



Avaliação da resistência à corrosão dos aços AISI 304 e AISI 316 em meios com diferentes níveis de salinidade

BRENO OSWALDO PERDIGÃO FONTES BOTELHO

julho de 2024

Avaliação da resistência à corrosão dos aços AISI 304 e AISI 316 em meios com diferentes níveis de salinidade

Breno Oswaldo Perdigão Fontes Botelho

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica, Área de Especialização em
Materiais e Tecnologias de Fabrico**

Orientador: António Gonçalves de Magalhães

Júri:

Presidente:

Professor Doutor Arnaldo Manuel Guedes Pinto, Professor Adjunto, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Vogais:

Professora Doutora Teresa Margarida Guerra Pereira Duarte, Professora Auxiliar, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Professor Doutor António Gonçalves Magalhães, Professor Coordenador, Instituto Superior de Engenharia do Porto

Porto, julho 2024

Dedicatória

Dedico este trabalho e todo o meu percurso aos meus pais, cujas mãos amorosas e apoio inabalável foram as forças motrizes que me moldaram. Semearam em mim a coragem e a determinação, inspirando-me a alcançar alturas inimagináveis e a ser o homem que hoje se orgulha de ser.

“A única limitação é a que se estabelece na nossa própria mente”

Agradecimentos

Este trabalho é o reflexo e a recompensa de um esforço coletivo ao longo de muitos anos. Agradeço profundamente aos meus pais, que são o pilar de toda a minha trajetória e acreditar no meu potencial, ao meu irmão, que sempre me inspirou a desenvolver o meu melhor, à minha avó, pelo apoio incondicional desde jovem, e à minha namorada, pelo companheirismo, apoio e amor constantes.

Expresso minha profunda gratidão ao meu orientador e amigo, Doutor António Gonçalves Magalhães, pelo seu apoio técnico excepcional e por sua inestimável orientação cuidadosa, que foram fundamentais para a realização deste trabalho e o alcance dos objetivos propostos.

Gostaria de agradecer também a toda a comunidade do Departamento de Engenharia Mecânica, em especial ao amigo e Doutor João Pinho e ao Doutor João Francisco Silva, por estarem sempre disponíveis para colaborar e apresentar novos desafios.

Por último, agradeço a todas as pessoas que conheci e me ajudaram ao longo deste percurso académico, que ajudaram, diretamente ou indiretamente, para o meu sucesso.

Meu mais sincero obrigado a todos que participaram desta caminhada.

Resumo

O mercado atual apresenta diversas soluções quando se pretende selecionar o material com melhor enquadramento de especificações para uma aplicação concreta e o conhecimento das vantagens e das desvantagens de cada opção é um fator diferenciador fundamental. Esse conhecimento permite uma escolha mais informada e estratégica, impactando diretamente na eficiência, sustentabilidade e custo-benefício em diferentes projetos. Sendo assim, uma análise minuciosa das propriedades dos materiais, como resistência à corrosão, durabilidade, resistência mecânica, impacto ambiental e facilidade de manutenção, é essencial para assegurar que a seleção atenda não apenas às necessidades imediatas, mas, também, às exigências a longo prazo.

Esta investigação é direcionada ao estudo e análise do comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos, em específico o AISI 304 e o AISI 316, em ambiente salino, sendo este fator crítico para aplicações em zonas marítimas ou costeiras.

As condições de resistência em condições em que a temperatura é superior à temperatura ambiente, os mecanismos de corrosão verificados e a sua intensidade foram correlacionados com o teor de salinidade e foi discutida a influência da composição química como um dos fatores diferenciadores entre estes dois tipos de aços inoxidáveis.

O software Image J foi utilizado como recurso para a análise quantitativa de corrosão superficial a partir dos registos fotográficos realizados durante todo o programa experimental. Recorrendo a esse software, zonas de corrosão foram identificadas e demarcadas. Adicionalmente, embora ainda numa fase exploratória, a ferramenta foi utilizada para realizar estimativas de profundidade de corrosão, método que uma vez validado, poderá ser de bastante utilidade na avaliação da severidade do processo de corrosão. Além disso, o tratamento das imagens permitiu validar a presença de corrosão após a pesagem das amostras, uma vez que foram observadas zonas de corrosão na superfície das amostras.

Finalizados os ensaios, pode-se reconhecer que a presença de Mo contido no AISI 316 é capaz de melhorar a resistência à corrosão em ambientes salinos, quando comparado com o AISI 304.

Palavras-chave: Aço Inoxidável Austenítico; Ensaio salino; Corrosão; Análise quantitativa.

Abstract

The current market offers various solutions when it comes to selecting the material with the best specification fit for a concrete application, and understanding the advantages and disadvantages of each option is a fundamental differentiating factor. This knowledge enables a more informed and strategic choice, directly impacting the efficiency, sustainability, and cost-benefit of different projects. Thus, a thorough analysis of material properties, such as corrosion resistance, durability, mechanical strength, environmental impact, and ease of maintenance, is essential to ensure that the selection meets not only immediate needs but also long-term requirements.

This investigation is focused on the study and analysis of the behavior of austenitic stainless steels, specifically AISI 304 and AISI 316, in a saline environment, which is a critical factor for applications in maritime or coastal areas.

The resistance conditions at temperatures above room temperature, the corrosion mechanisms observed, and their intensity were correlated with the salinity content, and the influence of chemical composition was discussed as one of the differentiating factors between these two types of stainless steel.

The software Image J was used as a resource for the quantitative analysis of surface corrosion from photographic records made throughout the entire experimental program. Using this software, corrosion zones were identified and demarcated. Additionally, although still in an exploratory phase, the tool was used to estimate corrosion depth, a method that, once validated, could be very useful in assessing the severity of the corrosion process. Furthermore, image processing allowed for the validation of corrosion presence after sample weighing, as corrosion zones were observed on the sample surfaces.

Upon completion of the tests, it can be recognized that the presence of Mo contained in AISI 316 can improve corrosion resistance in saline environments compared to AISI 304

KEYWORDS: Stainless Steel; Saline Test; Corrosion; Quantitative Analysis

Índice

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Aço Inoxidável	3
2.1.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos	4
2.1.2. Aços AISI 304.....	5
2.1.3. Aços AISI 316.....	5
2.2. Influência dos principais elementos de liga	6
2.2.1. Crómio (Cr).....	6
2.2.2. Níquel (Ni)	6
2.2.3. Molibdénio (Mo).....	6
2.2.4. Azoto (N)	7
2.2.5. Manganês (Mn).....	7
2.3. Precipitação em fases intermetálicas.....	7
2.3.1. Fase sigma (σ)	8
2.3.2. Fase chi (χ).....	8
2.3.3. Fase laves (η).....	8
2.3.4. Carbonetos.....	8
2.4. Tipos de Corrosão.....	9
2.4.1. Corrosão uniforme	10
2.4.2. Corrosão localizada	10
2.4.3. Corrosão por picadas	11
2.4.4. Corrosão intergranular.....	14
2.4.5. Corrosão por esfoliação	15
2.5. Investigação da efetividade anticorrosiva.....	15
2.5.1. Métodos não eletroquímicos.....	16
2.5.2. Métodos eletroquímicos.....	16
3. Métodos e Aplicação.....	19
3.1. Metodologia para preparação, limpeza e recolha de dados	19
3.1.1. Preparação das amostras para ensaio	19
3.1.2. Limpeza das amostras após o ensaio.....	20
3.1.2.1. Limpeza Química.....	21
3.1.2.2. Limpeza Mecânica	22
3.1.3. Avaliação dos danos por corrosão	22
3.2. Ensaio de corrosão acelerado.....	23
3.3. Exposição contínua salino neutro	25
3.3.1. Norma ISO 9227 (NSS)	25

3.3.2. Norma ASTM B117.....	26
3.3.3. Norma ASTM G48	28
3.4. Exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, molhagem e secagem e gases poluentes (dióxido de enxofre e dióxido de azoto).....	29
3.4.1. ISO 21207 – Método A.....	31
3.4.1.1. Método A – Etapa 1 – Exposição dos provetes por 2 horas a um spray salino neutro	31
3.4.1.2. Método A – Etapa 2 – Exposição por 120 horas para um ensaio com uma atmosfera que contém uma mistura de gases corrosivos	31
3.4.2. ISO 21207 – Método B	32
3.4.2.1. Método B – Etapa 2 e 4 – Exposição por 48 e 72 horas para um ensaio com uma atmosfera que contém uma mistura de gases corrosivos, contendo NO ₂ e SO ₂ ..	32
3.5. Planeamento dos trabalhos experimentais	33
3.6. Tratamento das imagens.....	35
4. Resultados e Discussão	41
4.1. Apresentação de resultados.....	41
4.1.1. Resultados obtidos com o AISI 304.....	42
4.1.1.1. Análise quantitativa do AISI 304 com Image J.....	46
4.1.2. Resultados obtidos com o AISI 316.....	48
4.1.2.1. Análise quantitativa do AISI 316 com Image J.....	51
4.2. Discussão de resultados	53
5. Conclusão.....	57
5.1. Conclusões finais	57
5.2. Limitações e trabalhos futuros.....	58

Lista de Figuras

Figura 1 - Composições modificadas a partir do aço inoxidável austenítico 304, com intuito de obter propriedades especiais [1].	5
Figura 2 - Imagem de um tubo de material ferroso com protuberâncias de corrosão no seu interior [21].	10
Figura 3 - Tubo de aço inoxidável AISI 304 com corrosão por picadas [16].	11
Figura 4 - Ilustração esquemática da corrosão por picadas [9].	11
Figura 5 - Morfologias de corrosão, em tanques produzidos com AISI 304, após operação por dois anos: (a) corrosão na parte superior do tanque, (b) corrosão na lateral do tanque [13].	12
Figura 6 - Exemplos das formas de corrosão por picadas, segundo a norma G46-21 ASTM: (a) profundo e estreito; (b) elíptico; (c) raso e largo; (d) subsuperfície; (e) subcorte; (f) horizontal e vertical [28].	12
Figura 7 - Classificação das picadas em 5 grupos, segundo a norma ASTM G46-21 [28].	13
Figura 8 - Fissuras a indicar a presença de ataque intergranular em aço inoxidável [5].	14
Figura 9 - Corrosão por esfoliação numa escada metálica [21].	15
Figura 10 - Salinidade da água do mar em cada área do mundo [9].	15
Figura 11 - Perda de massa de amostras corroídas, resultado de repetitivos ciclos de limpeza [41].	21
Figura 12 – Agrupamento das doze amostras de cada material (à esquerda) e vista em detalhe dos provetes de AISI 316 identificados (à direita).	34
Figura 13 - Medição com precisão para a concentração salina de 20 g/l.	34
Figura 14 - Soluções de NaCl preparadas para receber as amostras de AISI 304 e AISI 316 (à esquerda) e material de ensaio inserido dentro da estufa (à direita).	35
Figura 15 - Ilustração da sequência de tratamento de imagem pelo Image J, descrito anteriormente.	37
Figura 16 - Ilustração da sequência do procedimento para estimar a área de corrosão da superfície das amostras; (A) Imagem em 8-bit, (B) Imagem dos pixels da área superficial total, (C) Imagem dos pixels da área corroída e (D) utilizado o <i>Measure</i> que indica a quantidade de pixels na coluna “Area”.	39
Figura 17 - Evidência de corrosão com 2 semanas de ensaio (à esquerda), com 3 semanas (ao meio) e com 6 semanas (à direita), todos para a concentração de 30 g/l do AISI 304.	41
Figura 18- Ilustração das TOP 3 amostras mais corroídas, AISI304-08, AISI304-09 e AISI304-10, à esquerda, ao centro e à direita, respetivamente, com o filtro “BRGBMYW”.	46
Figura 19 - TOP 3 Amostras mais corroídas, pela análise pelo <i>software</i> Image J, com filtro “BRGBMYW” e gerado <i>Surface Plot</i> ; (1) Amostra AISI 304-08, (2) Amostra AISI 304-09 e (3) Amostra AISI 304-10.	47
Figura 20 - Ilustração das TOP 3 amostras mais corroídas, AISI304-08, AISI304-09 e AISI304-10, à esquerda, ao centro e à direita, respetivamente, com ajuste de <i>Threshold</i> .	47

Figura 21 - TOP 3 Amostras mais corroídas, pela análise do <i>software</i> Image J, com ajuste do <i>Threshold</i> e gerado <i>Surface Plot</i> ; (1) Amostra AISI 304-08, (2) Amostra AISI 304-09 e (3) Amostra AISI 304-10.	48
Figura 22 - Gráfico com a comparação entre a área superficial original e a área corroída estimada e a percentagem de área corroída para cada amostra do AISI 316, através do <i>software</i> Image J.	50
Figura 23 - Ilustração das três amostras mais corroídas do AISI 316: AISI316-01, AISI316-03 e AISI316-07, à esquerda, ao centro e à direita, respetivamente, com o filtro “BRGBMYW”.	52
Figura 24 - Amostras mais corroídas do AISI 316, pela análise do <i>software</i> Image J, com filtro “BRGBMYW” e gerado <i>Surface Plot</i> ; (1) Amostra AISI 316-01, (2) Amostra AISI 316-03 e (3) Amostra AISI 316-07.	52
Figura 25 - Ilustração das três amostras mais corroídas do AISI 316, AISI316-01, AISI316-03 e AISI316-07, à esquerda, ao centro e à direita, respetivamente, com ajuste de <i>Threshold</i>	53
Figura 26 - Amostras mais corroídas do AISI 316, pela análise do <i>software</i> Image J, com ajuste do <i>Threshold</i> e gerado <i>Surface Plot</i> ; (1) Amostra AISI 316-01, (2) Amostra AISI 316-03 e (3) Amostra AISI 316-07.	53
Figura 27 - Gráfico das TOP 3 amostras mais corroídas, neste caso ambas pertencentes à solução de NaCl com concentração de 30 g/l.	55

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição química típica para os aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316 [11].	6
Tabela 2 - Fases intermetálicas, tipos de aços em que se precipitam e respectivos parâmetros cristalográficos (Adaptado [12]).	7
Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos dos principais carbonetos para as ligas metálicas a estudar [12]......	9
Tabela 4 - Unidade para taxa de corrosão desejada [41].	22
Tabela 5 - Fatores largamente utilizados para avaliação da suscetibilidade de corrosão em aços inoxidáveis em sistemas com cloretos [39].	24
Tabela 6 - Painel de tolerância referência para perda de massa em ambos os métodos de ensaio.	30
Tabela 7 - Perda de massa esperada para Cu, Zn e C.....	30
Tabela 8 - Períodos recomendados para duração dos ensaios.....	31
Tabela 9 - Grupos de concentrações e respectivas amostras inseridas.	33
Tabela 10 - Exemplo do cálculo da área corroída.	39
Tabela 11 - Resultado da pesagem das amostras de AISI 304, antes e após o ensaio de imersão salina.	42
Tabela 12 - Comparação das amostras de AISI 304 imersas em 30 g/l e 40 g/l.	43
Tabela 13 - Mapa de intensidade do AISI 304 para a classificação obtida após análise visual dos provetes de ensaio	44
Tabela 14 - Cálculo para estimativa da área superficial corroída nas amostras de AISI 304.....	45
Tabela 15 - Cálculo da Taxa de Corrosão para o AISI 304, conforme a norma ASTM G1 [41]... ..	46
Tabela 16 - Resultado da pesagem das amostras de AISI 316, antes e após o ensaio de imersão salina.	49
Tabela 17 - Mapa de intensidade do AISI 316 para a classificação obtida após análise visual dos provetes de ensaio.....	49
Tabela 18 - Cálculo para estimativa da área superficial corroída nas amostras de AISI 316.....	50
Tabela 19 - Cálculo da Taxa de Corrosão para o AISI 316, conforme a norma ASTM G1 [35]... ..	51
Tabela 20 - TOP 3 amostras do AISI 304 que sofreram mais corrosão.	54

Acrónimos e Símbolos

Lista de Acrónimos

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCC	Célula Unitária Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Célula Unitária Cúbica de Faces Centradas
ELC	<i>Extra Low Carbon</i>
HCl	Ácido Clorídrico
HEX	Célula Unitária Cúbica Hexagonal Compacta
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
NSS	<i>Neutral Salt Spray test</i>
PREN	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
TCC	Célula Unitária Cúbica Tetragonal
UV	<i>Ultravioletas</i>
CAD	<i>Computer Aided Design (texto não português em itálico)</i>
ISEP	Instituto Superior de Engenharia do Porto

Lista de Símbolos

A	Área	cm^2
Cl^-	Cloreto	
Cr_2O_3	Óxido de Crômio (III)	
D	Massa volúmica	g/cm^3
K	Taxa de Corrosão desejada	
m	Massa	kg
MnS	Sulfeto de Manganês	
Na^+	Sódio	
NaCl	Cloreto de Sódio	
NaOH	Hidróxido de sódio	
N	Número Total de amostras	
NO_2	Dióxido de Azoto	
N_p	Número de amostras com picadas	
P	Probabilidade	%
SiO_2	Sílica	
SO_2	Dióxido de Enxofre	
T	Tempo de exposição	h
W	Perda de massa	g
η	Fase laves	
σ	Fase Sigma	
χ	Fase Chi	

1. Introdução

A corrosão é um fenómeno que diretamente impacta a durabilidade e a performance dos materiais metálicos, principalmente quando inserido em ambientes com variações significativas de salinidade. No contexto dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316, largamente aplicados em soluções industriais e marítimas, é essencial compreender o seu comportamento diante de diferentes condições de salinidade para garantir a integridade estrutural e funcionalidade dos equipamentos.

O aço inoxidável 304, reconhecido pela sua resistência à corrosão em ambientes comuns, pode enfrentar desafios em locais com elevada salinidade, como ambientes marítimos. A presença de cloretos, pode desencadear processos corrosivos, como a corrosão por picadas, comprometendo gradualmente a superfície do material e sua resistência ao longo do tempo.

Em contrapartida, o aço inoxidável 316, enriquecido com molibdénio na sua composição, expõe uma notável resistência em ambientes altamente salinos. Com esta adição, obtém-se a melhoria da resistência à corrosão por picadas, oferecendo maior proteção contra os efeitos adversos, que tornam este aço uma escolha preferencial para aplicações em condições extremas de salinidade.

O objetivo desta dissertação é investigar e analisar o comportamento dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 em diferentes níveis de salinidade recorrendo a ensaios de imersão com temperatura controlada, com a utilização dos recursos disponibilizados pelo Laboratório de Engenharia Mecânica do ISEP, e com a aplicação de técnicas para tratamento de imagem para acompanhamento do fenómeno de corrosão. A estrutura do texto está dividida em cinco capítulos, incluindo este primeiro capítulo onde se faz a contextualização do tema e se indica a estrutura seguida.

No capítulo dois é descrita a revisão bibliográfica realizada, indicando as características de cada um dos aços inoxidáveis estudados no programa experimental, bem como os principais mecanismos de corrosão a que potencialmente possam estar sujeitos.

No terceiro capítulo são apresentadas e discutidas algumas normas internacionais em vigor para realizar o ensaio de salinidade nos materiais, desde a preparação e limpeza, passando pela metodologia de ensaio, até à recolha e análise de toda a informação. A finalizar este capítulo é apresentado o planeamento dos trabalhos experimentais, desde a referenciação das amostras, preparação dos banhos salinos e é descrita sumariamente a técnica de tratamento de imagem baseada no software Image J.

Introdução

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados alcançados ao longo das semanas em que as amostras permaneceram imersas.

No quinto capítulo são elencadas as principais conclusões retiradas e são indicadas propostas de trabalhos futuros no sentido de estabelecer um conhecimento mais abrangente do tema, considerando, nomeadamente, o efeito da variação de temperatura e o efeito de outros meios igualmente agressivos que as aplicações industriais podem propiciar.

2. Revisão Bibliográfica

Os aços inoxidáveis distinguem-se pela sua capacidade em resistir a condições ambientais adversas devido à presença de um filme protetor de óxido de cromo que se forma espontaneamente à superfície das peças. A estabilidade deste filme é um fator determinante para assegurar a proteção contra a corrosão em diferentes contextos, nomeadamente em contacto com meios de elevada salinidade.

Entre as diferentes composições estruturais que os aços inoxidáveis podem apresentar salientam-se os que têm uma estrutura austenítica. Tomando como referência dois dos principais tipos de inoxidáveis austeníticos, o AISI 304 e o AISI 316, ao longo deste segundo capítulo são discutidos os diferentes fenómenos de corrosão, metodologias de ensaio e respetiva normalização com vista a contextualizar o comportamento que as duas composições referidas podem apresentar em condições ambientais extremas.

2.1. Aço Inoxidável

No início do século XX, existia grande frustração, por parte dos metalurgistas, causado pela baixa resistência à corrosão dos objetos em ferro e aço. Porém, em 1912 o inglês Harry Brearley descreveu em dois trabalhos, não publicados, algumas análises experimentais com ligas resistentes à corrosão, as quais continham cromo e carbono [1]. Com este passo, estavam a ser descobertos os primeiros aços inoxidáveis martensíticos.

Com o intuito de estabelecer uma ordenação racional e comercialmente perceptível, como mencionado por J. Smith, os aços podem ser classificados em 5 grupos [2]:

- Carbono simples;
- Aços de baixa liga;
- Aços inoxidáveis;
- Aços para ferramentas;
- Aços especiais.

Os aços inoxidáveis possuem, em média, 10,5% de cromo [3, 4] e, um máximo, de 1,2% de carbono. As suas composições químicas são projetadas para garantir alta resistência à corrosão e ductilidade. Entretanto, a presença de carbono colabora para o aumento da resistência mecânica e da dureza, mas, quando em abundância, o teor de carbono reduz a proteção. Este

facto deve-se à formação de carbonetos e à conseqüente redução da quantidade de crómio livre para intervir na formação do filme passivo de óxido de crómio [5].

De acordo com a estrutura cristalina, à temperatura ambiente [6], e em consonância com o referido pela Norma EN 10088-1 [7], podem ser divididos em diferentes grupos: austenítico, ferrítico, martensítico, de endurecimento por precipitação (PH) e austenítico-ferríticos (também designados por duplex) [2, 6].

Adicionalmente, a norma EN-1-4:2006 + A1:2005, cita que os aços inoxidáveis austeníticos, duplex e ferríticos, são recomendados para aplicações no âmbito da engenharia estrutural.

Os aços inoxidáveis possuem grande notoriedade comercial devido à combinação de resistência mecânica e ductilidade, sendo desejáveis em grande parte das aplicações, mas também os torna mais difíceis de serem trabalhados durante os diferentes processos de fabricação [2, 8].

2.1.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos

Segundo Colombier e Hochmann [8], foi registado no ano de 1914, em Berlim, sob autoria de Strauss e Maurer, a patente DRP 304159 para os aços inoxidáveis austeníticos, com 0,25% de carbono e 7% de níquel [1]. Todavia, somente foram publicados os documentos detalhados em 1920, período posterior à primeira guerra mundial [8].

Responsáveis pela maior parte da produção mundial de aços inoxidáveis, os austeníticos assentam a sua popularidade na alta resistência à corrosão [9], resultante da formação de um filme passivo de óxido de crómio e, também, pela alta presença de níquel que os mantém austeníticos [3, 10]. Esta característica que os torna diferentes das outras tipologias de aços inoxidáveis, assenta numa composição química com cerca de 8 a 30% de níquel, que os torna não magnéticos [6] de estrutura cúbica de faces centradas (CFC) e não suscetíveis de receber tratamento de têmpera clássica para endurecimento. Este tipo de liga metálica também é reconhecido pelas vantagens que possui na resistência mecânica, excelente soldabilidade e boa performance sob altas temperaturas [3].

A composição base dos aços inoxidáveis austeníticos assenta nos elementos Fe-Cr-Ni, mas existem muitas outras situações mais complexas, as quais a presença de outros elementos de liga podem revelar-se cruciais para a melhoria de propriedades. Para isto, tem-se como exemplo a adição de Mo, Mn, C, N, entre outros [10]. Na Figura 1 ilustra-se esquematicamente a obtenção de diferentes composições a partir da composição base de um aço inoxidável AISI 304.

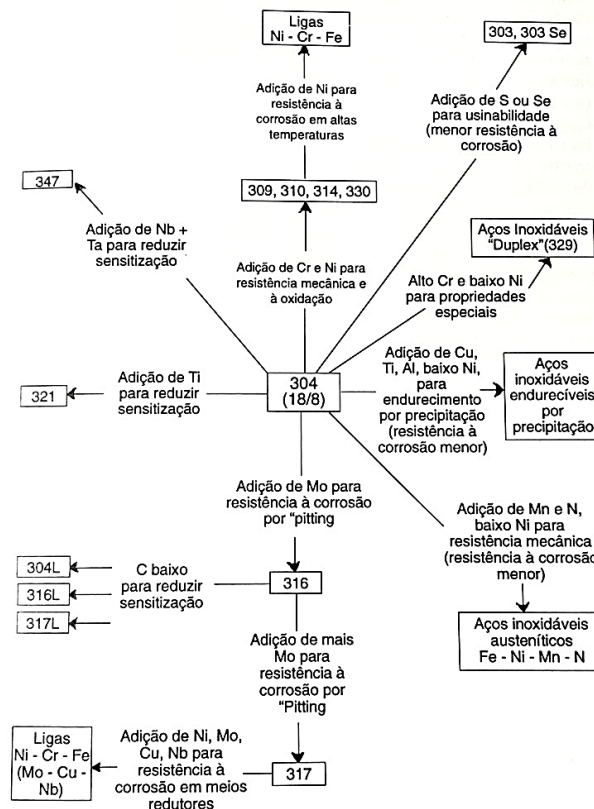


Figura 1 - Composições modificadas a partir do aço inoxidável austenítico 304, com intuito de obter propriedades especiais [1].

2.1.2. Aços AISI 304

O aço inoxidável austenítico AISI 304 recebe esta denominação na norma ASTM, mas também pode ser identificado como 1.4301 pela norma EN10088:1. Este aço é reconhecido por possuir uma ampla área de aplicação, sendo utilizado em utensílios domésticos e em diferentes setores industriais, como naval, química, farmacêutica, têxtil, de papel e celulose. Um exemplo extremo de uma aplicação estrutural é a sua utilização para a cúpula da estrutura de acomodação de um reator nuclear [6, 11].

Se diminuído o teor de carbono da composição química base do AISI 304, é possível obter a versão AISI 304L (o sufixo – L indica *Low Carbon*) [12]. Esta redução, juntamente com a adição de azoto, permite a melhoria de algumas propriedades mecânicas [13] e, fundamentalmente, da resistência à corrosão intergranular [14] ou sensibilização, como será referido adiante. Estes tipos de aços austeníticos com um teor de carbono reduzido também são conhecidos como aços de versão ELC (*Extra Low Carbon*).

2.1.3. Aços AISI 316

Um outro tipo de aço inoxidável austenítico é o AISI 316, segundo a norma ASTM, mas também pode ser conhecido como 1.4401 pela norma EN10088:1 [6, 11]. Habitualmente pode ser

encontrado em indústrias semelhantes ao AISI 304. No entanto, devido a presença de molibdênio na sua composição, que melhora as suas propriedades de resistência à corrosão [11], permite a aplicação desta liga metálica em ambientes sob constantes ataques químicos, como ácido sulfúrico, banhos clorados, soluções alcalinas e salinas [12].

De modo semelhante ao inoxidável AISI 304, o AISI 316 também possui uma versão com baixo teor de carbono, denominada como AISI 316L [12, 15].

2.2. Influência dos principais elementos de liga

Como referido anteriormente, existem algumas diferenças de composição química entre o AISI 304 e 316, principalmente a presença de molibdênio neste último. No entanto, existem outras pequenas diferenças na composição química que são de suma importância quando comparadas as duas ligas metálicas.

Na Tabela 1, podem ser observadas as percentagens dos principais elementos de liga presentes na composição, quer para o aço AISI 304, quer para o AISI 316.

Tabela 1 – Composição química típica para os aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316 [11].

Tipologia	Composição Química, %									
	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	P	C	S
304	<i>balancear</i>	18-20	8,0-10,5	-	2,00	0,75	0,10	0,045	máx. 0,08	0,03
316	<i>balancear</i>	16-18	12	2,5	2,00	0,75	0,10	0,045	máx. 0,08	0,03

2.2.1. Crómio (Cr)

Um dos mais importantes elementos de liga que compõem os aços inoxidáveis austeníticos, pois a elevada presença torna-se crucial para a formação de uma película fina e impermeável de óxido numa atmosfera oxidante, que desempenhará a função de proteger a superfície [2]. À medida que se eleva o teor de crómio, a resistência a várias formas de corrosão na superfície aumenta conseqüentemente [10], além de se dissolver em solução sólida [12].

2.2.2. Níquel (Ni)

A presença de níquel também aumenta a proteção contra a corrosão [2], por promover o balanço dos elementos para desenvolver a microestrutura desejada. Além disso, também causa o retardamento da criação de compostos intermetálicos, os quais não são desejados em aços inoxidáveis austeníticos [12].

2.2.3. Molibdênio (Mo)

Este elemento, quando dissolvido em solução sólida na liga metálica, permite o aumento da resistência à corrosão localizada. Com isto, ocorre a estabilidade do filme passivo e quando os

teores excedem 4%, pode haver a formação de compostos intermetálicos em aços inoxidáveis [12].

A adição de molibdênio tem o papel de reduzir a suscetibilidade à corrosão por picadas [10], uma vez que torna o filme passivo mais estável. Esta estabilização resulta do estabelecimento de ligações químicas do filme passivo, através da formação de molibdatos, diminuição do número de locais ativos onde são formados os pontos de corrosão (picadas) e aumento da espessura do filme passivo [16].

2.2.4. Azoto (N)

Assim como o molibdênio, o azoto colabora para o aumento da resistência à corrosão por picadas, bem como é crucial para atuar contra a formação de fases intermetálicas como as fases sigma e chi. No entanto, este tipo de elemento é inserido em quantidades maiores em ligas de baixo carbono, para suprir a perda de resistência mecânica [12].

2.2.5. Manganês (Mn)

Combinado com o azoto, este elemento promove uma boa resistência à abrasão e ao desgaste e, também, melhora a prevenção da corrosão por picadas. No entanto, quando há manganês presente em elevados teores, pode decrescer a resistência à corrosão, devido a formação de inclusões [12].

2.3. Precipitação em fases intermetálicas

A existência de precipitação nas fases austeníticas está normalmente associada ao empobrecimento da matriz em relação aos elementos de liga, como nióbio, molibdênio, cromo e, também, a perda de propriedades mecânicas (ductilidade) e resistência à corrosão [10]. São três as principais fases intermetálicas que podem ser observadas em aços inoxidáveis austeníticos: fase sigma (σ), fase chi (χ), fase laves (η). Adicionalmente pode ocorrer o surgimento de carbonetos [12].

Na Tabela 2 apresenta-se um resumo das principais fases intermetálicas formadas em aços inoxidáveis austeníticos que serão objeto de estudo: AISI 304 e AISI 316.

Tabela 2 - Fases intermetálicas, tipos de aços em que se precipitam e respectivos parâmetros cristalográficos (Adaptado [12]).

Fase	Célula unitária	Átomos/célula	Parâmetro de rede (nm)	Composição	Ocorrência (AISI)
Sigma (σ)	TCC	30	a=0,87-0,92 c=0,4554-0,48	(Fe, N ₁) _x (Cr, Mo) _y	304, 316
Chi (χ)	CCC	58	a=0,881-0,895	(Fe, N ₁) ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	316
Laves (η)	HEX	12	a=0,473-0,483 c=0,772-0,786	Fe ₂ Mo; Fe ₂ Nb; FeTa; Fe ₂ Ti; Fe ₂ W	316

2.3.1. Fase sigma (σ)

Sendo uma das fases mais preocupantes e estudada nos aços austeníticos, a fase sigma (σ) representa um problema para aplicação em altas temperaturas, pela abundante presença de elementos como crómio e molibdénio e, também, por ser muito lenta a sua precipitação, podendo demorar semanas. Pode ser classificada como um composto intermetálico, possui célula unitária tetragonal (TCC), não magnética, dura e com precipitação a ocorrer entre as temperaturas de 550 a 990°C [10].

A presença de certos elementos de liga facilitam a precipitação, tal como: crómio, manganês, molibdénio, tântalo, tungsténio, vanádio, silício, titânio e nióbio. Porém, há elementos que podem dificultar a precipitação, como é o caso do níquel, cobalto, alumínio, carbono e azoto [10].

Existem pelo menos três motivos para que ocorra esta fase:

- carbono e azoto são insolúveis na fase sigma, permitindo que esta fase só decorra depois da precipitação de carbonetos e nitretos, a deixar a matriz empobrecida nestes elementos (C e N);
- a nucleação é uma tarefa difícil em virtude da complexidade da estrutura cristalina, que difere consideravelmente da austenita original;
- abundante presença de elementos de liga com tempos de difusão prolongados.

2.3.2. Fase chi (χ)

Esta fase surge nos aços austeníticos, ferríticos e duplex. Apresenta uma estrutura cristalina CCC e ocorre apenas quando há presença de molibdénio e titânio na liga metálica. A sua presença está associada a efeitos negativos na resistência à corrosão e nas propriedades mecânicas [12].

Semelhante à fase sigma, a fase chi também tem precipitação entre os 550 a 990°C, mas tendo em conta que depende da quantidade de molibdénio presente. Daqui se conclui que é uma fase tipicamente presente no aço AISI 316 [10].

2.3.3. Fase laves (η)

A fase laves (η) é encontrada no aço AISI 316, tendo em conta os teores de molibdénio entre 2 e 3%, a manter a estabilidade abaixo de 815°C. Adicionalmente, esta fase possui uma estrutura cristalina do tipo hexagonal (HEX) [10].

2.3.4. Carbonetos

Este tipo de precipitação, denominada de Carbonetos, possui fórmula química M_xC_y , sendo o M o elemento presente na precipitação. A célula unitária pode ter diferentes configurações, mas

para os aços austeníticos a estudar, apenas é exposta sob a forma CFC [12], como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos dos principais carbonetos para as ligas metálicas a estudar [12].

Carboneto	Célula unitária	Átomos/célula	Parâmetro de rede (nm)	Composição	Ocorrência (AISI)
M ₂₃ C ₆	CFC	116	a=1,057-1,068	Cr, Fe, Mo, Ni	AISI: 304, 316
M ₆ C	CFC	112	a=1,085-1,128	Fe, Mo, Cr	AISI 316

2.4. Tipos de Corrosão

A corrosão é um processo de degradação, afetado pelo meio envolvente, normalmente com condições ambientais instáveis, que evoluem para estados de menor energia. Este processo corrosivo está relacionado com a heterogeneidade da composição dos materiais [17].

Também pode ser caracterizada como um processo destrutivo em resultado de diferentes fenómenos que resultam na deterioração dos materiais, sendo por consequência o resultado de reações, químicas ou eletroquímicas, entre o material e o meio em exposição, normalmente aquoso. Por ser um processo espontâneo, o seu efeito pode influenciar na durabilidade e no desempenho dos materiais [18].

Os diferentes tipos podem ser classificados em dois grupos, tendo em consideração a ação do meio sobre o material. Assim temos:

- Corrosão Eletroquímica: mais frequente na natureza, devido à possibilidade de ser executada na presença de água líquida, a formar assim pilhas ou células de corrosão [19] e temperatura abaixo do ponto de orvalho [12].
- Corrosão Química: realizada na ausência de água, havendo interação direta entre o meio corrosivo e o metal [19] e sob temperatura acima do ponto de orvalho [12].

No seguimento ao referido anteriormente, as pilhas de corrosão eletroquímica dependem de alguns fatores, tais como:

- Área Catódica: área da superfície onde acontecem as reações de redução, também conhecida como interface. Quando há transferência de eletrões, essa região é onde os contaminantes presentes no meio corrosivo recebem eletrões do material corroído;
- Área Anódica: área onde ocorre o desgaste do material por consequência das reações de oxidação, o qual é o local onde ocorre a própria corrosão;
- Ligação elétrica entre as áreas anódicas e catódicas;
- Eletrólito: solução condutora que envolve ambas as áreas, catódicas e anódicas [19].

2.4.1. Corrosão uniforme

Segundo a norma de termologias para corrosão, ASTM G15 [20], este tipo de corrosão afeta toda a extensão da superfície metálica, ocorrendo com velocidades de deterioração semelhantes. Esta, apenas tende a diminuir quando uma camada protetora é formada, sendo capaz de condicionar os danos causados [18, 19].

Quando os produtos gerados são mais solúveis, o metal sofre um processo de deterioração contínua a uma velocidade rápida e constante, possibilitando a previsão da durabilidade de uma peça metálica.

Esse tipo de corrosão ocorre principalmente em metais mais reativos, como os aços ao carbono, ou em ambientes altamente corrosivos, onde há uma dissolução significativa ou uma passivação fraca causada pelos produtos resultantes da corrosão.

Como pode ser observado Figura 2, essas áreas corroídas podem ser cobertas por elevações dos produtos da corrosão, formando pequenas protuberâncias. No caso de metais ferrosos, essas corrosões localizadas podem atingir dimensões suficientemente grandes para causar perdas significativas de eficiência e até mesmo obstruir tubagens [21].



Figura 2 - Imagem de um tubo de material ferroso com protuberâncias de corrosão no seu interior [21].

2.4.2. Corrosão localizada

Pode ocorrer com rapidez em áreas específicas bem definidas da superfície metálica. O processo é favorecido em certas regiões que apresentam condições de solução mais estagnada, tornando difícil a sua renovação. Nessas áreas, a concentração de sais e gases dissolvidos diferem, o que resulta na formação de células de concentração localizadas [21].

A corrosão localizada é prejudicial para um material, pois pode ser o marco inicial para a formação de fissuras, provenientes do fenômeno de corrosão e numa área mais solicitada mecanicamente. Com isso, a integridade do material ou estrutura é comprometida, podendo causar um acidente [22].

2.4.3. Corrosão por picadas

A origem do termo “picadas” advém do inglês “*pit*” que significa cavidade, por ser uma forma de corrosão que ocorre pontualmente na superfície, mas que se desenvolve em profundidade. Este tipo de corrosão ocorre em materiais metálicos passiváveis [13, 21], ou seja, que formam uma película de proteção. Na Figura 3 é ilustrada uma superfície onde está a ocorrer corrosão por picadas.

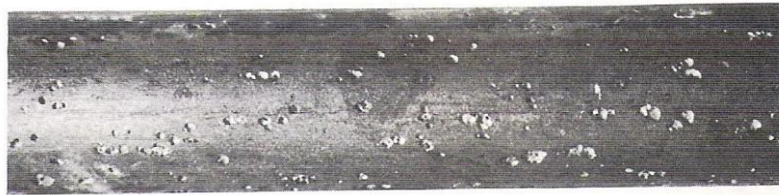


Figura 3 - Tubo de aço inoxidável AISI 304 com corrosão por picadas [16].

Por ser um processo de natureza eletroquímica, o filme passivo formado pelo crómio [22, 23], atua como um cátodo e, ao ser rompido, expõe uma pequena área superficial, que funciona como ânodo, dando origem a um par galvânico.

A interrupção da camada protetora ocorre devido à influência dos halogenetos. Com isto, a dissolução localizada do filme passivo cria uma região ativa que, em contraste com o restante que permanece protegido, desencadeia a corrosão por picadas. Alguns dos principais fatores para causar este tipo de corrosão são o teor de carbonetos, pH e temperatura [16].

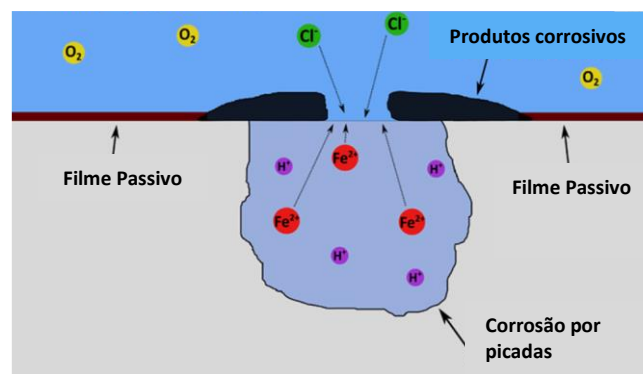


Figura 4 - Ilustração esquemática da corrosão por picadas [9].

Outros fatores que podem reduzir a resistência à corrosão por picadas é a precipitação de fases indesejáveis (Sigma, Chi, ...). No entanto, como dito anteriormente, a presença de molibdénio melhora a resistência a este tipo de corrosão.

O *Pitting Resistance Equivalent Number* (PREN) expõe a capacidade da liga em resistir à corrosão por picadas, através da quantidade de elementos de liga como o crómio, níquel e molibdénio [9, 16, 24]. O seu valor pode ser obtido recorrendo à expressão:

$$PREN = \%Cr + 3,3 (\%Mo + 0,5 \%W) + 16 \%N \quad \text{Equação 1}$$

Ao examinar cuidadosamente a Equação 1 [27] pode ser identificado que o coeficiente 3,3 de molibdénio indica que este elemento de liga garante 3,3 vezes mais resistência à corrosão por picadas quando comparado com o crómio [16]. O azoto em particular, como solução sólida

intersticial, possui efeito benéfico, mesmo sob uma quantidade substancialmente alta, cerca de 16 vezes em relação ao cromo [27].

A caracterização de uma superfície que sofreu corrosão por picadas faz-se através do número de picadas por unidade de área, os quais podem ser obtidos por observação em microscópio e profundidade. Esta, deve ser medida diretamente, através de um corte transversal da amostra ou através da diferença de níveis de focagem de um microscópio [13, 26] , como pode ser observado na Figura 5.

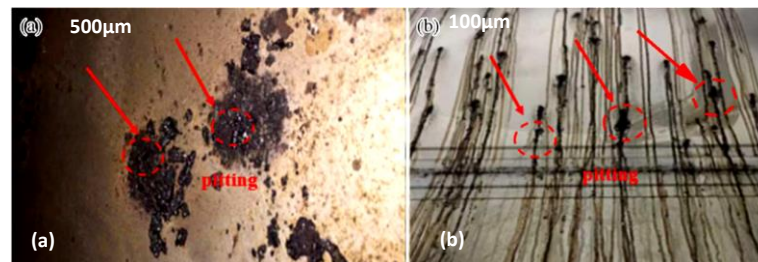


Figura 5 - Morfologias de corrosão, em tanques produzidos com AISI 304, após operação por dois anos: (a) corrosão na parte superior do tanque, (b) corrosão na lateral do tanque [13].

A norma de referência ASTM G46-21 [28] exemplifica algumas das formas, Figura 6, que a corrosão por picadas pode apresentar nas superfícies.

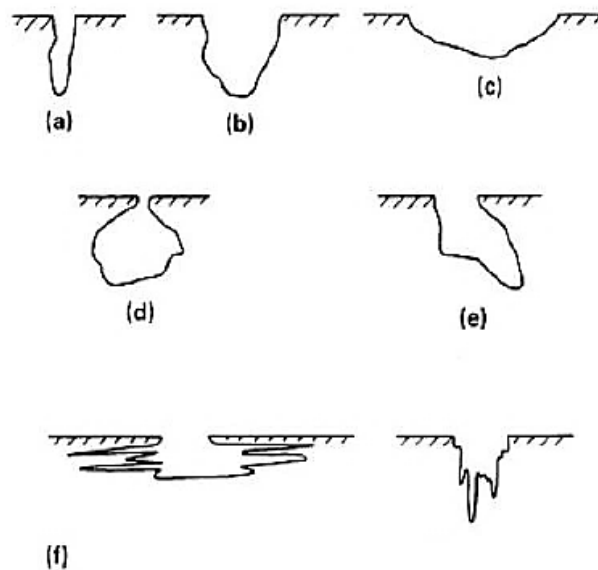


Figura 6 - Exemplos das formas de corrosão por picadas, segundo a norma G46-21 ASTM: (a) profundo e estreito; (b) elíptico; (c) raso e largo; (d) subsuperfície; (e) subcorte; (f) horizontal e vertical [28].

A metodologia para abordar a densidade do número de picadas por área pode ser facilmente calculada através do uso de uma grade de plástico, com quadrados de 3 x 6 mm, na superfície. À posteriori, é contado e registados o número de picadas em cada quadrado até completar toda a superfície, de forma a ser estimado o valor médio de picadas naquela superfície.

Este processo de definição do número de picadas também pode ser definido através de avaliação metalográfica, inspeção não-destrutiva, radiografia, eletromagnetismo, métodos ultrassónicos, líquidos penetrantes e outros.

De seguida, a extensão das picadas pode ser obtida por dois métodos: perda de massa e medida da profundidade da picada.

Após recolha destas informações, são categorizadas as picadas em 5 grupos, como explicitado na Figura 7. Nesta, a classificação segue dados recolhidos como densidade, dimensão e profundidade. Segundo a norma ASTM G46-21, a classificação típica é A-3, B-2, C-3, representando uma densidade 5×10^4 picadas/m², uma média de picadas com dimensão de 2,0 mm² e uma média de profundidade de 1,6 mm por picada.

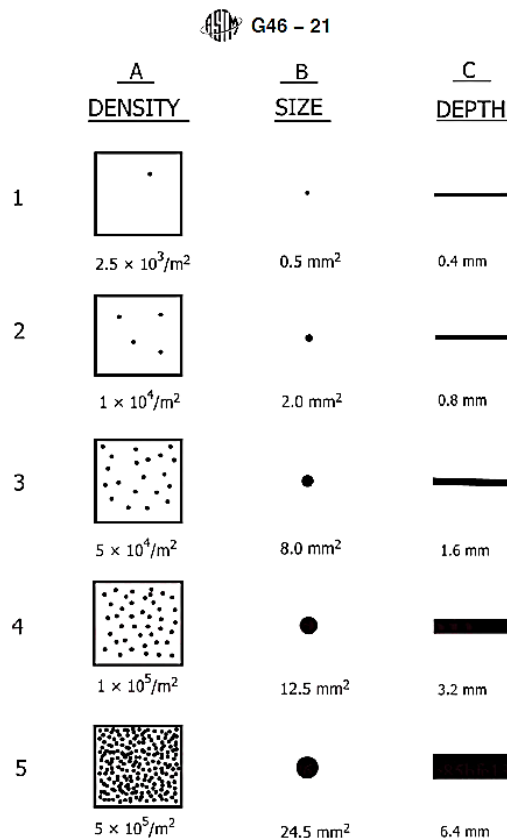


Figura 7 - Classificação das picadas em 5 grupos, segundo a norma ASTM G46-21 [28].

Por fim, a norma sugere que seja calculado o “Pitting Factor”, ver a Equação 2, para metais que sejam inseridos frequentemente em ambientes com líquidos e gases, onde um furo pode resultar na perda de caudal. Além disso, também é sugerido o cálculo estatístico para a suscetibilidade de picadas, conforme a Equação 3 [28].

$$Pitting\ Factor = \frac{Picada\ mais\ profunda}{Profundidade\ média\ das\ picadas} \quad \text{Equação 2}$$

$$P = \frac{Np}{N} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

- P = Probabilidade;
- Np = Número de amostras com picadas;

N = Número total de amostras.

Quer no aço AISI 304, como no aço AISI 316, é expectável que ocorra uma morfologia característica denominada de “*lacy pit cover*” [27, 28]. Neste fenómeno são formadas picadas de maiores dimensões ao centro, e pequenas ao redor, as quais são resultantes de repetidas dissoluções e repassivações ativas nas proximidades da parte central das picadas [22].

2.4.4. Corrosão intergranular

Os aços inoxidáveis são propensos a apresentarem sensitização, quando sujeitos a elevadas temperaturas [29, 30]. Isto ocorre porque, quando há precipitação de carbonetos de cromo nos limites de grão, por serem locais mais reativos que a matriz metálica, existe um empobrecimento da proteção nas regiões envolventes. Com isso, as regiões vizinhas tornam-se pobres de cromo e ficam mais suscetíveis ao fenómeno de corrosão, como pode ser visto na Figura 8.



Figura 8 - Fissuras a indicar a presença de ataque intergranular em aço inoxidável [5].

Alguns dos fatores para a ocorrência de corrosão intergranular, são:

- Enriquecimento ou empobrecimento de um ou mais elementos de liga na fronteira do grão;
- Impurezas nos limites do grão [21].

Segundo a norma ASTM A262-85 [33], para detetar a suscetibilidade de ataque intergranular nos aços inoxidáveis austeníticos, pode-se realizar 5 testes práticos:

- Prática A: teste de corrosão com ácido oxálico de estruturas de corrosão;
- Prática B: teste de sulfato férrico-ácido sulfúrico para detetar suscetibilidade ao ataque intergranular;
- Prática C: teste de ácido nítrico para detetar suscetibilidade ao ataque intergranular;
- Prática D: teste de ácido nítrico-hidrofluorídrico para detetar suscetibilidade ao ataque intergranular em portadores de molibdénio;
- Prática E: teste sulfato de cobre -ácido sulfúrico para detetar suscetibilidade ao ataque intergranular.

2.4.5. Corrosão por esfoliação

A corrosão por esfoliação é uma forma de corrosão que ocorre em superfícies metálicas que foram sujeitas a deformação de que resultou um conseqüente alongamento dos grãos. Manifesta-se em planos paralelos a essa direção de deformação. Entre esses planos, folhas finas são separadas umas das outras, por resultado da corrosão, tal como demonstrado na Figura 9 [34].



Figura 9 - Corrosão por esfoliação numa escada metálica [21].

2.5. Investigação da efetividade anticorrosiva

A avaliação da proteção anticorrosiva possui grande importância para se definir o tempo de vida útil dos novos componentes e materiais, tendo em conta sempre o ambiente de exposição a que estará sujeito. Com a variação do nível de salinidade para diferentes localidades, o mesmo material pode possuir uma durabilidade distinta, como demonstra a Figura 10. Por isso, torna-se complexo a seleção do material ideal, uma vez que, para além de conhecer a aplicação a ser feita, deve-se também conhecer a localização global, salientando que as áreas costeiras são as de maior exposição salina.

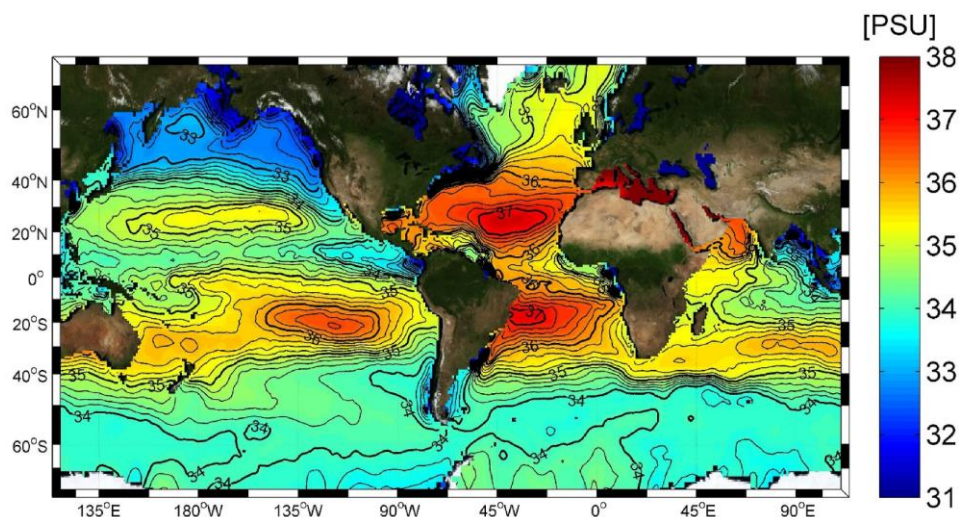


Figura 10 - Salinidade da água do mar em cada área do mundo [9].

Para isso, são necessárias abordagens das metodologias para ensaio, como ensaio de envelhecimento natural e artificial, ensaios eletroquímicos e comportamento anticorrosivo.

A água do mar possui diversos elementos na sua composição, sendo os principais o oxigénio e o hidrogénio. Porém, há alguns elementos fundamentais, como cloro e sódio, que juntos podem

formar o cloreto de sódio (NaCl). A salinidade média da água do mar, como exemplo na costa portuguesa, possui um valor médio de 96,5% de água e 3,5% de sais, resultando em torno de 35 g de sais dissolvidos para cada litro de água. No entanto, a quantidade de sais pode aumentar com a profundidade, além que fatores como maré, caudal fluvial, trocas de calor, evaporação e taxa de precipitação poderem interferir na concentração salina [35], [36].

2.5.1. Métodos não eletroquímicos

Estes ensaios permitem o estudo da caracterização físico-química dos materiais em condições reais. Sendo assim permite obter resultados mais fiáveis quando envolvidos com o comportamento anticorrosivo dos materiais.

Porém, para que esses ensaios sejam fiáveis, é estritamente necessário um longo período de exposição dos materiais, além de ser muito sensível às alterações climáticas, havendo dificuldades na comparação entre ensaios. Por isso, para muitas empresas, torna-se incompatível a realização deste tipo de ensaio quando é pretendida a rápida inserção de novos produtos no mercado.

Tendo em vista este problema, foram desenvolvidos novos ensaios em laboratório para simular os ambientes corrosivos a que os materiais são sujeitos quando expostos a condições atmosféricas, para acelerar o envelhecimento destes. Nestes ensaios, a redução do tempo para começar a observar-se o fenómeno de corrosão, deve-se a uma inserção cuidadosa, para que seja evitada a fraca correlação entre estes ensaios e o ambiente real, de concentrações em escala muito maior se comparadas com a exposição natural.

O planeamento mostra-se crucial para a boa execução deste tipo de ensaio, uma vez que muitos fatores podem influenciar na reprodutibilidade como, por exemplo, a preparação das amostras, humidade relativa do ar, a temperatura ambiente, tempo de exposição e os agentes corrosivos aos quais os materiais estarão sujeitos durante a exposição [37].

As instruções recolhidas neste processo de revisão bibliográfica seguem, sempre que possível, as metodologias normativas internacionais em vigor.

2.5.2. Métodos eletroquímicos

Os métodos eletroquímicos permitem o estudo dos processos com a transferência de eletrões, gerando assim uma reação química capaz de produzir corrente elétrica. Dessa forma, estas reações podem ser caracterizadas como moléculas, átomos ou iões [38].

São amplamente utilizados para avaliar a proteção contra a corrosão de materiais, permitindo a análise dos processos de corrosão e suas velocidades. Dentro desse contexto, algumas das técnicas eletroquímicas mais comuns incluem a utilização de polarização linear, curvas potencio-dinâmicas de polarização, medição do potencial em circuito aberto e a aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica [33, 34].

Para análise, existem muitos métodos para detetar compostos, a maior parte é baseado em métodos como Espectrofotometria e Cromatografia. Entretanto, esta última é uma técnica que

depende de um investimento elevado, por possuir um equipamento de elevado custo para aquisição, além do fato de necessitar o uso de reagentes de alta pureza, resultando em uma difícil manutenção e utilização. Em comparação com os métodos convencionais, os métodos eletroquímicos possuem diversas vantagens em parte devido à sensibilidade, rapidez nas análises, baixo custo e fácil operação [40].

Revisão Bibliográfica

3. Métodos e Aplicação

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias para ensaios de corrosão a que os aços inoxidáveis selecionados, nomeadamente AISI 304 e AISI 316, estarão mais facilmente sujeitos.

Inicialmente, será exposto como devem ser recolhidos e preparados os provetes para ensaio. Posteriormente serão apresentadas as metodologias para ensaios de envelhecimento acelerado, conforme referenciado nas normas existentes.

De seguida, será apresentado como foi feito o planeamento de execução do ensaio de salinidade contido nesta investigação. Por último, será exposto e discutido o tratamento de imagem necessário para análise quantitativa da corrosão nas amostras imersas.

3.1. Metodologia para preparação, limpeza e recolha de dados

Para obter resultados fidedignos nos ensaios pretendidos para a análise da corrosão, é estritamente necessário a preparação dos provetes, tanto antes como depois. Logo, algumas normas de ensaio citam procedimentos de preparação próprios, enquanto outras normas permitem que seja o responsável pelo ensaio a definir.

Quando não existe indicações de preparação, será tomada como referência a norma ASTM G1 [41], que possui instruções para preparação, limpeza e recolha de resultados dos ensaios.

3.1.1. Preparação das amostras para ensaio

Segundo a norma ASTM G1, inicialmente os provetes a serem utilizados devem ser marcados para posterior identificação. Por isso, a seguir, estão alguns meios referenciados na norma [41]:

- Carimbo: impressão de um código de designação na superfície do metal com carimbos de estêncil de aço endurecido com um martelo; este método pode introduzir regiões localizadas de tensão e facilitar a contaminação superficial na área marcada;
- Gravação elétrica: gravação através de uma ferramenta de marcação vibratória; esta abordagem é mais suscetível a desaparecer em decorrência dos danos por corrosão ocasionados no ensaio;
- Entalhe nos bordos: aplicável quando é previsto ocorrer corrosão e acumulação de produtos de corrosão, além de ser recomendado para testes atmosféricos a longo

prazo. No entanto, deve ser criado um sistema de código ao utilizar entalhes nos bordos;

- Furos perfurados: utilizados para identificar amostra com extensa perda de metal e acumulação de produtos de corrosão. Para além de reduzir as tensões residuais; esta abordagem é mais simples e menos dispendiosa, se comparada com o entalhe nos bordos, no entanto, novamente será preciso criar um sistema de códigos;
- Etiquetas de identificação da amostra: se for indesejável a deformação da superfície das amostras, permite-se o uso de um fio metálico ou plástico para fixar a etiqueta para identificação; é preciso garantir que, tanto a etiqueta, como o fio metálico, não sofram corrosão ou degradem no ambiente de teste, para evitar fenómenos como corrosão galvânica.

No trabalho experimental desenvolvido, a marcação dos provetes foi realizada através de gravação elétrica.

Embora essa situação não tivesse sido contemplada no programa experimental seguido, é de referir que, se fosse necessário durante a preparação dos provetes alterar a condição metalúrgica, deveriam ser escolhidos métodos para correção. Como exemplo, ao cortar uma amostra para determinado tamanho, sendo necessário trabalho a frio, certamente poderiam ocorrer fraturas de bordos, pelo que, neste caso deveriam ser maquinados.

Após obtenção de amostras, sucede-se a sua limpeza. A norma ASTM G1 [41] recomenda os procedimentos de limpeza, ordenados sequencialmente:

- (1) Higienização dos provetes com solvente orgânico ou limpeza com produto alcalino quente, para desengordurar; este último pode causar um ataque químico a alguns metais;
- (2) Limpeza ultrassónica, tanto nos procedimentos pré-teste como no pós-teste, por ser benéfica;
- (3) Conservação dos provetes em solução apropriada, caso existam óxidos ou manchas; ter em atenção que a decapagem pode causar corrosão localizada;
- (4) Lixamento dos bordos e faces para remover rebarbas;
- (5) Enxaguamento abundante, secagem com ar quente e armazenamento em exsiccador.

Finalizados os procedimentos acima descritos, os provetes devem ser limpos e secos para serem medidos e pesados. A norma orienta que estas dimensões sejam determinadas com o terceiro algarismo significativo e a massa determinada até o quinto algarismo significativo.

3.1.2. Limpeza das amostras após o ensaio

A norma ASTM G1 é dividida em três procedimentos para remoção dos produtos corrosivos contidos nas amostras: mecânica, química e eletrolítica (esta última recomendada para amostras de ferro fundido).

A seleção do procedimento ideal deve ser cuidadosa, a serem removidos somente os produtos de corrosão e não remover qualquer metal base, pois poderá afetar posteriormente no cálculo da perda de massa dos provetes.

Como há a possibilidade de ocorrer variação na pesagem, a norma ASTM G1 [41] infere que as amostras sejam pesadas antes e depois do procedimento de limpeza, a qual deve ser feita com soluções preparadas com água ou produtos químicos puros, de grau reagente.

Este procedimento deve ser repetido algumas vezes, ou seja, para cada limpeza, deve haver uma nova pesagem para determinar a perda de massa. Com o auxílio de um microscópio de baixa potência, a remoção dos produtos corrosivos pode ser confirmada, além de permitir identificar a formação de picadas na superfície das amostras [5]. Após o tratamento final, as amostras devem ser cuidadosamente enxaguadas e secas imediatamente.

No final, a perda de massa deve ser representada graficamente, em função do número de ciclos de limpeza, conforme a Figura 11. Nesta, devem existir duas linhas AB e BC, onde a primeira é resultante da perda de massa causada pelo ensaio corrosivo e a segunda resultado das limpezas para remoção dos produtos de corrosão.

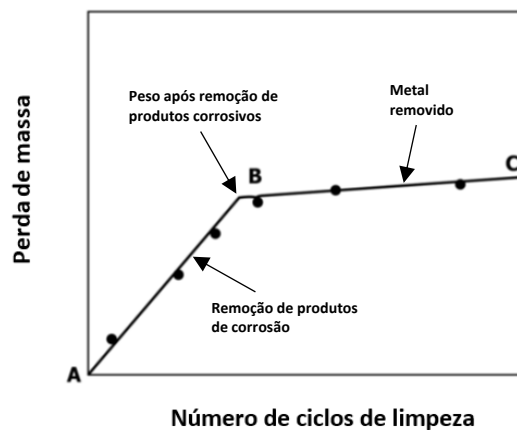


Figura 11 - Perda de massa de amostras corroídas, resultado de repetitivos ciclos de limpeza [41].

3.1.2.1. Limpeza Química

Os procedimentos químicos envolvem a imersão das amostras numa solução, projetada para remover os produtos de corrosão com dissolução mínima de qualquer metal básico [41].

Porém, este método pode ser inoportuno, uma vez que a seleção do procedimento químico a ser aplicado é descrito, pela norma ASTM G1 [41], por tentativa e erro, por outras palavras, é incerta, já que não está claro um método eficaz para um metal específico e tipo de escala de produção de corrosão. Além disso, este método exige uma escovagem leve ou limpeza ultrassônica da amostra, para remover produtos de corrosão soltos e volumosos.

3.1.2.2. Limpeza Mecânica

Os procedimentos mecânicos incluem raspagem, esfregação, escovagem, limpeza ultrassônica, choque mecânico e impacto por jateamento, os quais são largamente utilizados para remoção de produtos de corrosão incrustados.

No entanto, a limpeza mecânica vigorosa pode derivar na remoção de algum metal comum que, conseqüentemente, afetará o cálculo da perda de massa. Logo, é estritamente necessário a correção da perda de metal.

3.1.3. Avaliação dos danos por corrosão

Para iniciar a avaliação dos danos causados pela corrosão na superfície da amostra, a norma ASTM G1 [5], [41] cita que deve ser calculada a taxa de corrosão [15], que pode possuir diferentes unidades, uma vez que depende de qual constante para K seja selecionado, através da seguinte Equação 4:

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

K = Taxa de corrosão desejada; constante, ver Tabela 4;

T = Tempos de exposição [h];

A = Área da superfície exposta [cm²];

W = Perda de massa [g];

D = Massa volumica [g/cm³].

Tabela 4 - Unidade para taxa de corrosão desejada [41].

Unidades De Taxa De Corrosão Desejadas	Unidades	Constante (K) na Equação da Taxa de Corrosão
mils por ano	mpy	$3,45 \times 10^6$
polegadas por ano	ipy	$3,45 \times 10^3$
polegadas por meses	ipm	$2,87 \times 10^2$
milímetros por ano	mm/ano	$8,76 \times 10^4$
micrómetros por ano	μm/ano	$8,76 \times 10^7$
picómetros por segundo	pm/segundos	$2,78 \times 10^6$
gramas por metro quadrado por hora	g/m ² × h	$1,00 \times 10^4 \times D$
milímetros por decímetro quadrado por dia	mdd	$2,40 \times 10^6 \times D$

As taxas de corrosão calculadas podem induzir em erro, caso a deterioração seja localizada, como é o caso de picada ou fenda. Por isso, se a corrosão for em forma de picadas, deve ser

feita a medição da profundidade com um medidor ou com calibradores micrométricos, conforme a norma ASTM G46 [28].

Os métodos microscópicos permitem definir a profundidade da picada de cima para baixo ou examinar uma secção polida metalograficamente [5]. O fator de corrosão é a razão entre a penetração de metal mais profunda até a penetração de metal média, medido pela perda de massa. A seguir, indicam-se mais alguns métodos para análise dos danos por corrosão, conforme cita a norma ASTM G1 [41]:

- Aparência: degradação da aparência, por ferrugem, manchas ou oxidação;
- Propriedades Mecânicas: a corrosão causa a perda de resistência à tração, ataque localizado como fendilhação e corrosão;
- Propriedades Elétricas: perda da capacidade de condutibilidade, resultado de corrosão uniforme;
- Avaliação microscópica: é possível verificar a existência de descamação, esfoliação, fendilhação ou ataque intergranular.

Ao final, a norma ASTM G1 [41] solicita informações de resultados. São eles:

- Composição e tamanho das amostras;
- Condições metalúrgicas;
- Preparação das superfícies;
- Metodologia de limpeza aplicada;
- Medidas dos danos causados pela corrosão;
- Taxa de corrosão, calculado a partir da perda de massa;
- Profundidade máxima das picadas;
- Perda de propriedades mecânicas.

3.2. Ensaios de corrosão acelerado

Neste tópico pretende-se fazer um levantamento das diferentes metodologias de ensaio para avaliação da sensibilidade à corrosão com enfoque em métodos não eletroquímicos, que são, basicamente, ensaios de envelhecimento acelerado.

Durante o desenvolvimento dos ensaios, será preciso considerar fatores dominantes para as causas de corrosão nos materiais a serem ensaiados e, de seguida, serem ordenados por importância para garantir uma maior aceitação do ensaio de corrosão em laboratório.

Esta ordenação de fatores poderá ser definida através das normas em vigor, as quais normalmente têm como relevância fatores como temperatura, pressão e concentração; ou podem ser atribuídos arbitrariamente [39]. Na Tabela 5, estão listados alguns fatores:

Tabela 5 - Fatores largamente utilizados para avaliação da suscetibilidade de corrosão em aços inoxidáveis em sistemas com cloretos [39].

Fatores
Temperatura crítica – picadas, formação de múltiplas fendas (MCA)
Potencial crítico de picadas
Potencial crítico de proteção
Profundidade de penetração
Tempo para inicialização de fendas por corrosão

A seguir, a importância e análise de alguns dos fatores citados anteriormente:

- *Corrosion Damage* (Danos por corrosão): este fator inclui itens como taxa de corrosão, profundidade das picadas e percentagem da área atacada. Habitualmente, não é um fator relevante para a ordenação, se apresentar valores muito baixos. Por isso, este fator é da maior importância durante a avaliação de materiais que necessitem prever a vida útil para uma aplicação específica;
- *Time to Failure* (Tempo para falha): amplamente utilizado para ensaio de corrosão sob tensão, mas carece de importância na engenharia se os testes tiverem uma duração muito curta, por exemplo 30 dias;
- *Critical Temperature* (Temperatura Crítica): a determinação do nível do dano de corrosão por conta da temperatura tem-se tornado uma avaliação comum, uma vez que está associado à perda de massa em testes de materiais que contenham ferro e níquel;
- *Critical Potencial* (Potencial Crítico): a definição para a criticidade da formação de picadas é questionável devido a problemas de reprodutibilidade.

A falta de correção entre os ensaios de laboratório com spray salino com a exposição externa foi conhecida durante anos, e tornou-se ainda mais aparente quando asas de aviões da Marinha norte-americana sofreram corrosão por esfoliação enquanto estavam estacionados em porta-aviões ou próximo às áreas costeiras. Logo, estava claro que era necessário desenvolver um novo teste de laboratório para simular condições de serviço e assim foram desenvolvidos novos métodos que inserem dióxido de enxofre [39].

Das diversas metodologias existentes, pode-se verificar, em seguida, a listagem de algumas, conforme as normas em vigor. Destas, foram selecionadas as mais relevantes para a análise pretendida [5], [37], [42], [43]:

- Exposição contínua salino neutro:
 - Norma ISO 9227 (NSS);
 - Norma ASTM B117;

- Norma ASTM G48.
- Exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, molhagem e secagem e gases poluentes (dióxido de enxofre e dióxido de azoto);
- Exposição cíclica à radiação UV/condensação, nevoeiro salino neutro e congelamento;
- Exposição contínua a dióxido de enxofre em atmosfera húmida.

3.3. Exposição contínua salino neutro

3.3.1. Norma ISO 9227 (NSS)

Neste ensaio está prevista a avaliação da velocidade de corrosão por exposição a uma solução atomizada de cloreto de sódio, como indicado na norma ISO 9227 [44]. Segundo esta, a concentração da solução salina deverá ser de 5% de cloreto de sódio, sob um ambiente controlado, para os períodos de exposição recomendados de 2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 96 h, 168 h, 240 h, 480 h, 720 h, 1008 h, sendo que a abertura diária do equipamento, para inspeção visual, não seja superior a 1 h.

A realização do ensaio deve decorrer a uma temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, mas antes dever-se-á preparar a solução de cloreto de sódio dissolvido em água destilada, com uma condutividade não maior que $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ a uma temperatura de 25°C , de forma a produzir uma concentração de $50 \text{ g/l} \pm 5 \text{ g/l}$. Para este ensaio em particular, a norma cita que a concentração do pH é pretendida entre 6,5 e 7,2 a uma temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, sendo que, se necessário uma correção, pode-se adicionar: solução de ácido clorídrico, hidróxido de sódio ou bicarbonato de sódio de grau analítico. No entanto, as alterações no pH podem resultar na perda de dióxido de carbono quando a solução for pulverizada. Para evitar esta situação, deve-se reduzir a presença de dióxido de carbono aumentando a temperatura, mantendo-a abaixo de 35°C antes de inserir a solução no aparelho de ensaio.

Para além das amostras de AISI 304 e AISI 316 para ensaio, existe a recomendação da adição de 8 amostras de referências:

- 4 amostras de liga metálica CR4, isto é, chapas de aço laminadas a frio, com dimensões de $1,0 \pm 0,2 \text{ mm}$ de espessura e $150 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$, de acordo com a norma ISO 3574, para verificação e controlo do aparelho de ensaio;
- 4 amostras de referência de zinco com nível de impureza inferior a 0,1%, na fração mássica, como método complementar para medir a corrosividade.

Por não terem sido encontradas recomendações para quantidade e dimensões dos provetes dos aços AISI 304 e AISI 316, a norma ISO 9227 permite que sejam admitidas dimensões. Neste caso, terá como base as dimensões do material disponibilizado para ensaio, sendo alterada a espessura.

Ainda conforme a norma ISO 9227, os provetes precisam ser cuidadosamente limpos antes de serem ensaiados sob duas formas distintas, uma escova suave com a adição de solvente

orgânico ou com um dispositivo de limpeza ultrassônico. Após a limpeza, os provetes devem ser secos e ter uma das faces protegidas por uma cobertura removível, como, por exemplo, uma fita adesiva.

Estando os provetes prontos, devem ser inseridos no equipamento de ensaio, no mínimo 4 provetes, com posições diferentes, respeitando uma variação angular de $20^\circ \pm 5^\circ$ a partir da vertical, e sempre com as faces desprotegidas para cima.

Ao fim das primeiras 48 h, devem ser removidos os provetes do equipamento para que seja calculada a perda de massa. No entanto, devem ser removidos os produtos de corrosão através de processos de limpeza química ou mecânica, conforme indicado na norma ISO 8407 [45]. Esta especifica a margem de tolerância, para perda de massa, em $50 \pm 25 \text{ g/m}^2$, tendo como referência os provetes de amostra de zinco.

Na Equação 5 é exposto o método de cálculo para a perda de massa, segundo a norma ISO 9227:

$$\frac{\text{Perda de Massa calculada [kg]}}{\text{Área superficial de exposição [m}^2\text{]}} \quad \text{Equação 5}$$

Finalizado o ensaio, a norma ISO 9227 cita que devem ser preenchidos alguns critérios para os resultados, são eles [44]:

- Aparência após o ensaio;
- Aparência após remover os produtos de corrosão superficial;
- Número e distribuição dos defeitos da corrosão, conforme algumas normas de referência;
- Tempo decorrido desde os primeiros sinais de corrosão;
- Alterações na massa;
- Alterações nas propriedades mecânicas, não citando nenhum ensaio em específico.

3.3.2. Norma ASTM B117

A norma ASTM B117-11 [46], considerada uma das mais antigas e largamente utilizada como ensaios padronizados em laboratório [5], [42], estabelece que um ambiente controlado de corrosão seja formado, de forma a permitir obter informações suficientes para comparar e analisar a resistência à corrosão de metais e revestimentos expostos numa câmara de teste específica.

No entanto, é salientado que a previsão do desempenho em ambientes naturais raramente se correlaciona diretamente com os resultados obtidos em testes de nevoeiro salino. Além disso, é apontado que a correlação e extrapolação do desempenho anticorrosivo, com base na exposição ao ambiente controlado por esta prática, nem sempre é previsível. Logo, estas devem ser aplicadas apenas quando apropriadas, respaldadas por exposições correspondentes realizadas [39].

A reprodutibilidade dos resultados, na exposição ao nevoeiro salino, é altamente influenciada pelo tipo de amostras testadas, critérios de avaliação selecionados e pelo controlo de variáveis operacionais. Pode ser observada variabilidade quando amostras semelhantes são testadas em diferentes câmaras de nevoeiro salino, mesmo que as condições de teste sejam nominalmente similares e estejam dentro dos intervalos especificados nesta prática [46].

Para realização do ensaio, a norma cita que a tipologia, período de exposição e quantidade de provetes de ensaio devem seguir as especificações do material ou ser definidas pelo responsável pelo ensaio. Posteriormente, estes provetes devem ser preparados, isto é, cuidadosamente limpos para que não sejam contaminados.

O ensaio com base na norma ASTM B117 [46], possui muitas semelhanças com o apresentado pela norma ISO 9227 (NSS) [44], por compartilhar alguns parâmetros, como:

- concentração da solução salina ser de 5% de cloreto de sódio (NaCl) [42], [47];
- o ensaio dever decorrer a uma temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ [43];
- a concentração do pH pretendida ser semelhante, entre 6,5 e 7,2, quando atomizado a 35°C . Porém, a temperatura de medida do pH deve ser feita entre $23^{\circ} \pm 5^{\circ}$, em intervalos de tempo não superiores a 96 horas. Se necessários ajustes, somente se permite usar ácido clorídrico (HCl) de grau reagente diluído ou reagente e hidróxido de sódio (NaOH).

No entanto, é especificado que os provetes de ensaio devem ser inseridos sob uma variação angular entre 15° e 30° , a partir da vertical, estando, preferencialmente, em paralelo com a direção principal dos gases. Também é citado que os provetes não devem possuir contacto entre eles, para além de não poder ter contacto com qualquer outro tipo de material metálico.

No final do ensaio, após serem removidos cuidadosamente da câmara de ensaio, os provetes devem ser cuidadosamente lavados e mergulhados em água corrente, com uma temperatura não superior a 38°C , para que seja removido o sal da sua superfície. Posteriormente, os provetes devem ser imediatamente secos.

No final do ensaio, a norma ASTM B117 [46], cita que devem ser reportadas as seguintes informações do resultado:

- Tipologia do sal e água utilizados na preparação da solução salina;
- Todas as leituras de temperatura dentro da zona de exposição da câmara;
- Dados recolhidos pelos dispositivos do volume da solução salina, em milímetros por hora por 80 cm^2 ;
- Concentração da solução recolhida para medição, conforme o ANEXO E, para determinar se a amostra está dentro da especificação;
- Dados recolhidos da análise do pH, durante o ensaio;
- Tipologia e dimensões dos provetes;
- Método de limpeza dos provetes, antes e depois do ensaio;

Métodos e Aplicação

- Período de exposição;
- Interrupções na exposição e tempo de duração;
- Resultados de todas as inspeções.

3.3.3. Norma ASTM G48

A norma ASTM G48 [48] apresenta metodologias de ensaios de corrosão, com o objetivo de avaliar a resistência de aços inoxidáveis a picadas e fendas, através de soluções com cloreto férrico (FeCl_3). Além disso, a norma permite a escolha de 5 metodologias, onde cada uma possui objetivos individuais, como:

- Método A: teste de corrosão por picadas em solução de cloreto férrico;
- Método B: teste de corrosão por fendas em solução de cloreto férrico;
- Método C: teste de temperatura crítica para corrosão por picadas, em ligas à base de níquel, contendo crômio;
- Método D: teste de temperatura crítica para corrosão por fendas, em ligas à base de níquel, contendo crômio;
- Método E: teste de temperatura crítica para corrosão por picadas, em aços inoxidáveis;
- Método F: teste de temperatura crítica para corrosão por fendas, em aços inoxidáveis.

Das opções disponíveis, a opção para o trabalho experimental pode ser o “Método A” uma vez que, durante o ensaio, as amostras permanecem imersas em solução, sobre uma temperatura constante, sendo recomendada entre os $22 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 2^\circ\text{C}$. Inclusive, dentro do equipamento de ensaio, os recipientes de vidro, que contém os provetes de ensaio, devem estar cobertos.

Para realização do ensaio, recomenda-se usar 600 ml de solução de cloreto férrico num recipiente de teste de 1000 ml e, se forem utilizadas amostras maiores que o padrão, deve ser fornecido um volume de solução de pelo menos 5 ml/cm^2 a partir da área de cada provete. O período de teste recomendado é de 72 h, embora se permita variações à escolha do investigador e do material a ser avaliado. Ao final do ensaio, a metodologia de limpeza recomendada é explícita pela norma ASTM G1 [41] e realizar a pesagem de cada provete de ensaio uma escala 0.001 g, no mínimo.

A norma ASTM G48 [48] refere que a avaliação visual e reprodução fotográfica das superfícies dos provetes, juntamente com o cálculo da perda de massa, seja suficiente para caracterizar a existência de corrosão por picadas e por fenda nos materiais em estudo. Porém, cita também a norma ASTM G46 [28], já descrita anteriormente em 2.4.3, para uma análise mais detalhada, como a medição da profundidade máxima da picada, profundidade média das picadas, densidade das picadas e profundidades das fendas.

3.4. Exposição cíclica ao nevoeiro salino neutro, molhagem e secagem e gases poluentes (dióxido de enxofre e dióxido de azoto)

Este ensaio é realizado conforme as indicações da norma ISO 21207 [49], concebida para simular a influência de dois tipos de ambientes: moderadamente agressivo (Método A) e industrial de agressividade severa (Método B).

A norma recomenda a adição de quatro provetes de cobre metálico para serem utilizados como referência no ensaio, nomeadamente o Cu-DHP descrito na ISO 1337. Adicionalmente, estes provetes de ensaio devem possuir dimensões 50 mm x 50 mm x 1 mm.

Novamente, não foram encontradas recomendações para quantidade e dimensões dos provetes dos AISI 304 e AISI 316, e à semelhança da norma ISO 9227, a norma ISO 21207 permite que sejam admitidas dimensões, as quais neste caso manter-se-ão nas especificações do ensaio anterior.

Antes de iniciar os ciclos de ensaios, os provetes devem ser preparados conforme a sequência a seguir:

- (1) Lixagem e polimento das superfícies, incluídas bordas;
- (2) Superfície frontal do provete deve ser lixada com grão 220, com lubrificante à base de água até ficar liso;
- (3) Superfícies frontais devem ser polidas por 5 minutos, com tecido e suspensão de diamante de 15 µm com lubrificante de etanol;
- (4) Deverá ser estampado um número de identificação nos provetes;
- (5) Polimento manual com suspensão de diamante e lenço de papel;
- (6) Os provetes devem ser limpos com etanol e limpos manualmente com lenço de papel;
- (7) Os provetes devem ser limpos em banho ultrassónico com etanol e posteriormente secos com secador;
- (8) Os provetes deverão ser armazenados em exsicador por 30 minutos;
- (9) Os provetes devem ser pesados com uma tolerância de aproximação de 0,1 mg.

Ambos os métodos possuem os ciclos de ensaio projetados para a duração de uma semana de exposição, porém devem voltar a ser repetidos algumas vezes, como cita a norma ISO 21207.

Ao final do ensaio, deve ser determinada a perda de massa dos provetes através da norma ISO 8407 [45], recorrendo à Equação 5, sendo que antes, como já referido na secção 3.3, devem ser removidos os produtos de corrosão, com processos de limpeza mecânica ou química, e respeitadas as mesmas tolerâncias [49].

O Tabela 6 contém informações sobre a duração de ensaio e a respetiva tolerância para perda de massa [49].

Tabela 6 - Painel de tolerância referência para perda de massa em ambos os métodos de ensaio.

Método de ensaio	Duração do ensaio (semanas)	Tolerância de referência para a perda de massa [g/m ²]
A	2	7,5 ± 0,6
	4	14,5 ± 1,5
	6	20,0 ± 4,0
B	1	10,0 ± 1,0
	2	25,0 ± 2,5
	3	40,0 ± 4,0
	5	70,0 ± 7,0

A norma ISO 21207 requiere que alguns critérios de resultados sejam recolhidos e apresentados, são eles:

- Aparência após o ensaio;
- Número e distribuição dos defeitos da corrosão, conforme algumas normas de referência;
- Tempo decorrido desde os primeiros sinais de corrosão;
- Alterações nas propriedades mecânicas, não sendo citado nenhum ensaio em específico.

Além disso, a norma indica o expectável para perda de massa noutros tipos de material, como pode ser visto na

Tabela 7, a seguir:

Tabela 7 - Perda de massa esperada para Cu, Zn e C.

Método de ensaio	Duração do ensaio (semanas)	Perda de massa pelo cobre [g/m ²]	Perda de massa pelo zinco [g/m ²]	Perda de massa pelo aço carbono [g/m ²]
A	4	14,5	40	-
B	3	40	90	580

Por fim, também é recomendado pela mesma norma, períodos para realização dos ensaios, uma vez que permitem simular o número de anos de exposição, quando em serviço, como pode ser visto na Tabela 8. Todavia, deve-se ter em conta que, os valores estimados para a perda de massa, são para os provetes de referência em cobre [49].

Tabela 8 - Períodos recomendados para duração dos ensaios.

Método de ensaio	Tipo de ambiente	Anos no ambiente especificado	Perda de massa estimada para o cobre num ambiente especificado [g/m ²]	Duração (semanas)
A	moderadamente agressivo (sal contaminado)	5	14,5	4
		8	20	6
B	Industrial (sal contaminado)	3	10	1
		8	25	2
		14	40	3
		27	70	5

3.4.1. ISO 21207 – Método A

Este método, segundo a norma ISO21207, possui um ciclo de ensaio dividido em 2 etapas:

- (1) Exposição dos provetes por 2 horas a um spray salino neutro, numa solução com cloreto de sódio;
- (2) Exposição por 120 horas para um ensaio com uma atmosfera que contém uma mistura de gases corrosivos, contendo NO₂ e SO₂ [49].

3.4.1.1. Método A – Etapa 1 – Exposição dos provetes por 2 horas a um spray salino neutro

Os provetes de ensaio devem ser inseridos na câmara de nevoeiro salino, como referenciado na norma ISO 9227 [44], para serem expostos a uma solução de cloreto de sódio a 5% e a uma temperatura de 35°C.

Finalizada a primeira hora de ensaio, a orientação dos provetes de ensaio deve ser alterada, de forma que a face antes superior passe a ser a inferior, permitindo assim a exposição de ambos os lados à solução.

Posteriormente, depois de duas horas de ensaio, os provetes devem ser removidos da câmara, não devem ser enxaguados e armazenados em laboratório, com temperatura constante de 23°C e 50% de humidade relativa, para realizar um período de secagem por 22 h [49].

3.4.1.2. Método A – Etapa 2 – Exposição por 120 horas para um ensaio com uma atmosfera que contém uma mistura de gases corrosivos

Antes de iniciar o ensaio, a câmara necessita de ser preparada, regulando a temperatura para 25°C, humidade relativa do ar para 95% e definir o caudal do ar para um valor entre 0,5 mm/s e 5 mm/s. De seguida, devem ser regulados os caudais para entrada das concentrações de gases dióxido de azoto (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂) em $1,5 \times 10^{-6}$ e $0,5 \times 10^{-6}$ (fração volumétrica), respetivamente.

Com todos os parâmetros definidos e tendo sido criada a atmosfera pretendida, os provetes precisam ser inseridos rapidamente dentro da câmara de ensaio, devendo a concentração de exposição ser verificada regularmente e, se necessário, realizar ajustes para atingir os níveis pretendidos. Decorridas 6 horas desde o início do ensaio, a concentração de NO₂ e SO₂ deve ser inferior a 80% da concentração do fluxo do ar de entrada.

Após 120 h de ensaio, os provetes de ensaio devem ser removidos da câmara, sem realizar nenhum procedimento de limpeza, e levados para um laboratório com atmosfera controlada para serem pesados. Esta, tendo sido finalizada, os provetes devem estar armazenados a uma temperatura de 23°C, com humidade relativa de 50%, antes de realizarem todo o procedimento descrito na secção anterior (3.4.1.1) [49].

3.4.2. ISO 21207 – Método B

Segundo a norma ISO21207, este método possui um ciclo de ensaio dividido em 4 etapas:

- (1) Exposição dos provetes por 2 h a um spray salino neutro, numa solução com cloreto de sódio (semelhante ao procedimento descrito na secção 3.4.1.1);
- (2) Exposição por 48 h para um ensaio com uma atmosfera que contém uma mistura de gases corrosivos, contendo NO₂ e SO₂;
- (3) Exposição dos provetes por 2 h a um spray salino neutro, numa solução com cloreto de sódio (semelhante ao procedimento descrito na secção 3.4.1.1);
- (4) Exposição por 72 h para um ensaio com uma atmosfera que contém uma mistura de gases corrosivos, contendo NO₂ e SO₂.

3.4.2.1. Método B – Etapa 2 e 4 – Exposição por 48 e 72 horas para um ensaio com uma atmosfera que contém uma mistura de gases corrosivos, contendo NO₂ e SO₂

A câmara climática deve ser preparada para o ensaio, iniciando os preparativos ajustando a temperatura em 25°C, com uma humidade relativa do ar de 95%, e um caudal de ar entre 0,5 mm/s e 5 mm/s. Atingidas estas condições, o fluxo de entrada dos gases corrosivos devem ser ajustados para a fração volumétrica de 5×10^{-6} e 10×10^{-6} para o dióxido de azoto (NO₂) e dióxido de enxofre (SO₂), respetivamente.

Com estas novas condições atmosféricas alcançadas, deve-se inserir rapidamente os provetes de ensaio dentro da câmara climática. Num período não superior a 6 h, a concentração de NO₂ e SO₂ deve possuir o caudal de saída inferior a 80% da concentração de ar de entrada. Como dito anteriormente, as condições de exposição devem ser verificadas regularmente e, se necessário, deve-se realizar ajustes para atingir os níveis pretendidos.

Estando a ser realizada a etapa 2, do ciclo de ensaio, ao fim de 48 h de teste, os provetes de ensaio devem ser removidos da câmara climática, sem realizar qualquer procedimento de limpeza. Finalizada esta etapa, os provetes devem seguir para a etapa 3 do ciclo de ensaio.

Por último, estando a realizar a etapa 4, do ciclo de ensaio, ao final desta etapa, deve-se voltar a realizar a primeira etapa do ciclo de ensaio e reiniciar todo o ciclo de ensaio.

3.5. Planeamento dos trabalhos experimentais

Nos subcapítulos anteriores foram expostos diferentes metodologias de ensaios previstos pelas principais normas de referência. Entre as diversas opções disponíveis, a seleccionada foi o ensaio previsto pela norma ASTM G48, embora tenham sido realizadas algumas alterações nos procedimentos, tais como:

- o tipo de solução foi alterada de cloreto férrico para solução de cloreto de sódio (NaCl), permitindo maior repetibilidade, reprodutibilidade e simulação da água do mar;
- foram definidos 4 grupos de concentrações (10 g/l, 20 g/l, 30 g/l e 40 g/l), onde cada um contém 3 amostras de cada material, totalizando assim 24 amostras imersas (12 amostras para cada material);
- os provetes permaneceram imersos por um período seguido de 7 dias e foram cobertos através de uma manta plástica transparente;
- foi estabelecido uma temperatura constante de 40°C para todas as concentrações.

Relativamente à identificação de cada amostra antes, durante e após o ensaio, observou-se a necessidade da criação de um sistema de códigos para as amostras. Sendo assim, a nomenclatura de identificação estabelecida para os provetes segue a seguinte regra:

Material	-	Sequencial
AISI 304		01
AISI 316		02
		...
		12

Através da Tabela 9, podemos observar a divisão de grupos de cada material, por concentração e amostras inseridas nestas.

Tabela 9 - Grupos de concentrações e respetivas amostras inseridas.

Concentração	10 g/l	20 g/l	30 g/l	40 g/l
AISI 304	AISI304-01	AISI304-04	AISI304-07	AISI304-10
	AISI304-02	AISI304-05	AISI304-08	AISI304-11
	AISI304-03	AISI304-06	AISI304-09	AISI304-12
AISI 316	AISI316-01	AISI316-04	AISI316-07	AISI316-10
	AISI316-02	AISI316-05	AISI316-08	AISI316-11
	AISI316-03	AISI316-06	AISI316-09	AISI316-12

As amostras de aço inoxidável AISI 304 e AISI 316 disponibilizadas para esta investigação foram retiradas de varão com 19 mm de diâmetro e com 280 e 135 mm, respetivamente. Para se conseguir melhor aproveitamento de material e evitar desperdícios, foi decidido utilizar nos

Métodos e Aplicação

ensaio 12 amostras (de um total de 13 amostras cortadas) com as dimensões de corte \varnothing 19 x 10 mm.

Na Figura 12 estão contidas as amostras cortadas, separadas por material e identificadas:



Figura 12 – Agrupamento das doze amostras de cada material (à esquerda) e vista em detalhe dos provetes de AISI 316 identificados (à direita).

Durante os preparativos todas as amostras passaram por um processo de higienização. Este processo passou por limpeza por ultrassons durante 15 minutos. Nesta etapa, as amostras estavam imersas em solvente orgânico, precisamente álcool etílico 96% V/V. O processo de limpeza ultrassónica foi referenciado e descrito em 3.1.1.

Na elaboração do composto salino das soluções, fez-se uso de sal marinho purificado, popularmente denominado como “sal grosso”. Na sua composição química estão contidos: 5,6 mg/l de cloreto (Cl⁻) como anião, 8,3 mg/l de sódio (Na⁺) como catião e 20,2 mg/l de sílica (SiO₂), que juntamente com outros minerais criam um pH de 6,5 para este composto.

Tendo em vista obter uma preparação cuidadosa das soluções de NaCl, tornou-se necessário a utilização de uma balança analítica, da marca *Denver Instrument* modelo APX-200. Esta possui uma medição com precisão em 0.0001 g, podendo ser observado na Figura 13.

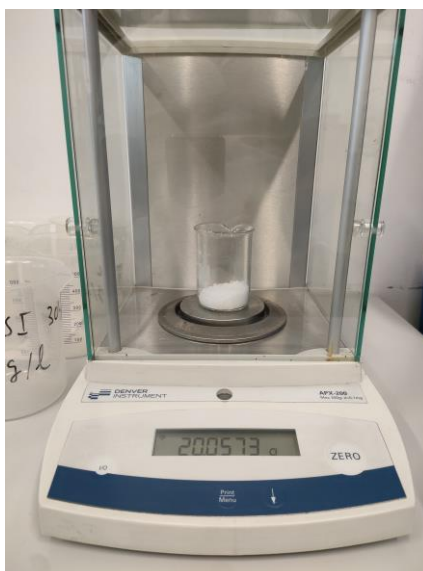


Figura 13 - Medição com precisão para a concentração salina de 20 g/l.

Antes de inserir os provetes nos recipientes com solução de NaCl, todas as amostras foram pesadas. Todo o processo foi documentado com um registo fotográfico de todos os provetes na fase inicial do estudo, através de uma lupa ZEISS com ampliação de 5 vezes. Este

procedimento foi repetido durante o tempo de imersão em períodos de 1 semana, com exceção da primeira observação que decorreu apenas ao fim de 2 semanas.

Por último, todas as amostras foram imersas nas devidas soluções e posteriormente inseridas dentro de estufa programada para manter uma temperatura constante de 40°C. No interior da estufa, a regra de colocação seguida foi:

- a prateleira superior continha apenas soluções com amostras imersas de AISI 304;
- a prateleira inferior continha apenas soluções com amostras imersas de AISI 316.

Estas duas últimas etapas para início do ensaio podem ser observadas na Figura 14, a seguir:



Figura 14 - Soluções de NaCl preparadas para receber as amostras de AISI 304 e AISI 316 (à esquerda) e material de ensaio inserido dentro da estufa (à direita).

O início do ensaio ocorreu no dia 17/04/2024 às 15 horas e 30 minutos, precisamente numa quarta-feira. Por isso, durante 8 semanas, as amostras eram removidas para registo fotográfico e acompanhamento do estado de corrosão.

3.6. Tratamento das imagens

A análise de imagens pode ser realizada por diversos *softwares*, embora grande parte disponível no mercado necessita de grande investimento financeiro e, também, são de utilização complexa, sendo preciso às vezes formação especializada. Porém, existem *softwares* disponíveis gratuitamente, atendendo às necessidades e expectativas.

Tendo em vista o desenvolvimento prático desta investigação, o tratamento e análise de imagens será de grande apoio para identificação de zonas superficiais com corrosão e cálculo da respetiva percentagem na área de observação. Por isso, a utilização de um *software* com a capacidade de auxiliar a investigação deve ser cuidadosa.

O *software* Image J foi desenvolvido por Wayne Rasband do *Research Services Branch, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland*. Esse *software*, possui muitos recursos na versão padrão e muitas extensões passíveis de serem instalados como plug-ins, facilitando a adaptabilidade ao utilizador. O *software* é de licença gratuita, o que estimula a diversos grupos de investigação e pesquisa a utilizarem, auxiliando assim no seu aprimoramento [50].

Durante a sua utilização, deve-se ter em atenção à calibração, sendo esta a mais precisa possível, evitando assim a propagação de erros e falhas. Deste modo, todas as imagens passaram por uma etapa de pré-processamento de modo a obter as particularidades pretendidas, neste caso identificar zonas de corrosão.

O processo de tratamento de imagem através do Image J decorreu através das seguintes etapas:

- (1) Todas as imagens foram abertas no Image J e recortadas em forma quadrangular;
- (2) Aplicação da correta escala da imagem, dimensionando o diâmetro dos provetes para $\varnothing 19$ mm como padrão;
- (3) Aplicar na imagem o filtro *Sharpen*, de forma a aumentar o contraste e realçar detalhes na imagem.
- (4) Converter todas as imagens para a tipologia 8-bit, passando apenas a tons de preto, cinzento e branco;
- (5) Depois, com as imagens convertidas para 8-bit, deveriam ser duplicadas em mais duas (a original deveria ser conservada);
 - A imagem original em 8-bit servirá para criar o histograma com todos os tons de preto e cinzento na imagem convertida.
- (6) Nas imagens duplicadas, uma delas serviria para aplicar o filtro “BRGBMYW”, o qual permite identificar facilmente zonas com corrosão; no outro duplicado a imagem deveria sofrer um ajuste do *Threshold*, que converte a imagem para apenas preto e branco, conforme configurado;
- (7) De seguida, devem ser aplicados *Scale Bar* para todas as imagens;
- (8) Ao final, em cada uma das imagens configuradas na etapa anterior, deveriam ser analisadas e gerar um *Surface Plot*.

O *software* Image J não permite voltar atrás mais que uma vez após serem aplicados tratamentos de imagem ou qualquer outro tipo de processo de análise, por isso o processo de tratamento deve ser feito cuidadosamente. Porém, é possível criar *Macros* para automatizar processos repetitivos, garantindo assim um padrão de tratamento de imagens, agilizando-o.

A Figura 15 ilustra todas as etapas referenciadas acima, onde:

- Imagem A: corresponde a imagem em estado bruto, sem qualquer tipo de tratamento;
- Imagem B: gerada a partir da imagem A, mas com tratamento de escala (aplicado o diâmetro $\varnothing 19$ mm do provete), aplicado o filtro *Sharpen* e feito o corte quadrangular da imagem;
- Imagem C: gerada a partir da imagem B e corresponde a imagem com conversão em 8-bit;
- Imagem D: gerada a partir da imagem C, com a aplicação do filtro “BRGBMYW” e inserido a *Scale Bar* de 3 mm;

- Imagem E: gerada a partir da imagem C, com ajuste do *Threshold* e inserido a *Scale Bar* de 3 mm;
- Imagem F: gerada a partir da imagem E, com a inversão do *LUT*;
- Imagem G: gerada a partir da imagem D e corresponde ao *Surface Plot*;
- Imagem H: gerada a partir da imagem E e corresponde ao *Surface Plot*;
- Imagem I: gerado a partir da imagem C e corresponde ao histograma com a contagem dos diferentes tons de preto, cinzento e branco, a partir da imagem em 8-bit.

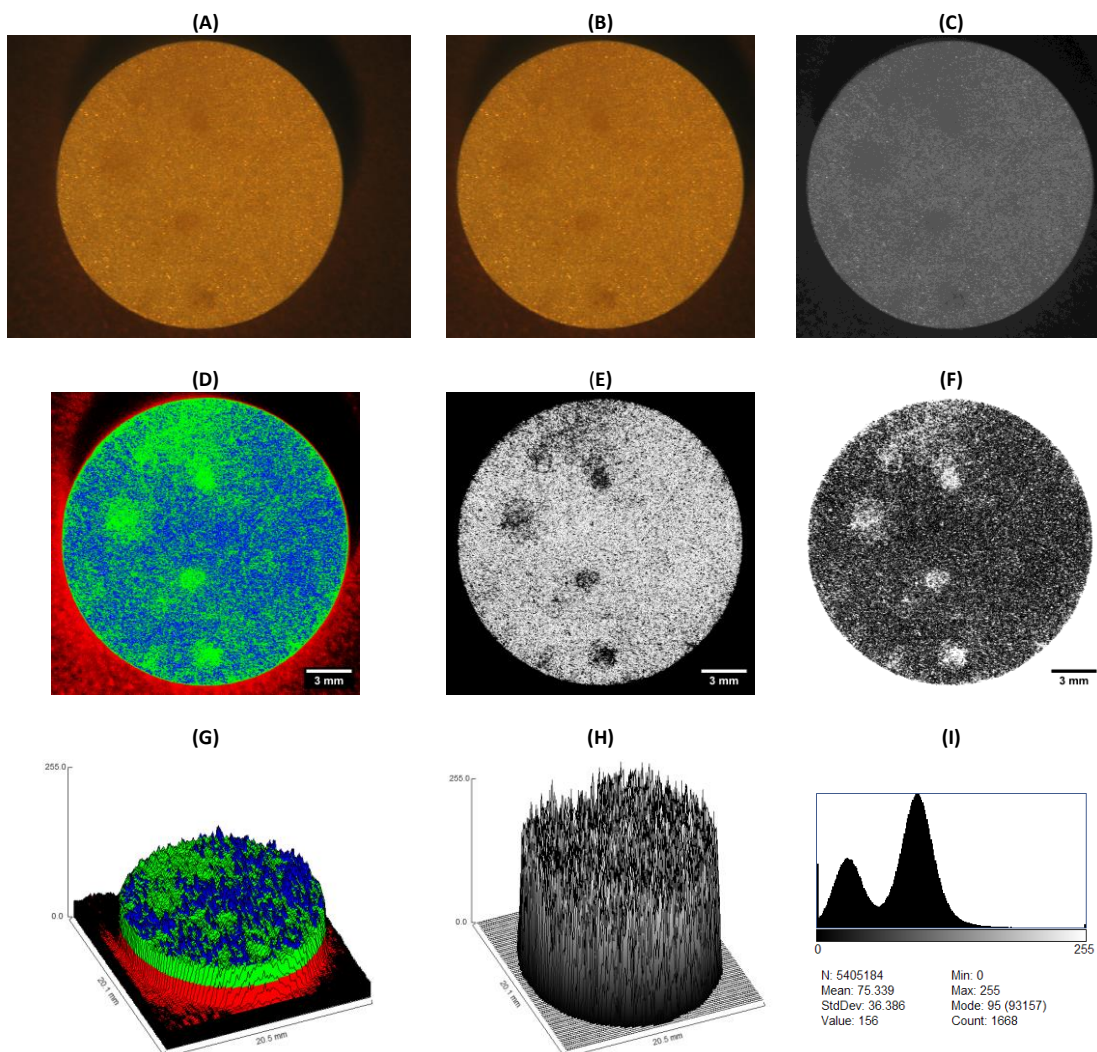


Figura 15 - Ilustração da sequência de tratamento de imagem pelo Image J, descrito anteriormente.

As imagens geradas com o Surface Plot, imagem G e H, podem servir de apoio para identificar zonas corroídas, assim como entender a possível profundidade de picadas. No entanto esta análise superficial deve ser cuidadosa, uma vez que as amostras possuem superfícies com rugosidade, resultado do processo de limpeza mecânica por granalhagem. Além disso, existe a possibilidade do software Image J ser sensível a variações de altura causadas pela rugosidade e

refletir isso na análise do Surface Plot. Logo, para validação desta análise seria necessário haver uma amostra referencial de cada material ensaiado, ambas com a superfície retificada para garantir que a altura esteja linear e servir como corpo de prova.

A imagem G, da Figura 15, permite-nos interpretar melhor a imagem D, onde as zonas de coloração azul são zonas sem corrosão, as zonas verdes pode-se entender que está a decorrer algum tipo de corrosão efetivamente e as zonas vermelhas são apenas sombras da imagem original. Enquanto a Imagem H, gerada a partir da imagem E é apenas uma análise sintética da distribuição de tons pretos e brancos, apenas, na imagem, auxiliando também na compreensão da profundidade de corrosão.

Adicionalmente, os pontos de brilho mais claro que podem ser observados na imagem C, também estão relacionados diretamente com a rugosidade da superfície, a qual não é totalmente regular. Durante o processo de registo fotográfico, o reflexo da luz de iluminação da lupa de aumento pode causar estes pontos brilhantes ao longo da superfície. Assim, na análise de imagem podem surgir falsos positivos, isto é, pontos que apenas são reflexo da luz, mas por conta da diferença de coloração será tratado de forma diferente pelo *software*, que lhe atribuirá outra cor diferente do resto da superfície.

Como dito anteriormente, a imagem I é gerada a partir da imagem C, convertida em 8-bit, e auxilia no processo de aplicar o ajuste *Threshold*. Dessa forma, permite que seja selecionado o ponto ideal para identificação de possíveis corrosões, através dos diferentes níveis de coloração em preto e branco.

O *software* Image J, apesar de possuir construção simples e menus pouco intuitivos, mostra ser útil para o tratamento de imagem quantitativa, por permitir aplicar diversas metodologias necessárias para análise. Antes de se utilizar, é recomendado realizar um período de formação, para conhecer melhor as suas funcionalidades e tomar decisões de tratamento de imagem mais assertivas. No entanto, deve-se ressaltar que não é garantido obter resultados verdadeiramente corretos, sendo assim necessário recorrer a outras metodologias de análise para validação dos dados, como por exemplo análise por microscopia.

Sabendo que as superfícies das amostras concentrava a maior parte da corrosão, através do *software* Image J, foi necessário estimar a área corroída superficialmente. No entanto, por limitação do próprio *software*, a metodologia de cálculo não pode ser automatizada com a criação de uma macro, sendo necessário ser realizada manualmente e ser mais fiável.

A partir da imagem em 8 bit, Imagem C, o procedimento para estimar a área corroída calcula inicialmente a quantidade de pixels presente em toda superfície da amostra, sem distinção de zonas corroídas ou não, através do ajuste por *Threshold*, sendo necessário utilizar o fundo das amostras na cor preta e os pixels correspondentes à amostra na cor branca. De seguida, a partir novamente da imagem C, ajustar o *Threshold*, mas realizando a distinção das zonas com corrosão. Com estas duas imagens geradas, basta realizar o procedimento de *Measure* do *software* Image J, que calcula a quantidade de pixels brancos em cada uma das imagens. A Figura 16 ilustra este processo.

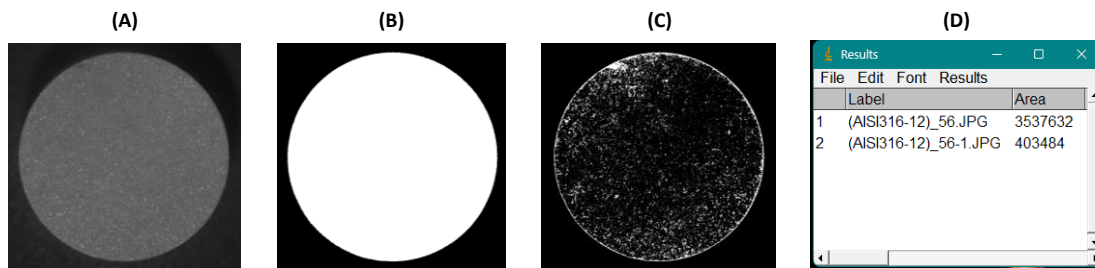


Figura 16 - Ilustração da sequência do procedimento para estimar a área de corrosão da superfície das amostras; (A) Imagem em 8-bit, (B) Imagem dos pixels da área superficial total, (C) Imagem dos pixels da área corroída e (D) utilizado o *Measure* que indica a quantidade de pixels na coluna "Area".

Conhecidos os valores dos pixels, para a área total e área corroída, foram inseridos numa tabela em Excel para calcular a percentagem de área corroída correspondente. Dessa forma, como todos os provetes possuíam o mesmo diâmetro, 19 mm, sabe-se que a área original da superfície corresponde a 283,52 mm². Deste valor, deveria subtrair-se a percentagem de área corroída, obtendo-se assim o valor da área corroída em mm² (ver Tabela 10).

Tabela 10 - Exemplo do cálculo da área corroída.

Amostra	Contagem Pixels Total	Contagem Pixels Corrosão	Percentagem Corroída	Área Original [mm ²]	Área Corroída [mm ²]
teste	3494544	1174698	34%	283,53	95,30

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, depois de decorridas 8 semanas de ensaios de imersão, para os aços AISI 304 e AISI 316, ambos expostos à mesma temperatura.

Em um primeiro momento, os resultados serão discutidos genericamente, demonstrando os fatos observados, como decorreu a análise das amostras. De seguida, os resultados serão abordados em subcapítulos, para cada um dos materiais, onde estão contidas informações sensíveis. Por último, todas as informações recolhidas serão mencionadas e comparadas, para melhor percepção das diferenças entre ambos os materiais ensaiados.

4.1. Apresentação de resultados

Na primeira semana de ensaio, não foi feito registo fotográfico dos provetes, por se acreditar ser pouco tempo para que ocorresse corrosão efetivamente perceptível visualmente. No entanto, após as primeiras duas semanas de imersão, os provetes do AISI 304 já apresentavam sinais de corrosão. Em alguns provetes, era aparente que a corrosão se desenvolvia concentrada numa área, caracterizando assim um fenómeno de possível corrosão por picadas ou fendas. Em outros, a corrosão ocorria numa área dispersa, demonstrando haver corrosão superficial ou localizada.

A partir de três semanas de imersão, os sinais de corrosão dentro das soluções estavam cada vez mais aparentes para o AISI 304. Além disso, podia-se verificar a propagação de vestígios de corrosão no fundo dos recipientes, como ilustrado na Figura 17.

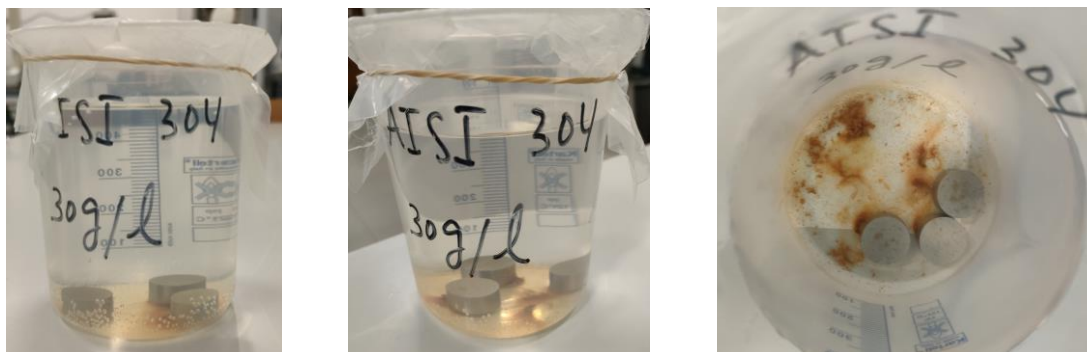


Figura 17 - Evidência de corrosão com 2 semanas de ensaio (à esquerda), com 3 semanas (ao meio) e com 6 semanas (à direita), todos para a concentração de 30 g/l do AISI 304.

Deve-se ressaltar que a corrosão era evidente apenas para o AISI 304 nas diferentes soluções, enquanto o AISI 316 apresentava boa resistência química à solução salina e nenhuma evidência de corrosão visualmente, ambos expostos à mesma temperatura na estufa.

A presença de molibdênio (Mo) na composição química do AISI 316 é uma das explicações mais plausíveis, em conformidade com muitas pesquisas da comunidade científica. A formação do filme passivo é espontânea, possui uma espessura entre 1 e 10 nm [51], [52], contendo principalmente Cr_2O_3 , nos aços inoxidáveis austeníticos, quando expostos numa solução aquosa. A resistência a corrosão do filme passivo pode variar, por depender da composição da liga metálica e das condições do ambiente em exposição [53].

Segundo a pesquisa de Sugimoto e Sawada [54], a adição de Mo nos aços inoxidáveis austeníticos permite a formação de um filme passivo que possui solução sólida de Mo_6+ na presença do hidróxido de cromo, garantindo assim a redução da densidade de corrosão sob uma superfície. No entanto, a presença de manganês (Mn) no AISI 316 é conhecida pelo seu efeito prejudicial na resistência à corrosão por picadas, normalmente associada à formação de inclusões não metálicas do tipo MnS. Porém, há poucas informações e investigações disponíveis sobre o impacto do Mn na resistência global à corrosão em ambiente ácido [53].

4.1.1. Resultados obtidos com o AISI 304

Decorridas 8 semanas previstas como duração para o ensaio de imersão salina e como já dito anteriormente, as amostras do AISI 304 foram as que apresentaram maior degradação. Em algumas das amostras observou-se um ataque um pouco mais extenso, podendo caracterizar uma corrosão localizada e uniforme, enquanto noutras pode-se observar uma corrosão mais pontual, mais identificável como uma corrosão por picadas.

Na Tabela 11 estão contidas informações sobre as pesagens realizadas nos provetes, antes e depois do ensaio a oito semanas e a comparação entre elas. Durante o ensaio, não foram realizadas pesagens, uma vez que não se pretendia realizar a limpeza e remoção do material corrosivo das amostras, garantindo assim que os resultados não fossem afetados.

Tabela 11 - Resultado da pesagem das amostras de AISI 304, antes e após o ensaio de imersão salina.

Amostra	Solução [g/l]	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Δ Peso [g]	Perda de massa (%)
AISI304-01	10	22,540	22,540	-	-
AISI304-02		22,279	22,279	-	-
AISI304-03		22,484	22,483	0,001	0,004
AISI304-04	20	22,423	22,423	-	-
AISI304-05		22,385	22,385	-	-
AISI304-06		22,460	22,460	-	-
AISI304-07	30	22,430	22,427	0,003	0,013
AISI304-08		22,572	22,569	0,003	0,013
AISI304-09		22,510	22,509	0,001	0,004

Amostra	Solução [g/l]	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Δ Peso [g]	Perda de massa (%)
AISI304-10	40	22,322	22,322	-	-
AISI304-11		22,604	22,604	-	-
AISI304-12		22,673	22,673	-	-

Na análise dos resultados das pesagens das amostras de AISI 304, estava evidente que as oito semanas previstas para o ensaio foram pouco tempo para que se pudesse desenvolver corrosão de forma mais agressiva. Visualmente, muitas amostras apresentavam indícios de início de corrosão, algumas de forma localizada e outras de forma mais dispersa pela superfície. Porém, ainda não foi suficiente para alterar de forma significativa a massa das amostras.

A Tabela 12, ilustra a comparação do estado visual da superfície das amostras imersas em solução 30 g/l e 40 g/l. O APÊNDICE A contém a tabela completa, para todas as amostras de AISI 304.

Tabela 12 - Comparação das amostras de AISI 304 imersas em 30 g/l e 40 g/l.

Provete		Semana								
		0	1	2	3	4	5	6	7	8
30g/L	AISI304-07		-							
	AISI304-08		-							
	AISI304-09		-							
40g/L	AISI304-10		-							
	AISI304-11		-							
	AISI304-12		-							

Com os registos fotográficos recolhidos de cada provete, semana após semana, juntamente com a análise visual dos provetes, foi possível gerar uma tabela “Mapa de intensidade” da corrosão pelo *software* Microsoft Excel (Tabela 13). A classificação era visual e subjetiva, sendo aplicados valores entre 0 e 10 para cada provete, conforme o seguinte critério:

- Classificação com um valor igual 0 (mais baixo): nenhuma corrosão observada visualmente na superfície dos provetes imersos; configurado na cor verde;
- Classificação com um valor igual 10 (mais alto): muita corrosão observada visualmente na superfície dos provetes imersos; configurado na cor vermelha.

Resultados e Discussão

Tabela 13 - Mapa de intensidade do AISI 304 para a classificação obtida após análise visual dos provetes de ensaio .

	Provete	Semana									Média
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	
10g/L	AISI304-01	0	-	0	1	1,25	1,25	1,5	1,75	2	1,09
	AISI304-02	0	-	0	0,25	0,5	0,75	0,75	0,75	0,75	0,47
	AISI304-03	0	-	0,75	1	1	1	1,25	2	2	1,13
20g/L	AISI304-04	0	-	0,5	0,75	0,75	0,75	2	2,5	2,75	1,25
	AISI304-05	0	-	0,25	1	1,5	1,5	2	2,5	3	1,47
	AISI304-06	0	-	1	1,5	1,5	2	2,25	3,25	3,5	1,88
30g/L	AISI304-07	0	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,44
	AISI304-08	0	-	2,25	2,25	2,5	2,5	3	3,25	3,5	2,41
	AISI304-09	0	-	3	3	3	3	3,5	4	4,5	3,00
40g/L	AISI304-10	0	-	1,5	1,5	2	2	2,25	2,5	3,5	1,91
	AISI304-11	0	-	0	0,25	0,25	0,25	0,5	0,5	0,5	0,28
	AISI304-12	0	-	0	0	0,25	0,25	0,5	0,5	0,5	0,25

Esta tabela “Mapa de intensidade” foi de suma importância para identificar os provetes com maior nível de corrosão visualmente. No lado direito da tabela, a coluna “Média” calcula a média de corrosão para cada provete e apresenta em formato de barra, sob cor vermelha, o valor calculado quando comparado com as outras médias, facilitando assim a identificação do provete com maior quantidade de corrosão. Vale ressaltar que esta análise é subjetiva e serve apenas para direcionar a investigação para os provetes mais degradados.

Da tabela anterior é possível verificar que os provetes com maior quantidade de corrosão superficial foram os AISI 304 inseridos na solução de NaCl com 30 g/l. Este facto é no mínimo curioso, pois 30 g/l não era a solução com maior concentração salina. Porém, os provetes imersos sob esta concentração apresentavam mais corrosão se comparados com a solução de NaCl de 40 g/l.

Coincidentemente no cálculo da perda de massa, as amostras de AISI 304 imersas na solução de 30 g/l apresentavam fortes sinais visuais de que de fato estava a decorrer corrosão, dado que a solução possuía vestígios de corrosão no fundo, para além da superfície das amostras indicarem manchas corrosivas. Em adição, a pesagem das amostras validou a existência de corrosão, mesmo que mínima, numericamente em torno de 0,0013%.

Apesar da solução de 40 g/l ser a que possuía maior concentração salina, este fato pouco importa quando analisados os dados das pesagens, visto que as amostras imersas nestas concentrações não sofreram qualquer variação na sua massa. Este fenómeno revelou-se surpreendente, uma vez que era expectável que as amostras imersas em 40 g/l fossem as que apresentassem maior taxa de corrosão, se comparadas com as amostras imersas em concentração de 30 g/l, ambos expostos à uma temperatura constante de 40°C durante o período de ensaio.

Na análise dos resultados obtidos pelo cálculo da área corroída, pode-se observar que os valores obtidos para as amostras, destoam totalmente dos obtidos pela pesagem. Isto porque, as amostras de concentrações mais baixas, como 10 g/l e 20 g/l apresentam valores muito

elevados de área corroída. Enquanto isso, as concentrações de maior perda de massa, 30 g/l e 40 g/l possuem uma área de corrosão calculada muito menor.

Para apreciação das percentagens de área corroída e a quantificação da área corroída de cada amostra, a Tabela 14 expõe os valores obtidos através da quantificação de pixels, pelo *software* Image J, como explicado no subcapítulo 3.6.

Tabela 14 - Cálculo para estimativa da área superficial corroída nas amostras de AISI 304.

Solução [g/l]	Amostra	Contagem Pixels Total	Contagem Pixels Corrosão	Percentagem Corroída	Área Original [mm ²]	Área Corroída [mm ²]
10	AISI304-01	3617787	1096098	30%	283,53	85,90
	AISI304-02	3506462	703474	20%		56,88
	AISI304-03	3525813	966757	27%		77,74
20	AISI304-04	7077888	702127	10%		28,12
	AISI304-05	3494544	1174698	34%		95,30
	AISI304-06	3474702	749674	22%		61,17
30	AISI304-07	3476813	749557	22%		61,12
	AISI304-08	3459649	1061615	31%		87,00
	AISI304-09	3523837	629151	18%		50,62
40	AISI304-10	3501313	379892	11%		30,76
	AISI304-11	3569186	723248	20%		57,45
	AISI304-12	3488678	233966	7%		19,014

Para facilitar a percepção da diferença entre as áreas originais das amostras e as áreas corroídas, bem como a percentagem de variação, o gráfico contido na Figura 19 fornece uma comparação visual clara e detalhada dessas variações.

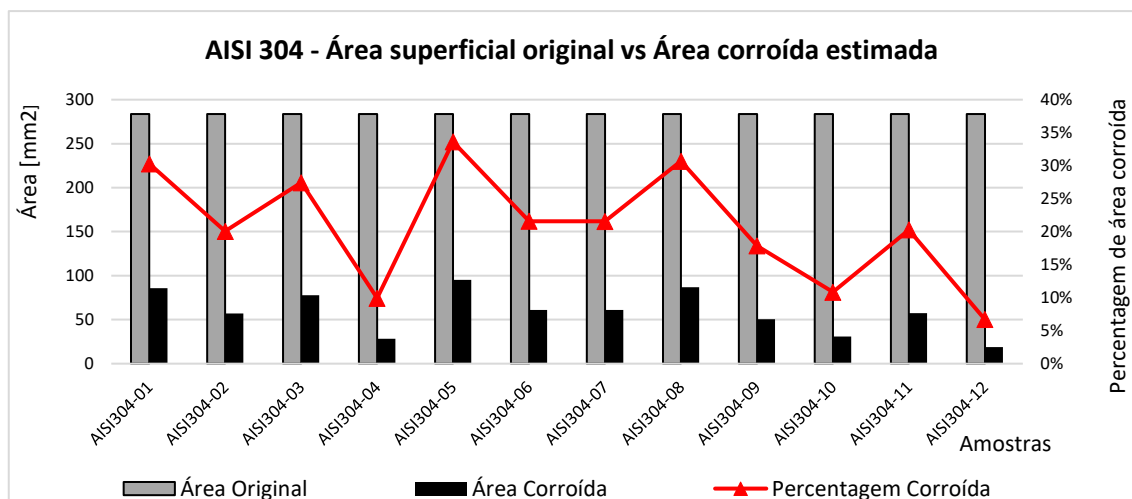


Figura 19 - Gráfico com a comparação entre a área superficial original e a área corroída estimada, tal como a percentagem de área corroída para cada amostra do AISI 304, através do *software* Image J.

A partir destes dados, percebe-se que nas concentrações mais baixas, 10 g/l e 20 g/l, possivelmente decorre corrosão uniforme, explicando assim a grande área superficial corroída. No entanto, as concentrações de 30 g/l e 40 g/l possuem uma área de corrosão menor, mas

mais concentrada. Para validação desta ideia, seria necessário recorrer a outros métodos de análise como: Microscopia ótica ou eletrônica de varrimento (MEV), Difração de raios X (XRD), entre outros.

A norma ASTM G1 [41] exige que seja determinada a taxa de corrosão para avaliar os danos provocados pela corrosão na superfície da amostra. É importante destacar que as taxas de corrosão calculadas podem ser enganosas caso a deterioração seja localizada, como em casos de picadas ou fendas.

Muitas das amostras de AISI 304 não apresentaram significativa perda de massa, por isso apenas foi calculada a taxa de corrosão para as amostras com maior quantidade de corrosão, AISI304-07, AISI304-08 e AISI304-09, podendo ser observado na Tabela 15.

Tabela 15 - Cálculo da Taxa de Corrosão para o AISI 304, conforme a norma ASTM G1 [41].

Amostra	Solução [g/l]	Área da superfície exposta [cm ²]	Tempo de exposição [h]	Perda de massa [g]	Massa volúmica [g/cm ³]	Taxa de corrosão desejada [mm/ano]	Taxa de Corrosão [mm/ano]
AISI304-07				0,003			0,009
AISI304-08	30	2,8353	1344	0,003	7,85	87600	0,009
AISI304-09				0,001			0,003

4.1.1.1. Análise quantitativa do AISI 304 com Image J

O *software* Image J foi utilizado para tratamento das imagens das principais amostras corroídas superficialmente, que foram AISI304-08, AISI304-09 e AISI304-10, com o objetivo de conhecer mais sobre as consequências da corrosão.

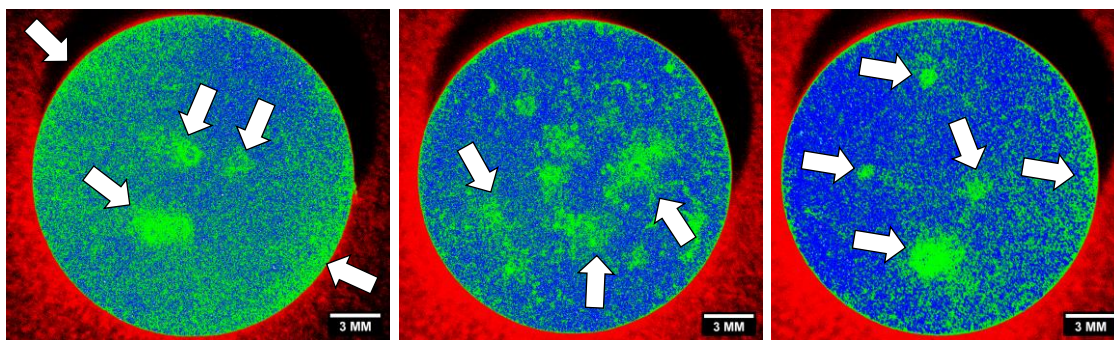


Figura 18- Ilustração das TOP 3 amostras mais corroídas, AISI304-08, AISI304-09 e AISI304-10, à esquerda, ao centro e à direita, respectivamente, com o filtro “BRGBMYW”.

Na Figura 18, o filtro “BRGBMYW” auxilia a identificar possíveis zonas de corrosão em cada uma das amostras e, como referenciado em 3.6, pode a cor verde destacar zonas corroídas, a cor azul são zonas da superfície que não sofreram ataque e a cor vermelha é apenas a sombra causada pela luz no registo fotográfico. Na amostra AISI304-08, a corrosão está distribuída pela superfície, mas concentrada nas bordas e em três zonas centrais, como indicado pelas setas. Enquanto na amostra AISI304-09 apresenta zonas de corrosão concentradas, sendo possivelmente um indício de que se está a desenvolver um fenómeno de corrosão mais

profundo. Por último, a amostra AISI304-10 apresenta um misto de corrosão concentrada na região central e, também, alguns pontos concentrados na borda da amostra.

As imagens geradas por *Surface Plot* a estas imagens com filtro “BRGBMYW”, permitem conhecer numa perspetiva de 3D as zonas afetadas. Porém, como já referido anteriormente, é preciso cuidado com este tipo de análise por diferenciação de cores, uma vez que pode estar a ser considerado pelo *software* pontos com diferentes alturas, isto é, uma possível sensibilidade a leitura da rugosidade da superfície (ver Figura 19).

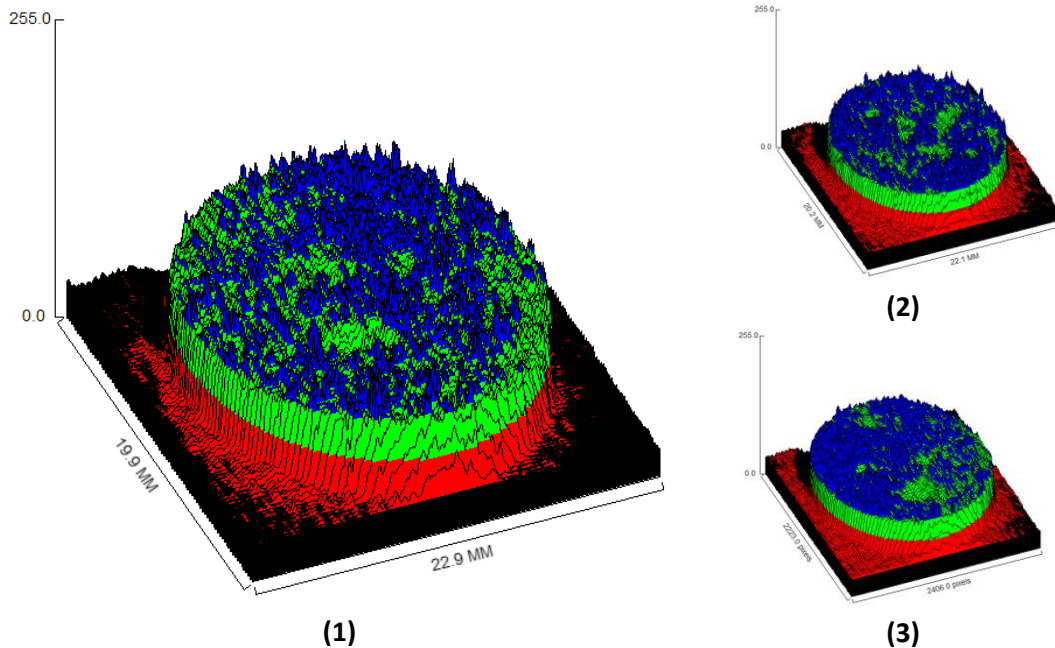


Figura 19 - TOP 3 Amostras mais corroídas, pela análise pelo *software* Image J, com filtro “BRGBMYW” e gerado *Surface Plot*; (1) Amostra AISI 304-08, (2) Amostra AISI 304-09 e (3) Amostra AISI 304-10.

Também é possível realizar um ajuste no *Threshold*, pelo Image J, gerando assim imagens contrastantes em preto e branco. Com isso, enfatizando-se possíveis zonas corroídas e zonas não corroídas. No entanto, as informações obtidas por estas imagens não são conclusivas, uma vez que apenas pode-se ver áreas com concentração de corrosão, estando em falta as áreas com corrosão mais dispersa (ver Figura 20).

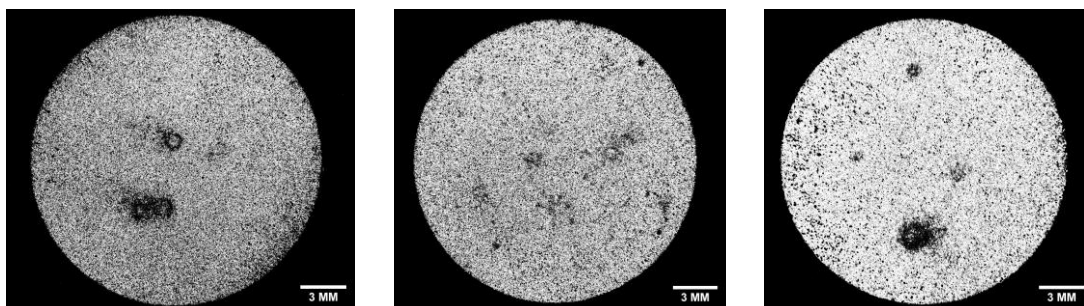


Figura 20 - Ilustração das TOP 3 amostras mais corroídas, AISI304-08, AISI304-09 e AISI304-10, à esquerda, ao centro e à direita, respetivamente, com ajuste de *Threshold*.

A partir destas imagens podem ser geradas as versões com *Surface Plot*, novamente. Porém, por serem imagens que contém apenas tons de preto, branco e cinzento, o modelo em 3D apresenta variações acentuadas na altura da superfície (ver Figura 21).

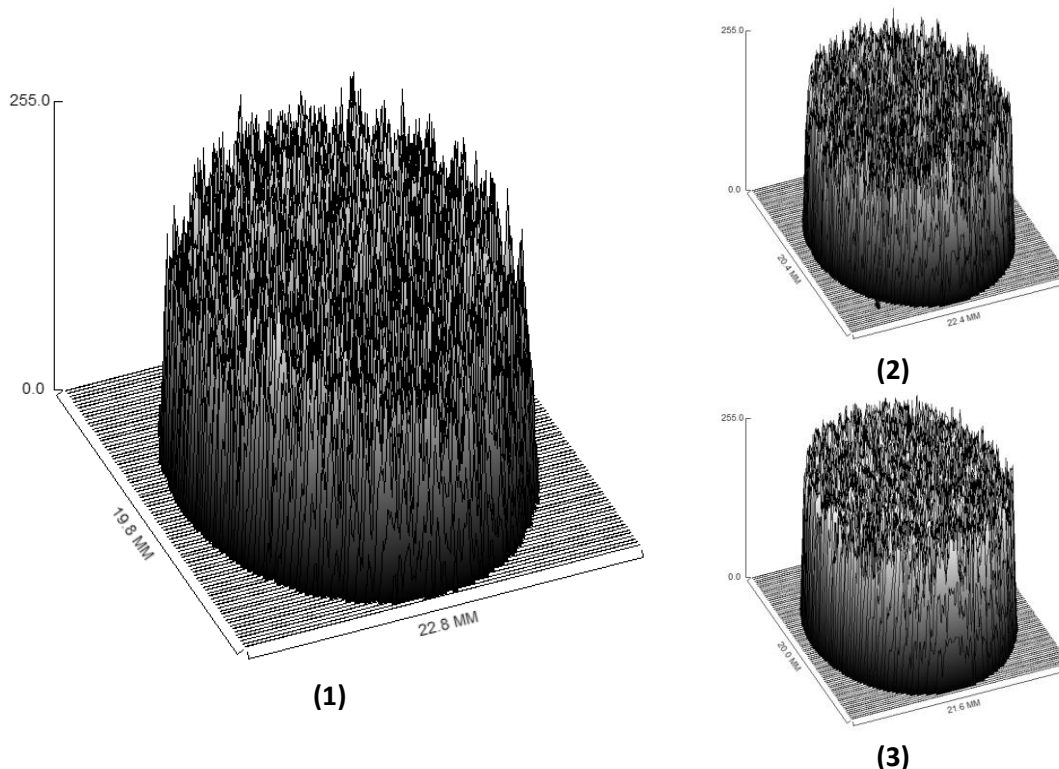


Figura 21 - TOP 3 Amostras mais corroídas, pela análise do *software* Image J, com ajuste do *Threshold* e gerado *Surface Plot*; (1) Amostra AISI 304-08, (2) Amostra AISI 304-09 e (3) Amostra AISI 304-10.

Todas as imagens tratadas e obtidas durante a análise quantitativa com o Image J, podem ser observadas no APÊNDICE C.

A norma ASTM G46 [28] sugere que seja calculado o “*Pitting Factor*” e a probabilidade de amostras com picadas, em vias de conhecer a suscetibilidade da propagação das picadas. Porém, não foi possível estimar estes valores, uma vez que não se teve acesso a equipamento microscópico para recolha e análise destes dados.

4.1.2. Resultados obtidos com o AISI 316

As amostras de AISI 316, diferente das amostras de AISI 304, apresentaram pouca corrosão visível na superfície das amostras, como pode ser apreciado no APÊNDICE B, que demonstra o estado visual de cada amostra deste material.

Também foram realizados procedimentos de pesagem e foi observado que algumas amostras apresentaram uma variação muito pequena de massa, em torno de 0,001 g. Esta variação por ser tão pequena, permite entender que amostras que não foram totalmente secas antes da pesagem inicial, podendo ainda conter resto de solução de NaCl ou álcool etílico no seu interior. A Tabela 16 exhibe os valores obtidos após a pesagem das amostras.

Tabela 16 - Resultado da pesagem das amostras de AISI 316, antes e após o ensaio de imersão salina.

Amostra	Solução [g/l]	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Δ Peso [g]	Perda de massa [%]
AISI316-01		22,851	22,851	-	-
AISI316-02	10	22,849	22,848	0,001	0,004
AISI316-03		22,853	22,852	0,001	0,004
AISI316-04		22,778	22,777	0,001	0,004
AISI316-05	20	22,637	22,637	-	-
AISI316-06		22,706	22,706	-	-
AISI316-07		22,619	22,618	0,001	0,004
AISI316-08	30	22,522	22,522	-	-
AISI316-09		22,497	22,496	0,001	0,004
AISI316-10		22,693	22,693	-	-
AISI316-11	40	22,664	22,664	-	-
AISI316-12		22,714	22,713	0,001	0,004

Pode-se observar que houve destaque para as soluções de 10 g/l e 30 g/l no que toca a perda de massa, sendo que nestas soluções 2 das 3 amostras inseridas apresentaram corrosão. No entanto, todas as outras amostras apresentaram pelo menos uma amostra em que foi identificado a perda de massa.

A semelhança do mapa de intensidade elaborado para os AISI 304, também foi desenvolvido um mapa para o AISI 316. Notavelmente que as amostras apresentaram um nível de corrosão muito baixo após as oito semanas, porém através do registo fotográfico foi observado, sob olhar atento e crítico, que algumas destas amostras apresentavam manchas levemente mais escuras que a superfície normal. A Tabela 17 demonstra os resultados obtidos:

Tabela 17 - Mapa de intensidade do AISI 316 para a classificação obtida após análise visual dos provetes de ensaio.

Semana/ Provete	Semana									Média
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
AISI316-01	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0,00
AISI316-02	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0,00
AISI316-03	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0,00
AISI316-04	0	-	0	0	0	0	0	0	0,25	0,03
AISI316-05	0	-	0	0	0	0	0	0	0,25	0,03
AISI316-06	0	-	0	0	0	0	0	0,25	0,25	0,06
AISI316-07	0	-	0	0	0	0	0	0,25	0,5	0,09
AISI316-08	0	-	0	0	0	0	0	0,25	0,5	0,09
AISI316-09	0	-	0	0	0	0	0	0,25	0,5	0,09
AISI316-10	0	-	0	0	0	0	0	0,25	0,5	0,09
AISI316-11	0	-	0	0	0	0	0	0	0,25	0,03
AISI316-12	0	-	0	0	0	0	0	0	0,25	0,03

Resultados e Discussão

De seguida, tendo sido observado que algumas destas amostras apresentavam manchas na sua superfície, novamente o *software* Image J voltou a ser utilizado, para estimar uma possível área corroída. A Tabela 18 possui os resultados estimados da área corroída:

Tabela 18 - Cálculo para estimativa da área superficial corroída nas amostras de AISI 316.

Solução [g/l]	Amostra	Contagem Pixels Total	Contagem Pixels Corrosão	Percentagem Corroída	Área Original [mm ²]	Área Corroída [mm ²]
10	AISI316-01	3546765	704808	20%	283,53	56,34
	AISI316-02	3524165	667564	19%		53,71
	AISI316-03	3421088	737767	22%		61,14
20	AISI316-04	3514434	583694	17%		47,09
	AISI316-05	3533347	508369	14%		40,79
	AISI316-06	3453586	378394	11%		31,07
30	AISI316-07	3441177	700448	20%		57,71
	AISI316-08	3533128	316053	9%		25,36
	AISI316-09	3515491	470144	13%		37,92
40	AISI316-10	3518487	500079	14%		40,30
	AISI316-11	3537158	491657	14%		39,41
	AISI316-12	3537632	403484	11%		32,34

Na Tabela 18 pode ser visto que as amostras inseridas na concentração de 10 g/l foram as que apresentaram maior área corroída, onde todos os valores percentuais estão acima de 19% e a área corroída acima de 53,71 mm². Logo em seguida, um valor de corrosão relevante é apresentado por apenas uma amostra da solução de 30 g/l, com uma percentagem de 20% e uma área corroída de 57,71 mm², porém as outras amostras inseridas nesta solução destoam totalmente, devido à pouca corrosão identificada.

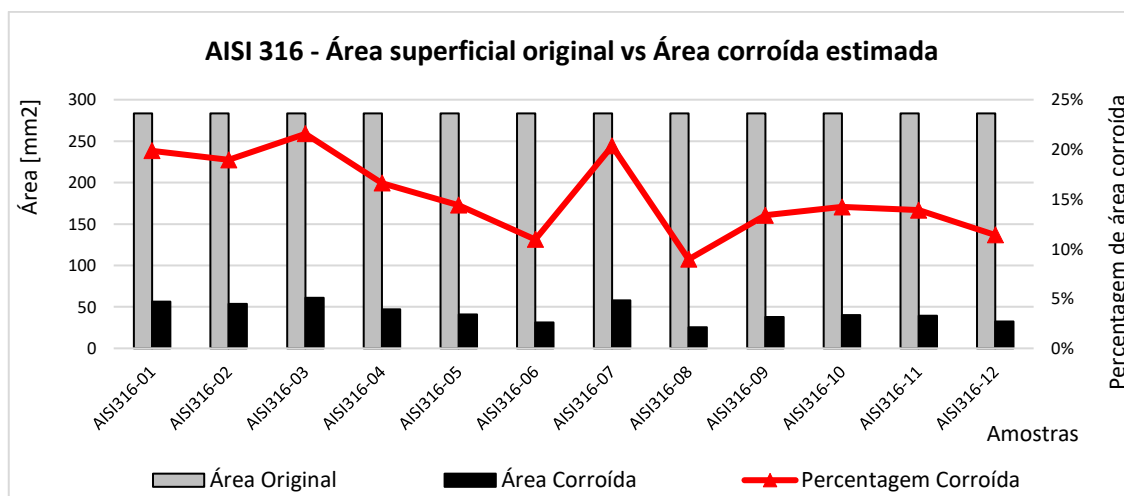


Figura 22 - Gráfico com a comparação entre a área superficial original e a área corroída estimada e a percentagem de área corroída para cada amostra do AISI 316, através do *software* Image J.

A semelhança do realizado para o AISI 304, também foi elaborado um gráfico para comparar as áreas originais das amostras e as áreas corroídas, assim como a percentagem de variação, ver Figura 22 . E, ao analisar o gráfico, observa-se que nas concentrações mais baixas, 10 g/l e 20 g/l, possuem uma área de corrosão maior nas amostras, assim como identificado no AISI 304. Assim sendo, também existe a possibilidade de formação de corrosão uniforme nestas amostras. Em contrapartida, as concentrações de 30 g/l e 40 g/l apresentam a tendência de uma área de corrosão menor, à semelhança das amostras do AISI 304.

Por último, como indicado na norma ASTM G1 [41] foi calculada a Taxa de Corrosão, podendo ser apreciado na Tabela 19. E, como já dito anteriormente, todas as soluções apresentaram sinais de corrosão, porém deve-se destacar para a solução de 10 g/l, com o maior número de amostras.

Tabela 19 - Cálculo da Taxa de Corrosão para o AISI 316, conforme a norma ASTM G1 [35].

Amostra	Solução [g/l]	Área da superfície exposta [cm ²]	Tempo de exposição [h]	Perda de massa [g]	Massa volúmica [g/cm ³]	Taxa de corrosão desejada [mm/ano]	Taxa de Corrosão [mm/ano]
AISI316-01				-			-
AISI316-02	10			0,001			0,003
AISI316-03				0,001			0,003
AISI316-04				0,001			0,003
AISI316-05	20			-			-
AISI316-06		2,8353	1344	-	7,85	87600	-
AISI316-07				0,001			0,003
AISI316-08	30			-			-
AISI316-09				0,001			0,003
AISI316-10				-			-
AISI316-11	40			-			-
AISI316-12				0,001			0,003

4.1.2.1. Análise quantitativa do AISI 316 com Image J

O *software* Image J foi novamente empregue para o processamento das imagens das amostras corroídas, com o intuito de obter mais informações sobre os efeitos da corrosão. Nesta análise, foram selecionadas as amostras com maior percentagem de corrosão: AISI316-01, AISI316-03 e AISI316-07 (ver Figura 23).

As amostras AISI316-01 e AISI316-03 estiveram imersas na solução de 10 g/l, a qual mereceu maior destaque e atenção para este material, por apresentarem uma taxa de corrosão relevante e elevados valores estimados para a área corroída. Enquanto isso, a terceira amostra esteve imersa na solução de 30 g/l, que neste material não possuiu nenhum destaque ou impacto relevante, porém esta amostra apresentou a segunda maior área corroída.

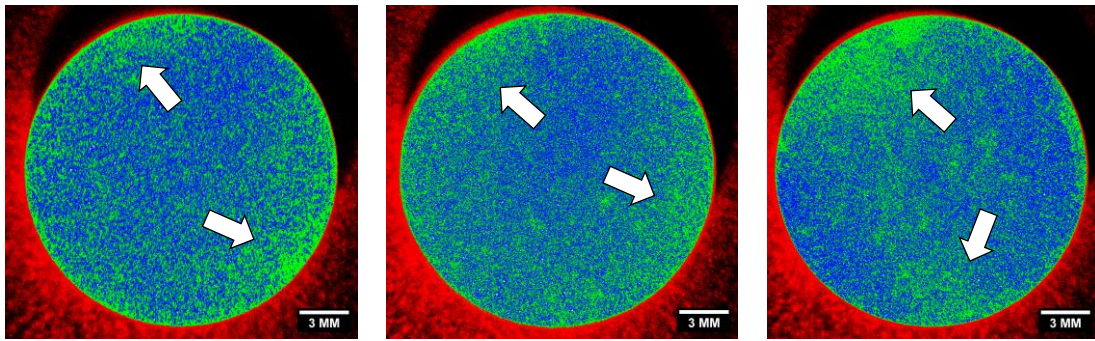


Figura 23 - Ilustração das três amostras mais corroídas do AISI 316: AISI316-01, AISI316-03 e AISI316-07, à esquerda, ao centro e à direita, respetivamente, com o filtro “BRGBMYW”.

Pelas imagens, pode-se verificar que a corrosão existente no AISI 316 decorre de forma uniforme, isto é, ao longo de toda superfície. Porém, existe a concentração de corrosão nas bordas das amostras e nenhum pico de concentração de corrosão pela região central.

Para conhecer as regiões da corrosão nas amostras de AISI 316, foram também desenvolvidas imagens em *Surface Plot*, podendo ser visto na Figura 24. Novamente, a diferença entre alturas, por causa da rugosidade na superfície, pode impactar nos resultados desta análise.

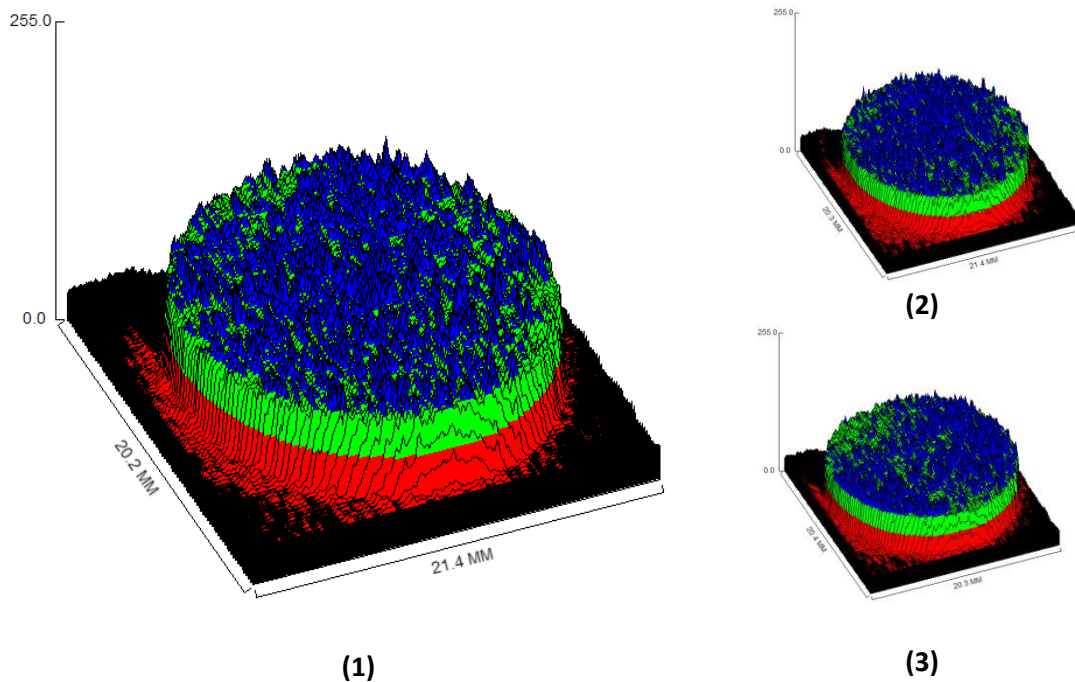


Figura 24 - Amostras mais corroídas do AISI 316, pela análise do *software* Image J, com filtro “BRGBMYW” e gerado *Surface Plot*; (1) Amostra AISI 316-01, (2) Amostra AISI 316-03 e (3) Amostra AISI 316-07.

Com o ajuste no *Threshold*, pelo Image J, novas imagens foram geradas, com o contraste em preto e branco. Porém, o AISI 316 apresenta uma corrosão muito dispersa pela superfície das amostras, tornando difícil a identificação de corrosão, exceto pelas bordas de algumas das amostras que possuem uma concentração maior de corrosão, tal como AISI 316-01 e AISI 316-07. De seguida, foi gerado as respetivas versões em *Surface Plot* destas amostras (ver a Figura 25 e Figura 26).

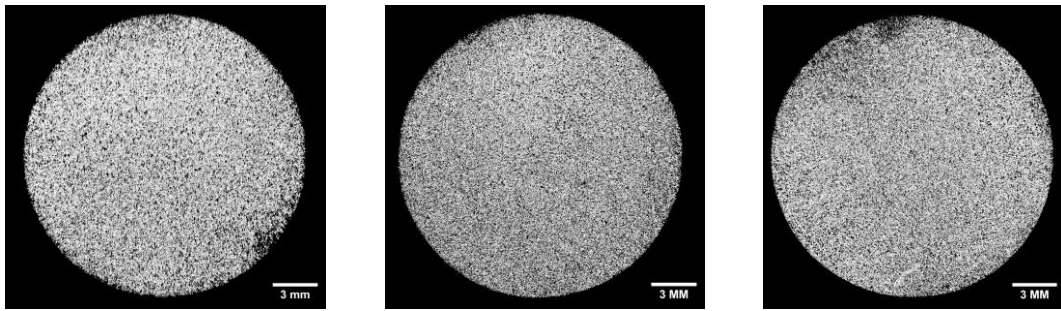


Figura 25 - Ilustração das três amostras mais corroídas do AISI 316, AISI316-01, AISI316-03 e AISI316-07, à esquerda, ao centro e à direita, respetivamente, com ajuste de *Threshold*.

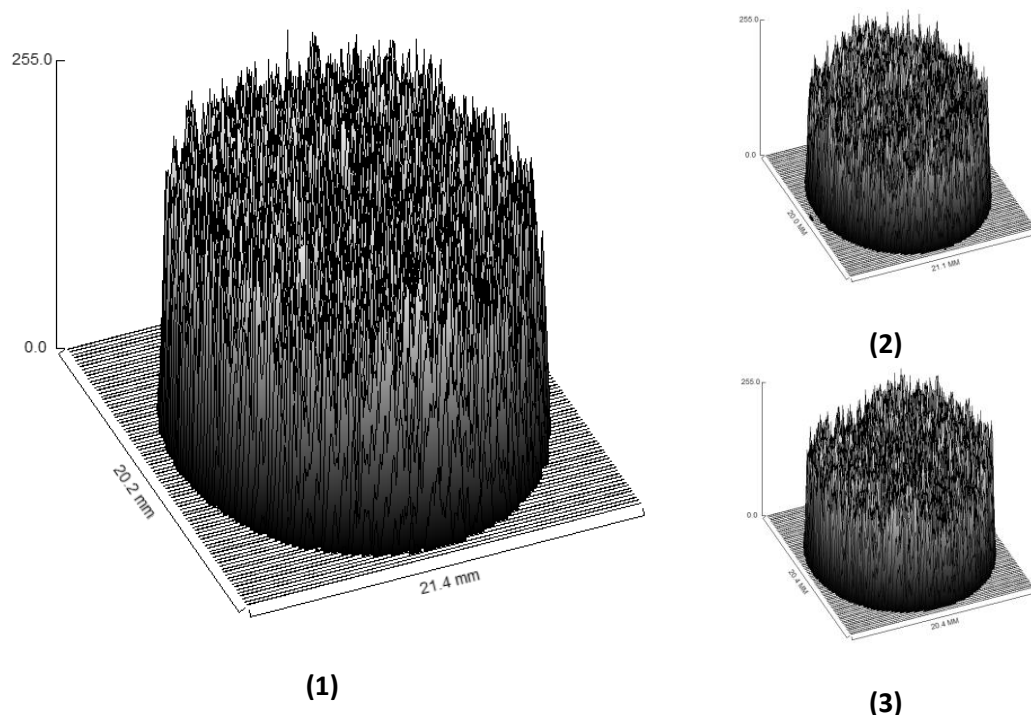


Figura 26 - Amostras mais corroídas do AISI 316, pela análise do *software* Image J, com ajuste do *Threshold* e gerado *Surface Plot*; (1) Amostra AISI 316-01, (2) Amostra AISI 316-03 e (3) Amostra AISI 316-07.

Todas as imagens tratadas e obtidas durante a análise quantitativa com o Image J, podem ser observadas no APÊNDICE D.

Assim como decorreu no AISI 304, não foi possível calcular o *Pitting Factor* e a probabilidade de amostras com picadas, como sugere a norma ASTM G46 [28].

4.2. Discussão de resultados

No início desta investigação foi demonstrado e explicado as diferenças na composição química entre os AISI 304 e AISI 316. De seguida, no subcapítulo anterior, 4.1.1, ficou claro que a presença de Mo na composição do AISI 316 é relevante para a sua proteção contra a corrosão. A duração de oito semanas de imersão para estes materiais mostrou-se um período temporal

Resultados e Discussão




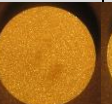
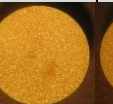
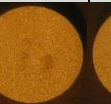
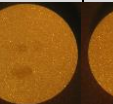
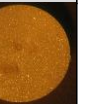

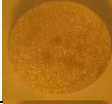
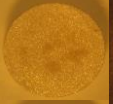
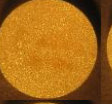
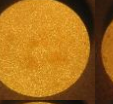
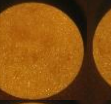
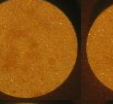
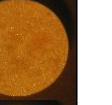



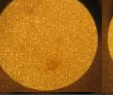
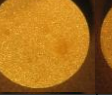
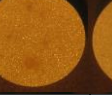
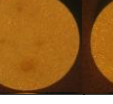

muito curto, pelo menos para o AISI 316 que não sofreu qualquer ataque corrosivo visível, enquanto o AISI 304 já apresentava sinais de corrosão uniforme e, possivelmente, por picadas logo na segunda semana de imersão.

O AISI 304 contém evidências de corrosão em todas as amostras, como ilustrado no “mapa de intensidade” da Tabela 13, porém as soluções precisam ser discutidas devido aos resultados obtidos. Isto porque, as soluções de 10 g/l e 20 g/l apresentaram amostras bem corroídas superficialmente, fato confirmado pelo cálculo de área corroída na Tabela 14, no entanto não obtiveram qualquer variação em sua massa, pelo menos não na escala de 0,0001 g, além de exemplificar e demonstrar o fenômeno de corrosão uniforme.

Já as amostras imersas em 30 g/l e 40 g/l apresentam também bons indícios de corrosão uniforme, tal como o cálculo de área corroída possui valores elevados, sendo confirmado a posteriori pela perda de massa existente, embora em valores baixos. De ressaltar que estas duas concentrações são valores contidos entre a concentração salina da água do mar de 35 g/l, como dito anteriormente. Por isso, devido a presença de zonas de corrosão dispersas e outras concentradas, é expectável a existência de corrosão uniforme e em profundidade, respetivamente, nestas soluções. De ressaltar que não foi a concentração com maior teor salino a detentora do título de mais corrosiva, nomeadamente a solução de 40 g/l, fato intrigante, visto que apenas umas de suas amostras possuía evidência expressiva de corrosão.

A Tabela 20, contém as TOP 3 amostras com mais corrosão visual na superfície, conforme a classificação obtida no “mapa de intensidade”. Deve-se frisar que duas amostras (AISI304-08 e AISI304-09) pertencem à solução de concentração igual a 30 g/l e a terceira amostra (AISI304-10) pertence à solução de concentração igual a 40 g/l.

Tabela 20 - TOP 3 amostras do AISI 304 que sofreram mais corrosão.

Provete	Semana								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
AISI304-08		-							
AISI304-09		-							
AISI304-10		-							

A Figura 27 demonstra as três amostras com a maior perda de massa, sendo que todas estiveram imersas na solução de concentração igual a 30 g/l. Sendo assim, revela que esta concentração, sobre a uma temperatura constante de 40°C, possa ser próxima à de um ponto crítico para o desenvolvimento de corrosão, localizada e em profundidade, no AISI 304.

Numa análise global, as amostras AISI304-07, AISI304-08 e AISI304-09 foram identificadas com os maiores indícios de corrosão após análise e validação discutidos anteriormente, como o cálculo da perda de massa e cálculo da área corroída. Entretanto, na avaliação do “Mapa de intensidade” de corrosão, através da Tabela 13, visualmente a amostra AISI 304-07 aparenta

ter pouca ou nenhuma corrosão na sua superfície, apenas sob um olhar mais atento permite-se observar uma coloração ligeiramente mais escura, causando assim uma média muito baixa no “Mapa de intensidade” (0,44 valores) se comparado ao AISI304-09 (3 valores). Em contrapartida, a Tabela 11 expõe que foi detetada perda de massa, por consequência sinaliza a presença de corrosão. Dessa forma, permite-se entender que a corrosão esteja a decorrer ao longo da sua superfície.

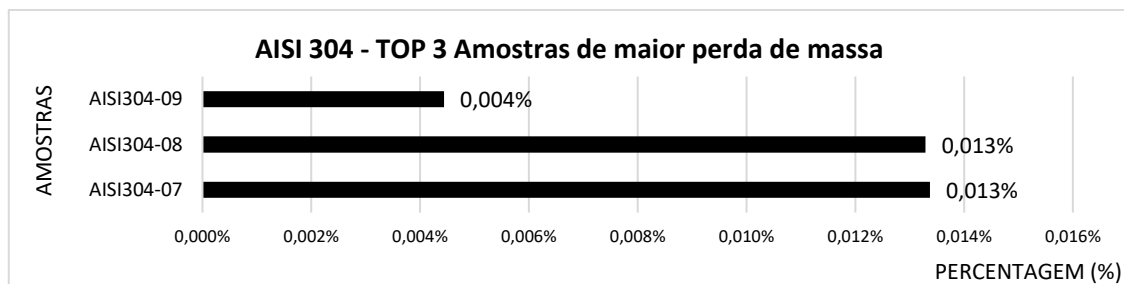


Figura 27 - Gráfico das TOP 3 amostras mais corroídas, neste caso ambas pertencentes à solução de NaCl com concentração de 30 g/l.

Nas amostras de AISI 316 pode-se conhecer que as concentrações definidas para este ensaio causaram o desenvolvimento de corrosão uniforme, estando distribuída pela superfície, sendo que em algumas amostras existiam pequenas concentrações nas bordas das amostras. Diferente do fenómeno observado nas amostras de AISI 304.

Nos AISI 316 os sinais de corrosão não estiverem fortemente presentes nas soluções de 30 g/l e 40 g/l, como no AISI 304. Nesse, a solução com maior destaque para corrosão foi a solução de 10 g/l, como mencionado anteriormente, após análise cuidadosa pela tabela de perda de massa, Tabela 16, pela estimativa de área corroída através do Image J, Tabela 18, e, também, pelo cálculo da taxa de corrosão, Tabela 19.

O AISI 316 apresentou mais amostras com perda de massa quando comparado ao AISI 304, sendo 6 amostras e 4 amostras, respetivamente. Porém, todas as amostras possuem o mesmo valor para perda de massa (0,004%), resultando assim numa taxa de corrosão semelhante entre elas (0,003 mm/ano).

Segundo o estudo desenvolvido por Livia Mello *et al* [55], em complemento à pesquisa científica de Mesquita *et al* [56], ambos identificaram que o Mo contido no AISI 316 aumenta a resistência à corrosão por picadas quando imerso em meios alcalinos, através do filme passivo. Em contrapartida, reflete a falta de capacidade de capturar os iões de cloreto existentes na solução, onde o desenvolvimento de corrosão localizada poderá ser facilitada.

Os fatores de corrosão podem ser influenciados pelo pH da concentração, temperatura do ambiente de exposição e iões de cloreto (Cl⁻) impactam diretamente na resistência dos aços inoxidáveis, sendo que este último pode ser o principal culpado por corrosão localizada ou por picada [57], [58]. Com isto, pretende-se dizer que, seria preciso analisar a concentração de pH das soluções salinas, instrução esta que não estava contida na norma ASTM G48, aplicar métodos eletroquímicos, para aprofundar o conhecimento sob o comportamento do filme passivo após um ambiente hostil, e, novamente, ajustar o horizonte temporal, uma vez que oito

Resultados e Discussão

semanas para este ensaio não foram suficientes para desenvolvimento notável de corrosão localizada no AISI 316. Porém é uma possibilidade como discutido e demonstrado.

Muitos dos pontos de análise solicitados pela ASTM G48 [48] foram atingidos, como avaliação visual das amostras, reprodução fotográfica das superfícies e cálculo da perda de massa. Além disso, também foi sugerido utilizar metodologias de análise da norma ASTM G46 [28], como medição da profundidade máxima, profundidade média e densidade da corrosão em profundidade, porém, como já mencionado anteriormente, estes dados não foram possíveis de se obter devido a inacessibilidade e indisponibilidade das ferramentas para esta análise.

Contudo, focando apenas na norma referencial do ensaio utilizado, a ASTM G48 [48], que mesmo com diversas alterações na sua execução, pode-se afirmar que os principais pontos de análise foram recolhidos e atingidos. Como extra, ainda foi possível atender a uma solicitação da norma ASTM G1 [41], o cálculo da taxa de corrosão, sendo de relevada importância para estimar a quantidade de corrosão que poderá decorrer ao longo de um ano, para condições salinas semelhantes.

5. Conclusão

5.1. Conclusões finais

Finalizada a parte prática desta investigação, a recolha e tratamento dos dados mostrou-se de grande importância para o entendimento dos resultados após as oito semanas de amostras imersas. O conhecimento técnico adquirido durante a pesquisa para revisão bibliográfica mostrou-se de grande apoio no direcionamento para as decisões tomadas durante a análise quantitativa no final do ensaio, uma vez que as principais tipologias de corrosão possíveis de ocorrer já eram conhecidas. Dessa forma, traduzir as leituras obtidas pelo software Image J, foi facilitada por se saber o que é pretendido.

Apesar do ensaio de imersão ter sido uma adaptação da norma ASTM G48, onde foram alterados diversos parâmetros e inclusive o tipo de solução a utilizar, este mostrou-se capaz de expor resultados de importância científica, uma vez que ficou nítido a diferença de resistência à corrosão entre o AISI 304 e o AISI 316, em parte devido à presença de Mo na composição deste último. Porém, para validar esta afirmação seria necessário realizar outros métodos de análise química, para explicar estas diferenças de resistências entre materiais, assim como entender o comportamento do filme passivo, aos quais não se obteve acesso atempadamente.

Pode ser visto que o AISI 304 sofreu maior nível de corrosão quando imerso a uma concentração de 30 g/l, quando o esperado era que a solução de 40 g/l, que continha maior nível salino, fosse a que obtivesse maior destaque no nível de degradação das suas amostras. Este fenómeno carece de uma investigação aprofundada, para melhor percepção desta ocorrência, mas certamente existirá algum ponto crítico na resistência à corrosão do AISI 304, acreditando-se que estará próximo da concentração de 30 g/l. Em adição ao dito anteriormente, acredita-se poder estar relacionado diretamente à capacidade de resistência e absorção do filme passivo composto por iões de Cl⁻, para além de estar 5 g/l abaixo da concentração salina da água do mar.

O AISI 316 visualmente não indicava apresentar corrosão, porém com um olhar mais cuidadoso, pode-se observar que existiam manchas levemente escuras na sua superfície. A partir daí, a metodologia de análise do software Image J auxiliou para perceber que este material apresenta sinais de corrosão uniforme ou localizada na sua superfície. Diferente do AISI 304, a solução de maior relevância para causar corrosão foi a de 10 g/l, onde as amostras apresentavam as maiores áreas corroídas, perda de massa e taxa de corrosão. Porém, não se deve esquecer que

Conclusão

a solução de 30 g/l possuía uma amostra com elevada área corroída, como discutido anteriormente.

O software Image J mostrou-se uma ferramenta relevante para análise quantitativa de imagens, capaz de realizar diversas funcionalidades, embora possua um menu com design simples e básico. No entanto, é necessário grande dispêndio de tempo para aprender e adquirir conhecimento suficiente para se trabalhar autonomamente e, se pretendido, o automatizar, pela criação de macros, em vias de evitar repetir os mesmos procedimentos de tratamentos para diversas imagens.

Por último, sob um panorama global o ensaio decorreu bem, muitos pontos de análise sugeridos pela norma ASTM G48 foram atendidos, assim como pela norma ASTM G1. Entre os pontos negativos, destaca-se não se ter conseguido atender também às análises sugeridas pela norma ASTM G46, como estimar a profundidade do fenómeno de corrosão (sobretudo na presença de picadas), por não se conseguir acesso a um equipamento compatível para esta análise. Porém, os resultados obtidos mostraram-se conclusivos suficientemente para conhecer e demonstrar

5.2. Limitações e trabalhos futuros

Ao fim desta investigação, pode-se entender as principais diferenças entre os AISI 304 e AISI 316 quando imersos em soluções salinas semelhantes e expostos à uma temperatura constante de 40oC. No entanto, a janela temporal de oito semanas demonstrou-se curto suficiente para não desenvolver nenhum tipo de corrosão visível no AISI 316. Além disso, foi observado que as amostras com maior índice de corrosão estiveram imersas na concentração de 30 g/l de NaCl, indicando que nestas condições existe um ponto crítico na capacidade de resistência à corrosão para o AISI 304.

Por isso, como proposta de trabalho futuro, sugere-se que o aumento da duração do ensaio seja considerado como primordial. Adicionalmente, como visto que a solução de 30 g/l de NaCl foi a mais crítica para o AISI 304, seria de interesse científico uma nova comparação entre estes materiais ensaiados, mas em soluções com concentrações próximas a esta que foi crítica, como 25 g/l, 27,5 g/l, 32,5 g/l e 35 g/l. A alteração de temperatura de ensaio também poderá auxiliar em obter resultados distintos. Além disso, inserir um terceiro material para se comparar, sugerindo-se o 304L, por possuir uma variação no seu teor de carbono, o que possivelmente poderá ser benéfico e aumentar a sua resistência à corrosão, face ao AISI 304.

Além disso, sugere-se também utilizar outro tipo de soluções, como a solução de cloreto férrico conforme a norma ASTM G48, em vez da solução de NaCl, nas mesmas concentrações ou nas concentrações sugeridas anteriormente. Todavia, a utilização de concentrações semelhantes permitiria ficar a conhecer qual solução pode ser mais corrosiva, uma vez que ambas são soluções salinas, mas com diferentes composições químicas.

Se for pretendido utilizar o software Image J para análise quantitativa das amostras, deve-se ter em atenção a rugosidade superficial, por ter sido uma limitação identificada durante a análise de resultados. Por isso, como já dito anteriormente, é ideal haver amostras referenciais, com a superfície retificada e polida, diminuindo assim a rugosidade superficial. Dessa forma, ao

Conclusão

gerar o Surface Plot os resultados poderão ser mais fidedignos e acreditando-se que exibirá apenas zonas corroídas, para além de eliminar os pontos brancos, resultados do reflexo da luz, nas imagens convertidas em 8-bit.

Por fim, não foi possível conhecer a profundidade do fenómeno de corrosão, eventualmente associadas a possíveis zonas de picadas, como é solicitado pela norma ASTM G46. Por isso, recomenda-se a adoção de novas metodologias de avaliação das amostras, como microscopia, análise por polarização e criação de curvas de polarização, para validar os resultados obtidos durante a investigação, por análise quantitativa.

Conclusão

Referências

- [1] A. F. Padilha & L. C. Guedes, *Aços Inoxidáveis Austeníticos - Microestrutura e Propriedades*. São Paulo: Hemus Editora Ltda., 1994.
- [2] M. P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials Processes and Systems*. 2010.
- [3] J. Heo, J. Lee, S. Kim, A. Alfantazi, and S. O. Cho, "Corrosion resistance of austenitic stainless steel using cathodic plasma electrolytic oxidation," *Surf Coat Technol*, vol. 462, p. 129448, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2023.129448.
- [4] American Society for metals, *ASM Metals Handbook*, Ninth., vol. Volume 3. Ohio, 1980.
- [5] R. Baboian, *Corrosion Tests and Standards - Application and Interpretation*. 1995.
- [6] S. Jia, Q. Tan, J. Ye, Z. Zhu, and Z. Jiang, "Experiments on dynamic mechanical properties of austenitic stainless steel S30408 and S31608," *J Constr Steel Res*, vol. 179, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jcsr.2021.106556.
- [7] Cunat J.-P., *Manual de Aceros Inoxidables de Euro-Inox, Serie Materiales y sus Aplicaciones, The European Stainless Steel Development Association.*, vol. Volumen 1. 2002.
- [8] Colombier y Hochmann, *Aceros Inoxidables; Aceros Refractarios*, Ediciones URMO. Bilbao, 1965.
- [9] A. Shokri and M. Sanavi Fard, "Corrosion in seawater desalination industry: A critical analysis of impacts and mitigation strategies," Nov. 01, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135640.
- [10] A. F. Padilha and P. R. Rios, "Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels," *January 18*, São Paulo, 2002.
- [11] A. Alhazaa and N. Haneklaus, "Diffusion bonding and transient liquid phase (TLP) bonding of type 304 and 316 austenitic stainless steel—A review of similar and dissimilar material joints," May 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/met10050613.
- [12] J. Luiz Cardoso, "Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço super austenítico AL 6XN Plus e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304L, 316L e 317L," 2011.
- [13] K. Li *et al.*, "Pitting corrosion of 304 stainless steel in secondary water supply system," *Corrosion Communications*, vol. 7, pp. 43–50, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.corcom.2021.11.010.
- [14] R. M. Pimenta, "Aluminização por cementação em caixa de aço AISI 304L," Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.
- [15] A. Kasha, K. V. Srinivasan, S. O. Obadimu, and K. I. Kourousis, "Immersion corrosion of material extrusion steel 316 L: Influence of immersion time and surface roughness," *Mater Today Commun*, vol. 35, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.106394.
- [16] J. L. Cardoso, "Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço superaustenítico AL 6XN PLUS e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304L, 316L e 317L," Universidade Federal de Fortaleza, Fortaleza, 2011.
- [17] J. Beatriz Bastos da Fonseca, "Aplicação de técnicas eletroquímicas na caracterização e envelhecimento acelerado de revestimentos anticorrosivos industriais e a sua correlação com os métodos convencionais," Universidade do Porto, Porto, 2019.
- [18] W. Francisco and W. E. Francisco Junior, "Ensino de métodos anticorrosivos: Experimentação com uso de problemas abertos," *Educación Química*, vol. 24, no. EXTRAORD. 2, pp. 480–484, Nov. 2013, doi: 10.1016/S0187-893X(13)72516-3.

Referências

- [19] D. J. Finamore, "Avaliação da corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso aerado utilizando a técnica de cupons de perda de massa," 2016.
- [20] "ASTM G15-02 Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing," 2002 [Online]. Available: www.astm.org
- [21] P. J. N. Casimiro, "Materiais de contacto com água para consumo humano, mecanismos de degradação e contaminação," 2010.
- [22] K. Eguchi, "Quantitative analysis of initiation site of pitting corrosion on type 304 austenitic stainless steel," *Corros Sci*, vol. 221, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111312.
- [23] L. Sun, Z. Xiong, J. Qiu, Y. Zhu, and D. D. Macdonald, "Corrosion behavior of carbon steel in dilute ammonia solution," *Electrochim Acta*, vol. 364, p. 137295, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2020.137295.
- [24] J. Li *et al.*, "Study on pitting corrosion behavior and semi in-situ pitting corrosion growth model of 304 L SS with elastic stress in NaCl corrosion environment," *Corros Sci*, vol. 211, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110862.
- [25] M. A. M. Ibrahim, S. S. Abd El Rehim, and M. M. Hamza, "Corrosion behavior of some austenitic stainless steels in chloride environments," *Mater Chem Phys*, vol. 115, no. 1, pp. 80–85, May 2009, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2008.11.016.
- [26] L. C. Gontijo, ; R Machado, ; L C Casteletti, ; S E Kuri, and ; P A P Nascente, "Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI 304L e AISI 316L nitretados a plasma," São Carlos, 2007.
- [27] Z. Wei *et al.*, "Failure mechanisms and modes analysis of vehicle exhaust components and systems," *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*, pp. 393–432, 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-800950-5.00018-1.
- [28] "ASTM G46-21 Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion 1," 2021 doi: 10.1520/G0046-21.
- [29] P. Ernst, N. J. Laycock, M. H. Moayed, and R. C. Newman, "The mechanism of lacy cover formation in pitting," *Corros Sci*, vol. 39, no. 6, pp. 1133–1136, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0010-938X(97)00043-7.
- [30] P. Ernst and R. C. Newman, "Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition," *Corros Sci*, vol. 44, no. 5, pp. 943–954, May 2002, doi: 10.1016/S0010-938X(01)00134-2.
- [31] G. L. De Faria, L. B. Godefroid, G. A. De Faria, and E. C. Da Cunha, "Avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular em aços inoxidáveis aplicados em chapas expandidas," Natal, 2016.
- [32] J. Carlos de Lacerda, "Comportamento em fadiga e corrosão de um aço UNS S31803 com diferentes frações de ferrita-austenita," Ouro Preto, 2015.
- [33] "ASTM A262-85 Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels," 1985
- [34] C. Vargel, "Exfoliation corrosion," *Corrosion of Aluminium*, pp. 199–208, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-08-099925-8.00016-8.
- [35] C. Pina, T. De, and M. Amaro, "Monitorização e simulação de afluências salinas a sistema de saneamento em zonas costeiras O Caso do Subsistema de Alcântara, em Lisboa Outubro 2016," 2016.
- [36] A. S. S. Vieira, "Caracterização da cinética de formação da Flor de Sal," Universidade de Aveiro, Aveiro, 2015.
- [37] F. Miguel Metelo Ferreira and D. Teresa Cunha Diamantino Doutora Filomena Martins, "Estudo da Corrosividade de Materiais Metálicos em Ambientes de Envelhecimento Acelerado," 2018.

Referências

- [38] E. J. Wartha, N. J. de G. Filho, and R. M. de Jesus, "O experimento da gota salina e os níveis de representação em química," *Educación Química*, vol. 23, no. 1, pp. 55–61, Jan. 2012, doi: 10.1016/S0187-893X(17)30099-X.
- [39] G. S. Haynes and R. Baboian, *Laboratory Corrosion Tests and Standards*. Florida: ASTM Special Technical Publication 866, 1983.
- [40] F. Paula da Cruz, P. Fernandes Pereira, and B. Botelho Saleh, "Desenvolvimento de um método eletroquímico para caracterização de efluente industrial tratado para fins de fertirrigação," Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - Campus Rio Verde, Rio Verde, 2019.
- [41] "ASTM G1-17 Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens," 2017
- [42] Z. Zhang, H. Wang, H. Qian, Q. Feng, X. Jin, and F. Fan, "Comparative analysis and applicability of corrosion test methods for construction steel components," *Case Studies in Construction Materials*, vol. 18, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.cscm.2023.e02034.
- [43] R. M. Katona, A. W. Knight, M. Maguire, C. R. Bryan, and R. F. Schaller, "Considerations for realistic atmospheric environments: An application to corrosion testing," *Science of the Total Environment*, vol. 885, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.163751.
- [44] "ISO-9227:2017 Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests," 2017
- [45] "ISO 8407:2021 Corrosion of metals and alloys - Removal of corrosion products from corrosion test specimens," 2021 [Online]. Available: www.iso.org
- [46] "ASTM B117-11 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog)," 2011 doi: 10.1520/B0117-11.
- [47] M. Talebi, M. Zeinoddini, M. Mo'tamedi, and A. P. Zandi, "Collapse of HSLA steel pipes under corrosion exposure and uniaxial inelastic cycling," *J Constr Steel Res*, vol. 144, pp. 253–269, May 2018, doi: 10.1016/J.JCSR.2018.02.003.
- [48] "ASTM G48-11 Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution 1," 2011, doi: 10.1520/G0048-11R15.
- [49] "ISO 21207:2004 Corrosion tests in artificial atmospheres - Accelerated corrosion tests involving alternate exposure to corrosion-promoting gases, neutral salt-spray and drying," 2004 [Online]. Available: www.iso.org
- [50] Felipe da Cruz Dias, "Uso do Software Image J para Análise Quantitativa de Imagens de Microestruturas de Materiais," Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, São José dos Campos, 2008.
- [51] J. Chen, Q. Zhang, Q. A. Li, S. L. Fu, and J. Z. Wang, "Corrosion and tribocorrosion behaviors of AISI 316 stainless steel and Ti6Al4V alloys in artificial seawater," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 24, no. 4, pp. 1022–1031, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63157-5.
- [52] B. A. Obadele, A. Andrews, M. B. Shongwe, and P. A. Olubambi, "Tribocorrosion behaviours of AISI 310 and AISI 316 austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution," *Mater Chem Phys*, vol. 171, pp. 239–246, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.013.
- [53] A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, "Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H₂SO₄," *Corros Sci*, vol. 50, no. 3, pp. 780–794, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2007.11.004.
- [54] K. SUGIMOTO and Y. SAWADA, "The Role of Alloyed Molybdenum in Austenitic Stainless Steels in the Inhibition of Pitting in Neutral Halide Solutions," *CORROSION*, vol. 32, no. 9, pp. 347–352, Sep. 1976, doi: 10.5006/0010-9312-32.9.347.

Referências

- [55] L. S. Mello, E. A. Souza, and J. A. C. P. Gomes, “Estudo de corrosão localizada dos aços inoxidáveis em sistemas de resfriamento industrial,” Salvador, 2012.
- [56] T. J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Kinsman, and R. P. Nogueira, “Anomalous corrosion resistance behavior of Mo-containing SS in alkaline media: The role of microstructure,” *Mater Chem Phys*, vol. 126, no. 3, pp. 602–606, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.01.013.
- [57] F. Moura De Souza, R. Santiago, and A. I. de Carvalho Santana, “Observação do efeito da concentração de Cloreto e do PH do meio oxidante sobre os processos corrosivos nos aços AISI 304 e 316,” Búzios, 2016.
- [58] H. Ramdane, N. Benaïoun, M. Guezoul, N. Moulayat, and V. Craciun, “Investigation of the corrosion-preventing properties of nickel-coated austenitic stainless steel (AISI 304) in NaOH and NaOH + 10% NaCl solutions,” *Inorg Chem Commun*, vol. 152, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110671.

Declaração de Integridade

Declaro ter conduzido este trabalho académico com integridade. Não plagiei ou apliquei qualquer forma de uso indevido de informações ou falsificação de resultados ao longo do processo que levou à sua elaboração.

Declaro que o trabalho apresentado neste documento é original e de minha autoria, não tendo sido utilizado anteriormente para nenhum outro fim.

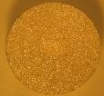

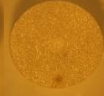
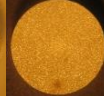
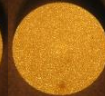
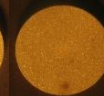
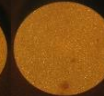
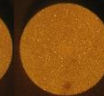

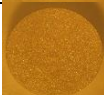
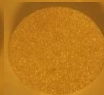
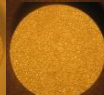
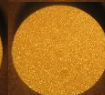
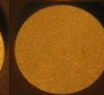
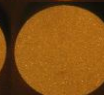
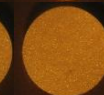
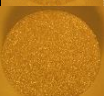


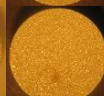
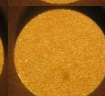
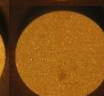
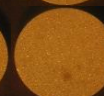
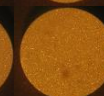

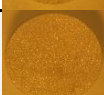
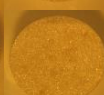
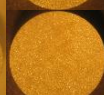
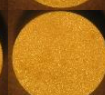
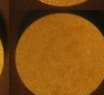
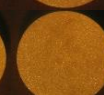
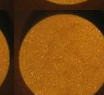

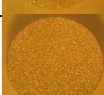
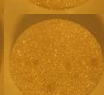
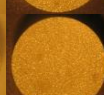
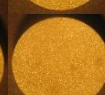
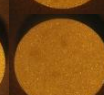

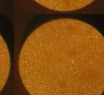
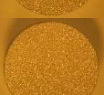
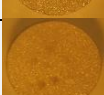
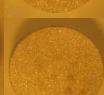
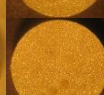
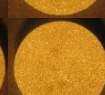
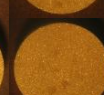
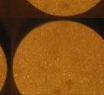
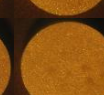
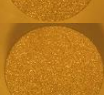
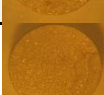
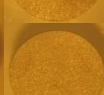
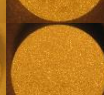
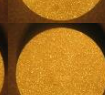
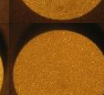
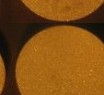
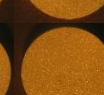
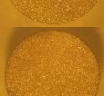
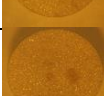
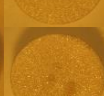
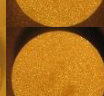
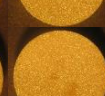
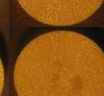
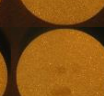
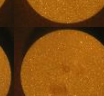

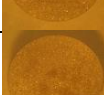
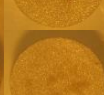
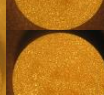
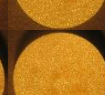
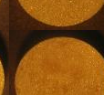
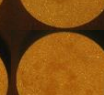

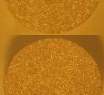
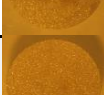

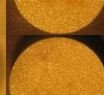
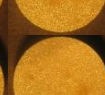
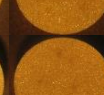

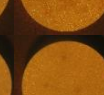
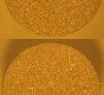
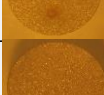
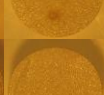

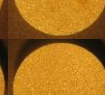
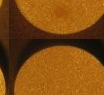
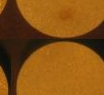

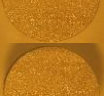
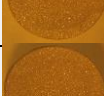
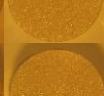
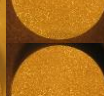
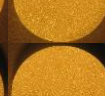
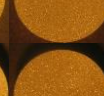

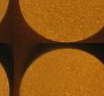
Declaro ainda que tenho pleno conhecimento do Código de Conduta Ética do P.PORTO.

NOME: Breno Oswaldo Perdigão Fontes Botelho

ISEP, Porto, 23 de julho de 2024

Declaração de Integridade

Apêndice A – Estado visual da superfície das amostras do AISI 304

		Semana								
Provete		0	1	2	3	4	5	6	7	8
10g/L	AISI304-01		-							
	AISI304-02		-							
	AISI304-03		-							
20g/L	AISI304-04		-							
	AISI304-05		-							
	AISI304-06		-							
30g/L	AISI304-07		-							
	AISI304-08		-							
	AISI304-09		-							
40g/L	AISI304-10		-							
	AISI304-11		-							
	AISI304-12		-							

Apêndice A

Apêndice B – Estado visual da superfície das amostras do AISI 316

		Semana								
Provete		0	1	2	3	4	5	6	7	8
10g/L	AISI316-01		-							
	AISI316-02		-							
	AISI316-03		-							
20g/L	AISI316-04		-							
	AISI316-05		-							
	AISI316-06		-							
30g/L	AISI316-07		-							
	AISI316-08		-							
	AISI316-09		-							
40g/L	AISI316-10		-							
	AISI316-11		-							
	AISI316-12		-							

Apêndice C – Imagens do AISI 304 obtidas por análise quantitativa com o *software* Image J

	Amostra	Original	Convertida em 8-BIT	Histograma (8-BIT)	Convertida em RGB	Surface Plot (RGB)	Convertida em B&W	Surface Plot (B&W)
30g/L	AISI304-08			 <small> 0 255 H: 206252 Min: 0 Max: 255 Max: 255 StdDev: 24.191 Min: 0 (107.78) Sum: 107 Count: 256 </small>				
	AISI304-09			 <small> 0 255 H: 206410 Min: 0 Max: 255 Max: 255 StdDev: 23.845 Min: 0 (107.78) Sum: 107 Count: 256 </small>				
40g/L	AISI304-10			 <small> 0 255 H: 206252 Min: 0 Max: 255 Max: 255 StdDev: 24.191 Min: 0 (107.78) Sum: 107 Count: 256 </small>				

Apêndice D – Imagens do AISI 316 obtidas por análise quantitativa com o *software* Image J

	Amostra	Original	Convertida em 8-BIT	Histograma (8-BIT)	Convertida em RGB	Surface Plot (RGB)	Convertida em B&W	Surface Plot (B&W)
10g/L	AISI316-01			 H: 250222 Min: 0 Max: 255 Mean: 125.000 StdDev: 100.000 Min: 0 Max: 255 Mean: 125.000 StdDev: 100.000				
	AISI316-03			 H: 250222 Min: 0 Max: 255 Mean: 125.000 StdDev: 100.000 Min: 0 Max: 255 Mean: 125.000 StdDev: 100.000				
30g/L	AISI316-07			 H: 250222 Min: 0 Max: 255 Mean: 125.000 StdDev: 100.000 Min: 0 Max: 255 Mean: 125.000 StdDev: 100.000				

Anexo E – Temperatura vs Dados de massa volúmica para ensaio ASTM B117

Temperatura [°C]	Massa volúmica para 5% de concentração salina [g/cm ³]
20	1.032360
21	1.032067
22	1.031766
23	1.031458
24	1.031142
25	1.030819
26	1.030489
27	1.030152
28	1.029808
29	1.29457
30	1.029099
31	1.028735
32	1.028364
33	1.027986
34	1.027602
35	1.027212
36	1.026816
37	1.026413
38	1.026005
39	1.025590
40	1.025170