1968). Geralmente, para aumentar a força de adesão entre os materiais, é feito logo depois da laminação um recozimento, tratamento térmico que promove certa ligação metalúrgica por difusão, a qual é mais forte.

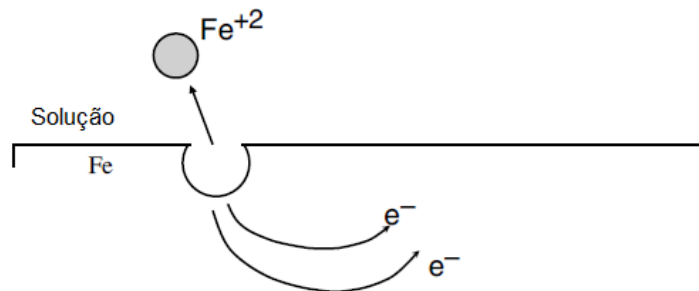
2.4 Corrosão

A corrosão eletroquímica caracteriza-se pela exposição do metal a um meio que seja condutor de corrente. Essa corrente surge devido a uma diferença de potencial que é existente entre os materiais metálicos, ou entre o material e o meio corrosivo. Os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, surgindo a denominada “pilha de corrosão”. (GENTIL, 2011).

Se os elétrons são os produtos da reação, então tem-se uma semi-reação de oxidação, e, se reagentes, tem-se uma semi-reação de redução. Para que haja corrosão, deve-se conter num mesmo eletrólito as duas semi-reações, anódica e catódica. (MCCAFFERTY, 2011).

A perda de elétrons e de massa ocorrem no sítio anódico, como representa a Figura 6 e a respectiva equação da semi-reação anódica:

Figura 6 Exemplo de reação anódica. Dissolução do ferro

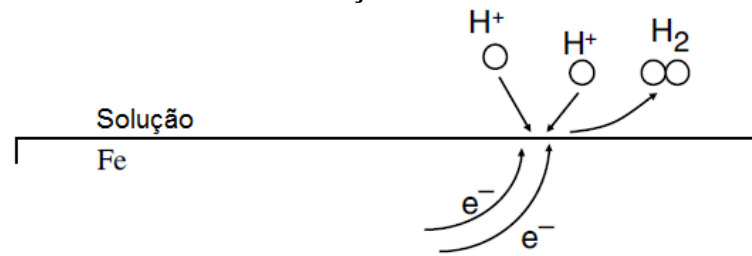


Fonte: MCCAFFERTY, 2011.



Já no sítio catódico, há ganho de elétrons (os elétrons são consumidos pela reação), como mostrado na Figura 7 que representa a reação catódica predominante em meio ácido:

Figura 7 Exemplo de reação catódica. Evolução do hidrogênio no ferro imerso em uma solução ácida

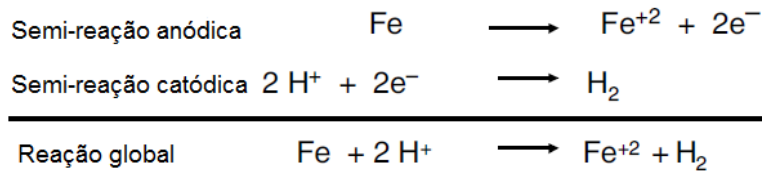
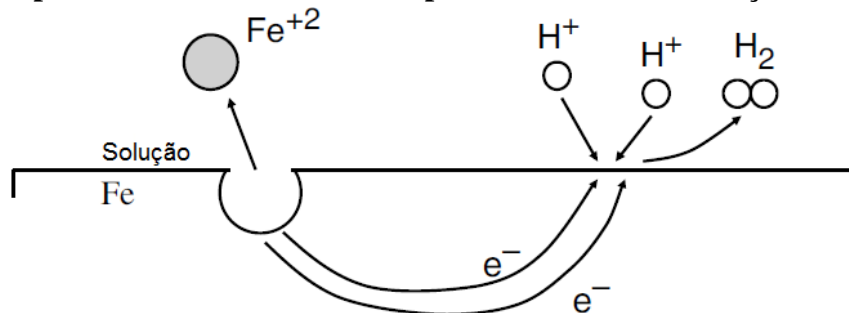


Fonte: MCCAFFERTY, 2011.



Sobre a superfície do metal em processo de corrosão, as reações anódica e catódica ocorrem de forma conjunta em diferentes lugares da superfície do metal, como mostra a Figura 8, que mostra este comportamento para uma superfície de ferro imersa em um meio aquoso ácido.

Figura 8 Reações eletroquímicas conjuntas ocorrendo em diferentes lugares sobre a superfície de um mesmo metal para ferro em uma solução ácida.



Fonte: MCCAFFERTY, 2011.

Em algumas regiões da superfície do metal, átomos de ferro passam para a solução como íons de ferro Fe⁺² pela equação (1). Os dois elétrons produzidos pela semi-reação anódica são consumidos em outro ponto da superfície, a fim de reduzirem dois íons de hidrogênio para uma molécula de H₂.

O motivo pelo qual duas semi-reações eletroquímicas diferentes podem ocorrer sobre a superfície de um mesmo metal reside na natureza heterogênea da superfície deste. Superfícies policristalinas de metais contêm uma variedade de energia localizada devido à existência de imperfeições cristalinas tais como lacunas, intersticiais, discordâncias, maclas e contornos de grãos/subgrãos. Além disso, a superfície pode ser contaminada devido à presença de átomos de impureza na rede cristalina do metal ou a adsorção de íons da solução de forma a alterar a energia dos átomos de metal em torno do adsorvato subjacente (MCCAFFERTY, 2011).

Átomos de metal localizados nas regiões de maior energia são mais propensos à saltarem para solução. Estas regiões de alta energia incluem átomos localizados em vértices de planos cristalinos e em bordas de discordâncias, por exemplo. Superfícies sob tensão também contêm átomos que são reativos porque são ambientes cristalinos menos estáveis. Quando um metal é trabalhado a frio ou deformado, parte da energia dispendida no processo de deformação é acumulada na estrutura do metal o que faz com que os átomos localizados nas regiões de maior energia tendam a saltar para a solução mais facilmente do que os átomos em regiões não deformadas. Uma vez que o processo de dissolução do metal começa, uma nova distribuição de energia local é estabelecida. Então, as posições das regiões anódica e catódica da superfície alteram aleatoriamente com o tempo, de modo que o efeito global é a corrosão uniforme do metal (MCCAFFERTY, 2011).

As condições necessárias, portanto, para que a corrosão ocorra são uma semi-reação anódica, uma semi-reação catódica, um contato metálico entre as regiões anódica e catódica e a presença de um eletrólito. Um eletrólito é uma solução que contém íons dissolvidos capaz de conduzir corrente elétrica. O eletrólito mais comum é a solução aquosa, isto é, água contendo íons dissolvidos (MCCAFFERTY, 2011).

A perda de massa nas áreas anódicas será tanto mais rápida quanto maior for a intensidade da corrente elétrica. Nos circuitos de corrosão, as correntes elétricas são fracas por que as diferenças de potencial entre o anodo e o catodo são pequenas, a corrosão eletroquímica costuma ser um fenômeno lento e progressivo, cujos efeitos só são observáveis ao fim de certo tempo, às vezes longo (TELLES, 2003).

A diferença de potencial entre as regiões anódica e catódica gera corrente elétrica, ou seja, devido à separação de cargas na interface metal-solução, tem-se uma diferença de potencial entre o metal e a solução, a qual chama-se de potencial de eletrodo, assim sendo, quando um metal é imerso em um eletrólito, o potencial de eletrodo gerado é diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, devido às reações e fenômenos que interferem no

processo corrosivo. Este outro valor de potencial desenvolvido é o potencial de corrosão, cujo valor é medido em relação a um eletrodo de referência, ou potencial de circuito aberto do sistema. Neste potencial, a taxa de evolução de hidrogênio se iguala a taxa de dissolução do metal. Caso ocorra a circulação de corrente no eletrodo, o potencial de corrosão varia e essa variação é conhecida como polarização de eletrodo. (GENTIL, 2011)

2.4.1 Polarização

A quantidade em que o potencial diminui como um resultado da passagem de corrente entre os eletrodos é chamada de polarização. Em outras palavras, o grau de polarização de um eletrodo refere-se à extensão da mudança do equilíbrio no eletrodo (RAMANATHAN, 1988). O eletrodo é definido quando, ao mergulhar-se um metal numa solução aquosa, observa-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizado pela formação da dupla camada elétrica. A dupla camada elétrica, por sua vez, é definida como o arranjo de partículas carregadas e/ou dipolos orientados existentes em qualquer interface material/meio aquoso (BAROUX, 2002).

Nas condições de equilíbrio estabelece-se, através da dupla camada, um potencial de equilíbrio característico da reação de um dado eletrodo e/ou superfície metálica. Se, no entanto, por um processo qualquer este potencial for alterado, tem-se que o eletrodo e/ou superfície metálica sofrerá polarização.

Todo metal imerso em solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações que interfiram, possui um potencial E dado pela equação de Nernst. Se uma corrente circular por esse eletrodo, o potencial variará, e o novo valor de potencial E' dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobretensão ou sobrepotencial, (η) tal que:

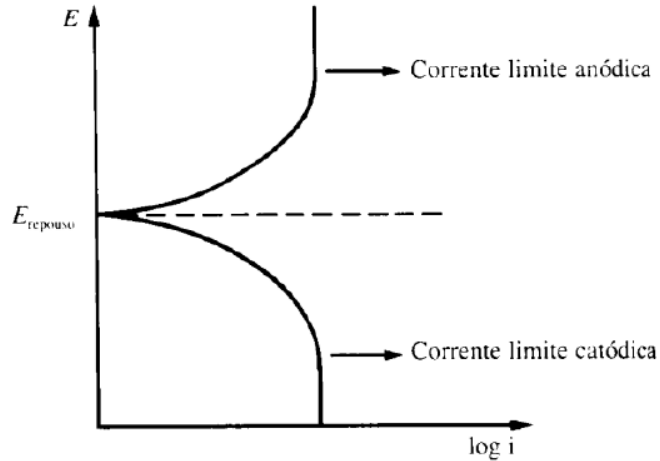
$$\eta = E' - E \quad (3)$$

Se $\eta > 0$, tem-se a polarização anódica e, se $\eta < 0$, tem-se a polarização catódica.

A polarização do eletrodo e/ou das superfícies metálicas podem se dar de várias formas, mas principalmente através da polarização por concentração, polarização ôhmica e polarização por ativação.

A polarização por concentração (η_{conc}) representa a variação da concentração que ocorre entre a área do eletrólito que está em contato com o eletrodo e o resto da solução (GENTIL, 2011).

Figura 9 Curva de polarização por concentração



Fonte: GENTIL, 2011.

A polarização ôhmica é consequência da resistência elétrica oferecida pela presença de uma película de produtos sobre a superfície do eletrodo, a qual diminui o fluxo de elétrons para a interface onde se dão as reações com o meio, e a resistência do próprio meio (eletrólito). Neste caso, a polarização por resistência, η_R , é dada por:

$$\eta_R = i \times R \quad (4)$$

Em que i é a densidade de corrente, R é a resistência do eletrólito no caminho percorrido pela corrente (iônico) e η_R é dado em V/cm^2 . Em eletrólitos altamente condutores, η_R é geralmente pequeno (GENTIL, 2011).

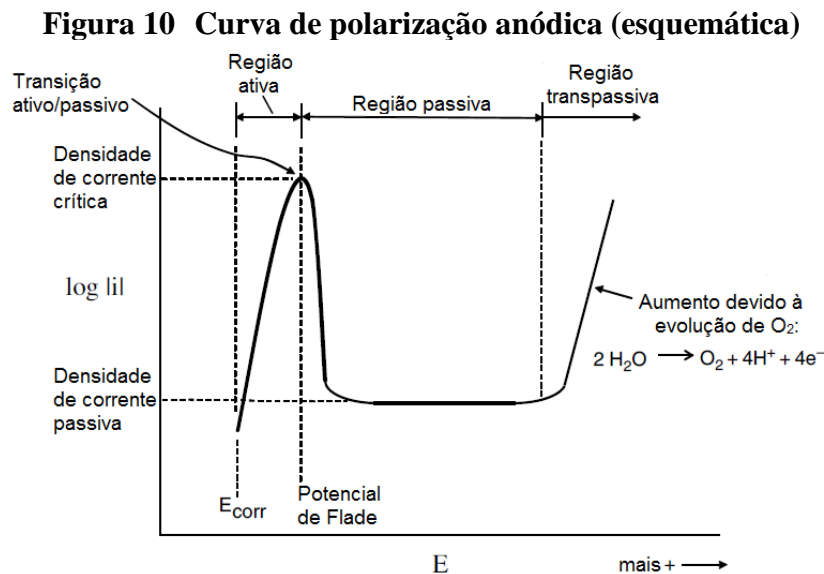
A polarização por ativação relaciona-se com a energia de ativação necessária para que as reações de eletrodo (reações anódicas e reações catódicas) se verifiquem a uma dada velocidade e é o resultado imediato da barreira de energia na interface eletrodo/eletrólito, relacionando-se com a etapa de transferência de carga eletroquímica (GENTIL, 2011).

2.4.2 Passivação

Um dos meios mais eficazes de proteção contra a corrosão é a utilização de metais ou ligas que têm baixa corrosão intrínseca numa solução, devido à existência de um filme de óxido passivo. Metais tais como ferro, níquel, cromo e alumínio são intrinsecamente reativos, no entanto, são utilizados na indústria por que reagem com a água e/ou oxigênio para formar filmes de óxidos passivos estáveis (MCCAFFERTY, 2011).

Passivação, portanto, é definida como a redução em uma atividade química ou eletroquímica de um metal devido à reação deste metal com o meio de modo a formar um filme protetivo sobre a superfície do metal.

A base para a passividade eletroquímica é encontrada na curva de polarização anódica, Figura 10. A forma desta curva é típica de vários metais que são sujeitos a uma transição ativo-passivo em uma solução de ácido (tal como o ácido sulfúrico).



Fonte: MCCAFFERTY, 2011.

Começando com o potencial de corrosão de circuito aberto (E_{corr}) e movendo-se na direção anódica, a primeira região é a de potencial de corrosão ativo. Mas, em certo potencial, chamado de potencial de Flade, novos aumentos no potencial causam uma diminuição na densidade de corrente anódica. Isto porque um filme passivo é formado sobre a superfície do metal e é dito que o metal está submetido a uma transição ativo/passivo. Observa-se uma queda precipitada da corrente com a formação do óxido passivo e é quando o metal entra na região passiva da curva de polarização anódica. A densidade de corrente no potencial de Flade é

chamada de densidade de corrente crítica para a passivação e a densidade de corrente na região passiva é chamada de densidade de corrente passiva. Com um aumento adicional no potencial anódico, a corrente novamente volta a aumentar, mas este aumento não é devido à corrosão metálica, mas sim à evolução do oxigênio pela decomposição da água no eletrólito:



A região para além da região passiva, em que a densidade de corrente mais uma vez aumenta com o aumento do potencial, é chamada região transpassiva. É possível que ocorra ainda duas reações, adicionalmente, à evolução do oxigênio na região transpassiva, dependendo da natureza específica do sistema. Estas reações ocorrem entre o potencial de Flade e o potencial de evolução de O_2 e, conseqüentemente, irá tomar lugar antes do potencial de evolução de O_2 ser atingido. A primeira dessas duas possibilidades envolve a dissolução do filme de óxido e ocorrerá se o filme não for estável em toda região passiva da curva de polarização anódica. O segundo tipo de reação anódica que pode ocorrer na região passiva antes do potencial de eletrodo de evolução de O_2 é devido à corrosão por pites, uma vez que a presença de ânions agressivos, que podem atacar localmente o filme de óxido, faz com que o potencial de eletrodo de evolução de O_2 não seja alcançado, em vez disto, haverá aumento na densidade da corrente devido à dissolução ativa dos pites de corrosão.

2.4.3 Métodos e técnicas de estudo da corrosão eletroquímica

2.4.3.1 Polarização potenciodinâmica

Esta técnica é usada para determinar as características ativa/passiva de um sistema metal/solução, ou seja, o comportamento da espécie na solução teste (eletrólito). Tipicamente, usa uma varredura de potencial partindo de E_{corr} e varrendo numa direção positiva, usualmente para um potencial positivo suficiente para oxidar a espécie metálica. O gráfico resultante é formado pelo potencial aplicado versus o log da corrente medida (EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1987).

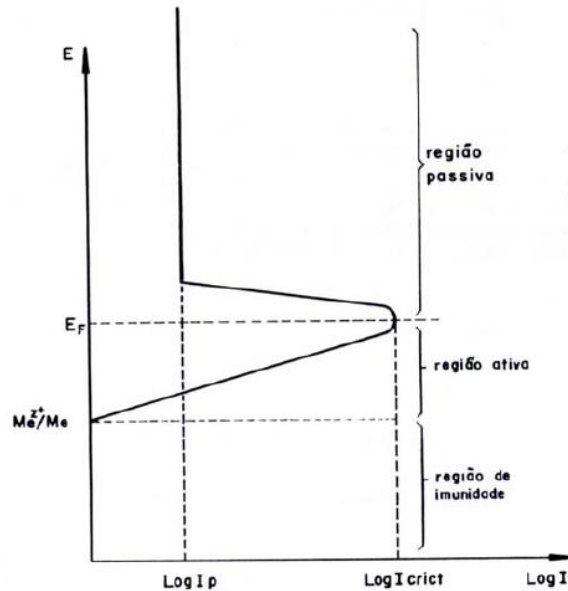
Ao se polarizar anodicamente, a reação de oxidação é favorecida e o metal corroerá com velocidade tanto maior, quanto maior for a polarização. Isto será verdade se a polarização for

controlada pela barreira energética (polarização de ativação) e o íon metálico gerado formar um aquo-íon.

Porém, na condição de passivação, quando o íon metálico gerado na reação reage com o meio e forma uma fina película, normalmente de óxidos, insolúveis, compacta e aderente, esta película funciona como uma barreira entre o metal e o meio, ocasionando uma diminuição considerável da velocidade de corrosão, da ordem de 10^4 a 10^6 vezes.

A Figura 11 apresenta a curva de polarização teórica de metais passiváveis em que o filme de óxido é extremamente estável e tem alta resistividade elétrica.

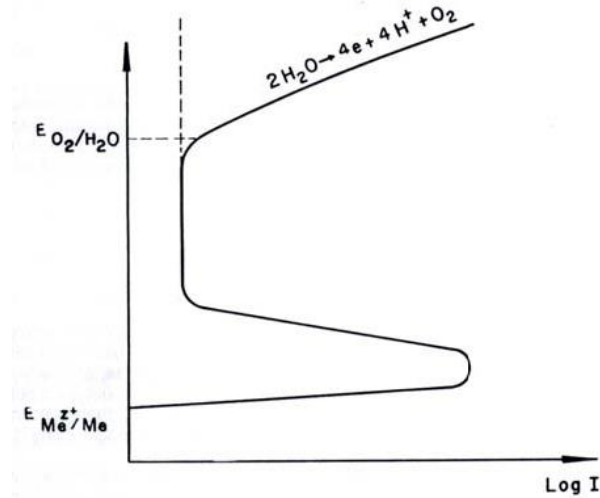
Figura 11 Curva de polarização teórica de metais que apresentam o fenômeno de passivação em um determinado meio, em que o filme de óxido é extremamente estável e tem alta resistividade elétrica.



Fonte: PANOSSIAN, 1993.

Entretanto, na maioria dos casos, a película de óxido apresenta baixa resistividade elétrica, de modo que, ao atingir o valor do potencial de equilíbrio do oxigênio, a água é oxidada com formação de oxigênio e íon hidrogênio, conforme Figura 12. Convém comentar que o metal continua passivo e funciona como anodo inerte.

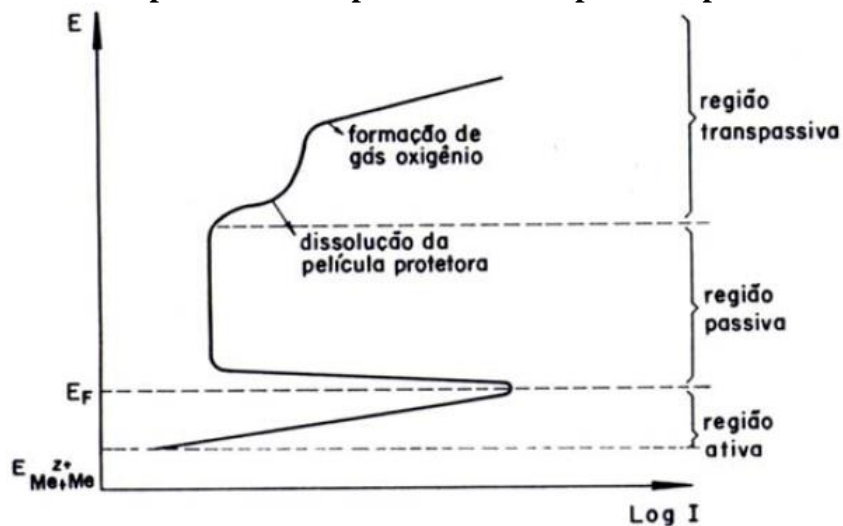
Figura 12 Curva típica de metais passiváveis com película protetora de baixa resistividade elétrica



Fonte: PANOSSIAN, 1993.

Também existem casos em que a película passiva não é estável, podendo sofrer dissolução eletroquímica a partir de um determinado valor de potencial, voltando a corroer. A este potencial dá-se o nome de potencial de transpassivação e à região acima deste potencial, região transpassiva, conforme Figura 13. É o caso dos aços inoxidáveis em que a película protetora é o óxido de cromo, Cr_2O_3 que passa para íon bicromato, Cr_2O_7 após um determinado valor de potencial.

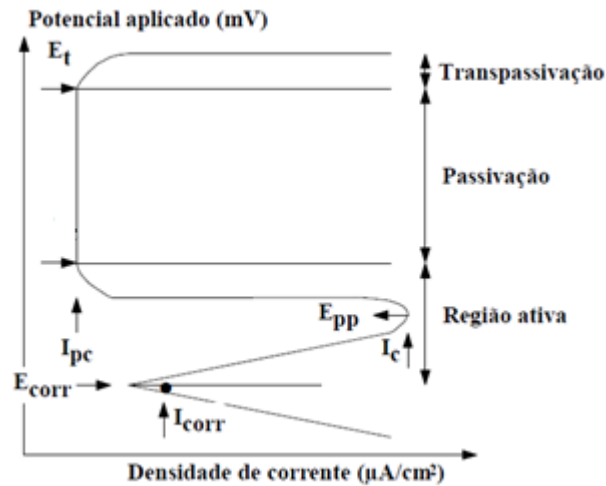
Figura 13 Curva típica de metais passiváveis com películas protetoras instáveis



Fonte: PANOSSIAN, 1993.

No Quadro 1 são apresentadas as descrições dos parâmetros eletroquímicos, indicados na Figura 14, que podem ser obtidos em uma curva de polarização potenciodinâmica de materiais passiváveis.

Figura 14 Curva de polarização potenciodinâmica esquemática de materiais que sofrem passivação em solução ácida



Fonte: BABOIAN, 1988.

Quadro 1 Parâmetros eletroquímicos em uma curva de polarização potenciodinâmica

PARÂMETRO	DESCRIÇÃO
E_{pp} (V)	O potencial de Flade é onde começa a formação da película passiva na superfície. De modo geral, quanto menor o seu valor, mais fácil será a formação do filme.
E_t (V)	No potencial de transpassivação ou potencial de evolução de O_2 ocorre a evolução do oxigênio pela decomposição da água no eletrólito.
E_{corr} (V)	Quanto mais anódico o potencial de corrosão (mais positivo), maior será sua tendência à corrosão.
I_c (A/cm ²)	A densidade de corrente crítica mede a facilidade com que o material tende a se passivar, ou ainda, dependendo do enfoque, mede a taxa de corrosão máxima antes que o material comece a passivar.
I_{pc} (A/cm ²)	A densidade de corrente de passivação completa está diretamente relacionada com a taxa de corrosão no estado de passivação.
I_{corr} (A/cm ²)	A densidade de corrente de corrosão é proporcional à taxa de corrosão.

Fonte: Elaborado pela autora.

Devido aos longos períodos necessários para a determinação de curvas potencioestáticas, a maioria dos estudos relativos ao desempenho de materiais é realizada através de testes potenciodinâmicos, os quais, na sua maioria, podem ser obtidos em poucas horas. Entretanto, nestes casos, o efeito do potencial aplicado pode ser confundido com o efeito do tempo de exposição. Segundo Galvele (1975), isto ocorre porque os últimos potenciais são aplicados à amostra que já foi submetida a outros potenciais durante a varredura.

Como este teste pressupõe que o valor do potencial de corrosão da amostra seja conhecido, sugere-se utilizar a mesma amostra do teste de avaliação da variação do potencial com o tempo para obter a curva de polarização potenciodinâmica (ASTM G 5, 2013). Isto é importante, principalmente, quando se determina os parâmetros eletroquímicos do material que, pelo método de Stern-Geary, admite ser conhecido um valor inicial do potencial de corrosão.

Ora, determinar o potencial de um material a partir de um valor “parcialmente” conhecido é mais interessante, visto que este método utiliza o algoritmo de Marquardt (1963), buscando a melhor correlação dos pontos, na região linear de Tafel, apresentando uma convergência sem risco indevido de oscilações sobre a resposta correta, através do uso da técnica estatística conhecida por χ^2 (chi quadrado).

2.4.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

No método de espectroscopia de impedância eletroquímica, ao contrário dos métodos no estado estacionário, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência (WOLYNEC, 2003).

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se a utilização de sinais pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo, a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e determinar a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada.

Então, tem-se que o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo de acordo com a expressão:

$$E(t) = A \cos(\omega t) \tag{6}$$

Onde se tem que $\omega = 2 \pi f$, sendo que f é a frequência com que a corrente alternada oscila em torno do potencial de equilíbrio ou potencial de corrosão.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$I(t) = B \text{ sen}(\omega t + \Phi) \quad (7)$$

Onde Φ é a defasagem da corrente com relação ao potencial e é conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante à da lei de Ohm, ou seja:

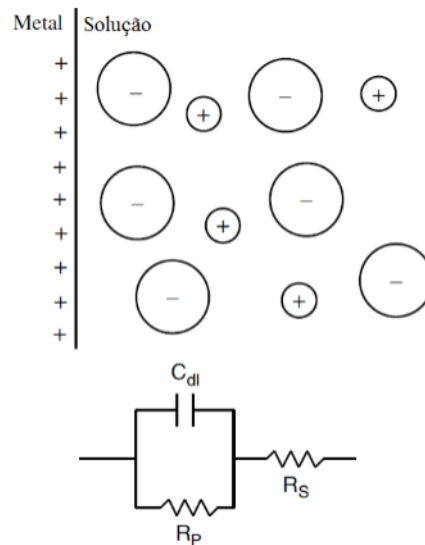
$$E(t) = Z I(t) \quad (8)$$

Onde Z é chamado de impedância.

Assim, o termo impedância, Z (dado em Ω), pode ser definido como sendo a relação entre uma perturbação em potencial, ΔE , e sua resposta em corrente, ΔI , ambas senoidais ou cossenoidais. Como o objetivo do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica em corrente alternada é determinar os valores dos vários elementos no circuito elétrico equivalente a um sistema em corrosão ou simplesmente confirmar que um determinado sistema eletroquímico assemelha-se a este tipo de circuito, deve-se, portanto, definir como estes elementos estão associados no circuito em questão.

Basicamente, o método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica onde uma pequena amplitude de sinal, usualmente uma tensão na faixa de 5 a 50 mV, é aplicada sobre uma amostra, em uma faixa de frequência específica. Normalmente para sistemas corroendo na faixa de alta frequência, já que as informações mais relevantes, considerando-se a reação de corrosão, são obtidas nesta faixa. Uma parte importante da análise de EIE é criar um “circuito elétrico equivalente” ao sistema corroendo-se, usando-se resistores e capacitores em série e/ou em paralelo (GABRIELLI, 1998), como mostrado esquematicamente na Figura 15, onde C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica, R_p é a resistência à transferência de carga através da dupla camada (resistência à polarização) e R_s é a resistência ôhmica da solução.

Figura 15 Circuito equivalente simples do modelo da dupla camada elétrica.



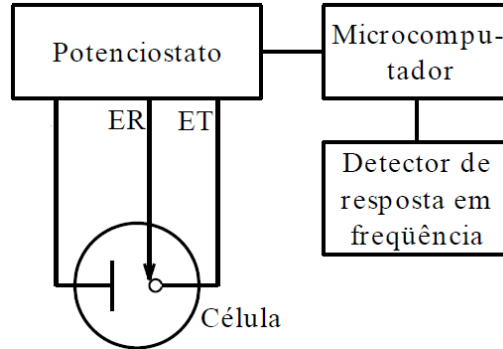
Fonte: Adaptado de MCCAFFERTY, 2011.

Em regiões da solução, levemente afastada da superfície do metal, as espécies iônicas encontram-se dispersas; no entanto, à medida que estas se aproximam da superfície do metal, os íons sofrem o processo de polarização, passando a um estado de maior organização no campo elétrico, dentro de uma pequena faixa, chamada de “dupla camada elétrica”, devido à separação das cargas positivas (íons carregados positivamente, cátions) das negativas (elétrons na superfície do metal) que atua como um capacitor dielétrico. Em baixas frequências de perturbação, o circuito elétrico é puramente capacitivo, então, pode-se definir o módulo máximo de impedância pela equação 9:

$$|Z| = \frac{1}{2 \pi f_{\max} C_{dl}} \quad (9)$$

As medidas de EIE em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na Figura 16 (onde ER é eletrodo de referência e ET, eletrodo de trabalho).

Figura 16 Arranjo experimental típico para a realização das medidas de EIE em sistemas eletroquímicos

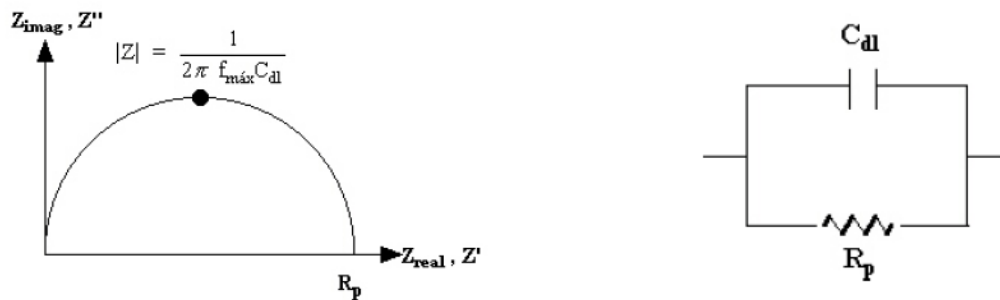


Fonte: WOLYNEC, 2003.

Conforme se pode observar, a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento.

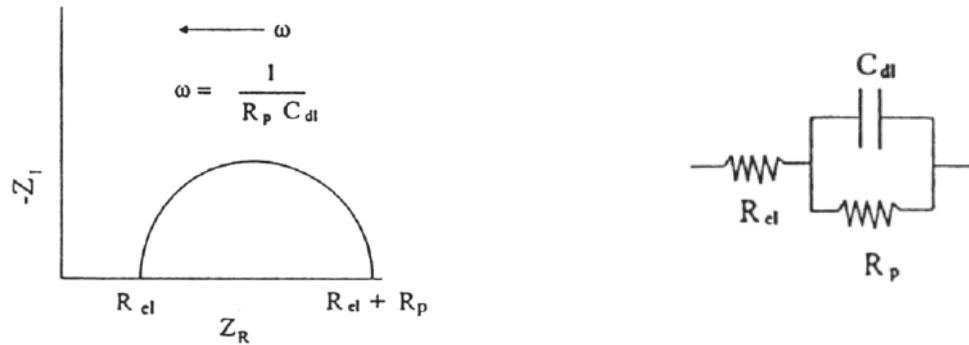
A Figura 17 à Figura 21 apresentam os tipos mais comuns de circuitos equivalentes e o diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica correspondente.

Figura 17 Circuito elétrico equivalente - representação da dupla camada elétrica com a resistência à polarização R_p em paralelo com a capacitância C_{dl}



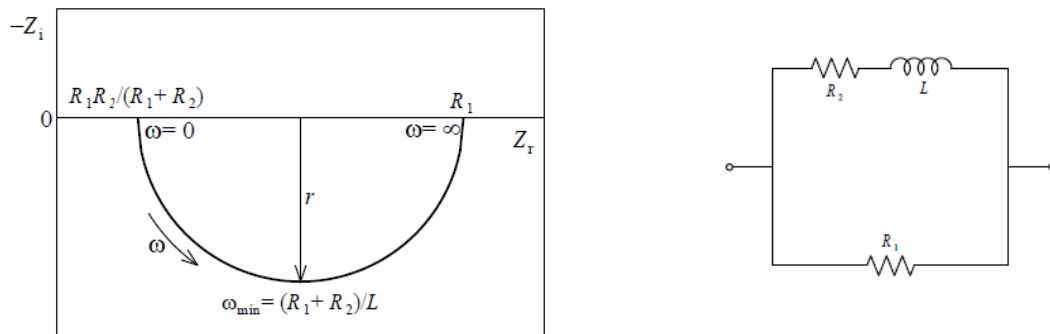
Fonte: ARAÚJO, 2008.

Figura 18 Circuito elétrico equivalente, análogo à Figura 17, mostrando-se a resistência do eletrólito R_{el}



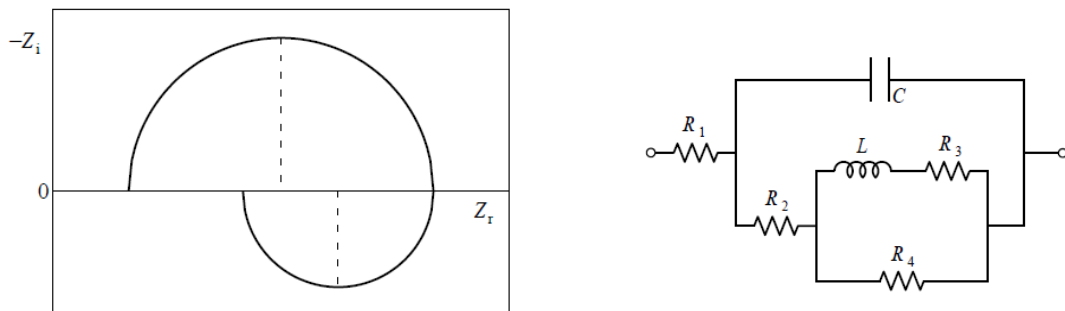
Fonte: ARAÚJO, 2008.

Figura 19 Circuito equivalente contendo uma bobina (indutivo).



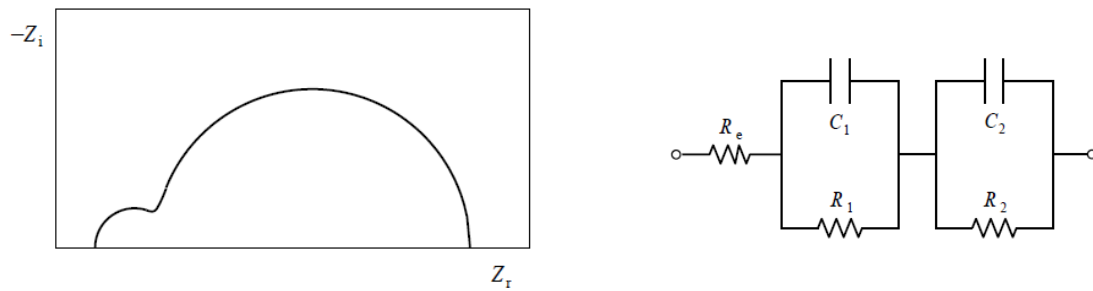
Fonte: WOLYNEC, 2003.

Figura 20 Circuito equivalente de um processo corrosivo contendo resistências, um capacitor e uma bobina



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Figura 21 Circuito equivalente de uma reação corrosiva com duas etapas

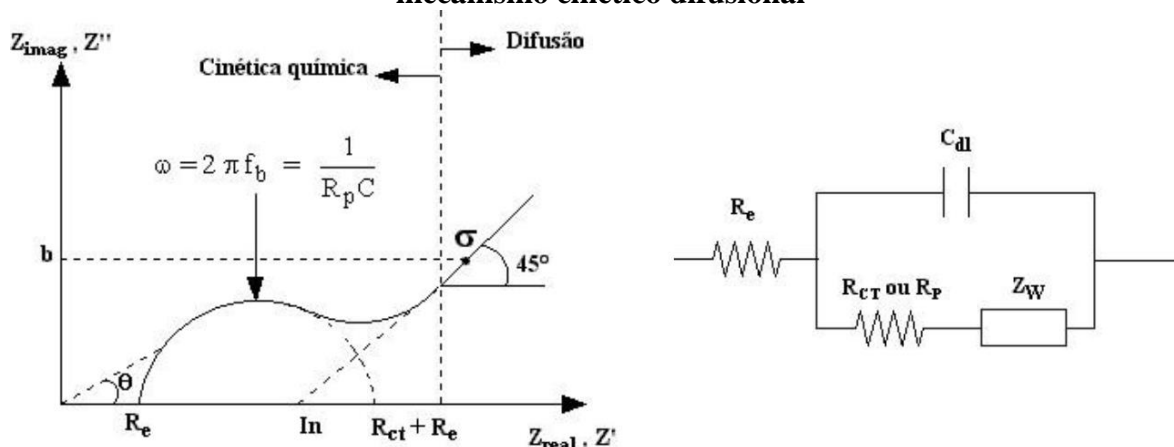


Fonte: WOLYNEC, 2003.

Observa-se na Figura 17 à Figura 21 que o comportamento elétrico é característico de um mecanismo de controle cinético de reação, por transferência de carga na interface (GABRIELLI, 1998); isto é, a interface comporta-se como um capacitor que, no momento da troca de elétrons durante a reação de corrosão, ora carrega-se negativamente, ora descarrega-se, gerando, assim, uma passagem de corrente i através da interface. Tem-se que $-Z''$ e Z_{imag} são as representações da impedância no eixo imaginário e, Z_r e Z_{real} , são as representações da impedância no eixo real.

Se além do mecanismo cinético, dado pelo arco capacitivo (semicírculo), estiver presente o mecanismo de difusão (na região de baixa frequência, onde o processo é puramente resistivo), outro elemento elétrico estará presente no circuito equivalente: é a chamada impedância Warburg (Z_w), que se relaciona com o processo de transferência de massa iônica na interface metal/eletrólito. Este comportamento está ilustrado na Figura 22 (BRETT, 1996).

Figura 22 Circuito elétrico equivalente de um processo corrosivo controlado por mecanismo cinético difusional



Fonte: BRETT, 1996.

Na Figura 22 identifica-se ω (ou ω_b dado em ohm.cm^2 ou $\Omega.\text{cm}^2$) como sendo a componente reativa imaginária máxima da impedância. No início do braço, à inclinação de 45° , na região de difusão; σ é o coeficiente de impedância Warburg, em $\Omega.\text{cm}^2.\text{s}^{-1/2}$, e θ é o ângulo de fase. A extrapolação da região linear da curva a 45° permite encontrar o valor da constante σ e da impedância Warburg Z_w , aplicando-se as equações (10) e (11) em função do intercepto In (BRETT, 1996).

$$\sigma = \sqrt{\frac{R_\Omega + R_p - \text{In}}{2 C_{dl}}} \quad (10)$$

$$|Z_w| = \sigma \sqrt{\frac{2}{\omega_b}} \quad (11)$$

Os valores de R_Ω e R_p (ou R_{ct} , quando apenas houver reação de corrosão por cinética de transferência de carga na interface) podem ser obtidos, respectivamente, da interseção do arco capacitivo na região de alta frequência (R_Ω) e, extrapolando-se o semicírculo (linha pontilhada da Figura 22), na região de baixa frequência ($R_\Omega + R_{ct}$); o diâmetro deste é o valor da resistência à transferência de carga (R_{ct}) (PRUCKNER, 2001). Conhecendo-se a capacitância da dupla camada elétrica, C_{dl} , em (μF) e a área total de exposição, A_t , em cm^2 , pode-se determinar a espessura do filme de óxi-hidróxido, X_f , formado na superfície da amostra, usando-se a seguinte expressão (BRETT, 1996):

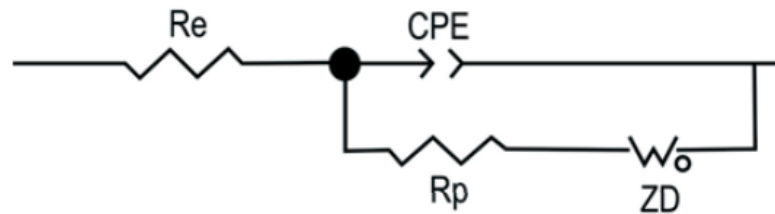
$$X_f(\text{\AA}) = 10^8 \times \frac{A_t \epsilon_0 \epsilon_r}{C_{dl}} \quad (12)$$

Onde se tem que ϵ_0 é a constante de permissividade no vácuo, $8,85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ e, ϵ_r é a constante de permissividade na água, igual a 78 F/cm , à temperatura de 19°C (BRETT, 1996).

Uma das limitações do método de espectroscopia de impedância eletroquímica é que este método determina somente a resistência à polarização ou a resistência à transferência de carga; as inclinações de Tafel têm que ser determinadas usando-se o método de polarização potenciodinâmico, ou o método de resistência à polarização, ou o método de polarização cíclica ou, então, através do traçado específico, das regiões anódicas e catódicas de Tafel, que é mais preciso (WOLYNEC, 2003).

A presença de semicírculos deslocados sugere um comportamento não ideal do capacitor, conduzindo à introdução do elemento de fase constante (*Constant Phase Element - CPE*) nos circuitos equivalentes. Sauges *et al.* (1995) introduziram esse elemento em sistemas que exibem processos de polarização simples. Eles concluíram que alguma melhoria é obtida se o CPE é usado em vez de um capacitor ideal. Em outro trabalho, Feliu *et al.* (1998) propuseram um sistema mais complexo e introduziram um CPE e parâmetros difusionais no circuito equivalente, como mostrado na Figura 23. Isso conduziu a um aumento na precisão da determinação da resistência de polarização quando isso era possível.

Figura 23 Circuito equivalente com introdução de CPE, proposto por Feliu *et al.* (1998)



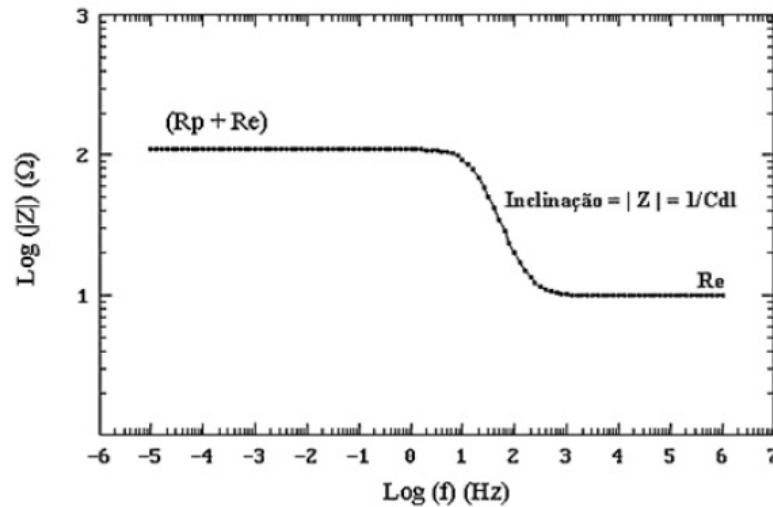
Fonte: Feliu *et al.* (1998)

Onde R_e é a resistência do eletrólito, R_p é a resistência de transferência de carga, CPE é o elemento constante de fases e ZD representa a difusão Warburg.

A representação gráfica dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica é elaborada de várias formas, sendo que cada formato apresenta uma vantagem específica que revela as características intrínsecas de um sistema em corrosão. As mais usadas são os diagramas de Bode e o diagrama de Nyquist.

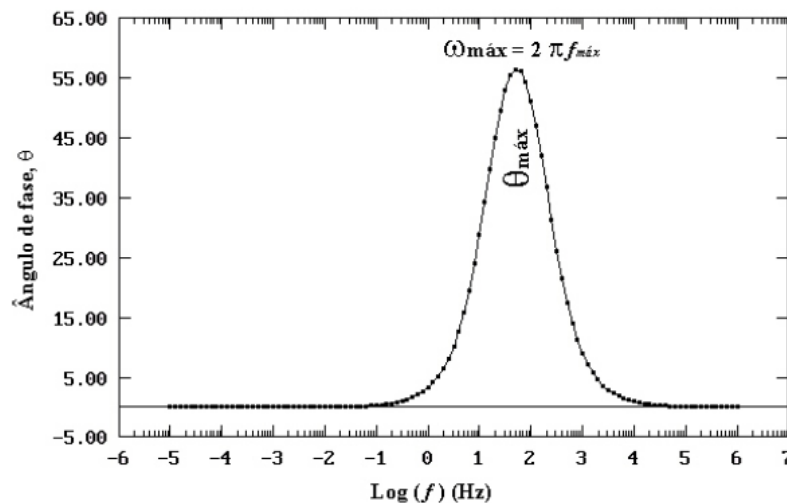
Os diagramas de Bode podem ser apresentados em função de $|Z|$ por $\log(f)$, onde a frequência é plotada em Hertz (Hz) e, conseqüentemente, a frequência angular (ω) em rad/s. Assim, pode-se ajustar uma linha reta aos pontos experimentais destes gráficos de modo a se obter os valores da capacitância da dupla camada elétrica (uma inclinação igual a -1), da resistência do eletrólito (R_Ω) e da resistência de transferência de carga (R_{ct}) (inclinação igual a zero), como mostrado na Figura 24. E, ainda, em função de θ por $\log(f)$, para determinar o valor do ângulo de fase, ou seja, ângulo de perturbação máxima da fase θ_{max} e qual a frequência f_{max} característica deste ângulo, como mostrado na Figura 25 (EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1987).

Figura 24 Diagrama de Bode para determinação dos parâmetros R_p , R_e e Cdl



Fonte: EG & G, 1987.

Figura 25 Diagrama de Bode para determinação dos parâmetros $\theta_{m\acute{a}x}$ e $f_{m\acute{a}x}$



Fonte: EG & G, 1987.

O diagrama de Nyquist é a representação mais adotada nos estudos pela técnica de EIE. O tipo de gráfico e os parâmetros obtidos foram apresentados na Figura 17 à Figura 22.

2.5 Análise estrutural de vasos de pressão

Vasos de pressão são definidos como reservatórios para contenção de pressão tanto externa, como internamente. Essa pressão pode ser obtida de uma fonte externa, ou pela aplicação de calor fornecido por uma fonte direta ou indireta, ou por qualquer combinação entre essas fontes (TELLES, 2007).

Em todos os vasos de pressão existe um elemento estanque e externo que contém o fluido pressurizado denominada parede de pressão. Esta parede pode ser simples ou múltipla e pode assumir vários formatos. A parede de pressão de um vaso é composta basicamente pelo casco do vaso e os tampos de fechamento (ASME, 2013).

O casco e os tampos dos vasos de pressão têm o formato de uma superfície de revolução, sendo as formas mais comuns: cilíndrica, esférica, elíptica e cônica ou uma combinação dessas formas (ASME, 2013).

Os vasos mais comumente utilizados na indústria são os cilíndricos horizontais de tampo torisférico. Este tipo de tampo é formado por uma calota esférica central e por uma seção toroidal de concordância (MARIE, 2005). O tampo torisférico é o que mais alia custo à resistência, sendo mais fácil de fabricar do que o elíptico (tampo de maior resistência mecânica), é pouco menos resistente que um elíptico de mesmo diâmetro e com mesma relação de semieixos (TELLES, 2007).

Tais vasos, amplamente utilizados nas indústrias, são equipamentos considerados críticos, pois sua estrutura pode falhar devido ao uso prolongado, pela corrosão e por fatores mecânicos. Todos os danos causados podem ser considerados concentradores de tensão e levar à fratura da estrutura do equipamento. Por isto, a avaliação criteriosa dos vasos de pressão tem papel fundamental para a operação segura dos equipamentos pressurizados.

Os métodos utilizados para o estudo da tensão podem ser o analítico ou o numérico. As simulações numéricas, baseadas no Método dos Elementos Finitos (MEF), constituem-se uma ferramenta capaz de melhorar a avaliação do estado de tensões de cascas cilíndricas pressurizadas, vasos de pressão (MOUSTABCHIR *et al.*, 2012).

Ambos os métodos para projeto e estudo das tensões são baseados em normas internacionalmente aceitas como o código ASME (*“American Society of Mechanical Engineers”*) para caldeiras e vasos de pressão, a BS-5500 (*“British Standard”*), A.D. Merkblatter (norma alemã), etc. O código do ASME para caldeiras e vasos de pressão é subdividido em seções e divisões, que abordam o projeto, fabricação, materiais, recomendações operacionais, ensaios e controle da qualidade e testes, sendo o código mais utilizado no Brasil (ASME, 2013).

A Divisão 1, do código ASME, adota a filosofia de projeto baseado em regras (*“design by rule”*), o que significa dizer que qualquer equipamento projetado por esta divisão utiliza as mesmas regras e fórmulas de cálculo (BERNSTEIN, 1988). Em outras palavras, o projeto é feito de maneira padronizada e não requer análise pormenorizada das condições a que estarão

sujeitos os equipamentos, não sendo baseado em análise detalhada de tensões. Admite-se que elevadas tensões podem existir localizadamente, entretanto as regras e tensões admissíveis foram estabelecidas para limitá-las a um nível seguro. Os desvios que possam vir a ocorrer, relacionados ao projeto, fabricação e condições operacionais serão absorvidos por um fator de segurança suficientemente grande para atender a esta finalidade (ASME, 2013).

A Divisão 2, fornece metodologia e procedimentos para elaboração de projeto por análise (“*design by analysis*”), que utilizam os resultados de uma análise de tensões, como a do Método dos Elementos Finitos, para avaliar vasos de pressão e seus componentes contra falha devido ao colapso plástico, falha localizada, falha devido a flambagem e falha devido a carregamentos cíclicos (fadiga).

Os procedimentos descritos fornecem informações necessárias para conseguir um bom resultado com relação às condições de carga, seleção de materiais, processamento dos resultados e comparação com critérios de aceitação para determinar a adequação dos equipamentos em relação a possíveis falhas (ASME, 2013).

Para a avaliação contra o colapso plástico o código ASME, Seção VIII, Divisão 2, Edição 2013 fornece três métodos alternativos, sendo o método da análise de tensões elásticas (“*elastic stress analysis method*”), o método de carga limite (“*limit load method*”) e o método de análise de tensões elasto-plásticas (“*elastic plastic stress analysis method*”). O método adotado para avaliação neste trabalho foi o método da análise de tensões elasto-plásticas.

Este método avalia as tensões através da determinação da carga de colapso plástico do componente, usando uma análise de tensão elasto-plástica. A carga admissível no componente é estabelecida pela aplicação de um fator de segurança à carga de colapso plástico calculada. Este método fornece uma avaliação mais precisa da proteção contra o colapso plástico de um componente em relação aos outros dois métodos, pois o comportamento estrutural real é mais aproximado. A redistribuição das tensões que ocorre como resultado de deformação plástica (plasticidade) e características de deformação do componente são consideradas diretamente na análise (ASME, 2013).

A carga de colapso plástico pode ser obtida utilizando uma técnica de análise numérica (por exemplo, método dos elementos finitos) incorporando um modelo de material elasto-plástico para obter uma solução. Os efeitos de não linearidade geométrica devem ser considerados nesta análise. A carga de colapso plástico é a carga que causa instabilidade estrutural geral. Este ponto é indicado pela incapacidade de alcançar uma solução de equilíbrio para um pequeno aumento na carga (isto é, a solução não converge).

A aceitabilidade de um componente analisado pelo método elasto-plástica é determinada pela satisfação dos dois critérios seguintes:

- Critérios Globais - Uma carga de colapso plástico global é estabelecida executando uma análise elasto-plástica do componente sujeito às condições de carga especificadas. A carga de colapso plástico é tomada como a carga que causa instabilidade estrutural geral. O conceito de Design de Fator de Resistência e Carga (em inglês, “*Load and Resistance Factor Design*” ou LRFD) é usado como uma alternativa ao cálculo rigoroso de uma carga de colapso plástico para projetar um componente. Neste procedimento, as cargas que incluem um fator de segurança para contabilizar a incerteza e a resistência do componente são determinadas usando uma análise elasto-plástica (Quadro 2).

Quadro 2 Combinações de cargas e fatores de carga para uma análise elasto-plástica

CRITÉRIO	COMBINAÇÕES DE CARGAS COM FATOR DE PROJETO
CRITÉRIO GLOBAL	$2.4(P + P_s + D)$
	$2.4(P + P_s + D + T) + 2.6L + 0.86S_s$
	$2.4(P + P_s + D) + 2.6S_s + \max[1.7L, 1.4W]$
	$2.4(P + P_s + D) + 2.6W + 1.7L + 0.86S_s$
CRITÉRIO LOCAL	$2.4(P + P_s + D) + 1.7E + 1.7L + 0.34S_s$
	$1.7(P + P_s + D)$

Fonte: ASME (SEÇÃO VIII, DIVISÃO 2, 2013).

A descrição dos parâmetros das cargas das combinações se encontra no Quadro 3.

- Critérios de Serviço - Os critérios de serviço que limitam o potencial de desempenho insatisfatório devem ser adequados em cada local do componente quando sujeito às cargas de projeto (Quadro 3 Descrição das cargas). Exemplos de critérios de serviço são limites na rotação de um par de flanges correspondentes, para evitar possíveis problemas de fuga de flange, e os limites na deflexão do vaso que podem causar preocupações operacionais. Além disso, o efeito da deformação do componente sobre o desempenho do serviço deve ser avaliado nas combinações de carga de projeto. Isto é especialmente importante para componentes que experimentam um aumento na resistência (rigidez geométrica) com deformação sob cargas aplicadas, tais como tampos elípticos ou torisféricos sujeitas a carga de pressão interna.

Quadro 3 Descrição das cargas

PARÂMETRO	DESCRIÇÃO
P	Pressão máxima de serviço interna e externa
P _s	Cabeça estática a partir de materiais líquidos ou a granel (por exemplo, catalisador)
D	Peso morto do vaso, conteúdo e acessórios no local de interesse, incluindo os seguintes: <ul style="list-style-type: none"> • Peso do vaso incluindo internos, suportes (por exemplo, saias, alças, selas e pernas) e acessórios (por exemplo, plataformas, escadas, etc.); • Peso do conteúdo do recipiente em condições operacionais; • Revestimentos refratários, isolamento térmico; • Reações estáticas do peso de equipamento conectado, como motores, máquinas, outros recipientes e tubulações.
L	<ul style="list-style-type: none"> • Acomodação do carregamento • Efeitos do momento fluido, estado estacionário e transiente
E	Cargas de terremoto (ver ASCE 7 para a definição específica da carga de terremoto, se aplicável)
W	Carga de vento
S _s	Carga de neve
T	É o caso de carga auto-limitante (isto é, cargas térmicas, deslocamentos aplicados). Este caso de carga não afeta normalmente a carga de colapso, mas deve ser considerada nos casos em que o seguimento elástico provoca tensões que não são aliviadas o suficiente para redistribuir a carga sem deformações excessivas.

Fonte: ASME (SEÇÃO VIII, DIVISÃO 2, 2013).

Os critérios de colapso plástico podem ser satisfeitos, mas o componente pode ter deformação excessiva nas condições de projeto. Neste caso, as cargas de projeto devem ser reduzidas com base num critério de deformação. Exemplos de algumas das considerações nesta avaliação são o efeito da deformação sobre conexões de tubulação, desalinhamento de bandejas, plataformas e outros acessórios internos ou externos, e interferência com estruturas e equipamentos adjacentes (ASME, 2013).

Conforme sugerido pela norma, será utilizada uma análise numérica pelo método dos elementos finitos para aplicação do modelo elasto-plástico.

O Método dos Elementos Finitos parte do parecer de leis simples para as variáveis dependentes primárias em subdomínios chamados elementos finitos, substituindo as leis exatas de solução do modelo matemático, que são desconhecidas, de modo a ter continuidades nas interfaces dos elementos. Estes elementos são ligados entre si através de pontos nodais, os infinitos pontos do modelo matemático são substituídos por um número finito de pontos,

processo chamado de discretização do modelo matemático contínuo. Desde a antiguidade, cerca de 400 a.C., a ideia de dividir sistemas complexos em sistemas simples já era pensada (SORIANO, 2009).

O MEF trabalha com a resolução de equações diferenciais, aproximando a solução contínua por pequenas soluções aproximadas discretas em elementos distribuídos na sua superfície. O desenvolvimento do Método dos Elementos Finitos foi impulsionado também pelo desenvolvimento do uso dos computadores, com isto, a resolução de problemas industriais de engenharia começou a contar com forte aliado (MARTINS FILHO, 2010).

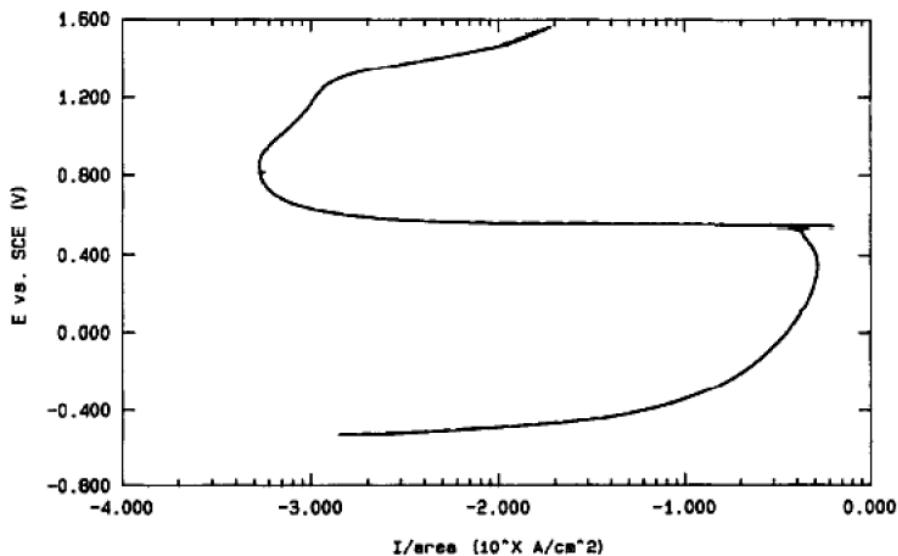
3 ESTADO DA ARTE

3.1 Corrosão de aço carbono/inoxidável através de técnicas eletroquímicas

3.1.1 Corrosão do aço carbono

Li *et al.* (1996) estudaram a dissolução anódica do aço carbono em solução aquosa 0,5 M H₂SO₄, desaerado, na faixa de potencial de E_{corr} a 1600 mV_(ECS), onde ECS corresponde ao eletrodo de calomelano saturado, usando-se curvas de polarização potenciodinâmica, à velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), na faixa de frequência de 100 kHz a 0,05 Hz, com amplitude de ± 10 mV de sinal de perturbação de equilíbrio, após a polarização de potencial, à temperatura de (25 ± 1) °C. A Figura 26 mostra a curva de polarização anódica obtida.

Figura 26 Curva de polarização anódica da corrosão do aço carbono em 0,5 M H₂SO₄ desaerada à temperatura de 25°C



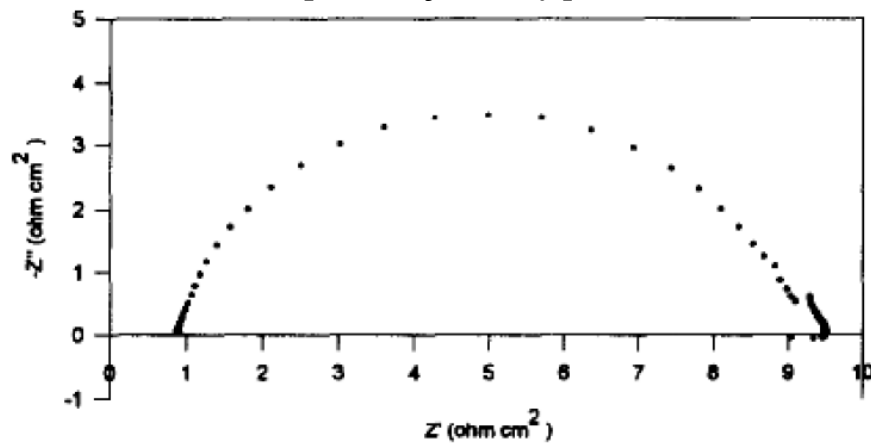
Fonte: Li *et al.*, 1996.

A varredura anódica foi feita a partir do potencial de corrosão igual a -519mV. Também se observa que, para as condições de testes avaliadas, o aço carbono sofre passivação característica em valores de potenciais e densidade de corrente altas, na faixa de + 600 a 1300 mV.

Também foi feito o diagrama de EIE no potencial de corrosão, Figura 27, segundo a representação de Nyquist. O diagrama em E_{corr} é caracterizado por um semicírculo em alta e

média frequência e um laço indutivo em baixas frequências atribuído ao processo de adsorção superficial. Na ausência de polarização por concentração, durante a dissolução de metal, a corrente anódica é dependente da polarização aplicada e a superfície é revestida por Fe, formado na reação de adsorção.

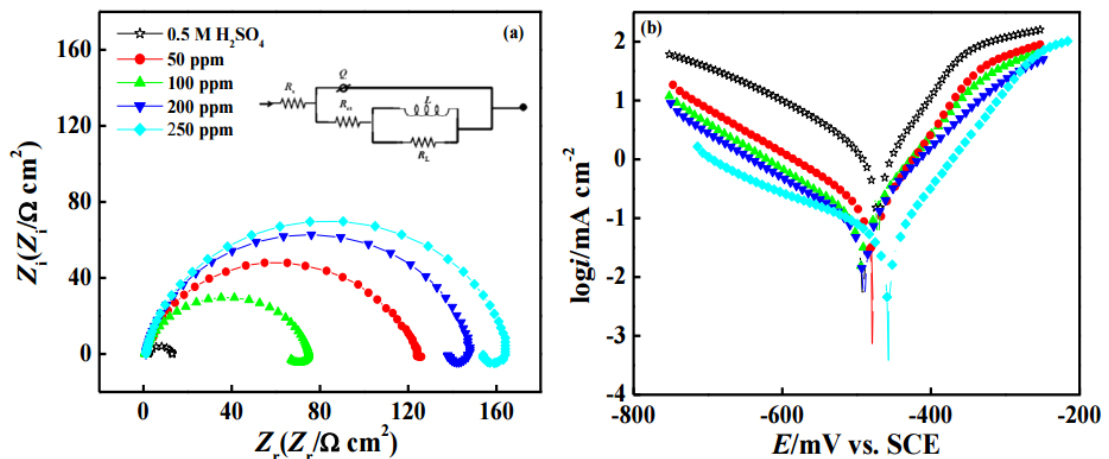
Figura 27 Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica obtido no potencial de corrosão do aço carbono em 0,5 M H₂SO₄ desaerada à temperatura de 25°C – Representação de Nyquist



Fonte: Li *et al.*, 1996.

Singh *et al.* (2011) estudaram as propriedades de ceftadizina (CZD) na inibição da corrosão do aço carbono em solução H₂SO₄ 0,5 M desaerada usando-se a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), as curvas de polarização potenciodinâmicas e os métodos gravimétricos.

Figura 28 (a) Diagrama de Nyquist com seu circuito equivalente e (b) curvas de polarização típicas de aço carbono em 0,5 M H₂SO₄ na ausência e na presença de diferentes concentrações de CZD



Fonte: Singh *et al.*, 2011.

Observa-se que, em alta frequência, ocorre um semicírculo capacitivo de transferência de carga devido ao processo cinético de corrosão seguido por um laço indutivo bem definido em regiões de baixa frequência. O semicírculo capacitivo é atribuído à constante de tempo de transferência de carga e à capacitância da dupla camada eletroquímica e ao semicírculo indutivo pode ser atribuído o processo de relaxamento obtido sobre a superfície devido à presença de íons SO_4^{2-} (adsorvido) e H^+ (adsorvidos) na superfície do eletrodo.

A Figura 28(b) apresenta os resultados do efeito da concentração de CZD sobre as curvas de polarização catódica e anódica do aço carbono em solução de H_2SO_4 0,5 M. Pode ser observado que ambas as reações, catódicas e anódicas, foram suprimidas com a adição de CZD, o que sugere que o CZD reduz a dissolução anódica e também retarda a reação de liberação de hidrogênio. Ademais, os ensaios de impedância eletroquímica revelam que a resistência de polarização, dada pela resistência de transferência de elétrons no processo cinético, é igual a $10,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, que é um valor consideravelmente baixo.

Observa-se por estes trabalhos que a corrosão do aço carbono em solução 0,5 M de H_2SO_4 e os efeitos de inibidores de corrosão em soluções desaeradas vêm sendo estudados obtendo-se relevantes resultados, esta condição desaerada representa uma realidade semi-ideal, de laboratório, não levando em consideração o fato da possível dissolução anódica devido à solubilidade e/ou presença de oxigênio dissolvido na solução nas condições reais industriais. O presente trabalho corrobora com os estudos do processo corrosivo em solução de H_2SO_4 0,5 mol/L contendo oxigênio naturalmente dissolvido na solução, que é a condição real.

3.1.2 Corrosão do aço inoxidável austenítico

Desde o princípio, os aços inoxidáveis foram desenvolvidos para fornecerem maior resistência à corrosão, portanto, tem-se estudos sobre a corrosão destes aços em diversos meios que datam longo período. Portanto, será abordado artigos mais recentes sobre o estudo da corrosão destes aço e, em especial, das ligas austeníticas, foco de estudo deste trabalho.

O trabalho de AghaAli *et al.* (2014) avaliou as mudanças nas propriedades mecânicas, microestruturais e de corrosão do aço inoxidável 316L sob soldagem de reparo em vários passes. A soldagem e a soldagem de reparo foram realizadas por solda a arco elétrico com eletrodo revestido (SMAW – “*shielded metal arc welding*”). O processo de soldagem SMAW foi realizado utilizando metais de enchimento E316L. O metal base e diferentes condições de

reparos por soldagem de arco blindado foram estudados, observando-se as alterações microestruturais, a composição química das fases, o tamanho do grão (na zona termicamente afetada) e o efeito sobre as propriedades mecânicas e de corrosão. O comportamento da corrosão foi avaliada utilizando o método de polarização potenciodinâmica em solução de 1M H_2SO_4 + 3,5% NaCl (% em massa).

Pelos resultados de corrosão, pode-se observar que a zona termicamente afetada (ZTA) da amostra reparada por solda é mais sensível à corrosão por pites. A sensibilidade da ZTA à corrosão por pites aumentou com o aumento do número de reparos por soldagem. A Tabela 4 apresenta o resumo dos resultados de corrosão obtidos, onde E_{corr} é o potencial de corrosão, i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, E_B-E_P é a diferença entre o potencial de quebra do filme passivo e o potencial de passivação. À amostra que foi soldada uma vez, atribuiu-se o nome 0R, à amostra que foi reparada uma vez, atribuiu-se 1R e assim por diante. Assim, foram preparadas cinco amostras diferentes: original e com número diferente de reparos por solda: 0R, 1R, 2R, 3R, 4R.

Tabela 4 Propriedades eletroquímicas do aço inoxidável AISI 316L e espécimes de reparo de solda quando imersos em solução de NaCl 1 M H_2SO_4 + 3,5% NaCl a 25 ° C.

	E_{corr} (V)	i_{corr} (A cm^{-2})	E_B-E_P (V)
Metal base	-0.298	3.07×10^{-6}	0.786
0R	-0.318	2.01×10^{-6}	0.791
1R	-0.333	1.69×10^{-6}	0.833
2R	-0.337	1.61×10^{-6}	0.91
3R	-0.320	1.01×10^{-6}	0.922
4R	-0.329	9.47×10^{-7}	0.928

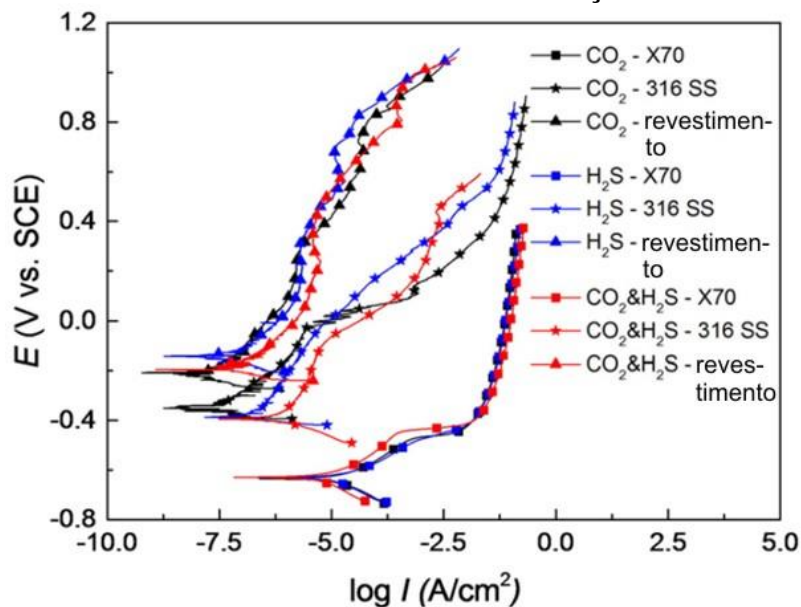
Fonte: AghaAli *et al.*, 2013.

Wang *et al.* (2016) estudaram o comportamento de corrosão do revestimento Ni-Cr-Mo, do aço inoxidável 316 e do aço X70 em soluções de H_2S e CO_2 . O revestimento de Ni-Cr-Mo foi preparado por um laser de diodo de alta potência (HPDL) sobre substrato de aço X70 (X70). Para ampliar a aplicação deste revestimento na indústria de petróleo, estudou-se a sua morfologia superficial e comportamento de corrosão em soluções simuladas separadamente com CO_2 , H_2S e um gás misto, comparando-as com as do aço X70 e do aço inoxidável 316 (316 SS).

Os resultados mostraram que o aço X70 e o 316 exibem inclusões na superfície antes da corrosão, enquanto que o revestimento Ni-Cr-Mo exibe uma microestrutura uniforme e compacta. Além disso, o revestimento não apresentou alteração na morfologia após a corrosão,

enquanto os aços X70 e o 316 apresentaram corrosão generalizada severa e corrosão por pites, respectivamente. Para cada solução simulada, o revestimento Ni-Cr-Mo apresentou maior resistência à corrosão do que os aços X70 e 316 SS. Além disso, apresentou maior resistência à polarização do que os aços 316 e X70, revelando um desempenho anticorrosivo melhor e estável, como observado na Figura 29. As tendências de variação da resposta eletroquímica foram opostas para o X70 e o 316 em relação ao revestimento Ni-Cr-Mo o que é causado por diferentes mecanismos de corrosão, como se pode observar na Figura 30 e Figura 31, através dos diagramas de Nyquist e dos circuitos elétricos equivalentes.

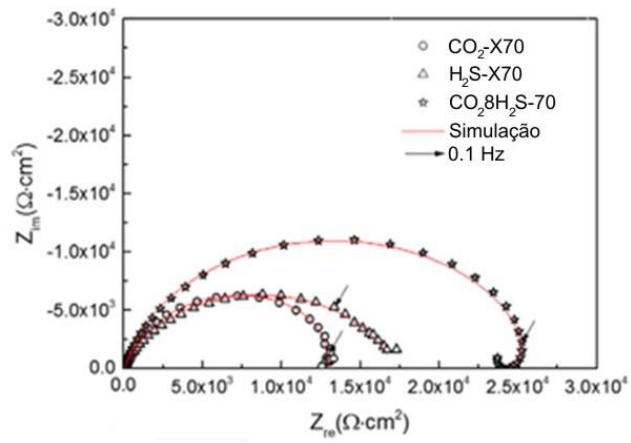
Figura 29 Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços X70, 316 SS e do revestimento Ni-Cr-Mo em diferentes soluções simuladas.



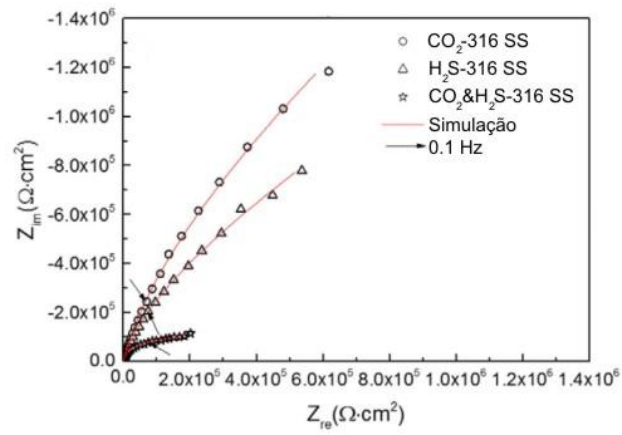
Fonte: Wang *et al.*, 2016.

Onde SCE é a abreviatura para eletrodo de calomelano saturado.

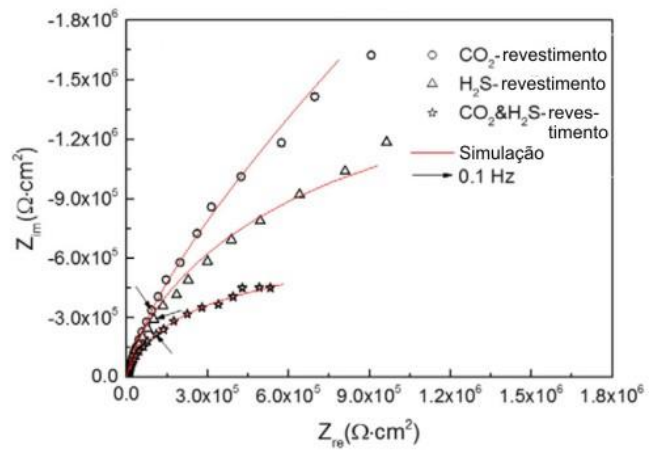
Figura 30 Diagrama de Nyquist para imersão nas diferentes soluções (a) aço X70, (b) aço inoxidável 316 e (c) revestimento Ni-Cr-Mo
(a)



(b)

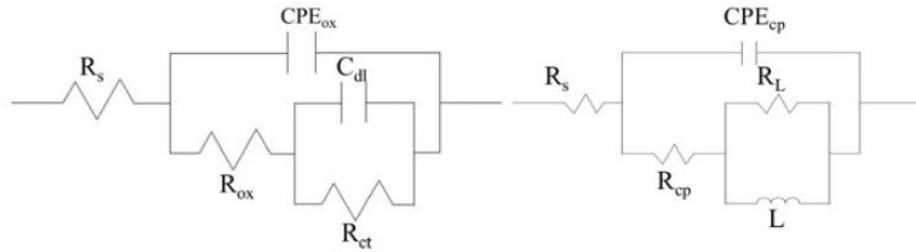


(c)



Fonte: Wang *et al.*, 2016.

Figura 31 Circuito elétrico equivalente (a) aço X70 e (b) aço inoxidável 316 e revestimento Ni-Cr-Mo



Fonte: Wang *et al.*, 2016.

Huang *et al.* (2016) avaliaram a cinética de corrosão de placas bipolares de aço inoxidável 316L revestidas com carboneto de cromo em ambiente catódico de célula de combustível de troca de prótons por membrana (em inglês “*proton exchange membrane fuel cell*”, PEMFC). Uma vez que os aços inoxidáveis com revestimento de carboneto de cromo são candidatos ideais para placas bipolares. No entanto, o revestimento utilizado atualmente ainda não resiste à corrosão do ambiente da PEMFC. Portanto, a cinética de corrosão do aço inoxidável 316L com carboneto de cromo foi investigada, simulada pela combinação de testes eletroquímicos com análise de morfologia e microestrutura.

A microscopia eletrônica de varredura revelou que a superfície do aço é completamente revestida por Cr e carboneto de cromo, mas existem furos no revestimento. Depois que o aço inoxidável 316L revestido é polarizado, o pico de difração de óxido de Fe é encontrado. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram que a resistência à polarização diminuiu primeiro lentamente (2-32 h) e depois aumentou. Os furos, que existem no revestimento resultaram em corrosão por pites. A cinética de corrosão do aço inoxidável 316L revestido foi modelada e obedeceu a seguinte equação:

$$i_0 = 7,6341t^{-0,5} \quad (13)$$

Onde i_0 é a densidade de corrente durante a corrosão (em $A.cm^2$) e t é o tempo (em segundos), sendo que a taxa de corrosão é controlada pela migração de íons nos furos do revestimento.

As ligas de aço inoxidável, incluindo 316L, também são muito utilizadas na ortopedia, comumente como dispositivos de fixação de fratura. Brooks *et al.* (2016) avaliou a influência de uma resposta inflamatória simulada na corrosão do aço inoxidável 316L. Os procedimentos invasivos envolvidos na colocação destes dispositivos provocam uma resposta inflamatória

local que produz peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e um ambiente ácido em torno do implante. Foram preparadas amostras que foram imersas num eletrólito representando condições fisiológicas normais ou inflamatórias. Após 24 h de exposição, utilizou-se espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e espectroscopia de massa de plasma indutivamente acoplada (ICPMS) para avaliar diferenças no comportamento de corrosão e liberação de íons induzidos pelas condições inflamatórias. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de raios X (EDX) foram utilizadas para avaliar a morfologia superficial e os produtos de corrosão formados na superfície da amostra. Condições inflamatórias, envolvendo a presença de H_2O_2 e um pH ácido, alteram significativamente os processos de corrosão do aço inoxidável 316L, promovendo corrosão agressiva e localizada.

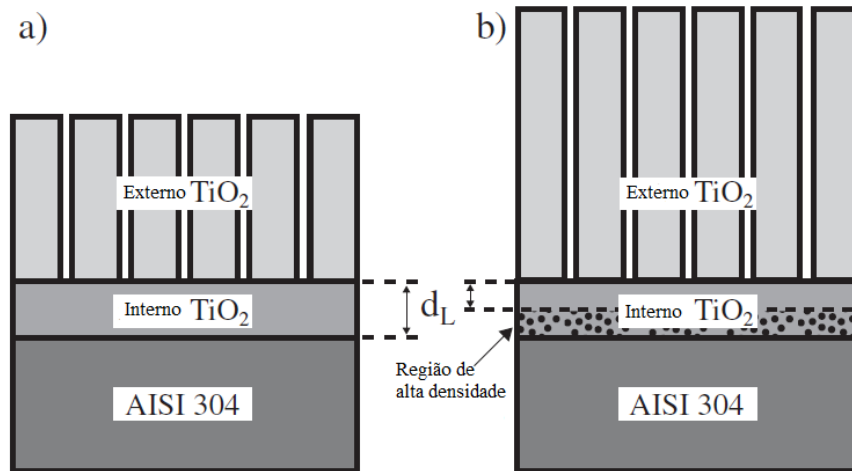
Observou-se que condições inflamatórias simuladas aumentam a suscetibilidade de corrosão por fissura no aço 316L. A avaliação da amostra após o período de imersão nos meio de inflamação simulada mostrou evidências de corrosão localizada severa em áreas suscetíveis a fissuras na superfície 316L. Esta observação foi suportada pelo aumento da liberação de íons medido pela ICPMS e uma diminuição da resistência à polarização (R_p), medida pela espectroscopia de impedância eletroquímica, nas amostras expostas às condições inflamatórias em comparação com a condição normal. Portanto, deve ser dada especial atenção aos implantes de aço inoxidável 316L com áreas sensíveis a fissuras (por exemplo, interface entre cabeça de parafuso e placa), uma vez que estas áreas podem ter uma maior probabilidade de corrosão rápida e agressiva quando expostas a condições inflamatórias.

Hartwig et. al. (2017) investigaram o desempenho de revestimentos muito finos (70-350 nm) de TiO_2 pulverizado reativamente para melhorar a proteção contra a corrosão do aço inoxidável AISI 304, uma vez que a corrosão galvânica leva a altas taxas de corrosão quando o aço inoxidável AISI 304 é acoplado com plásticos reforçados com fibra de carbono (CFRP) em eletrólitos.

Os revestimentos de TiO_2 exibiram uma proteção à corrosão galvânica marcadamente melhor, reduzindo a densidade de corrente galvânica por um fator de 10^4 . Contrariamente à expectativa, um aumento da espessura do filme TiO_2 não conduz a uma melhoria, mas à deterioração das propriedades de proteção contra corrosão. Foi mostrado que um aumento da espessura do filme leva a uma maior rugosidade superficial, causada pelo crescimento colunar do revestimento de TiO_2 e a uma maior densidade. Observou-se, ainda, uma natureza de duas camadas dos filmes de TiO_2 pulverizados, constituídos por uma camada de TiO_2 interna (lisa) e externa (porosa) através da análise pelo microscópio eletrônico de transmissão. Foi

encontrada uma correlação entre a densidade da camada de TiO_2 interna e o comportamento eletroquímico observado dos revestimentos. Neste contexto, foi dada uma explicação para a diminuição da resistência elétrica apesar do aumento da espessura total do filme.

Figura 32 Esquema da estrutura de duas camadas do filme de TiO_2 . (a) camada fina e (b) camada espessa sobre o aço. O aumento da espessura total da película de TiO_2 gera uma região de elevada densidade na interface entre o aço e a camada de TiO_2 interna, conduzindo a uma redução efetiva da espessura da camada d_L .



Fonte: Hartwig *et. al.*, 2016.

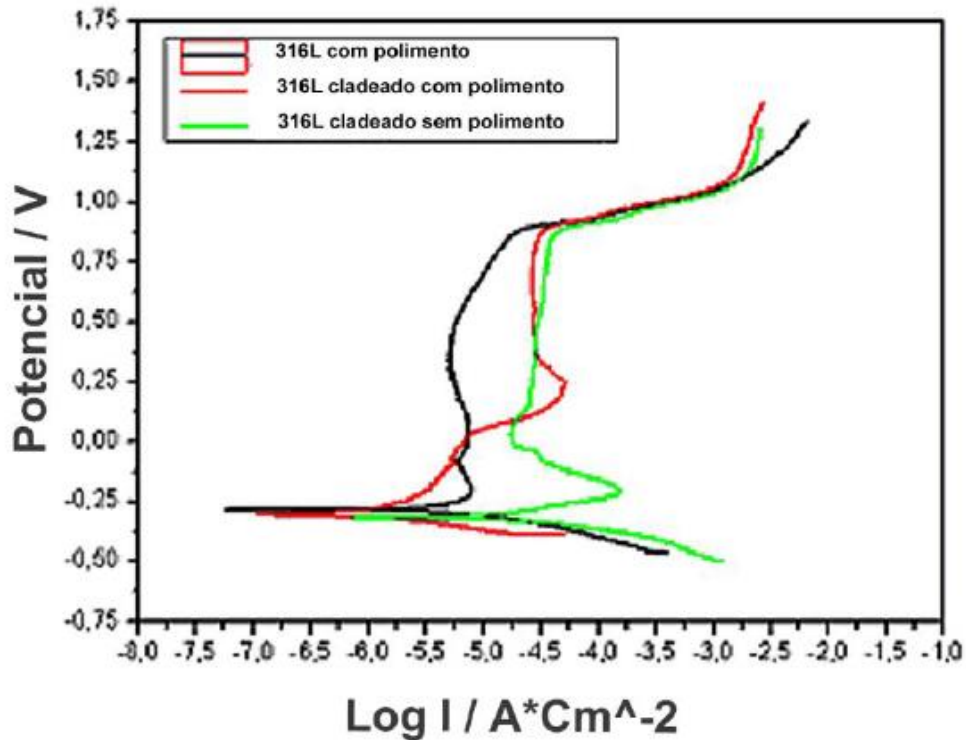
Como visto, existem muitos estudos sobre a corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos nos mais variados meios e, geralmente, em busca da caracterização do comportamento específico em determinada situação, assim como neste trabalho busco um entendimento da corrosão do aço inoxidável 316L cladeado por colaminação com aço carbono em meio ácido de H_2SO_4 , condições específicas comumente encontradas nas indústrias, mas que ainda não há muito estudo sobre.

3.1.3 Corrosão do aço cladeado

Araújo *et al.* (2012) estudaram a corrosão eletroquímica de um aço carbono ASME SA-516 Gr. 60N cladeado com aço inoxidável ASME SA-240 TP. 316 L por explosão sob a forma de uma folha de 3 mm de espessura do substrato de aço. O efeito do processo de cladeamento sobre a resistência à corrosão foi avaliada em meio de uma solução aquosa de ácido sulfúrico 0,1 mol/L. As curvas de polarização anódica potenciodinâmica foram obtidas para estudar o comportamento de passivação da placa cladeada. Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram obtidos a fim de estudar o mecanismo de corrosão da placa cladeada.

Com base nas curvas médias de polarização anódica potenciodinâmica obtidas, Figura 33, observa-se que o aço ASME SA-240 TP. 316L apresentou uma região de passivação no meio corrosivo, característica da presença de cromo na constituição química do mesmo.

Figura 33 Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço ASME SA-240 TP. 316L



Fonte: Araújo *et al.*, 2012.

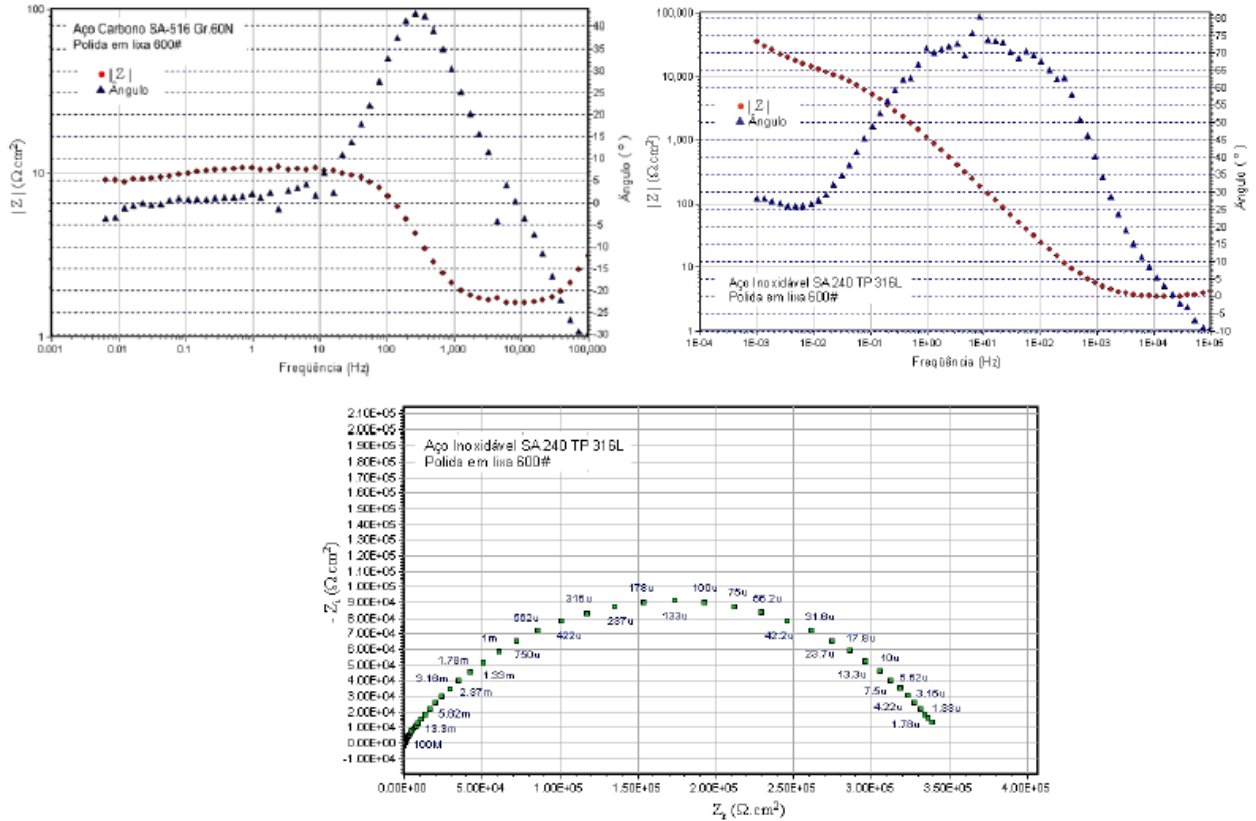
Observa-se que os potenciais de corrosão, de transpassivação e densidade de corrente anódica dos aços cladeados com e sem polimento, são da mesma ordem de grandeza, quando colocados em solução de H_2SO_4 0,1M. O aço ASME SA-240 TP. 316L com polimento apresentou um filme óxido mais estável e protetor.

O aço inoxidável ASME SA-240 TP. 316L como recebido sem polimento apresentou menor potencial de corrosão (E_{corr}) igual a -312,5 (mV) e menor densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) igual a 13,34 ($\mu A/cm^2$).

A Figura 34 apresenta os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica – representação de Bode e Nyquist – para as amostras estudadas nas condições químicas e superficiais consideradas. Observa-se um máximo de 265 Hz e 42,7° no diagrama EIE para o aço carbono. Obtiveram-se os valores de 1,7 $\Omega \cdot cm^2$ para a resistência do eletrólito e 8,7 $\Omega \cdot cm^2$ para a resistência de polarização do aço.

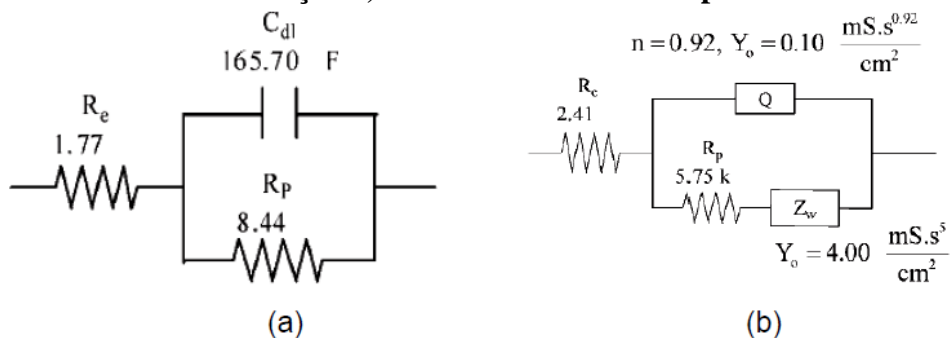
A Figura 35 apresenta os circuitos equivalentes que representam os dados da EIE para os aços estudados. O circuito equivalente para o aço carbono consiste de uma resistência do eletrólito em série com a capacitância da camada dupla elétrica em paralelo com a resistência de polarização.

Figura 34 Diagramas de Bode e Nyquist para os aços carbono ASME SA-516 Gr. 60N e inoxidável ASME SA-240 TP. 316L obtidos em solução 0,1 mol/L de H₂SO₄ à temperatura ambiente



Fonte: Araújo *et al.*, 2012.

Figura 35 Circuito elétrico equivalente para os diagramas de impedância eletroquímica para os aços (a) carbono ASME SA-516 Gr. 60N e (b) inoxidável ASME SA-240 TP. 316L obtidos em solução 0,1 mol/L de H₂SO₄ à temperatura ambiente



Fonte: Araújo *et al.*, 2012.

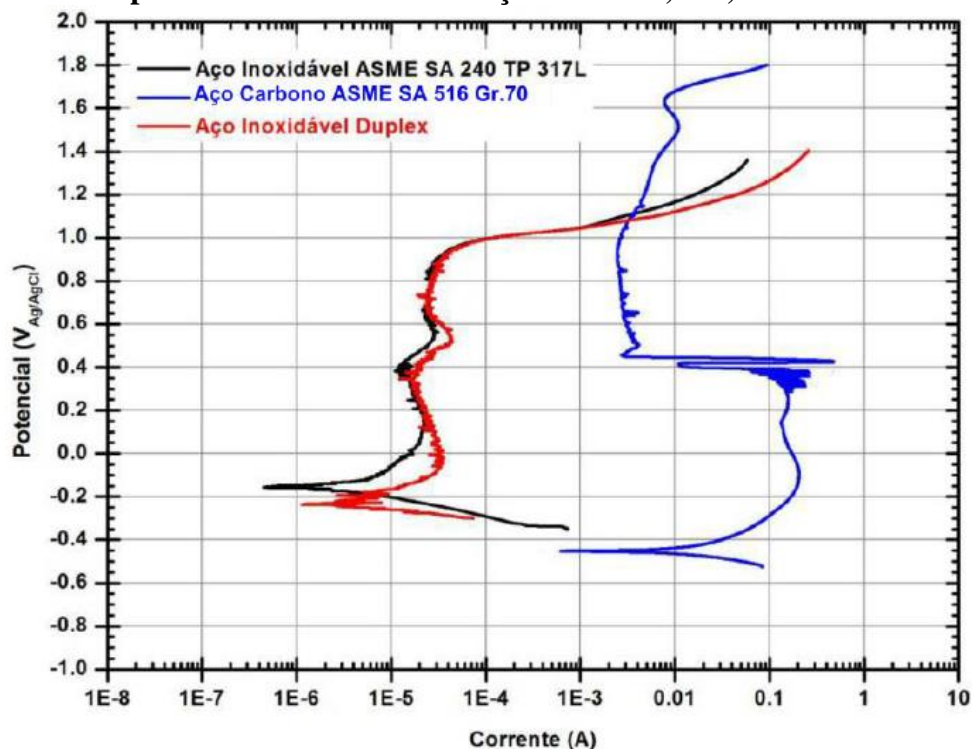
Concluiu-se então que o aço inoxidável ASME SA-240 TP. 316L sem revestimento mostrou um potencial de corrosão superior e uma menor densidade de corrente de passivação, exibindo uma resistência à corrosão superior ao aço cladeado. A resistência de polarização

obtida utilizando EIE diminuiu de $349.400 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o aço inoxidável ASME SA-240 TP. 316L para a condição de superfície polida em lixa 600# para $5754 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para o sistema de cladeamento de aço 316L polido.

Araújo *et al.* (2013) avaliaram a resistência à corrosão dos aços carbono ASME SA-516 Gr.70, inoxidável austenítico ASME SA-240 TP 317L e inoxidável duplex em solução aquosa $0,5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, não aerado, à temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica e diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados experimentais obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica evidenciam um controle cinético de transferência de elétrons como mecanismo de reação eletroquímica para o aço inoxidável ASME SA-240 TP. 317L. Em relação ao aço carbono ASME SA-516 Gr. 70, o controle do processo corrosivo, também, é cinético com transferência de elétrons seguido de adsorção superficial; para o aço inoxidável duplex tem-se mecanismo de cinética de transferência de elétrons seguido de difusão iônica. A partir das curvas de polarização potenciodinâmica, foram obtidos valores de resistência de polarização (R_p), potencial de corrosão (E_{corr}) e taxa de corrosão (R_{corr}) para os aços estudados.

A Figura 36 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para os aços estudados.

Figura 36 Curvas de polarização potenciodinâmica para os aços carbono ASME SA-516 Gr. 70, inoxidável austenítico ASME SA-240 TP 317L e inoxidável duplex, obtidas à temperatura ambiente em solução H_2SO_4 0,5 M, não aerada

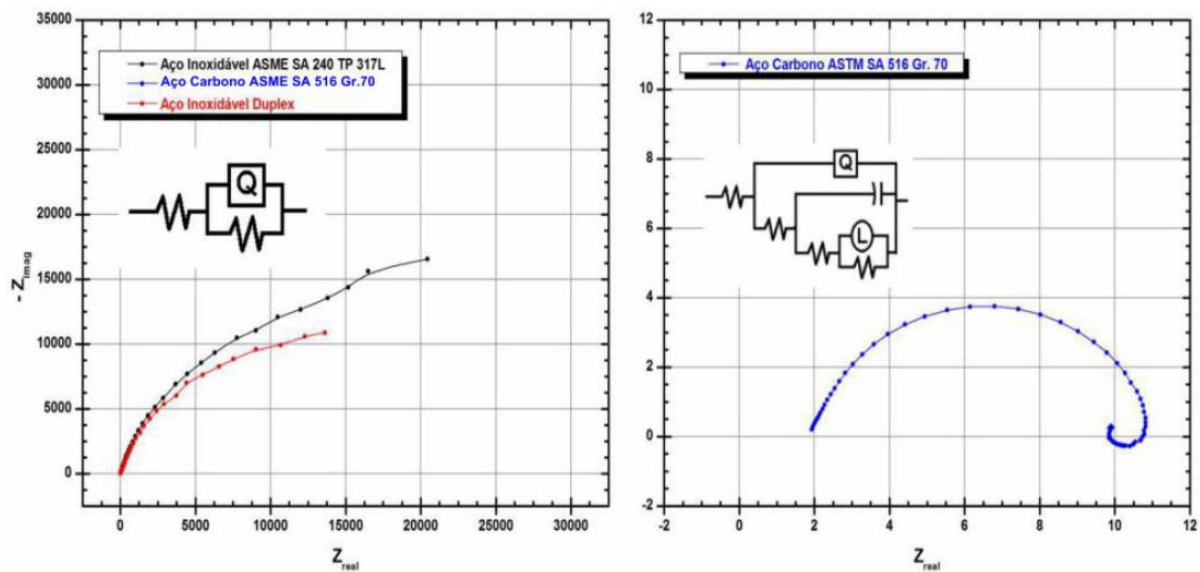


Fonte: Araújo *et al.*, 2013.

Observa-se que o aço carbono ASME SA-516 Gr.70 é mais anódico e que o aço inoxidável ASME SA-240 TP 317L é o mais catódico. A figura também mostra que o aço carbono ASME SA-516 Gr.70 apresenta região de pseudopassivação, enquanto que os aços inoxidáveis, ASME SA-240 TP 317L e duplex, apresentam região de passivação na faixa de corrente de 10 a 100 μA .

A Figura 37 apresenta os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostram que o aço inoxidável ASME SA-240 TP. 317L apresenta maior resistência à corrosão eletroquímica em solução 0,5 mol/L H_2SO_4 , não aerado, à temperatura ambiente. Os três aços estudados apresentam mecanismos e comportamentos distintos frente à corrosão eletroquímica nestas condições.

Figura 37 Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica, representação de Nyquist, para os aços carbono ASME SA-516 Gr. 70, inoxidável austenítico ASME SA-240 TP 317L e inoxidável duplex, obtidos à temperatura ambiente, em solução 0,5 mol/L H_2SO_4 , não aerada



Fonte: Araújo *et al.*, 2013.

De acordo com o circuito elétrico proposto para a interface em corrosão para a amostra de aço inoxidável ASME SA-240 TP 317L, verifica-se que o processo de corrosão ocorre em cinética de transferência de elétrons. Já o aço inoxidável duplex apresenta como mecanismo de corrosão cinética de transferência de elétrons seguida de difusão iônica.

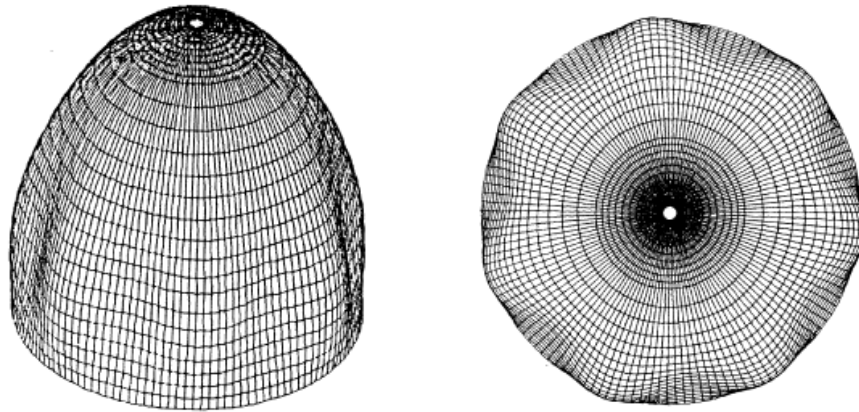
A revisão da literatura mostra que estudos pertinentes à aços cladeados por colaminação em ácido sulfúrico 0,5M são de extrema importância e carecem de estudos mais aprofundados, o que justifica a escolha do trabalho prático hora desenvolvido.

3.2 Na análise por elementos finitos de vasos de pressão e componentes

Yang *et al.* (1994) analisou os apoios de um vaso horizontal com suportes de sela, neste trabalho foi usado o MEF para prever a distribuição de tensão em um vaso de pressão horizontal cheio de água. Usa como referência o artigo do Zick (1951), o qual a ASME recomenda que seja usado para determinação de apoios e suportes em vasos de pressão. O método dos elementos finitos foi utilizado para prever a distribuição das tensões no vaso de pressão horizontal com tampos torisférico, avaliando as condições com dois e três suportes tipo berço. A tensão equivalente máxima é encontrada próxima à sela. Para os vasos com três suportes, a tensão máxima ocorre perto da sela central. Os valores máximos das tensões de tração e de cisalhamento no caso de três suportes de sela são consideravelmente mais elevados do que aqueles para dois suportes. Por conseguinte, não é aconselhável o projeto de três suportes para um recipiente de pressão horizontal. O estudo paramétrico mostra que o esforço de tração máximo é inversamente proporcional à espessura de parede do vaso, e diretamente proporcional ao comprimento total e raio do vaso. O esforço de cisalhamento máximo é inversamente proporcional à espessura da parede e também aumenta com o aumento do comprimento e raio do vaso. Os resultados calculados foram comparados com as previsões da análise de Zick. (1951), onde percebeu-se que esta análise não prevê com precisão o esforço de cisalhamento máximo e subestima significativamente a tensão de tração máxima.

Em Li *et al.* (1998), o enfoque foi o estudo do efeito de flambagem em um vaso de pressão com tampos elipsoidais devido a pressões uniformes. Dividiram o vaso em algumas subestruturas idênticas. E classificaram os graus de liberdade de nós de articulação entre as subestruturas vizinhas como mestre e escravo. As distribuições de tensão e tensão de toda a estrutura foram obtidas resolvendo as equações estáticas para apenas uma subestrutura, introduzindo as restrições de deslocamento entre os nós mestre e escravo. Este método de restrição complexa foi utilizado para obter a carga e o modo de flambagem para toda a estrutura, resolvendo o problema do autovalor para apenas uma subestrutura sem introduzir qualquer aproximação adicional.

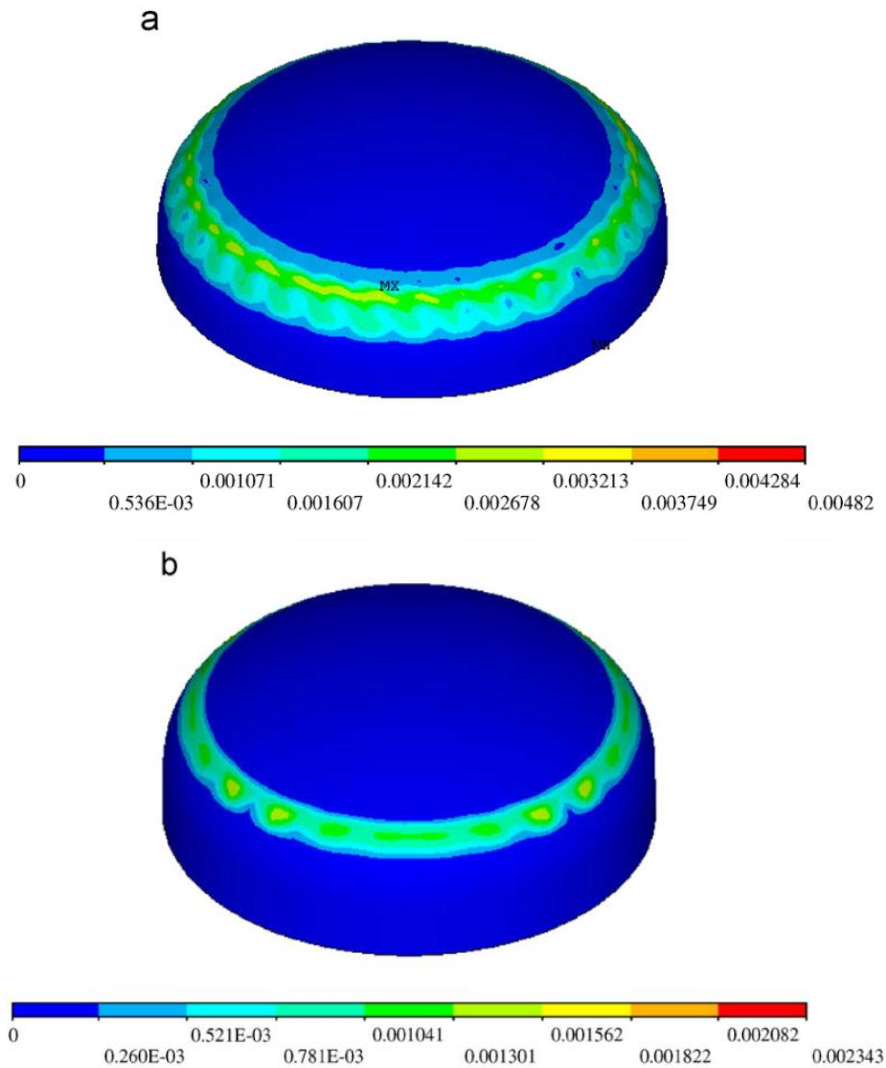
Figura 38 Modo de flambagem de um tampo elipsoidal sob pressão



Fonte: Li *et al.*, 1998.

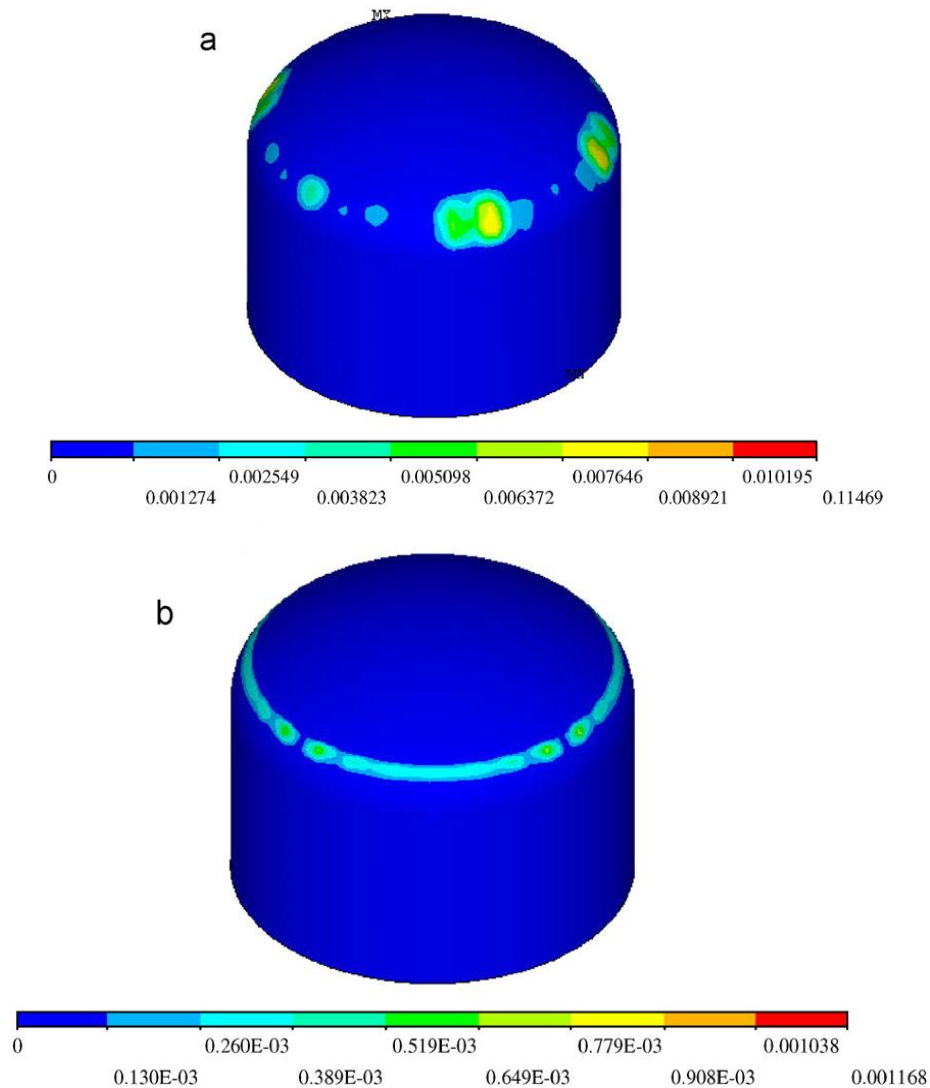
O trabalho de Mackenzie *et al.* (2008) abordou o projeto de um tampo torisférico e sua falha dúctil e por flambagem através de análise elasto-plástica para grandes deformações. O colapso plástico, ou cargas críticas de deformação plástica, foram avaliadas para dois tampos torisféricos através de análise por elementos finitos 2D e 3D com base em um modelo de material elasto-plástico. Pequenos e grandes efeitos de deformação são considerados nas análises 2D e o efeito de descontinuidade geométrica e da perturbação da carga são considerados na análise 3D. A carga plástica é determinada aplicando-se o critério ASME. A formação do mecanismo de deformação plástica crítica nos modelos é considerada em relação à resposta de encurvamento elástico-plástico dos vasos. Conclui-se que, em ambos os casos, a concepção é limitada pela formação de uma deformação plástica crítica axissimétrica no raio de concordância dos tampos antes da formação de modos de flambagem não simétricos em relação ao eixo.

Figura 39 Tampo 1 3D: Distribuição de deformações plásticas equivalentes da teoria de grandes deformações através do critério de Curvatura de Trabalho Plástico para Deformação Plástica Crítica: (a) perturbação geométrica e (b) perturbação de carga.



Fonte: Mackenzie *et al.*, 2008.

Figura 40 Tampo 2 3D: Distribuição de deformações plásticas equivalentes da teoria de grandes deformações através do critério de Curvatura de Trabalho Plástico para Deformação Plástica Crítica: (a) perturbação geométrica e (b) perturbação de carga.



Fonte: Mackenzie *et al.*, 2008.

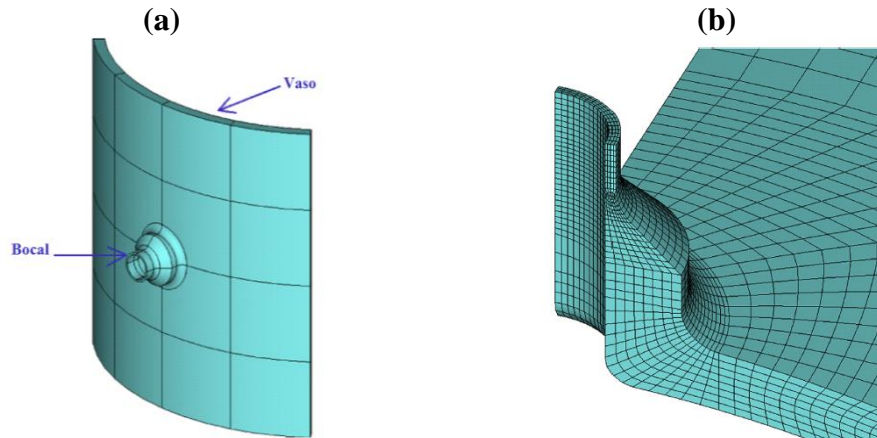
O trabalho de Carbonari *et al.* (2011) discute a otimização da forma de vasos de pressão axissimétricos com uma aproximação integrada, onde o modelo inteiro do vaso de pressão é usado conjuntamente com uma função multi-objetivo que visa minimizar a tensão mecânica de von Mises do bocal ao tampo, uma vez que trabalhos prévios relacionados com a otimização de vasos de pressão têm considerado a otimização do bocal independentemente da extremidade côncava (tampo). Esta abordagem reduz a qualidade do resultado final que também pode ser influenciado pelas condições de contorno. O estudo se baseou no exame de exemplos representativos obtendo as soluções para todo vaso, considerando a carga de temperatura e pressão. O estudo resultou em formas diferentes das usuais. Mesmo que tais formas diferentes possam não ser rentáveis, considerando os processos de fabricação atuais, elas podem ser

competitivas para futuras tecnologias de fabricação e contribuir para uma melhor compreensão da influência real da forma no comportamento dos vasos sob pressão.

Um trabalho referente à análise de alívio de tensões residuais em ciclos de tratamento térmico pós-soldagem, para entender o comportamento de juntas soldadas e o alívio de tensões em vasos, foi escrito por Dong, *et al.* (2014). O trabalho apresentou um novo método de deformação estrutural como um procedimento de cálculo pós-processamento após aplicação de tensão estrutural de tração através de análise elástica linear por elementos finitos. O método da deformação estrutural é formulado com base no pressuposto básico da teoria clássica de placas e cascas em que o gradiente de deformação linear através da espessura é assumido a priori. Sob a suposição de materiais elásticos e perfeitamente plásticos, um conjunto de soluções analíticas de tensão estrutural e tamanho do núcleo elástico foram desenvolvidos e validados usando dados de teste disponíveis. O método pode ser facilmente alargado a aplicações em materiais que necessitam de ser considerados efeitos de endurecimento de tensão, para os quais podem ser utilizadas técnicas de solução numérica para obter soluções finais de deformação estrutural.

Em Lu *et al.* (2014) foram tratados os efeitos de um modelo para o cálculo da intensidade de tensões em juntas de bocais em vasos de pressão sob carregamento de pressão interna. O comportamento de tensão de um bocal ligado ao recipiente de pressão é normalmente analisado utilizando um modelo axissimétrico 2D simplificado, onde parte do recipiente também está incluída no modelo numérico. A fim de adotar uma abordagem conservadora, o raio do vaso modelado, muitas vezes, é maior que o valor real. Neste artigo foi criado três modelos de elementos finitos axissimétricos 2D diferentes, onde diferentes raios dos vasos são modelados, isto é, 1, 1,5 e 2 vezes o raio real do vaso. Então, usou-se estes modelos numéricos simplificados para calcular a intensidade de tensão da membrana e da membrana mais flexão ao longo de algumas seções selecionadas, quando submetidas à carga de pressão interna, e comparando estes resultados com os avaliados a partir do modelo 3D realista. Observou-se que o modelo 2D com raio do vaso igual ao valor real pode muito bem representar o comportamento de um bocal ligado ao recipiente.

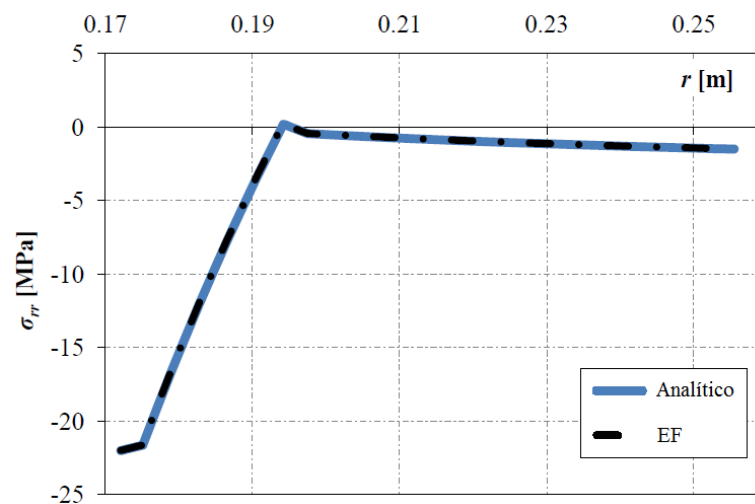
Figura 41 (a) configuração do vaso de pressão com o bocal. (b) detalhe da geometria e malha da junção vaso/bocal



Fonte: Lu *et al.*, 2014.

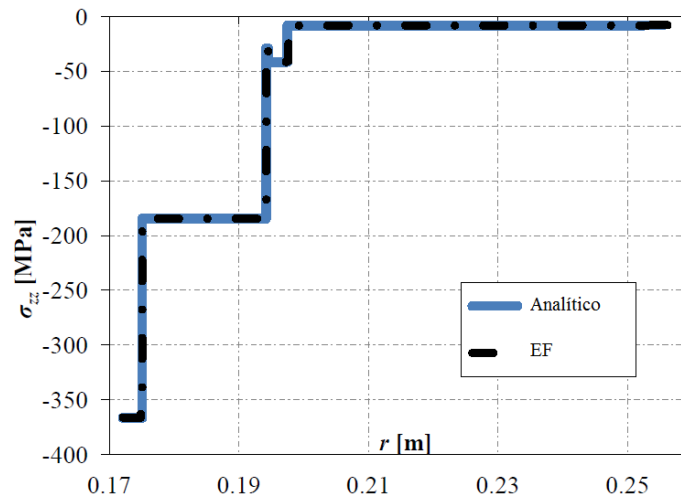
Em Vedeld e Sollund (2014) foi detalhada a solução analítica dos campos de deformações e correspondentes estados de tensões em um cilindro multicamadas sujeito à pressão interna e a cargas térmicas. As soluções foram desenvolvidas para cilindros carregados axialmente, assumindo que a seção transversal multi-camada combinada permanece plana após a deformação (deformação plana generalizada). As soluções analíticas foram verificadas por meio de análises tridimensionais detalhadas de elementos finitos.

Figura 42 Tensões radiais em função do raio do vaso (r) para a solução analítica ("Analítico") e a solução por elementos finitos ("EF").



Fonte: Vedeld & Sollund, 2014.

Figura 43 Tensões axiais em função do raio do vaso (r) para a solução analítica ("Analítico") e a solução por elementos finitos ("EF").



Fonte: Vedeld & Sollund, 2014

Em Skopinsky *et al.* (2015) foram apresentados os métodos aplicados de análise não-linear e os resultados da determinação das cargas de limite plástico para interseção de vasos de pressão sob cargas combinadas. A análise numérica das interseções de cascas foi realizada usando o método dos elementos finitos, através de uma análise não-linear e da teoria da plasticidade. Para diferentes combinações de carga de interseção de casca foram obtidas curvas generalizadas ou superfícies generalizadas que permitem estimar os parâmetros de carga limite de colapso plástico sob possíveis combinações de cargas.

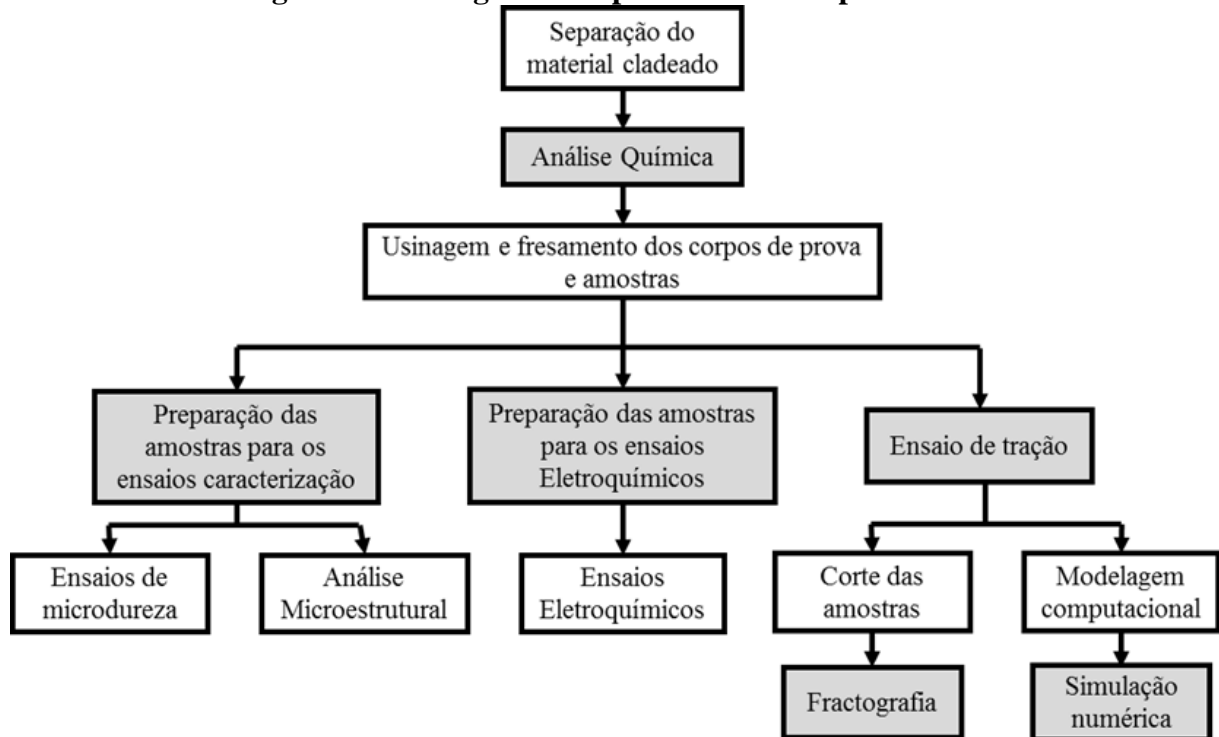
Esses artigos descrevem, como base amostral, a história da análise de vasos de pressão, uniões e partes de vasos e pode-se perceber uma rica análise dos detalhes e de pontos de interesse dos vasos de pressões. Em contrapartida, este trabalho não buscando um detalhamento de partes de um vaso de pressão, busca o entendimento geral do comportamento das tensões atuantes e de seus componentes de maneira integrada num material cladeado. As análises desenvolvidas focam o entendimento do comportamento das tensões em uma visão 3D e total do vaso, em comparação ao método analítico.

4 METODOLOGIA

4.1 Procedimento Experimental

O fluxograma do procedimento experimental realizado pode ser visto na Figura 44.

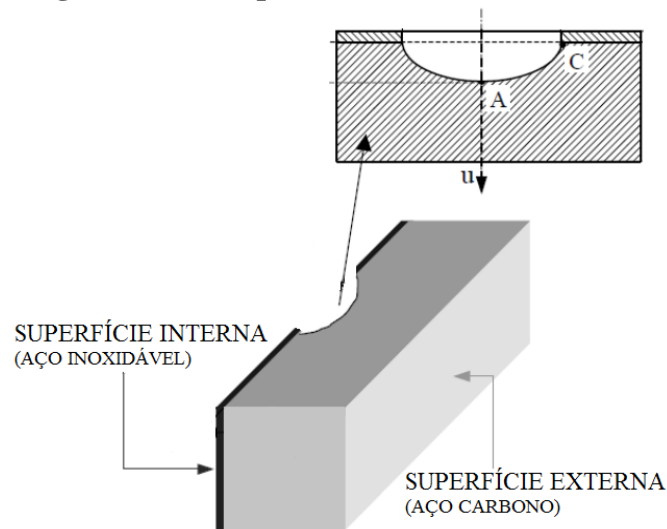
Figura 44 Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: Elaborado pela autora.

O vaso é formado por um cilindro de aço carbono coberto internamente por um aço inoxidável austenítico. Durante o estudo, avaliou-se as propriedades corrosivas na interface do conjugado metálico simulando uma condição de defeito através do clad, em sua aplicação num vaso de pressão, onde o ácido armazenado pelo equipamento entraria em contato tanto com o aço carbono quanto com o aço inoxidável.

Figura 45 Exemplo de defeito através do clad



Fonte: Adaptado de MARIE, 2005.

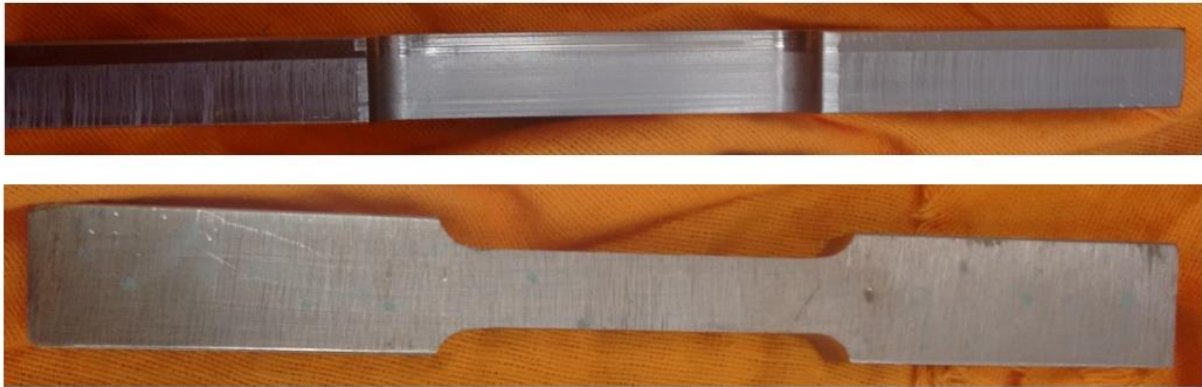
4.2 Análise Química, Metalográfica e Mecânica

Uma chapa de aço cladeado com dimensão de 16x750x1000mm foi recebida do fornecedor na condição de laminada a quente. Esta chapa foi importada, uma vez que não se fabrica aqui no país. Tal chapa, cladeada por laminação, foi cortada na direção de laminação através de serra de fita, marca Franho, para obtenção de amostras para análise química, metalografia, ensaios de tração e eletroquímicos.

A análise química foi feita em corpos de prova de dimensões 50x50x19 mm em espectrômetro óptico de emissão. Os elementos químicos carbono e enxofre foram analisados no equipamento marca Leco a partir de limalhas obtidas desses corpos de prova com brocas de 3/16".

As tiras cortadas dessa chapa de 16x750x1000 mm foram cortadas e, posteriormente, fresadas para as dimensões dos corpos de prova segundo a norma ASTM E-8M, 1995. Foram retirados 3 corpos de prova para cada configuração de variação de espessura, conforme Figura 46.

Figura 46 Corpos de prova para o ensaio de tração



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 46 evidencia o compósito constituído pelos aço carbono e aço inoxidável em menor espessura.

As amostras para elaboração dos ensaios foram obtidas a partir de uma matriz de aço cladeado por laminação com espessura de 12mm de aço carbono e 4mm de aço inoxidável tipo 316L. Foi utilizado o fresamento da matriz para obtenção das amostras de aço carbono com aço inoxidável 316L nas seguintes relações: 3mm TP-316L x 6mm SA-516; 3mm TP-316L x 9mm SA-516; 3mm TP-316L x 12mm SA-516; 1mm TP-316L x 9mm SA-516; 2mm TP-316L x 9mm SA-516; 3mm TP-316L x 9mm SA-516.

De cada peça foram obtidas 3 amostras. As amostras foram cortadas com disco de SiC (carbeto de silício) refrigerado com mistura água e óleo. O sentido de corte das amostras foi do recobrimento para o substrato com o objetivo de minimizar danos estruturais.

O equipamento utilizado para realização do ensaio de tração foi uma máquina universal Instron, modelo 4487, com acionamento servo-hidráulico e células de carga de 300kN. Foram utilizados dois medidores de deformação (“*strain-gage*”) instalados ao longo da largura e espessura da chapa. Os sinais de força na direção do comprimento do corpo de prova e deslocamento nas direções da largura e espessura foram, respectivamente, enviados ao computador, e, posteriormente, disponibilizados através de um arquivo .txt.

Mediu-se inicialmente o comprimento inicial dos corpos de prova (base de medida) e largura com auxílio de um paquímetro, marca Mitutoyo, cuja sensibilidade é de 0,1mm. A base de medida foi utilizada para cálculo da deformação convencional através da equação 14.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (14)$$

Onde Δl é a variação da base de medida e l_0 é a base de medida.

Os valores de tensão convencional σ_c foram calculados através da equação 15.

$$\sigma_c = \frac{F}{S_0} \quad (15)$$

Onde F é a força axial e S_0 é a área inicial do corpo de prova.

O valor do limite de escoamento σ_{esc} foi obtido a partir do gráfico tensão convencional versus deformação para a deformação de 0,2%. A tensão de escoamento foi obtida pela equação 16.

$$\sigma_{esc} = \frac{F_{esc}}{S_0} \quad (16)$$

Onde F_{esc} é a força de escoamento e S_0 é a área inicial do corpo de prova.

O valor do limite de resistência σ_r foi obtido a partir do gráfico tensão convencional versus deformação para a deformação correspondente à carga máxima. O limite de resistência à tração foi obtida pela equação 17.

$$\sigma_r = \frac{F_{max}}{S_0} \quad (17)$$

Onde F_{max} é a força máxima e S_0 é a área inicial do corpo de prova.

A partir da curva tensão convencional (σ_c) por deformação convencional (ϵ_c), que são os dados retirados diretamente do ensaio de tração, calculou-se a curva de tensão verdadeira (σ_v) por deformação verdadeira (ϵ_v) através das equações 18 e 19.

$$\sigma_v = \sigma_c(1+\epsilon_c) \quad (18)$$

$$\epsilon_v = \ln(1+\epsilon_c) \quad (19)$$

Equações empíricas buscam descrever o comportamento do material durante a deformação plástica, uma das equações mais utilizadas é a de Hollomon, apresentada na equação 20, e na qual os coeficientes n e k são calculados a partir da linearização da curva

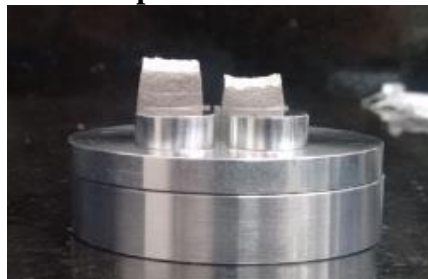
tensão verdadeira por deformação verdadeira, onde n é o coeficiente de encruamento e k , o coeficiente de resistência e caracterizam o comportamento plástico do material.

$$\sigma_V = k(\varepsilon_V)^n \quad (20)$$

Para calcular o n e k médio a partir dos três ensaios de tração feitos para cada configuração de material cladeado, utilizou-se a metodologia descrita em Bergner *et al.* (2001).

Após o rompimento, a região da fratura dos corpos de prova foi analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Phillips XL30, Quanta 250, tensão de 20kV, a fim de caracterizar, de forma qualitativa, a fratura.

Figura 47 Região da fratura do corpo de prova de tração, já seccionada e no porta amostra para análise no MEV



Fonte: Elaborado pela autora.

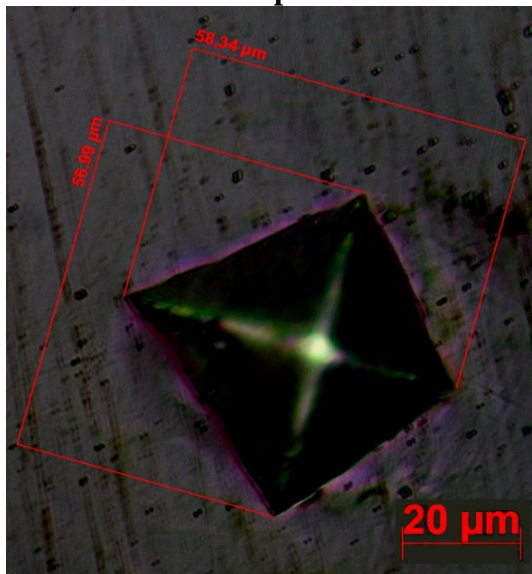
As amostras cortadas em disco abrasivo foram embutidas a frio em resina termoplástica acrílica - A1 da marca Arotec e solvente acrílico auto polimerizante (monomero metil metacrilato, DMT) da marca JET com tempo de cura e de solidificação médio de 5 minutos. O lixamento e polimento foram executados de modo a evitar o arrancamento de partículas. No processo de lixamento das amostras, utilizou lixas de carbetto de silício da 3M na sequência de 180#, 240#, 320#, 400#, 500#, 600# e 1200#. Para o lixamento manual, ao se mudar de lixa, promoveu-se a rotação na amostra de 90°. A etapa de polimento de acabamento foi realizada em pastas de diamante de 9; 3 e 1 μ m de gramatura, aplicada sob pano de polimento de 200 mm de diâmetro do tipo DP-MOL da Struers. A amostra deve ser posicionada sob o pano de polimento e mantida segura no sentido contrário à rotação da politriz.

A análise metalográfica foi realizada utilizando um microscópio óptico (MO), marca Zeiss modelo Scope A.1 e Observer.D1m com câmara digital acoplada. As amostras de aço inoxidável foram atacadas com água régia ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$) ácido nítrico + ácido clorídrico concentrado na proporção de 3 para 1. Já as amostras de aço carbono, foram atacadas com Nital

2% (2ml de HNO₃ em 98ml de álcool etílico 95%). Os ataques químicos foram baseados na norma ABNT NBR 8108 – Ataque com Reativo Metalográfico em Ligas Ferrosas (ABNT NBR 8108 1983).

Os ensaios de microdureza foram realizados nas mesmas amostras preparadas para análise metalográfica. Esses testes foram realizados no centro das regiões de cada material das amostras. Para estes ensaios foi utilizado um microdurômetro, marca Shimadzu, modelo HMV-2T. Os parâmetros utilizados foram penetrador Vickers, pirâmide de diamante, com carga de 98,07mN / HV0,02 com tempo de permanência em indentação de 20s. Os ensaios foram executados segundo a norma ASTM E384-10 – Standart Test Method for Knoop and Vickers Hardness os Materials (ASTM E384 2010). Após as impressões feitas, as amostras foram levadas ao microscópio óptico onde se mediu as diagonais da pirâmide a fim de se obter maior precisão na medida da mesma, conforme Figura 48:

Figura 48 Impressão de microdureza Vickers na amostra observada e medida em microscópio óptico.



Fonte: Elaborado pela autora.

O erro da medição de dureza foi calculado para uma confiabilidade de 95% segundo a equação 21:

$$\text{Erro} = 2 \times \frac{\text{Desvio Padrão}}{\sqrt{\text{número de medidas}}} \quad (21)$$

4.3 Ensaios eletroquímicos

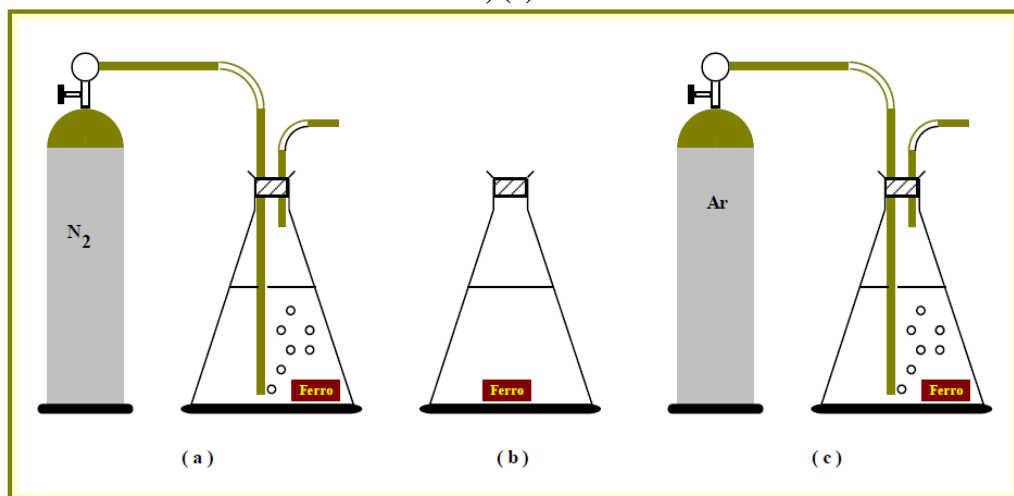
4.3.1 Preparo da Solução

Neste trabalho, foi usada a solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L (H_2SO_4 0,5 M), na condição não aerada (contendo oxigênio naturalmente dissolvido) para realização dos ensaios. O preparo desta solução seguiu o procedimento recomendado na norma técnica ASTM G 5 (2013).

Para se preparar a solução, deve-se diluir de 27,76 mL de ácido para um volume de um litro de solução, de acordo com a norma técnica ASTM G5 da seguinte forma: colocar 300 ml a 400 ml de água destilada dentro do balão volumétrico de 1000 mL e medir, usando uma bureta de 50 mL previamente preenchida com ácido sulfúrico concentrado, deixando gotejar lentamente o volume de ácido necessário sobre a água (caso contrário, devido ao aquecimento provocado pela diluição do ácido, reação exotérmica, o balão volumétrico poderá trincar). Completar o volume com água destilada para 1000 mL até o menisco do pescoço do balão, fechar o balão, homogeneizar e deixar em repouso por 24 horas. No dia seguinte, caso tenha ocorrido contração volumétrica, completar com água destilada até o menisco.

O diagrama da Figura 49 apresenta a diferença entre soluções aeradas, não aeradas e desaeradas.

Figura 49 Diferença de comportamento em água de torneira: (a) desaerado, (b) não-aerado, (c) aerado



Fonte: Adaptado de Furtado, 1981.

4.3.2 Procedimento experimental

O equipamento usado na realização dos ensaios de corrosão eletroquímica foi o potenciostato, modelo Autolab, Potenciostat/Galvanostat PGSTAT 20, acoplado “*on-line*” a um microcomputador e à célula eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de Platina (Pt, auxiliar), eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg₂Cl₂, referência) e eletrodo de trabalho (amostra a ser analisada).

Para os ensaios de corrosão no potenciostato, realizou-se a solda capacitiva para fixar o fio de cobre na amostra; o fio condutor de cobre, para medição do potencial de circuito aberto, foram soldados na interface metal/metal. O objetivo deste fio é transportar corrente e gerar diferença de potencial que ocorre nos ensaios de corrosão eletroquímica.

Realizou-se o desengraxamento da superfície metálica com aspensão de acetona sobre a superfície da amostra. Posteriormente, foi eliminado a acetona com algodão. Depois de desengraxada a amostra foi introduzida na célula. A amostra embutida com resina termoplástica e a superfície metálica a ser analisada foram imersas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L. Em seguida, introduziu-se o eletrodo de calomelano saturado, devidamente higienizado e preparado, e fixou-o em uma garra metálica a uma altura de 2 mm da amostra.

Em seguida, introduziu-se o eletrodo de platina, fixado à garra metálica, de forma que a espessura circular do eletrodo fique abaixo da resina termoplástica. Essa disposição da amostra e eletrodos reduziu perdas de fluxo de corrente ao longo do processo. A montagem dos eletrodos da forma correta pode ser observada na Figura 50.

Figura 50 Montagem dos eletrodos para realização dos ensaios eletroquímicos



Fonte: Elaborado pela autora

Conectam-se os fios do potenciostato e, então, introduz-se no software, acoplado ao microcomputador, os parâmetros de testes associados. Cada cor dos fios que são conectados representa uma função. O fio vermelho deve ser conectado ao eletrodo de trabalho, ou seja, no fio soldado na amostra; o fio azul conecta-se ao eletrodo de referência para gerar diferença de potencial, ou seja, no eletrodo de calomelano; o fio preto conecta-se no contra eletrodo para medir a corrente, ou seja, conecta-se no eletrodo de platina; e o fio verde representa o aterramento que, no caso em análise, não foi utilizado, pois o equipamento já está aterrado de forma direta.

No Quadro 4, pode-se observar os parâmetros eletroquímicos dos ensaios em estudo.

Quadro 4 Parâmetros dos ensaios eletroquímicos

TÉCNICA	DESCRIÇÃO
Diagramas de Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE) (Z_{real} vs $-Z_{\text{imaginário}}$)	Este ensaio permite estudar o mecanismo do processo corrosivo. Os parâmetros eletroquímicos utilizados são: faixa de frequência variando de 0,01 Hz até 100.000 Hz, conforme sugerido pela norma técnica ASTM G106 (2010).
Curva de Polarização Potenciodinâmica [E (V) vs I (A/cm^2)]	Este ensaio é usado para determinar as características de passivação e de resistência à corrosão do material. Os parâmetros de teste são: velocidade de varredura igual a 0,2 mV/seg, a faixa de potencial de trabalho é de -600 mV até 1800 mV. Ensaio realizado seguindo procedimentos da norma técnica ASTM G5 (2013). ECS: Eletrodo de calomelano saturado - Hg/Hg ₂ Cl ₂ , referência

Fonte: Elaborado pela autora.

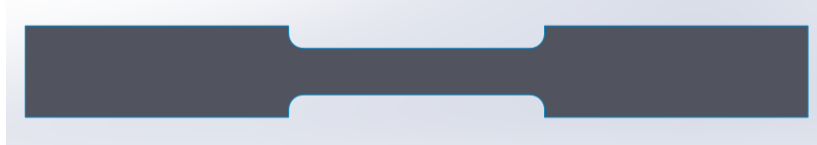
4.4 Modelagem computacional e simulação numérica

Foi feita a verificação do uso do ABAQUS (software de simulação numérica) com definições de materiais e elementos relevantes para o projeto do vaso através da simulação do ensaio de tração, a fim de se validar a metodologia de modelagem do material compósito. Foram simulados numericamente os testes de tração dos materiais isolados (aço inoxidável e aço

carbono) e, também, na condição de cladeado, visando calibrar o modelo para que esteja de acordo com a curva de tensão por deformação obtida no ensaio físico.

Para modelagem, tanto do corpo de prova de tração, quanto do vaso de pressão, foi utilizado o software SOLIDWORKS®. O modelo do corpo de prova foi baseado nas dimensões da norma do ensaio (Figura 51).

Figura 51 Modelo do corpo de prova feito no SOLIDWORKS®

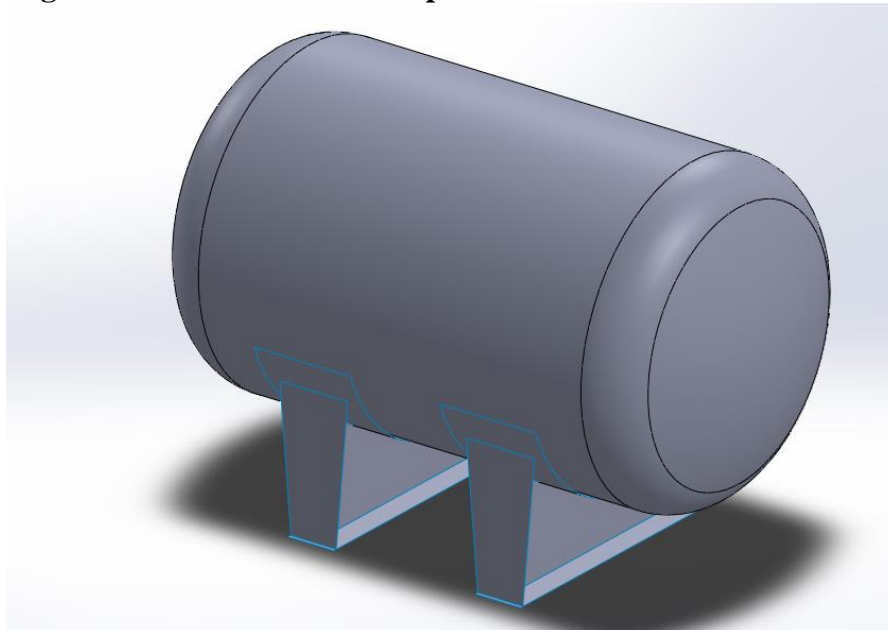


Fonte: Elaborado pela autora.

Para análise do vaso, foi feito um modelo simplificado seguindo as dimensões propostas por Dubal (2014). Este modelo atende ao objetivo de avaliar um vaso de pressão feito com o material cladeado estudado nesta dissertação, em sua operação normal, contra o colapso plástico, sendo que detalhes construtivos particulares de vasos reais devem ser avaliados conforme a norma.

O modelo do suporte, assim como as propriedades de material aplicadas ao mesmo (módulo de elasticidade = 207 GPa, coeficiente de Poisson = 0,3 e densidade = $7,85 \times 10^{-3}$ kg/m³), estão de acordo com os estudos de Khan (2010) (Figura 52).

Figura 52 Modelo do vaso de pressão feito no SOLIDWORKS®



Fonte: Elaborado pela autora.

Ambos foram modelados utilizando superfície, uma vez que a análise foi feita através de elemento “*shell*”, em acordo com a teoria de cascas, já que o conhecimento desenvolvido para análise de tensões existente nas normas é baseado na teoria de cascas finas. Nesta teoria considera-se que o raio interno do vaso é muito maior (cerca de 10 vezes) que a espessura da parede e utiliza equações diferenciais parciais baseadas nas equações da estática para desenvolver a análise das tensões e deslocamentos.

Após a modelagem, os modelos foram exportados para o software ABAQUS, onde foi realizada a análise por elementos finitos. Foi realizada e validada inicialmente a análise do corpo de prova de tração. Para os modelos foi utilizado o elemento axissimétrico linear quadrático S4R, este elemento possui 4 nós, 6 graus de liberdade para cada nó e pequenas deformações. Foi feita uma análise de segunda ordem em que foi considerada as não linearidades geométricas, conforme recomendado pelo método de análise de tensões elasto-plásticas da norma ASME.

A fidelidade dos resultados retornados pelo modelo tridimensional em relação aos dados obtidos experimentalmente é sensível ao tamanho e formato da malha. Sob este panorama, estudos sobre a influência da malha nos resultados retornados pelo software de simulação são necessários, objetivando balancear esforço computacional e precisão.

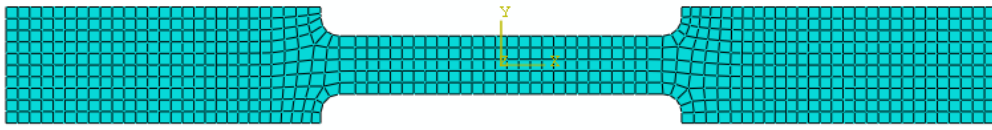
Os resultados tendem a uma maior precisão quanto mais refinada uma malha, se aproximando do experimental, desde que seja utilizado um modelo que descreva os fenômenos envolvidos na problemática abordada. Porém, quanto maior este refino, maior o esforço computacional e tempo para que o computador resolva o sistema linear de equações.

Também é necessário que se dê atenção aos parâmetros de interesse na malha, já que nem sempre é necessário realizar um refino por igual. Podem-se refinar os cantos ou ao longo de um ou mais eixos de coordenadas, em taxas diferentes, dependendo das variáveis de interesse para o estudo que se está realizando e em que direções elas se apresentam.

Para checar este balanceamento, foram feitos testes de sensibilidade de malha onde se variou o tamanho e a quantidade dos elementos até chegar num patamar onde os resultados se repetiam mesmo aumentando o refino, mostrando que a quantidade de elemento do início do patamar era suficiente para abordagem do problema numérico em questão.

A malha gerada para o modelo do corpo de prova apresentou 694 elementos.

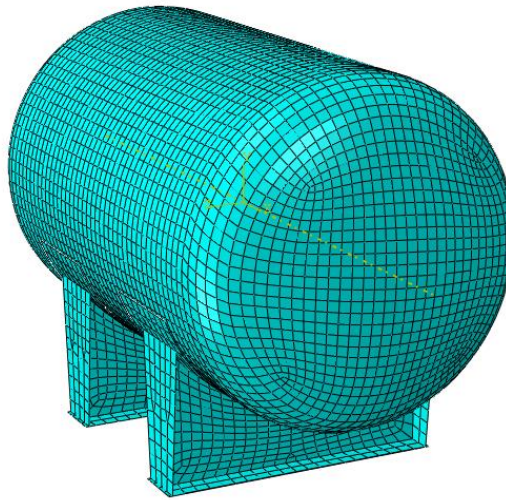
Figura 53 Malha gerada para o modelo do corpo de prova de tração



Fonte: Elaborado pela autora.

Os modelos gerados para o vaso de pressão contem 1540 elementos nos dois suportes e 5688 elementos no corpo do vaso.

Figura 54 Malha gerada para o modelo do vaso de pressão



Fonte: Elaborado pela autora.

Os parâmetros adotados para análise foram importados diretamente das curvas de tensão por deformação reais dos aços carbono e inoxidável, na condição de isolados, obtidas no ensaio de tração físico. Foi feita a análise numérica para condição isolada e, posteriormente, foi feita a modelagem de um corpo de prova do compósito bimetálico, aplicando-se também as propriedades reais dos aços carbono e inoxidável e comparadas as curvas resultantes.

Para a simulação do ensaio de tração, aplicou-se uma condição de contorno que representasse as condições reais do ensaio: a parte inferior do modelo foi engastada restringindo-se todos os graus de liberdade (assim como a garra da máquina de ensaio) e do lado oposto foi aplicado um deslocamento prescrito.

Em seguida, utilizou as mesmas propriedades do compósito e de elementos para análise do vaso de pressão. O vaso foi avaliado segundo os critérios globais de estabilidade descritos na ASME Seção VIII divisão 2 e exposto no item 2.5 desta dissertação. Considerou-se apenas a primeira combinação de carga do critério, uma vez que se trata da avaliação de um vaso

genérico. A carga a qual o vaso está submetido, ou seja, a pressão interna de trabalho, também foi retirada dos estudos de Dubal (2014). O componente é estável se a convergência numérica for atingida.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Materiais

Os elementos químicos que participam da composição química dos materiais utilizados na pesquisa e a dureza encontrada para cada material são apresentados na Tabela 5, sendo a composição em % em peso e a dureza em HV_{0,2}.

Tabela 5 Resultado da análise química e dureza das amostras

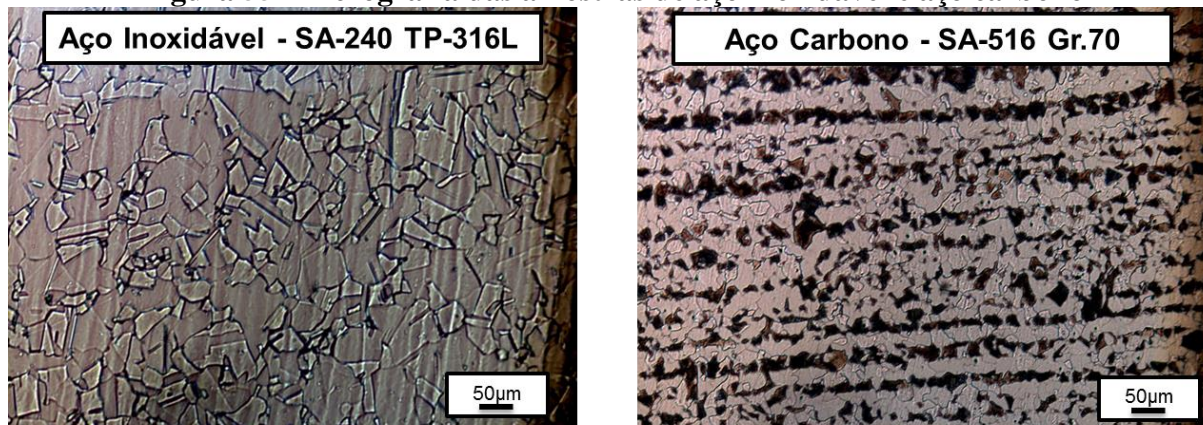
	Al	C	Cr	Mn	Mo
SA-516 Gr.70	$2,1 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-1}$	1,1	$4,0 \times 10^{-2}$
SA-240 TP-316L	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	17,9	1,6	2,1
	Ni	P	S	Si	DUREZA
SA-516 Gr.70	$2,1 \times 10^{-1}$	$7,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	113,8± 1,1
SA-240 TP-316L	10,7	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-1}$	134,7± 3,0

Fonte: elaborado pela autora.

Os valores de dureza do SA-240 TP.316L apresentaram-se acima do valor de referência, provavelmente devido ao encruamento causado pelo processo de colaminação. É importante ressaltar os elevados valores de cromo e níquel no aço SA-240 TP.316L, comparados ao aço carbono, responsáveis pelo acréscimo na resistência à corrosão desse aço.

As microestruturas dos aços utilizados neste trabalho são apresentadas na Figura 55.

Figura 55 Micrografia das amostras de aço inoxidável e aço carbono



Fonte: Elaborado pela autora.

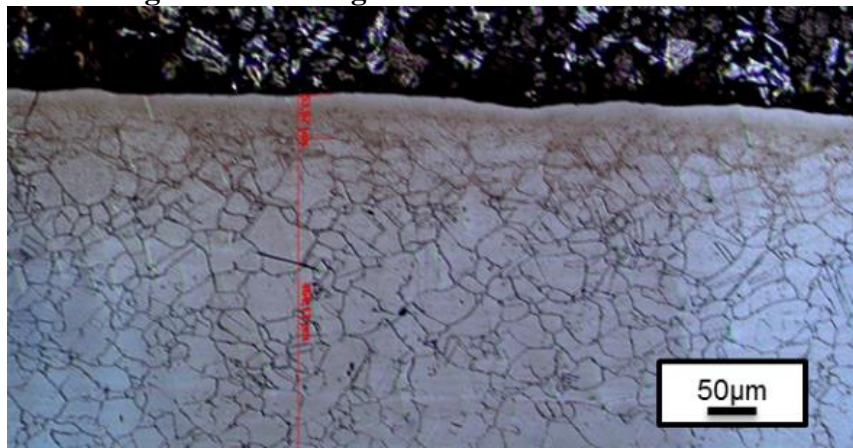
O material do substrato, em chapa de aço SA-516 Gr.70, apresentou na estrutura ferrita e perlita de forma bandeada. O bandeamento pode ser definido como uma condição

microestrutural que apresenta bandas alternadas com diferentes constituintes, paralelas à direção de laminação, que se desenvolve nos produtos de aço, em especial em aços baixo carbono (MAHL *et al.*, 2000; KRAUSS, 2003). É um problema de segregação típico obtido pelo processo de laminação, onde o mesmo alinha a microsegregação dendrítica do aço, gerando a microestrutura bandeada (COLPAERT, 2008).

O material do revestimento, aço inoxidável SA-240 TP-316L apresentou a microestrutura com grãos equiaxiais austeníticos com presença de maclas de recozimento.

A Figura 56 mostra a micrografia da interface bimetálica do material cladeado.

Figura 56 Micrografia da interface bimetálica



Fonte: Elaborado pela autora.

Como o ataque químico foi realizado com água régia, a fim de revelar a estrutura do aço inoxidável, a estrutura do aço carbono oxida-se mais facilmente sob este reagente, deixando-a escura, porém, ainda assim, é possível observar a adesão do material sem presença de vazios, caracterizando a forte ligação metalúrgica dos aços cladeados por colaminação.

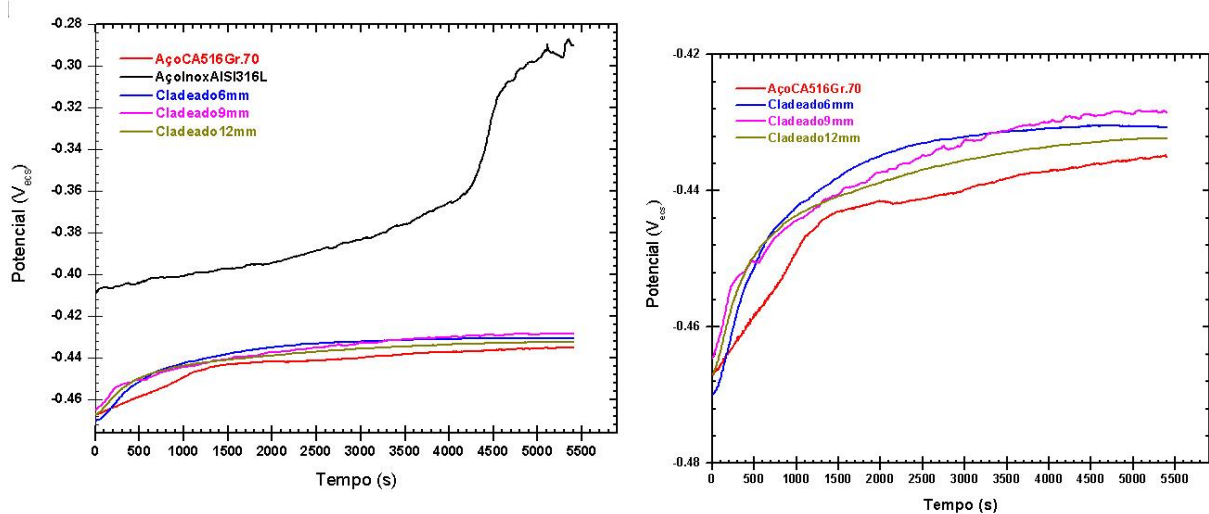
5.2 Ensaios eletroquímicos

Numa primeira etapa, estudou-se a resistência à corrosão do material cladeado variando-se a espessura do aço carbono, ou seja, variando-se a área anódica e mantendo constante a área catódica do compósito. Estes ensaios preliminares serviram como base para determinação da melhor configuração de espessura de aço carbono para, em análises posteriores, avaliar a melhor espessura de aço inoxidável.

5.2.1 Ensaio preliminares das amostras com variação da área anódica (aço carbono)

As curvas de estabilização de potencial com o tempo para as amostras dos aços estudados, obtidas em ácido sulfúrico 0,5 mol/L (H_2SO_4 0,5 M) à temperatura ambiente são apresentadas na Figura 57.

Figura 57 Curva de potencial de circuito aberto (OCP – *open circuit potential*) para os aços em H_2SO_4 0,5M à temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se na Figura 57 que existe uma tendência de estabilização do potencial de circuito aberto para o aço carbono SA-516 Gr.70 e para os aços cladeados na faixa de -0,44 a -0,42V. Nota-se que os potenciais de circuito aberto apresentam comportamento de estabilização catódico para anódico, ou seja, de valores mais negativos para valores mais positivos. Observa-se que o aço inoxidável 316L é mais nobre (potencial mais positivo) do que os demais. Ademais, verifica-se que o tempo total de 5000 segundos não foi suficiente para estabilizar por completos os valores de potenciais de circuito aberto do aço inoxidável.

Tabela 6 Potenciais de circuito aberto (OCP) e tempo de estabilização obtidos das curvas de estabilização de potencial com o tempo em H_2SO_4 0,5 M à temperatura ambiente.

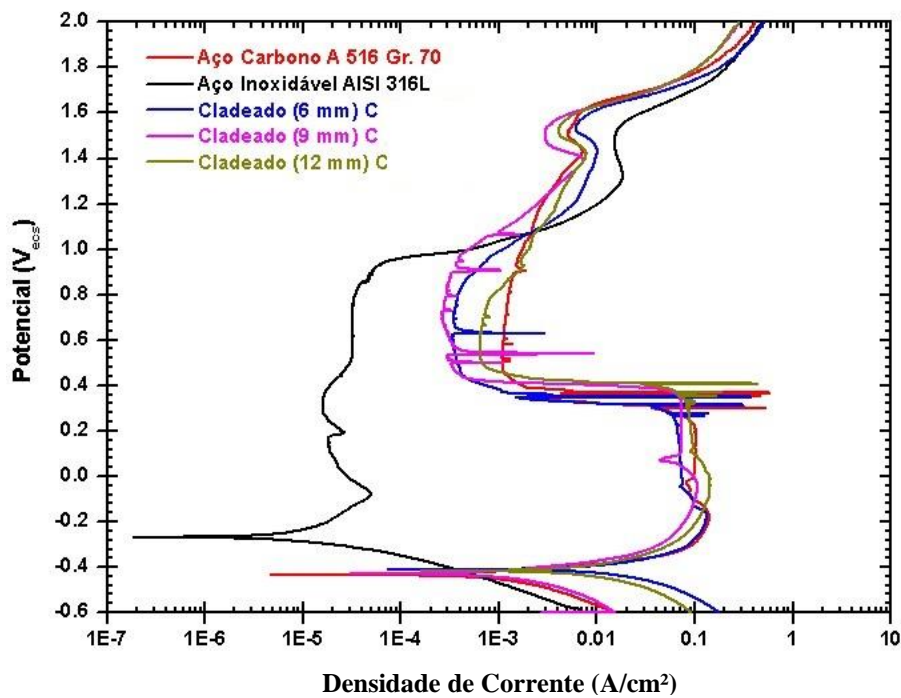
Amostra	OCP (V_{ecs})	Tempo (s)
Aço Carbono ASTM 516 Gr. 70	$-0,4354 \pm 0,0025$	5000
Aço Inoxidável TP-316 L	$-0,2968 \pm 0,0056$	5000
Aço Cladeado 6 mm C x 3mm Inox	$-0,4305 \pm 0,00053$	4700
Aço Cladeado 9 mm C x 3mm Inox	$-0,4287 \pm 0,00041$	5000
Aço Cladeado 12 mm C x 3mm Inox	$-0,4324 \pm 0,00067$	5000

Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se na Tabela 6 que o tempo inicial de estabilização é o mesmo para todas as amostras estudadas e próximo de 5000 s. Quanto às amostras de aço carbono AS-516 Gr. 70 e as amostras de aço cladeado, observa-se que a variação de potencial é desprezível, variando na faixa de -0,429 V para a amostra de aço cladeado com 9 mm de espessura de aço carbono por 3 mm de espessura de aço inoxidável a -0,435 V para o aço carbono, ou seja, uma variação de 0,006 V.

As curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras dos aços na condição de isolados e dos cladeados variando a espessura do aço carbono, obtidas em ácido sulfúrico 0,5 mol/L (H_2SO_4 0,5 M) à temperatura ambiente são apresentadas na Figura 58.

Figura 58 Curva de polarização potenciodinâmica para as amostras avaliadas em H_2SO_4 0,5M à temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que o aço inoxidável 316L apresenta maior resistência à corrosão devido às menores densidades de corrente e maior região de passivação, que vai de potencial 0 a 0,900 V, do que as outras amostras dos aços ao carbono e cladeadas, cuja região de passivação varia de 0,300 a 0,900 V.

Os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica são apresentados na Tabela 7.

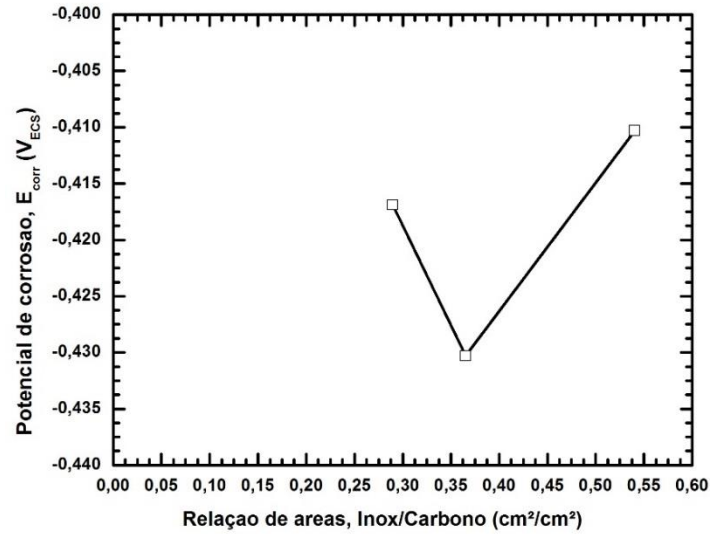
Tabela 7 Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras analisadas em H₂SO₄ 0,5 M à temperatura ambiente

Amostra	E_{corr} (V_{ecs})	i_{corr} (μA/cm²)	R_{corr} (mpy)	R_{corr} (mma)
Aço Carbono ASTM 516 Gr. 70	- 0,4315 ± 0,0044	421,1 ± 6,52	199,80	4,895
Aço Inoxidável TP-316 L	- 0,2692 ± 0,0044	2,288 ± 1,63	1,01	0,02479
Aço Cladeado 6mm C x 3mm Inox	- 0,4103 ± 0,0044	3608 ± 18,03	1662	40,71
Aço Cladeado 9mm C x 3mm Inox	- 0,4303 ± 0,0044	351,5 ± 9,07	163,80	4,013
Aço Cladeado 12mm C x 3mm Inox	- 0,4169 ± 0,0044	1757 ± 23,71	820,82	20,11

Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando os resultados dos aços cladeados, verifica-se que o cladeado com espessura de 9 mm de aço carbono ASTM 516 Gr. 70 é o mais adequado ao uso em meios H₂SO₄ 0,5 mol/L e, portanto, como se nota nesta figura, o mais resistente. A Figura 59 e Figura 60 evidenciam este resultado.

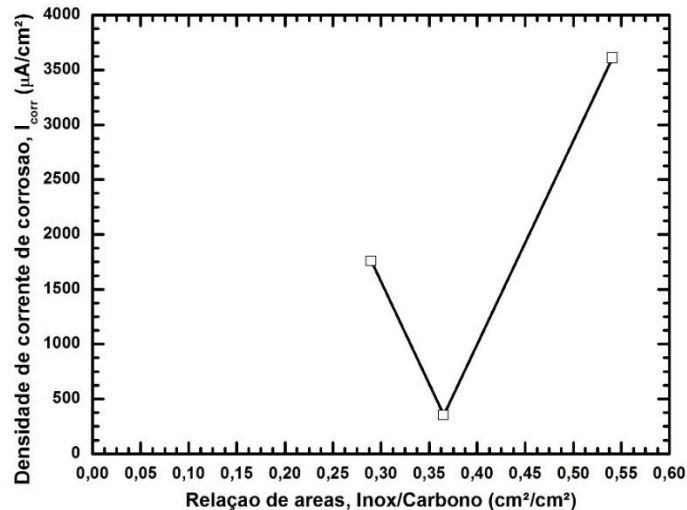
Figura 59 Gráfico Potencial de corrosão por razão de área relativa entre aço carbono e inoxidável das amostras cladeadas analisadas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 59 é feita a comparação entre a razão das áreas relativas ao aço carbono e aço inoxidável de cada amostra pelo potencial de corrosão, E_{corr} . Nota-se que o segundo ponto, 9mm de aço carbono e 3mm de aço inoxidável, é o ponto com menor potencial de corrosão dentre as três configurações.

Figura 60 Gráfico Densidade de corrente de corrosão por razão de área relativa entre aço carbono e inoxidável das amostras cladeadas analisadas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Também foi feita a comparação da densidade de corrente de corrosão pela razão de área dos cladeados na Figura 60, que também evidencia a menor densidade de corrente para o conjugado com 9mm de aço carbono e 3mm de aço inoxidável.

Tabela 8 Relação de áreas e parâmetros eletroquímicos das amostras de aço carbono SA-516 Gr.70 (C) cladeadas com aço inoxidável SA-240 TP-316L (Inox)

Espessura da amostra (mm)	Área C (cm ²)	Área Inox (cm ²)	C	Inox	Inox	E _{corr} (V)	i _{corr} (µA/cm ²)	R _{corr} (mma)
			$\frac{C}{C+Inox}$	$\frac{Inox}{C+Inox}$	$\frac{Inox}{C}$			
6	0,776	0,420	0,649	0,351	0,541	-0,410	3608,000	40,710
9	1,133	0,414	0,733	0,268	0,365	-0,430	351,400	4,013
12	1,474	0,427	0,775	0,225	0,290	-0,417	1757,000	20,110

Fonte: Elaborado pela autora.

Portanto, a relação de área $\frac{Inox}{C}$ igual a 0,365 apresenta menor densidade de corrente de corrosão e, conseqüentemente, menor taxa de corrosão, indicando que a amostra de aço carbono com 9 mm de espessura e 3 mm de espessura de aço inoxidável apresenta melhor combinação.

Pela Tabela 7, observa-se que a configuração de 9 mm de espessura de carbono apresenta parâmetros eletroquímicos mais próximos aos do aço carbono puro. O parâmetro que mais difere, em comparação aos outros cladeados, é a densidade de corrente de corrosão, que influencia diretamente na taxa de corrosão. O decaimento da densidade de corrente de corrosão num valor intermediário da variação da área anódica não era esperado pois, como descrito em McCafferty (2010), através do exemplo de par galvânico de ferro e zinco, o logaritmo da densidade de corrente de corrosão cresce linearmente com o logaritmo da razão de área catodo/anodo.

Para melhor entendimento dos mecanismos de corrosão que atuam nas diferentes espessuras de aço carbono e o conseqüente motivo da diminuição pontual da densidade de corrente de corrosão observada, deve-se estudar separadamente as regiões anódicas e catódicas destes materiais cladeados e a cinética da reação, para que se obtenha indicativos consistentes dos mecanismos que levam a este resultado. Uma vez que McCafferty (2010) apresentou uma variação na relação de área anodo/catodo do par ferro e zinco na ordem de 10³, pode-se existir algum mecanismo ou peculiaridade que não foi detectada em seu estudo, numa ordem de grandeza próxima da estudada neste trabalho.

Desta forma, foi feito o estudo de corrosão eletroquímica variando a espessura do aço inoxidável para notar a melhor proporção dentro dessa espessura de aço carbono, ou seja, foram

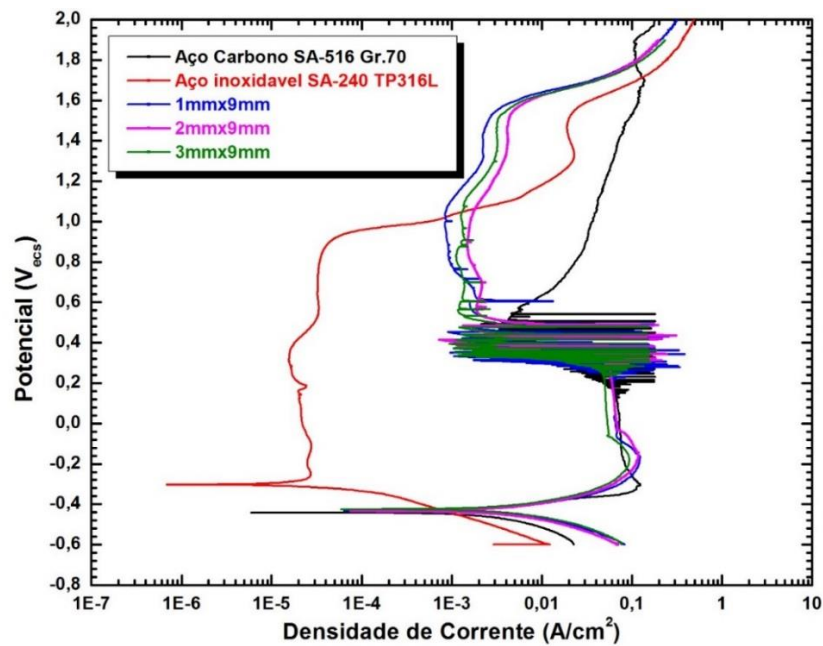
ensaiadas amostras com 9 mm de espessura de aço carbono e 2 mm de espessura de aço inoxidável e 9 mm de aço carbono e 1 mm de aço inoxidável e repetiu-se os ensaios para a amostra com 9 mm de aço carbono e 3 mm de aço inoxidável.

5.2.2 Ensaio das amostras com variação da área catódica (aço inoxidável)

A Figura 61 apresenta as curvas comparativas para a polarização potenciodinâmica das amostras estudadas, obtidas à temperatura ambiente do laboratório, em solução H_2SO_4 0,5 mol/L (0,5 M) não aerada. A partir destas curvas, foi feita a extrapolação de Tafel em torno do valor de E_{corr} (potencial de corrosão) para obtenção dos valores de i_{corr} (densidade de corrente de corrosão).

As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas mostram que o aço inoxidável 316L sofre passivação (que é a formação de um filme de óxi-hidróxido na superfície metálica, protegendo-a contra a corrosão). A densidade de corrente de passivação deste aço encontra-se na faixa de $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, que está de acordo com a literatura (GALVELLE, 1975).

Figura 61 Comparação das curvas de polarização potenciodinâmica médias para os aços estudados, obtidas em solução H_2SO_4 0,5 M, não aerada, à temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

Nota-se na Figura 61 que a passivação primária se inicia em cerca de -0,280 V. De modo geral, quanto menor o potencial de passivação primária e a densidade de corrente de passivação primária, mais resistente ao processo corrosivo é o material e mais facilmente ele se passiva. Nota-se ainda que o aço inoxidável 316L apresenta uma maior região de passivação (de -0,280 a 1,000 V).

Já a curva de polarização potenciodinâmica do aço carbono mostra que o mesmo não sofre passivação. Ademais, é possível que o oxigênio dissolvido venha a contribuir para o processo corrosivo por concentração (McCAFFERTY, 2010).

Já as amostras de aço cladeado avaliadas apresentaram comportamento pseudopassivo na faixa de potencial de 0,500 a 1,500 V e na faixa de densidade de corrente de corrosão de 10^{-3} A/cm².

Comparativamente, a Figura 61 mostra ainda que a curva do aço inoxidável 316L encontra-se mais à esquerda, com valores de densidade de corrente menores que o aço carbono e que os aços cladeados, o que confirma que o aço inoxidável 316L é mais resistente à corrosão nas condições de ensaios estudadas.

Outra característica importante das curvas de corrosão para as amostras de aço carbono e cladeadas é que na faixa de potencial de 0,2 a 0,6 V existe uma transição não homogênea da região de corrente crítica para a região de pseudopassivação, correspondendo aos potenciais de passivação primária e potencial de pseudopassivação, respectivamente. Esta oscilação de corrente observada nesta faixa de potencial é compatível com o comportamento obtido por Li (1996), que sugere, no potencial de 0,4 V, acontece uma mudança no mecanismo de corrosão do material, compatível com a redução brusca de corrente, dando origem às regiões de pseudopassivação.

Na faixa de potencial de 1,3 a 1,6 V, dos aços inoxidável e cladeados, surge um pico de densidade de corrente de corrosão constante na região transpassiva, depois que a passivação é rompida, característico da reação de evolução de oxigênio dissolvido, segundo a seguinte reação de oxidação:



Os parâmetros eletroquímicos correspondentes estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 Parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização potenciodinâmicas para as amostras analisadas em H₂SO₄ 0,5 M à temperatura ambiente

Amostra	E _{corr} (V _{ecs})	i _{corr} (μA/cm ²)	R _{corr} (mma)	β _a	β _c
Aço Carbono ASTM 516 Gr. 70	-0,4411 ± 0,0604	354,7 ± 1,22	11,30	0,019	0,020
Aço Inoxidável TP-316 L	-0,3031 ± 0,0859	1,20 ± 0,75	0,2054	-	-
Aço Cladeado 9mm C x 3mm Inox	-0,4254 ± 0,0257	2353,4 ± 33,61	11,27	0,055	0,054
Aço Cladeado 9mm C x 2mm Inox	-0,4296 ± 0,0357	4461,7 ± 23,21	13,66	0,094	0,123
Aço Cladeado 9mm C x 1mm Inox	-0,4313 ± 0,0133	4814,5 ± 43,02	17,28	0,051	0,059

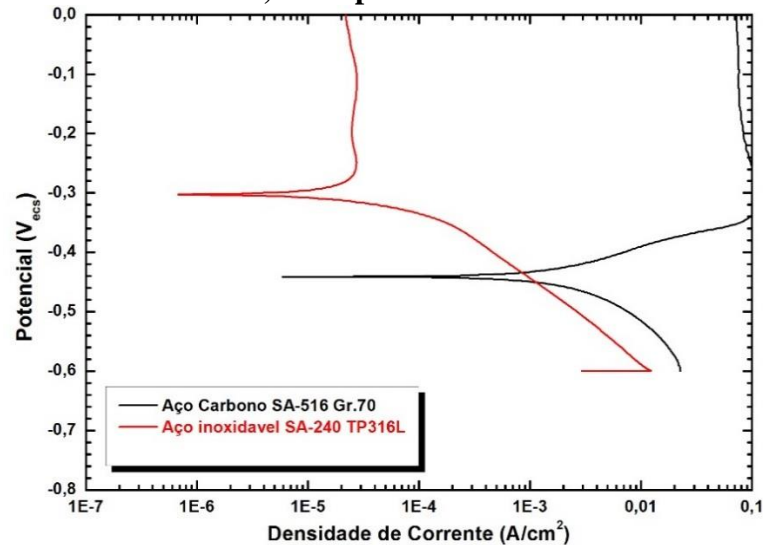
Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados experimentais mostram que as densidades de corrente são os parâmetros mais influenciados no processo de corrosão. Como a densidade de corrente depende da área superficial, este resultado reflete a heterogeneidade da rugosidade superficial, ainda que todas as amostras tenham sido preparadas seguindo o mesmo procedimento experimental.

A diminuição da espessura do aço inoxidável aumenta a densidade de corrente de corrosão. Embora, dentre as amostras cladeadas, a amostra com 1 mm de espessura de inoxidável tenha apresentado maior extensão de passivação e menor densidade de corrente nesta região passiva, foi esta amostra com a maior densidade de corrente de corrosão e, conseqüentemente, menos resistência à corrosão generalizada e maior taxa de corrosão.

O fato das amostras cladeadas apresentarem densidades de corrente de corrosão superiores à densidade de corrente do aço carbono isoladamente se dá porque na interface, cladeamento/substrato, forma-se um par galvânico, já que a curva de polarização catódica do aço inoxidável 316L intercepta a curva de polarização anódica do aço carbono como mostrado na Figura 62.

Figura 62 Ampliação da região catódica da curva de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável 316L e a interseção com o ramo anódico da curva de polarização potenciodinâmica do aço carbono estudado, obtidas em solução H_2SO_4 0,5M, não aerada, à temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 62 mostra o par (i_g , E_g – densidade de corrente galvânica e potencial de oxidação galvânico, respectivamente) correspondente à interseção do ramo catódico da curva de polarização do aço inoxidável 316L com o ramo anódico da curva de polarização do aço carbono. Observa-se ainda que a inclinação de Tafel do catodo é maior que do anodo, o que demonstra a natureza complexa do processo de redução. A superposição das curvas de polarização potenciodinâmicas na região de Tafel é a forma simples e recomendada (WOLYNEC, 2003) para determinar a densidade de corrente galvânica e o potencial de oxidação do par galvânico. Como se observa a densidade de corrente galvânica, $i_g = 789,52 \mu\text{A/cm}^2$, é superior à densidade de corrente de corrosão do inoxidável sozinho. Portanto, justifica-se o surgimento da corrosão galvânica no processo eletroquímico.

Observa-se que o potencial de corrosão tende a ser mais negativo com a diminuição da espessura de aço inoxidável. Termodinamicamente pode-se afirmar que a reação de oxidação (ou de corrosão) é espontânea; isto é, é favorecida, mas não se tem informação sobre a cinética da reação.

Observa-se, ainda, que o aumento da razão de área anódica (aço carbono) para a catódica (aço inoxidável), ou seja, diminuição da área catódica, aumenta a densidade de corrente de corrosão do aço cladeado e, como consequência, aumenta-se a taxa de corrosão do metal, já que a taxa de corrosão do metal é diretamente proporcional à densidade de corrente de corrosão.

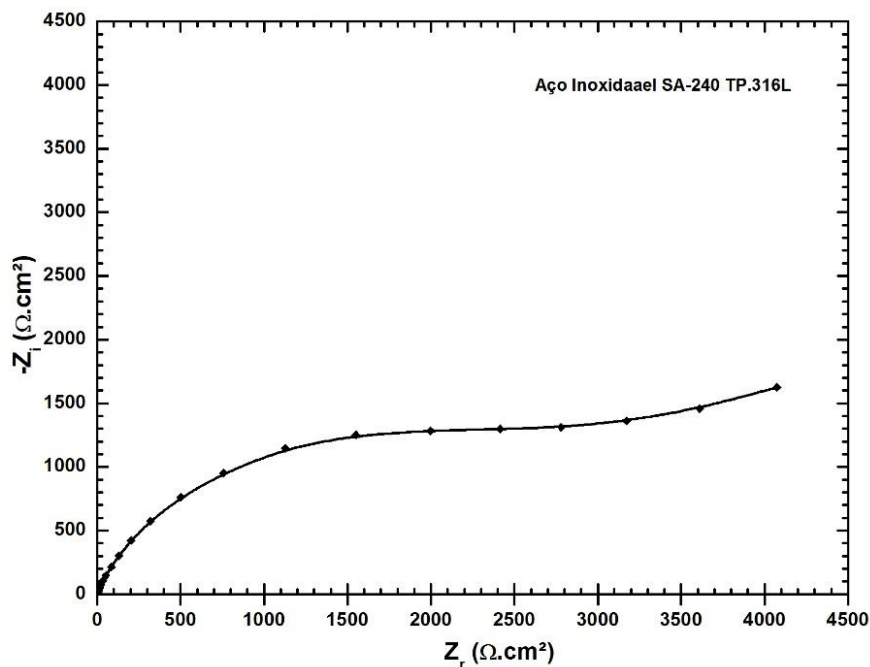
Foram realizados, também, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Estes ensaios foram executados no potencial de circuito aberto (ou potencial de corrosão), após 1 hora e 30 minutos de imersão das amostras em solução 0,5 mol/L de H_2SO_4 , não aerada; isto é, solução aquosa contendo oxigênio dissolvido, na faixa de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz.

As resistências de polarização foram calculadas segundo procedimento sugerido por Epelboin (1981), no caso dos aços carbono e cladeado, e uso do software IviumSoft Electrochemistry®.

As amostras de aço carbono SA-516 Gr.70 e aço inoxidável SA-240 TP.316L foram expostas à solução. No caso das amostras cladeadas de SA-516 Gr.70 + SA-240 TP.316L a interface dos aços ficou em contato com a solução.

A Figura 63 apresenta o diagrama de impedância eletroquímica, representação de Nyquist, para o aço inoxidável SA-240 TP-316L após imersão total da amostra em H_2SO_4 0,5 M à temperatura ambiente.

Figura 63 Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica (Nyquist) para o aço inoxidável 316L obtido em solução H_2SO_4 0,5 M, à temperatura ambiente



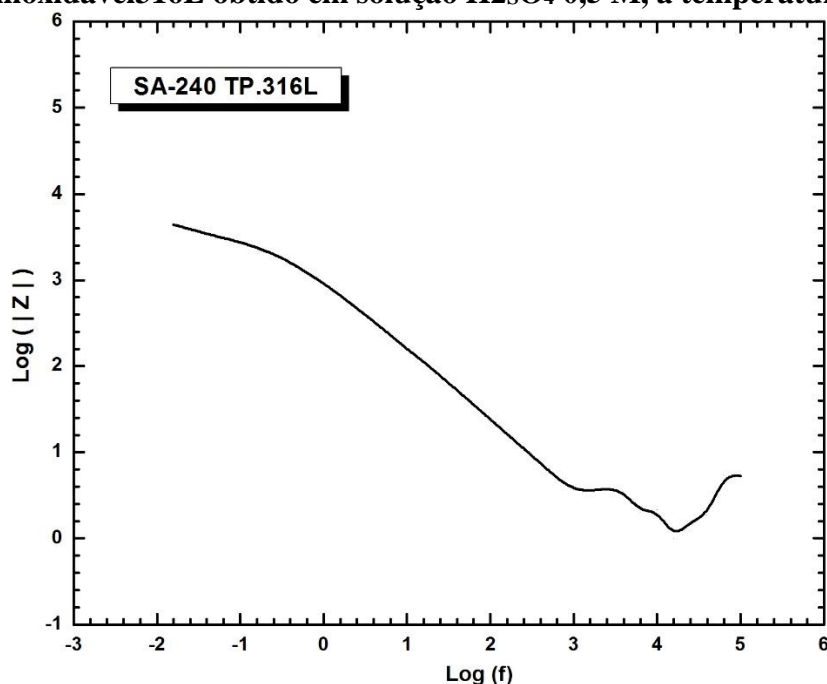
Fonte: Elaborado pela autora.

A curva mostra que o mecanismo de corrosão do aço inoxidável SA-240 TP. 316L é controlado por cinética de transferência de elétrons na interface eletroquímica metal-eletrólito (um arco capacitivo na faixa de 0 a 1500 $\Omega \cdot cm^2$), seguido outro arco, representada pela tendência de formação deste novo arco (início do mesmo), na faixa de resistência de 3000 a

4100 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Na cinética de transferência de elétrons acontece a reação eletroquímica tradicional onde o metal oxida-se liberando elétrons e formando o íon metálico.

O diagrama de Bode modular, Figura 64, mostra uma linha reta na faixa de logaritmo de frequência de 0 a 3 Hz, característico do arco capacitivo, após o qual, pode-se notar uma inflexão na faixa de $\text{Log}(f)$ de 0 a -1,8, demonstrando uma mudança para o início de outro arco.

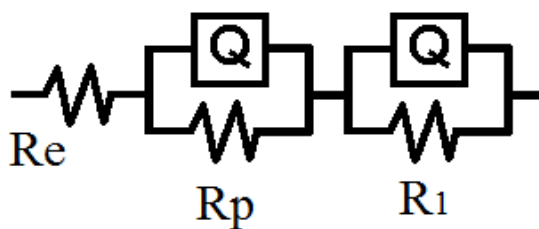
Figura 64 Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica (Bode modular) para o aço inoxidável 316L obtido em solução H_2SO_4 0,5 M, à temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

Assim, pode-se estabelecer o seguinte circuito equivalente qualitativo, característico destes mecanismos de corrosão:

Figura 65 Circuito elétrico equivalente para o mecanismo de corrosão do aço inoxidável SA-240 TP.316L em H_2SO_4 0,5M à temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 65, R_e representa a resistência do eletrólito, R_p é a resistência de polarização (ou resistência de transferência de carga iônica), e Q é o capacitor ideal, também chamado de CPE, o qual representa a capacitância de polarização da interface em corrosão, associado à rugosidade superficial da amostra. O valor de cada componente do circuito é apresentado na Tabela 10.

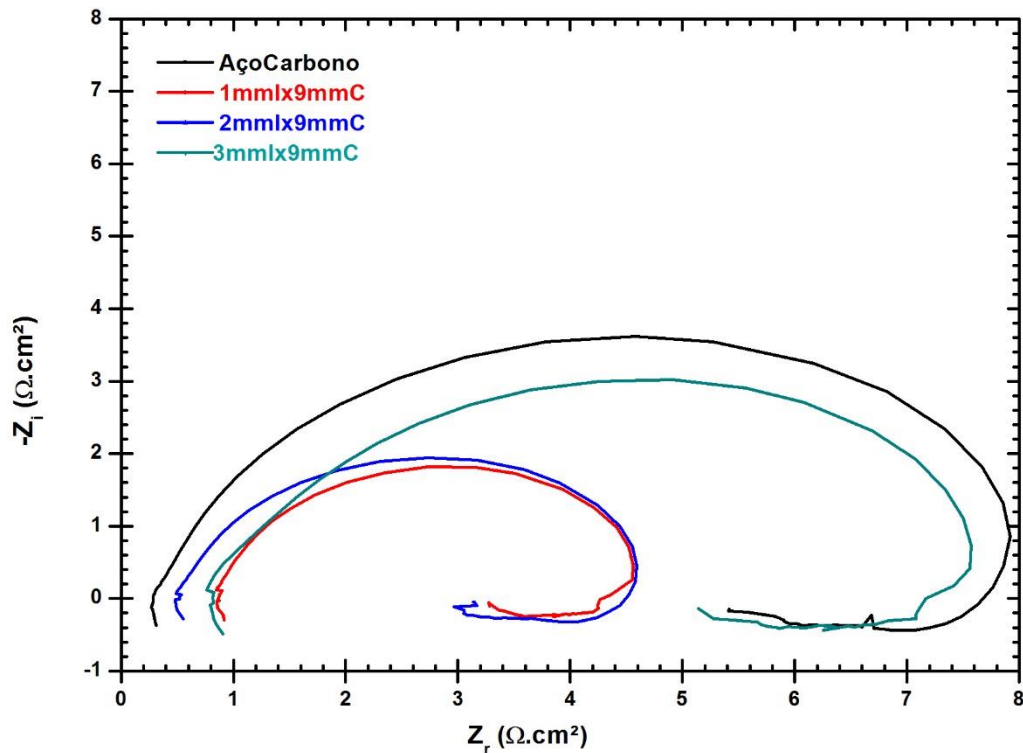
Tabela 10 Parâmetros eletroquímicos experimentais obtidos do circuito equivalente dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço inoxidável SA-240 TP. 316L em solução de H_2SO_4 0,5M, não aerado

R_e ($\Omega.cm^2$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	R_1 ($\Omega.cm^2$)	Q_1 ($S.s^n/cm^2$)	Q_2 ($S.s^n/cm^2$)
0.1567	2382.61	3358.41	0.000409	0.00801

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 66 apresenta o gráfico comparativo, na forma de diagrama de Nyquist, do aço carbono ASTM-516 Gr.70 e das amostras cladeadas após imersão total das amostras por 1 hora e 30 minutos, em H_2SO_4 0,5 M à temperatura ambiente.

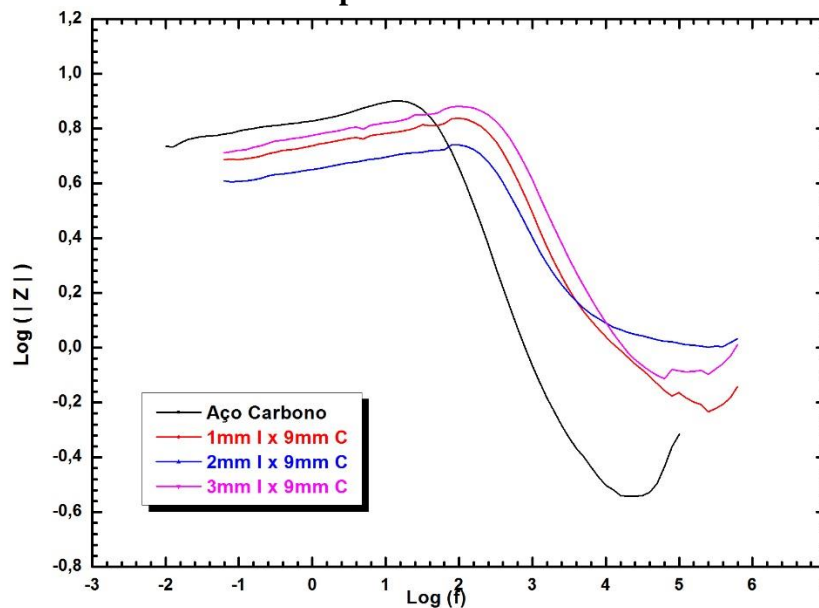
Figura 66 Diagramas de Espectroscopia de Impedância eletroquímica (Nyquist) comparativo do aço carbono ASTM-516 Gr.70 e das amostras cladeadas com aço inoxidável SA-240 TP-316L em espessuras distintas, em H_2SO_4 0,5 M à temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

O diagrama de Nyquist, Figura 66, mostra, na faixa de 5,4 a 7,8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ da amostra de aço carbono, o surgimento do arco indutivo, abaixo do eixo X, que pode ser explicado como uma redução na resistência à corrosão do material devido ao processo de adsorção superficial. Este arco também aparece nas amostras cladeadas, em outras faixas. Mostra também que o aço carbono apresenta maior resistência à corrosão do que as amostras cladeadas. No entanto, comparando-se as amostras cladeadas, verifica-se que o cladeamento com uma espessura de 3 mm de aço inoxidável aumenta a resistência à corrosão do par aço carbono – aço inoxidável e que a amostra com 2 mm de cladeamento é a que menos resiste ao processo de corrosão. Também pode-se notar que o mecanismo de corrosão das amostras estudadas é o mesmo, ou seja, cinética de transferência de carga na interface metal – solução (arco capacitivo) seguido de adsorção superficial (arco indutivo).

Figura 67 Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica (Bode modular) para o aço carbono SA-516 e aços cladeados estudados, obtido em solução H_2SO_4 0,5 M, à temperatura ambiente



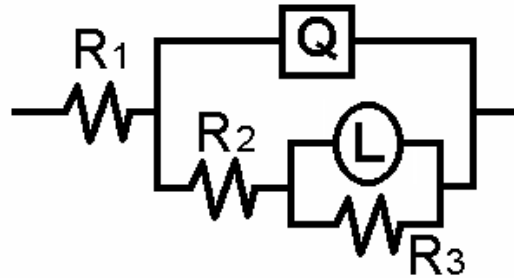
Fonte: Elaborado pela autora.

A queda na resistência de polarização do metal é evidenciada no diagrama de Bode modular, na faixa de $\text{Log}(f)$ variando na faixa de -2 a 1 para o aço carbono e -1,4 a 2 para os aços cladeados, pela linha reta descendente.

Também se nota que existe apenas um arco capacitivo no diagrama de Nyquist do aço carbono, correspondente à linha reta na faixa de $\text{Log}(f)$ de 3 a 1. Deste modo, como sugere a

literatura (LVOVICH, 2012), pode-se especificar o seguinte circuito elétrico equivalente para o mecanismo de corrosão do aço carbono:

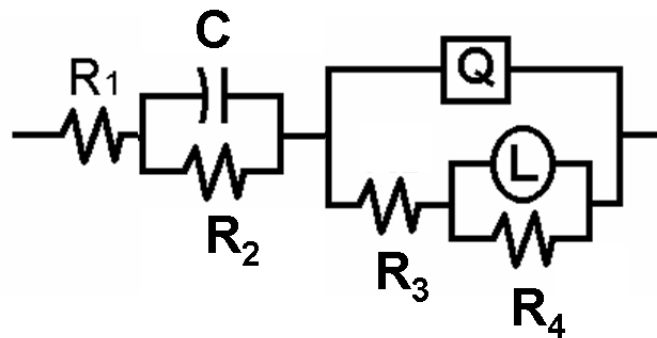
Figura 68 Circuito elétrico equivalente para o mecanismo de corrosão do aço carbono ASTM-516 Gr.70 puro em H_2SO_4 0,5 M à temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

E o circuito elétrico equivalente para os aços cladeados está representado na Figura 69:

Figura 69 Circuito elétrico equivalente para o mecanismo de corrosão do aço carbono ASTM-516 Gr.70 cladeado com aço inoxidável SA-240 TP-316L, em H_2SO_4 0,5 M à temperatura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 68 e Figura 69 R_1 é a resistência do eletrólito (R_e) e R_2 , a resistência à polarização (R_p). Q , ou CPE, representa a capacitância de polarização da interface em corrosão, associado à rugosidade superficial da amostra. L representa um indutor, os símbolos \dashv representam um capacitor ideal e os símbolos \sim representam resistências elétricas características.

Os aços estudados apresentam mecanismos de corrosão distintos: cinética de transferência de elétrons seguido de novo arco de cinética de transferência em aço inoxidável 316L e cinética de transferência de elétrons seguido de processo de adsorção superficial, em

aço carbono e aço cladeado, com combinação de elementos de circuitos (capacitores, resistências e indutores) de forma distinta.

Tabela 11 Parâmetros eletroquímicos experimentais obtidos do diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono SA-516 Gr. 70 em solução de H₂SO₄ 0,5 M, não aerado

R_e (Ω.cm ²)	R_p (Ω.cm ²)	Q (S.s ⁿ /cm ²)	R₃ (Ω.cm ²)	L (H)
0.166	2.65	8.21 x 10 ⁻⁴	0.886	5.44 x 10 ⁻²

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 12 Parâmetros eletroquímicos experimentais obtidos dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para os aços cladeados, em solução de H₂SO₄ 0,5 M, não aerado

	R_e (Ω.cm ²)	R_p (Ω.cm ²)	Q (S.s ⁿ /cm ²)	R₃ (Ω.cm ²)	R₄ (Ω.cm ²)	C (F)	L (H)
9mm x 3mm	0.306	0.272	6.35 x 10 ⁻⁴	1.59	0.623	7.53 x 10 ⁻⁴	0.0762
9mm x 2mm	0.407	0.141	9.97 x 10 ⁻⁴	1.14	0.403	1.51 x 10 ⁻³	0.0682
9mm x 1mm	0.278	0.103	3.09 x 10 ⁻⁴	1.77	0.615	8.76 x 10 ⁻⁴	0.0861

Fonte: Elaborado pela autora.

Esta tabela mostra que ao se diminuir a espessura do aço inoxidável, para as amostras cladeadas, reduz-se a resistência de polarização do material nas condições de ensaios avaliadas nesta pesquisa.

Portanto, entre os cladeados, o que apresenta melhor resistência à corrosão é o que tem 3 mm de espessura de aço inoxidável, o que corrobora com os resultados obtidos na polarização potenciodinâmica.

5.3 Ensaio de tração

A Tabela 13 resume os resultados encontrados para o ensaio de tração dos aços, na condição de isolados, e para os conjugados com 6 mm de espessura de aço carbono por 3 mm de espessura de aço inoxidável, 9 mm de aço carbono por 3 mm de aço inoxidável e com 12 mm de aço carbono por 3 mm de aço inoxidável.

Tabela 13 Resumo dos resultados do ensaio de tração

	ASTM-516	TP-316L	6 x 3	9 x 3	12 x 3
Limite de Escoamento $\sigma_{0,2}$ (MPa)	328,26 \pm 6,47	377,05 \pm 7,84	342,62 \pm 1,51	329,07 \pm 3,55	335,55 \pm 2,06
Limite de Resistência σ_u (MPa)	516,19 \pm 2,38	588,45 \pm 1,97	536,82 \pm 2,69	531,39 \pm 4,13	526,17 \pm 1,21
Alongamento (%)	29,33 \pm 0,19	38,20 \pm 2,14	33,93 \pm 0,09	35,13 \pm 0,25	35,47 \pm 0,19

Fonte: Elaborado pela autora.

Como pode-se observar, os valores encontrados para os limites de escoamento e resistência dos materiais isolados foram maiores que os valores de referência (retirados da norma ASME seção II, parte D), sendo a diferença ainda maior para o aço inoxidável.

Tabela 14 Valores de referência

	ASTM-516	TP-316L
Limite de Escoamento σ_y (MPa)	260	170
Limite de Resistência σ_u (MPa)	485	480

Fonte: Elaborado pela autora com dados extraídos do ASME seção II, parte D, 2011

Este resultado corrobora com a hipótese de encruamento dos materiais durante o processo de laminação, já levantada pelo aumento de dureza.

Observa-se pelas tabelas que o aço inoxidável foi o material que teve maior incremento no limite de escoamento, em comparação com a norma (122,06%) e também apresentou maior alongamento percentual (38,20 \pm 2,14%), mostrando que apresenta maior taxa de encruamento em comparação ao aço carbono estudado.

Nota-se também que o conjugado que apresentou maiores valores de limites de resistência e escoamento foi o cladeado com menor espessura de carbono (6 mm de carbono

por 3 mm de aço inoxidável). Este resultado aponta que o aço inoxidável na condição de pós processado exerceu maior influência sobre as propriedades mecânicas do conjugado, ao contrário do esperado, uma vez que o aço carbono seria o responsável por fornecer resistência mecânica ao material compósito, devida às suas propriedades de resistência mecânica serem maiores, na condição de recozido.

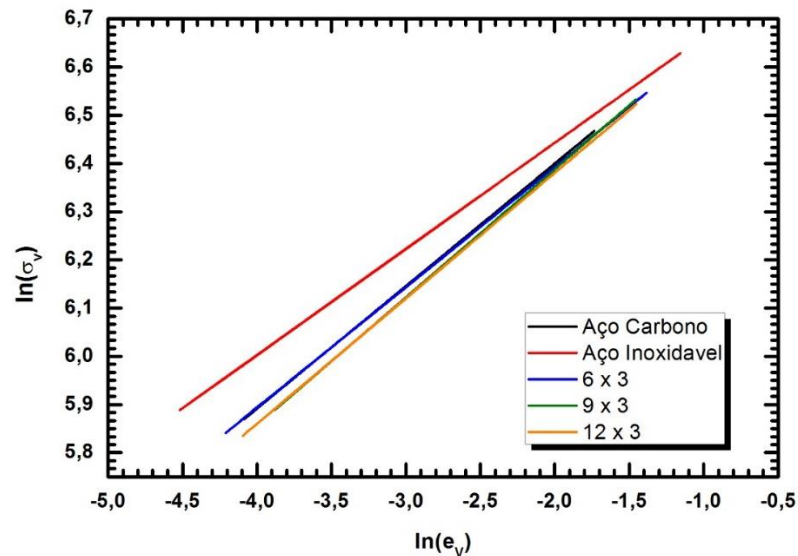
A Tabela 15 apresenta os resultados dos coeficientes n e k de Hollomon encontrados e, na Figura 70, são mostradas as retas equivalentes a fim de se comparar o comportamento plástico entre os aços nas diversas configurações.

Tabela 15 Coeficientes da equação de Hollomon

	ASTM-516	TP-316L	6 x 3	9 x 3	12 x 3
k	1000,74 ± 6,17	976,329 ± 8,32	984,37 ± 4,00	1011,71 ± 6,11	993,37 ± 6,11
n	0,25 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,25 ± 0,01	0,27 ± 0,01	0,26 ± 0,01

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 70 Comparação comportamento plástico das amostras



Fonte: Elaborado pela autora.

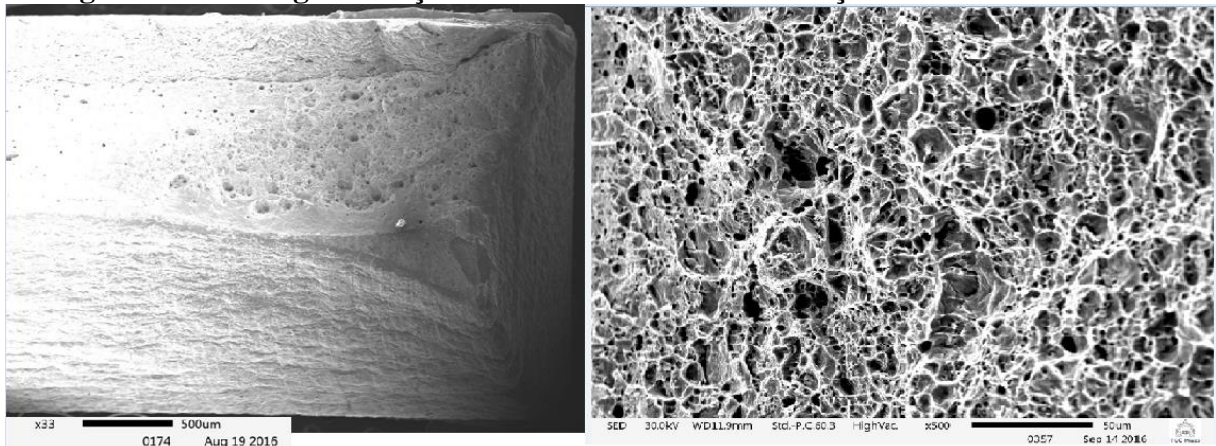
Como observado, o comportamento plástico dos materiais cladeados se aproximam do comportamento do aço carbono ASTM-516 Gr.70 que, na condição de pós processado, é o que apresenta menores valores de resistência mecânica.

5.4 Fractografia

Na análise de fratura dos materiais, observou-se um comportamento predominantemente frágil do aço inoxidável, o que reforça, mais uma vez, a hipótese do encruamento do material durante o processo, uma vez que nas fraturas de tração deste, espera-se encontrar dimples, forma característica de materiais dúcteis, e, ao contrário disto, observou-se a morfologia típica de fratura frágil, com planos de clivagem.

A Figura 71 mostra a fratura do aço inoxidável puro, apresentando dimples somente numa pequena região mais central da amostra. Mostra também o aço carbono que, tanto na condição isolado como nos compostos cladeados, apresentou morfologia de fratura dúctil, ou seja, dimples, conforme esperado.

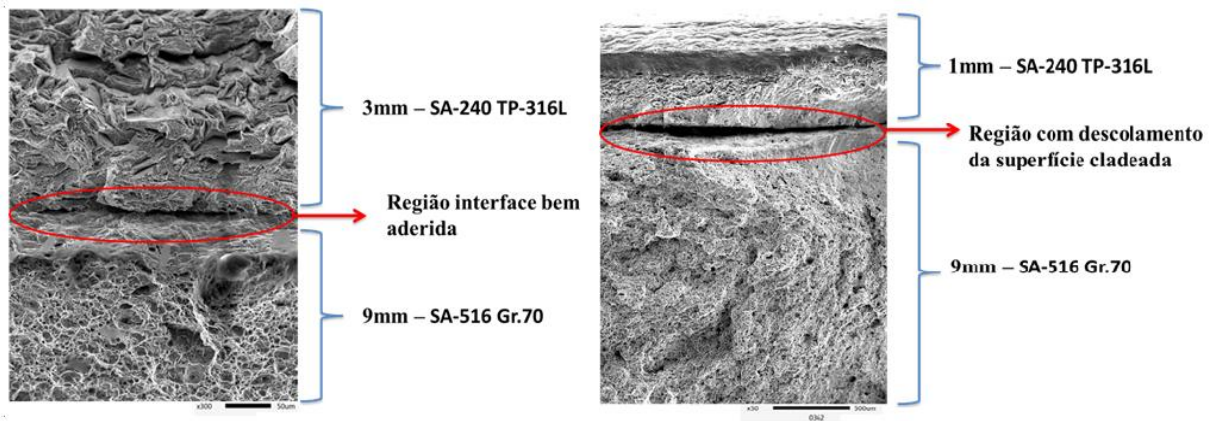
Figura 71 Fractografias aço inoxidável SA-240 TP316 e aço carbono SA-516 Gr70



Fonte: Elaborado pela autora.

Na análise das amostras cladeadas, observou-se que apenas a configuração com 1mm de aço inoxidável (e 9mm de aço carbono) houve descolamento na interface. Os demais apresentaram a região bem aderida, mesmo após ensaio de tração, conforme Figura 72, corroborando com a análise feita na Figura 56. O descolamento não significa que a interface não estava bem aderida, pode ter sido originado por empenamento da superfície durante o processo de fresamento dos corpos de prova para obtenção da variação de espessura.

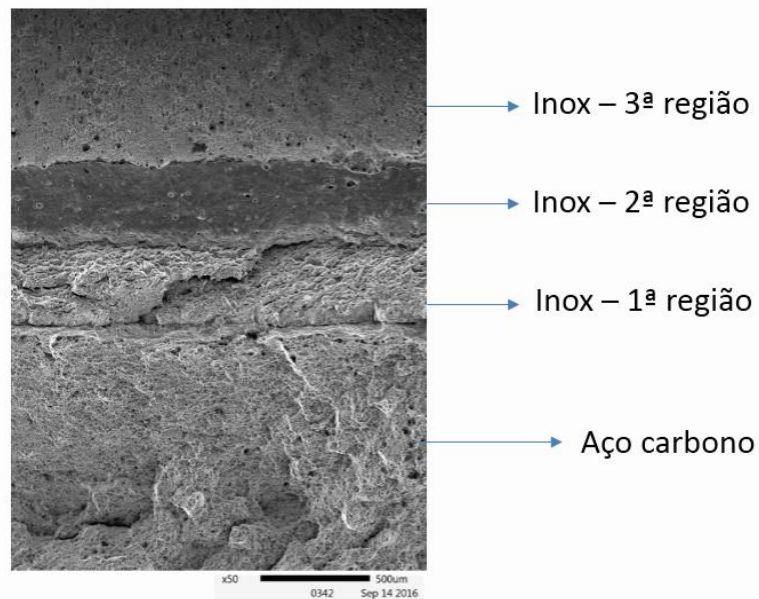
Figura 72 Fractografia das amostras cladeadas



Fonte: Elaborado pela autora.

O aço inoxidável, na condição de cladeado, apresentou três regiões distintas: a primeira, a partir da interface, com planos de clivagem, típico de fratura frágil; a segunda como sendo uma região de transição e a terceira, próximo à aresta da amostra, apresentando dimples, típico de materiais dúcteis, conforme Figura 73.

Figura 73 Detalhe da fratura do aço inoxidável na condição de cladeado



Fonte: Elaborado pela autora.

Esta separação de fases mostra que, considerando a hipótese de encruamento do material durante a laminação, especialmente do aço inoxidável que apresentou maior taxa de encruamento evidenciado pelos resultados do ensaio de tração, houve um aumento do encruamento através da espessura do aço inoxidável, sendo a interface a região mais afetada. O que condiz com o processo, tendo em vista que o cladeamento e sua forte ligação metalúrgica

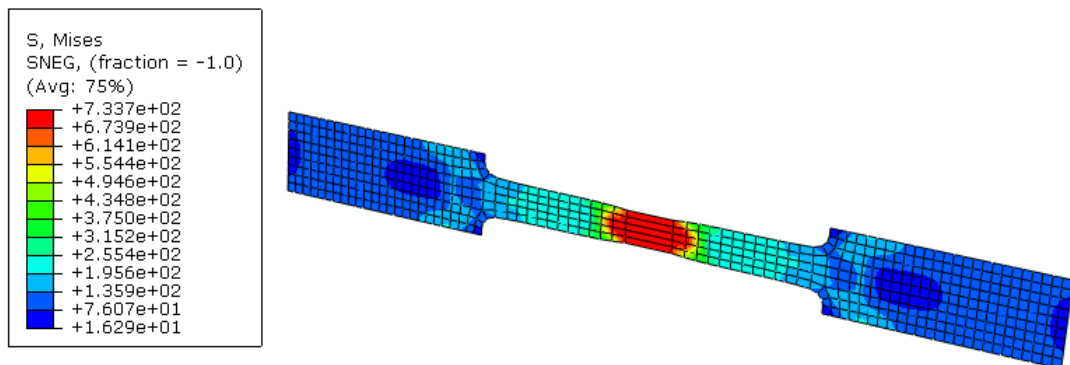
acontece por deformação localizada das superfícies em contato através da pressão dos rolos laminadores.

O fato do aço carbono ter se comportado como material dúctil, enquanto o aço inoxidável teve comportamento predominantemente frágil, também evidencia que este apresentava maiores valores de resistência mecânica e que, provavelmente, a fratura do material se iniciou na interface.

5.5 Análise estrutural pelo método dos elementos finitos

Foram simulados os ensaios de tração equivalentes aos ensaios físicos realizados, conforme descrito na metodologia. É mostrado o resultado da distribuição de tensões de Von Mises em um dos corpos de provas na Figura 74.

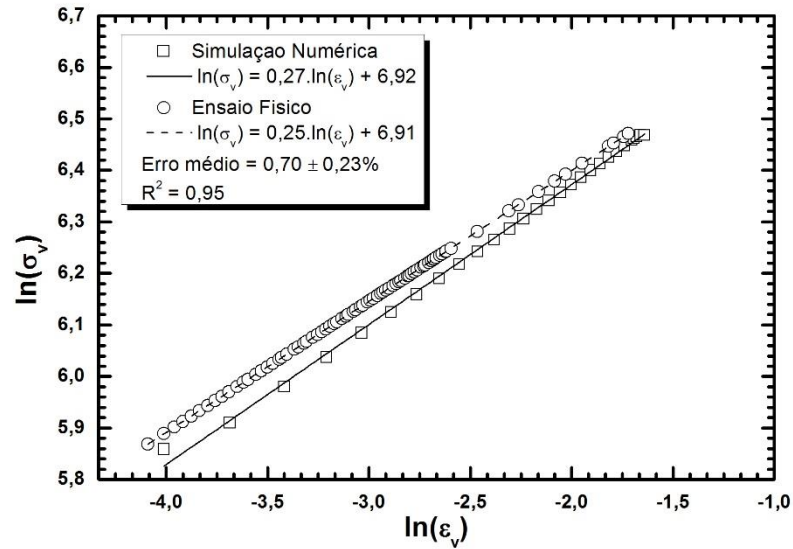
Figura 74 Avaliação da distribuição da tensão de Von Mises do ensaio de tração no corpo de prova de aço inoxidável TP-316L pelo método dos elementos finitos



Fonte: Elaborado pela autora.

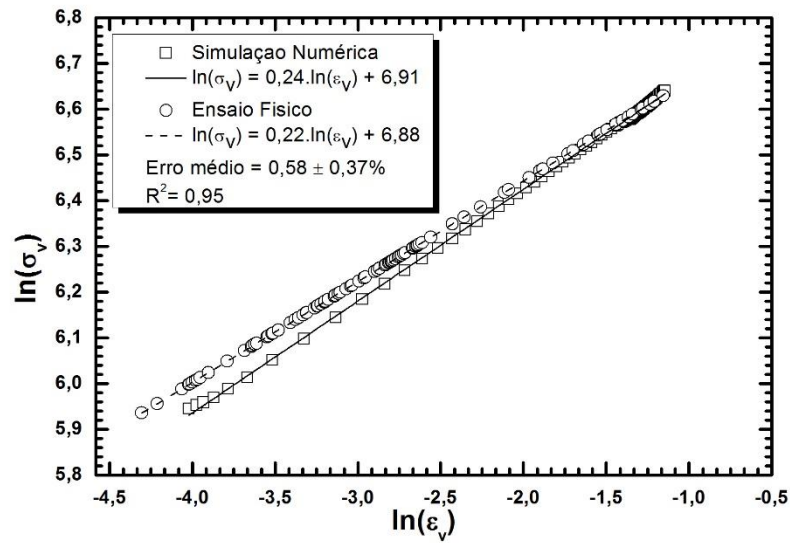
A linearização das tensões verdadeiras obtidas durante o ensaio físico e a simulação são apresentadas na Figura 75 à Figura 79 com os valores compreendidos entre a tensão de escoamento e a tensão de resistência, ou seja, a região plástica, para comparação entre os resultados obtidos pelo método e pelo ensaio.

Figura 75 Resultados dos ensaios de tração físico e numérico do aço carbono ASTM-516 Gr.70



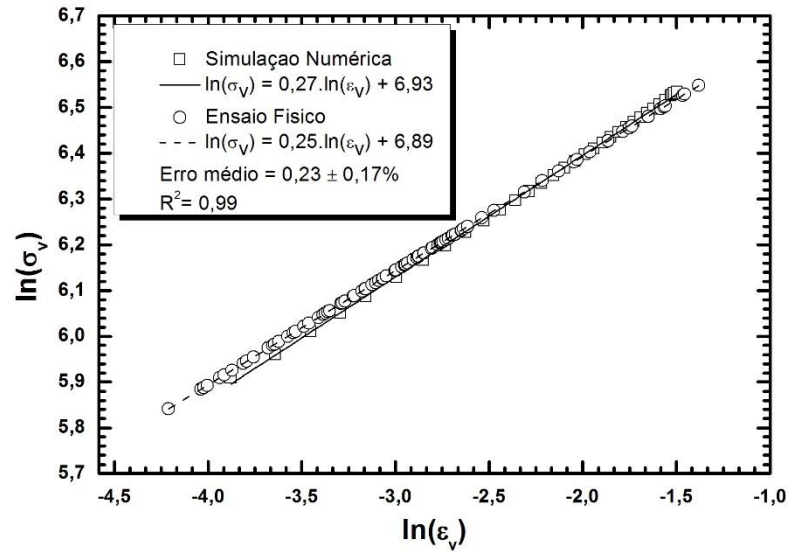
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 76 Resultados dos ensaios de tração físico e numérico do aço inoxidável TP-316L



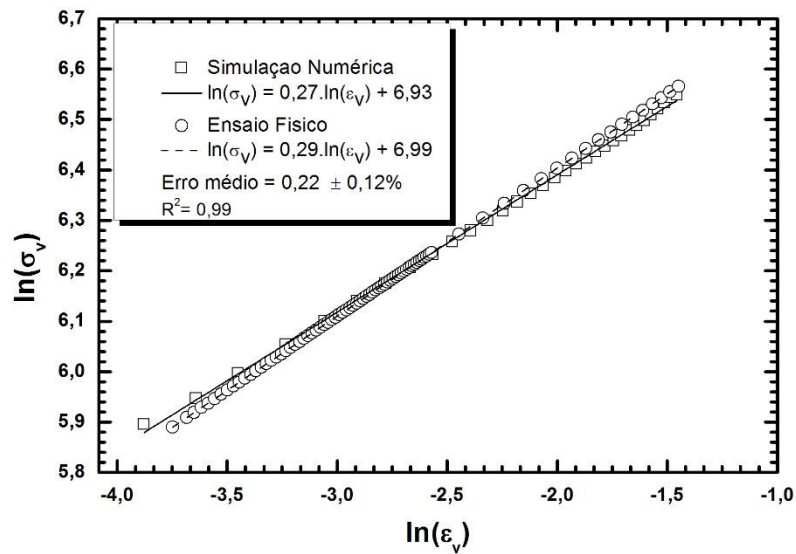
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 77 Resultados dos ensaios de tração físico e numérico da chapa cladeada com 6mm de espessura de aço carbono e 3mm de espessura de aço inoxidável



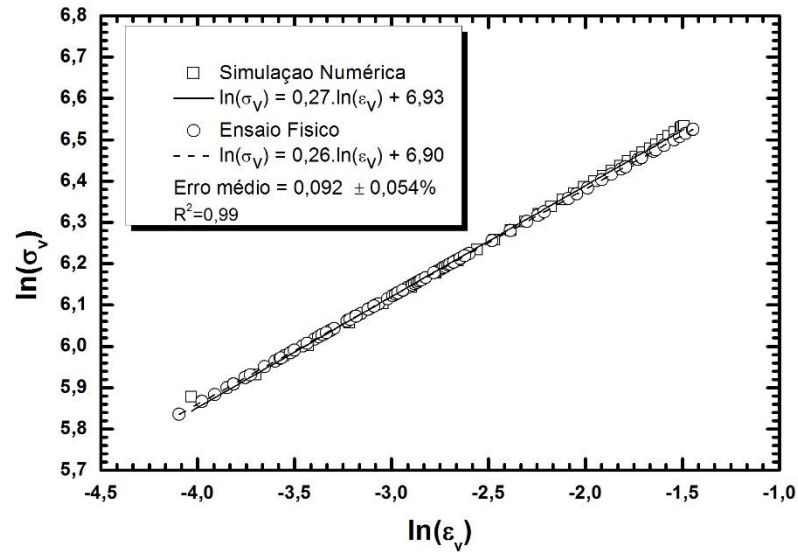
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 78 Resultados dos ensaios de tração físico e numérico da chapa cladeada com 9mm de espessura de aço carbono e 3mm de espessura de aço inoxidável



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 79 Resultados dos ensaios de tração físico e numérico da chapa cladeada com 12mm de espessura de aço carbono e 3mm de espessura de aço inoxidável



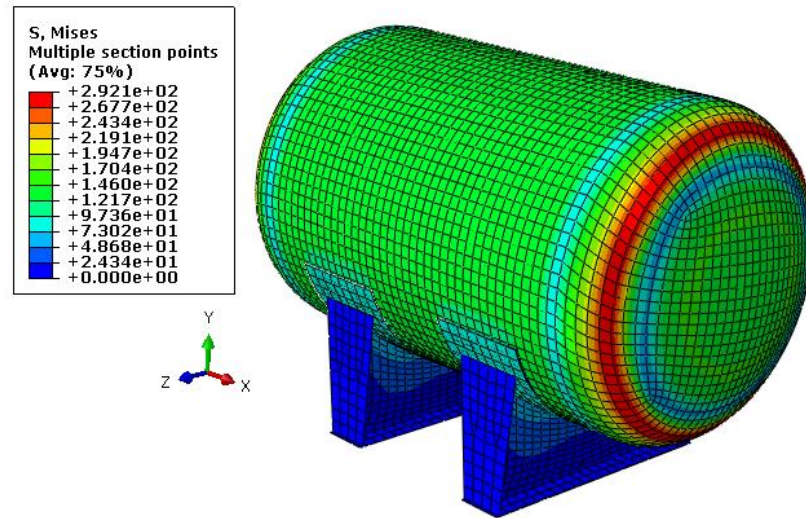
Fonte: Elaborado pela autora.

Como indicado nas figuras, os erros médios entre as curvas foram baixos, sendo o maior erro igual a $0,70 \pm 0,23\%$ para o aço carbono na condição isolada e o menor erro igual a $0,092 \pm 0,0054\%$ para o cladeado com 12 mm de espessura de aço carbono e 3 mm de espessura de aço inoxidável, o que valida a metodologia utilizada para análise. Também se calculou o coeficiente de determinação (R^2) entre as retas dos ensaios físico e simulado, onde os valores físicos foram considerados os valores observados reais e os valores da simulação, o modelo estatístico que se busca o ajuste. Os valores de R^2 dos materiais cladeados foram de 0,99 (sendo que $R^2 = 1$ é o ajuste perfeito).

Este resultado é importante pois, como descrito anteriormente, os materiais, apesar de processados a quente, apresentam propriedades e comportamento mecânico diferente dos mesmos na condição de recozido, provavelmente proveniente de um encruamento do processo de laminação, portanto, uma simulação numérica de confiança do equipamento é de extrema importância que seja feita utilizando o material adequado, com mesmas propriedades e respostas do material real, minimizando erros.

Como pode-se perceber pelos resultados apresentados na Tabela 13, o compósito que apresentou melhor resultado estrutural foi aquele com 6 mm de espessura de aço carbono e 3 mm de aço inoxidável, portanto, após a verificação da metodologia de modelagem, realizou-se a análise numérica do modelo de vaso pressão com esta proporção de cladeado, a Figura 80 apresenta o resultado das tensões de Von Mises encontradas para o modelo.

Figura 80 Resultado das tensões equivalentes de Von Mises para o vaso de pressão fabricado com cladeado contendo 6 mm de espessura de aço carbono e 3 mm de espessura de aço inoxidável

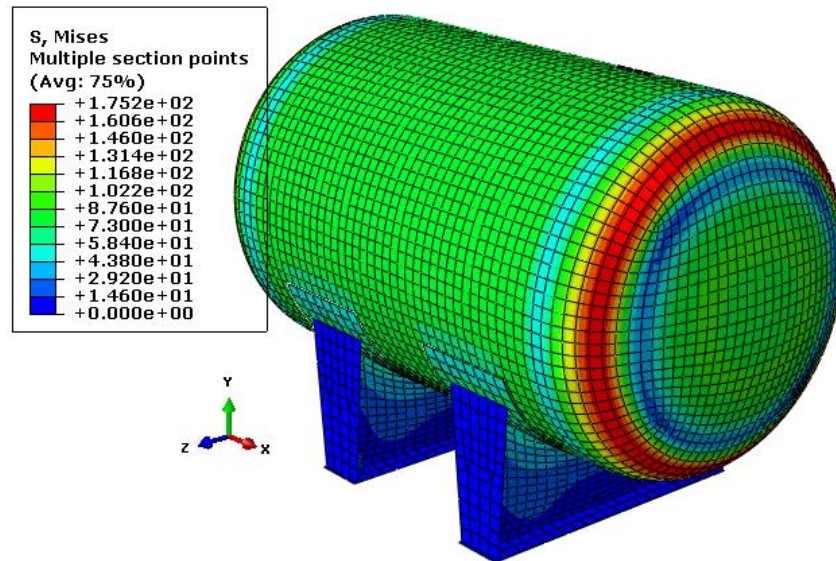


Fonte: Elaborado pela autora.

O maior valor de tensão (292,10 MPa) foi observado no raio de concordância do tampo toriesférico, porém, apesar de ser uma área considerável do vaso que poderia levar ao colapso plástico da estrutura, o valor encontrado está abaixo da tensão de escoamento encontrada para o material cladeado ($342,62 \pm 1,51$ MPa) e, segundo o critério da norma seguido para análise, o vaso nesta configuração está apto a operar com segurança.

Avaliou-se também a configuração de cladeado adotada usualmente pelas indústrias com 12 mm de espessura de aço carbono e 3 mm de espessura de aço inoxidável. As tensões equivalentes de Von Mises estão apresentadas na Figura 81.

Figura 81 Resultado das tensões equivalentes de Von Mises para o vaso de pressão fabricado com cladeado contendo 12 mm de espessura de aço carbono e 3 mm de espessura de aço inoxidável

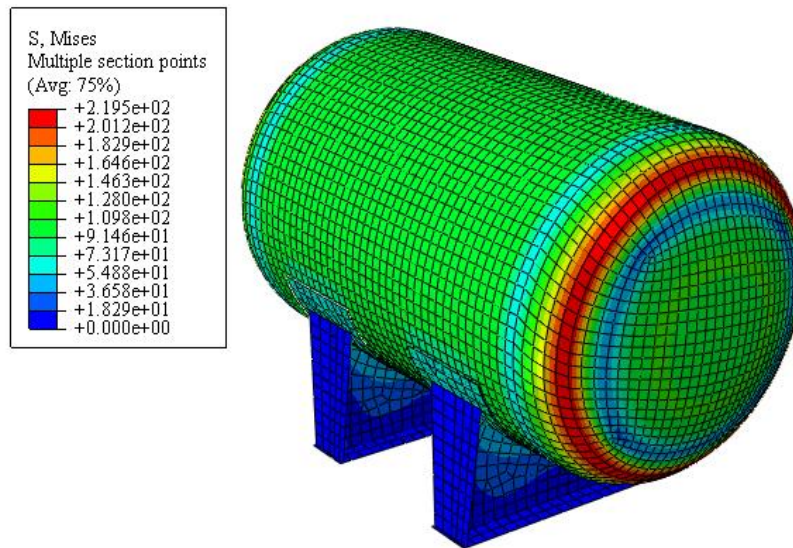


Fonte: Elaborado pela autora.

Assim como no vaso com cladeado de 6mmx3mm, o maior valor de tensão foi observado no raio de concordância do tampo. Devido à maior espessura, a distribuição da tensão ocorre de maneira mais branda, revelando uma menor tensão equivalente de Von Mises, se comparado à configuração anterior (175, 20 MPa). Apesar da tensão de escoamento para esta configuração também ser menor ($342,62 \pm 1,51$ MPa), também não foi atingida o que, segundo o critério da norma seguido para análise, o vaso nesta configuração está apto a operar com segurança.

Por fim, foi feita a simulação do vaso construído com o cladeado que apresentou melhor resistência à corrosão, com 9 mm de aço carbono e 3 mm de aço inoxidável, como mostrado na Figura 82.

Figura 82 Resultado das tensões equivalentes de Von Mises para o vaso de pressão fabricado com cladeado contendo 9 mm de espessura de aço carbono e 3 mm de espessura de aço inoxidável



Fonte: Elaborado pela autora.

O maior valor de tensão (219,50 MPa) também foi observado no raio de concordância do tampo toriesférico e também se encontra abaixo dos valores de escoamento encontrados. Segundo o critério da norma seguido para análise, o vaso nesta configuração também está apto a operar com segurança.

Esta configuração apresentou melhor distribuição de tensões em relação ao vaso com 6 mm de carbono por 3 mm de aço inoxidável, devido à maior espessura, mostrando-se uma melhor opção, do ponto de vista estrutural.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios de corrosão apresentaram a configuração de 9 mm de espessura de aço carbono SA-516 Gr.70 e 3 mm de espessura de aço inoxidável SA-240 TP.316L, na condição cladeado por laminação, como a melhor alternativa em ambiente contendo solução de H_2SO_4 0,5 mol/L (0,5 M), não aerada. Esse resultado foi apresentado nas curvas de espectroscopia de impedância eletroquímica e nas curvas de polarização potenciodinâmica.

O aço inoxidável ASME SA-240 TP. 316L apresenta melhor resistência à corrosão eletroquímica e condição de passivação em relação aos aços cladeados e carbono, como já esperado. Enquanto o aço carbono ASME SA-516 Gr. 70 não é indicado para a construção de um vaso de pressão submetido à corrosão eletroquímica em meio corrosivo H_2SO_4 , apresentando altas densidades de corrente de corrosão.

Os aços estudados apresentam mecanismos de corrosão distintos: cinética de transferência de elétrons seguindo de processo de difusão em aço inoxidável 316L e, cinética de transferência de elétrons seguindo de processo de adsorção superficial, em aço carbono e aço carbono cladeado, com combinação de elementos de circuitos (capacitores, resistências e indutores) de forma distinta.

Sob ponto de vista estrutural, os materiais após cladeamento apresentaram limites de resistência e escoamento maiores que os mesmos na condição de recozidos, indicando um possível encruamento durante o processo de cladeamento.

O aço inoxidável ASME SA-240 TP. 316L apresentou limite de resistência e ruptura maiores que do aço carbono SA-516 Gr.70, diferente do que se esperava, e exerceu maior influência na resistência mecânica dos compósitos cladeados.

Todas as simulações do modelo genérico do vaso de pressão convergiram, indicando que qualquer das configurações estudada está apta a operar nas condições simuladas.

Portanto, o material mais indicado para construção de um vaso de pressão submetido a condições semelhantes às testadas neste trabalho é o cladeado de 9 mm de aço carbono por 3 mm de aço inoxidável, pois este alia melhores propriedades mecânica e de resistência à corrosão e, ainda, reduziria o custo do material utilizado atualmente (12 mm de carbono por 3 mm de aço inoxidável).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudo da cinética de reação e das regiões anódicas e catódicas dos aços cladeados para diferentes espessuras de aço carbono;
- b) Caracterização dos produtos de corrosão do aço carbono SA-516 Gr.70, aço inoxidável SA-240 TP-316L e dos cladeados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGHAALI, Iman; FARZAM, Mansour; GOLOZAR, Mohammad Ali; DANAEI, Iman. The effect of repeated repair welding on mechanical and corrosion properties of stainless steel 316L. **Materials & Design**, v 54, 2014, p 331–341.
- ANDRADE, T. F. *et al.* Precipitation of laves phases in 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb superferritic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, n. 5, 2008, p. 503 – 507.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **API RP 581: Risk-Based Inspection Technology**. Washington: API, 2008.
- ARAÚJO, C. R.; CARNEIRO, J. R. G.; FIGUEIREDO, C. A.; FRANCA, A. B. C.; FRANCA, G. D.; LINS, V. F. C.; SILVA, L. J. D. Estudo da corrosão eletroquímica dos aços carbono ASTM SA 516 Gr. 70, inoxidável ASME SA 240 TP 317 L e aço inoxidável duplex em ambiente de H₂SO₄ 0,5M. In: **68º. Congresso Internacional da ABM**. São Paulo, 2013. v. 1. p. 20-20.
- ARAÚJO, C. R.; CARNEIRO, J. R. G.; LINS, V. F. C.; PAULA, R. G. Corrosion resistance of explosion cladding plate of carbon steel and 316L stainless steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, 2012, v. 47, p. 116-120.
- ARAÚJO, C. R. **Os métodos experimentais para estudo dos processos de corrosão**. 2008. 98p. Monografia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- ASM Handbook. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High- Performance Alloys**. Vol. 1, ASM International, Ohio, USA, 1993. pp.387, 393, 596, 597, 599, 2119, 2120.
- ASM Handbook. **Corrosion**. Vol. 13, ASM International, Ohio, USA, 1992. pp.237, 2368, 2369, 2372, 2374.
- ASM Handbook. **Welding, Brazing and Soldering**. Vol 6, ASM International, Ohio, USA, 1983.
- AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. **Rules for Construction of Pressure Vessels**. 2002 Addenda ed., vol. Section VIII Division 1, New York: ASME Boiler and Pressure Vessel Committee, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 5**. Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, Philadelphia, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 106**. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, Philadelphia, 2010.
- BABAIAN-KIBALA, E. *et al.* Naphthenic Acid Corrosion in a Refinery Setting. **CORROSION** 93, 1993, paper n. 631.

BABOIAN, R. **Electrochemical techniques for corrosion engineering**. Houston: NACE (National Association of Corrosion Engineers), 1988, pp.333.

BAROUX, B. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice: Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels**, Marcel Dekker Inc, New York, 2002, pp 311, 312.

BEIM, K. F., **Estudo Comparativo das Tensões Cisalhantes na Interface entre Camadas de um Compósito Polimérico de Fibra de Carbono pelos Métodos Numérico e Experimental**. 2008. 92 p. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais), Universidade de São Paulo, 2008.

BERNSTEIN, Martin D., **Design Criteria for Boilers and Pressure Vessels in the U.S.A.** Journal of Pressure Vessel Technology, Vol. 110, nov. 1988.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: Princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996, 471p.

BROOKS, Emily K.; BROOKS, Richard P.; EHRENSBERGER, Mark T. **Materials Science and Engineering**, v 71, 2017, p 200–205

CALLISTER Jr., W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**, 5ª Edição, LTC Editora, 2000.

CALLISTER Jr., W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**, 8ª Edição, LTC Editora, 2012.

CARBONARI, R.C; MUÑOZ-ROJASB, P.A.; ANDRADE, E.Q.; PAULINO, G.H.; NISHIMOTO, K.; SILVA, E.C.N. Design of pressure vessels using shape optimization: An integrated approach, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, 88, 198-212, 2011.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4ª Ed. São Paulo, SP, Ed. Edgard McGraw-Hill, 2008.

COSULTCHI, A; GARCIAFIGUEROA, E.; GARCÍA-BÓRQUEZ, A.; REGUERA, E.; YEE-MADEIRA H.; LARA, V. H.; BOSCH, P. Petroleum Solid Adherence on Tubing Surface. **Fuel**, v. 80, n.13, 2001, pp. 1963-1968.

DONG, P.; SONG, S.; ZHANG, J.. Analysis of residual stress relief mechanisms in post-weld heat treatme, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, 122, 6-14, 2014.

DUBAL, Sumit V; GAJJAL, S. Y.; PATIL, V. G. Review on Stresses in Cylindrical Pressure Vessel and its Design as per ASME Code, **International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)**, v 11, n 6, 2014.

EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH. Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques – **Application Note CORR-4**. New Jersey: Princeton, 1987. 13 p.

EPELBOIN, I. **Proceeding of the ASTM Symposium. Progress in Electrochemical Corrosion Testing**. ASTM STP 727, 1981, pp.150- 166. Apud: Analytical methods in corrosion science and technology, 1981, pp. 476-477.

FELIU, V.; *et al.* Equivalent circuit for modelling the steelconcrete interface I: experimental evidence and theoretical predictions. **Corrosion Science**. v. 40, n. 6, p.975-993, 1998.

FURTADO, P. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: Imprensa Universitária da UFM, 1981, 355p.

GABRIELLI, C. **Identification of electrochemical processes by frequency response analysis**. Solartron Instrumentation Group. 1998. 130p. Disponível em: <<http://archiwum.korozja.pl/html/eis/technote04.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2016.

GALVELE, J. R.; WEXLER, S. B. DE; I. GARDIAZABAL. I. Film Rupture Mechanism for Stress Corrosion Cracking of AISI 304 in HCl Solutions, **Corrosion**. 1975; 31(10):352-357.

GALVELLE, J. R. **Procesos de corrosión**. Buenos Aires: ECOMAR, 1975, 164 pp.

GENTIL, V. **Corrosão**, Editora LTC, Rio de Janeiro, 2011, pp 1, 53, 54, 114-117.

GOVARDHAN, D. *et al.*, **Characterization of Austenitic Stainless Steel Friction Surfaced Deposit over Low Carbon Steel**. Materials and Design 36, 2012, pp. 206-214.

HARTWIG, A; KLEIN, O; KARL, H. Sputtered titanium dioxide thin films for galvanic corrosion protection of AISI 304 stainless steel coupled with carbon fiber reinforced plastics. **Thin Solid Films**, v 621, 2017, p 211-219.

HONG, C.; DING, T. S.; LI, J.; XIAO, X. S.; ZHAO, J. J.; JIANG, L. Z. . New Economical Sigma-Free Duplex Stainless Steel 19Cr-6Mn-1.0Mo-0.5Ni-0.5W-0.5Cu-0.2N, **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 18(4), 2011, p. 52-57.

HUANG, N.B.; YUA, L.S. Xu; ZHAN, S.; SUN, M.; KIRK, Donald W. Corrosion kinetics of 316L stainless steel bipolar plate with chromiumcarbide coating in simulated PEMFC cathodic environment. **Results in Physics**, v 6, 2016, p 730-736.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statistics**. Paris, 6p, 2009.

JUNIOR, M. W. **Nitretação a Plasma do Aço ABNT 316L em Baixas Temperaturas**. 2002. Tese de Doutorado, PPG3M, UFRGS, 2002.

K. VEDELD; H. A. SOLLUND, “Stresses in heated pressurized multi-layer cylinders in generalized plane strain conditions”, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, 120-121, 27-35, May 2014.

KHAN, M.A. Shafique. Stress distributions in a horizontal pressure vessel and the saddle supports. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v 87, p 339-244, 2010.

KRAUSS, G. **Steels: Heat Treatment and Processing Principles**, ASM International, Ohio, 2005, pp 361-363.

KRAUSS, G. Solidification, Segregation, and Banding in Carbon and Alloy Steels. **Metallurgical and Materials Transactions**. Vol. 34B, pp. 787 – 788, 2003.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**, Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 2005, 353 p.

LI, P. *et al.* Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid. **Corrosion Science**, 1996, v. 38, no. 11, pp. 1935–1955.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels, **Materials Science and Engineering R**, v. 65, 2009, p. 39–104.

MACHADO J. P. S. E.; SILVA, C. C.; SOBRAL-SANTIAGO, A. V. C.; SANT'ANA, H. B.; FARIAS, J. P. Effect of Temperature on the Level of Corrosion Caused by Heavy Petroleum on AISI 304 and AISI 444 Stainless Steel. **Materials Research**. Received to publication, 2005.

MACKENZIE, D.; CAMILLERI, D.; HAMILTON, R.. Design by analysis of ductile failure and buckling in torispherical pressure vessel heads, **Thin-Walled Structures**, 46, 963-974, 2008.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MARIE, S.; MENAGER, S.; CHAPULIOT, S. **Stress intensity factors for underclad and through clad defects in a reactor pressure vessel submitted to a pressurized thermal shock**. CEA, DEN/DM2S/SEMT/LISN, Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France. Received: 27 January 2005. Revised: 16 June 2005. Accepted: 16 June 2005

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, June, 1963.

MARTINS FILHO, P. C. **Análise estrutural de um fermentador pelo Método dos Elementos Finitos**. 2010. 107p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Bauru, UNESP/FEB, Bauru, 2010.

McCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion science**, Springer, New York, 2011.

McGUIRE, M., **Stainless Steels for Design Engineers**, American Society for Metals International, Materials Park, Ohio, 2008, 285 p.

MEPS - **World Stainless Steel Prices and World Carbon Steel Prices**. 2016. Disponível em <<http://www.meps.co.uk/index.htm>>. Acesso em 5 jun. 2016.

MILNER, D. R.; VAIDYANATH, L. R. Significance of surface preparation in cold pressure welding. **MET CONSTR BR WELD J**, v. 7, 1960, p. 1-6.

MOUSTABCHIR, H. *et al.* Experimental and computed stress distribution a head of a not china pressure vessel: Application of T-stress conception. **Computational Materials Science**, v. 58, mar. 2012, p. 59-66.

PANOSSIAN, Z. *et al.* Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. **Corrosion Science**, v. 58, May 2012, pp. 1-11. Received: 12 July 2011. Accepted: 24 January 2012. Available online: 2 February 2012.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993. 280 p.

PEREIRA, G. A. R. **Desenvolvimento de Procedimento para Recuperação de Pites em Reatores de Polimerização de PVC, Cladeados com 304L, Usando Processos de Soldagem TIG e MIG Pulsados e Convencionais**. 2005. 143p. Dissertação (Mestre Profissional em Engenharia Mecânica), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

PICKERING, F. B. **Physical Metallurgy and Design of Steels**, Applied Science Publishers LTD, England, 1983, 269 p.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle**, Editora Hemus, São Paulo, 1988, pp 17, 48.

SAGUES, A.A.; KRANC, S.C.; MORENO, E.I. The time-domain response of a corroding system with constant phase angle interfacial component: application to steel in concrete. **Corrosion Science**. v. 37, n. 7, p.1097-1113, 1995.

SAE J405 Standard. Chemical Compositions of SAE Wrought Stainless Steels, 1998.

SERNA-GIRALDO, C. A. **Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: Avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito do tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização**. 2006. São Paulo, Tese de Doutorado, USP, 2006.

SCHWEITZER, P. A. **Metallic Materials: Physical, Mechanical and Corrosion Properties**. Marcel Dekker Inc, New York, 2003, pp 14, 15, 88, 91, 107, 115, 121, 122, 129, 146-149, 236, 270.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals**. CRC Press, Boca Raton, 2007, pp 151, 155, 169, 170.

SINGH, A. K.; SHUKLA, S. K.; QURAIISHI, M. A. Corrosion Behaviour of Mild Steel in Sulphuric Acid Solution in Presence of Ceftazidime. **International Journal Electrochemical Science**, vol.6, 2011, pp. 5802-5814.

SKOPINSKY, V. N.; BERKOV, N.A.; VOGOV, R.A.. Plastic limit loads cylindrical shell intersection under combined loadings, **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, 8-16, 126-127, 2014.

SMITH, F. W., **Princípios de Ciências e Engenharia dos Materiais**. 3 ed. Lisboa, Portugal. Editora McGraw-Hill, 1998, 896p.

SORIANO, H. L. **Elementos Finitos – Formulação e Aplicação na Estatística e Dinâmica das Estruturas**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda, 2009.

TELLES, P. C. S. **Materiais para Equipamentos de Processo**, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2003, pp 51, 54-57, 73, 87, 90, 91, 133, 206-208.

TELLES, Pedro C. Silva. **Vasos de Pressão**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora SA, 2007.

TERADA, M.; ANTUNES, R. A.; PADILHA, A. F.; COSTA, I. Corrosion resistance of three austenitic stainless steels for biomedical applications. **Materials and Corrosion**. V. 58, n. 10, 2007.

TERADA, M. **Corrosão de aços inoxidáveis avançados em meios fisiológicos**. 2008. São Paulo, Tese de Doutorado, IPEN, 2008.

THOMAS, J. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**; Editora Interciência; Rio de Janeiro, RJ; 2001. 271 p.

TURNBULL, A., GRIFFITHS, A. Corrosion and Cracking of Weldable 13 wt-%Cr Martensitic Stainless Steels for Applications in the Oil and Gas Industry. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. Vol. 38, Nº 1, 2003, pp.21-49.

UHLIG, H. H.; REVIE, R. W. **Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering**, John Wiley & Sons Inc, New Jersey, 2008, pp 1-3, 83

VOESTALPINE. **Roll-bonded clad plates: Our cost-efficient answer to corrosion**. Voestalpine Steel Division. 2014. 40p. Disponível em: <http://www.voestalpine.com/division_stahl/content/download/4248/34321/file/Folder_Roll-bonded-clad-plates_E_291014.pdf>. Acesso em 05 jun. 2016.

WANG, Qin-Ying; WANG, Xian-Zong; LUO, Hong; LUO, Jing-Li. A study on corrosion behaviors of Ni–Cr–Mo laser coating, 316 stainless steel and X70 steel in simulated solutions with H₂S and CO₂. **Surface and Coatings Technology**, v 291, 2016, p 250-257.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2003, 166p.

WRIGHT, P. K.; SNOW, D. A.; TAY, C. K. **Interfacial Conditions and Bond Strength in Cold Pressure Welding by Rolling**. V. 5. LONDON, UK, Metals Technology, 1978.

YANG, L.; WEINBERGER, C.; SHAH, Y. T.. Finite element Analysis on Horizontal Vessels With Saddle Supports, **Computers & Structures**, Vol. 52, 387 – 395, 1994.

ZICK, L. P.. Stress in large Horizontal Cylindrical Pressure Vessels on Two Saddle Supports, **The Welding Journal Research Supplement**, 1951