



Mestrado em Engenharia de Materiais

**Estudo do fenómeno de corrosão sob tensão em
aço inoxidável austenítico**

Dissertação para a obtenção de Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Joana Coelho da Silva Gonçalves - nº de aluno 20162057

Barcarena

Junho de 2023



Mestrado em Engenharia de Materiais

Estudo do fenómeno de corrosão sob tensão em aço inoxidável austenítico

Dissertação para a obtenção de Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Elaborado por:

Joana Coelho da Silva Gonçalves - nº de aluno 20162057

Orientado por:

Professor Doutor Manuel José Moreira de Freitas

Barcarena

Junho de 2023

Página deixada em branco intencionalmente.

Agradecimentos

Finda esta etapa e olhar para esta acumulação de folhas como um sinónimo de mais um objetivo cumprido, é com enorme prazer que expresso aqui os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma direta ou indireta, permitiram que este trabalho se concretizasse.

À Atlântica – Instituto Universitário, por me ter proporcionado a oportunidade de um estudo adequado e contínuo, para minha melhoria pessoal e profissional.

Ao Professor Doutor Manuel Freitas, orientador desta tese pelo seu incentivo e orientação sempre com sugestões muito importantes.

O meu sincero agradecimento à Eng.^a Marta Freitas, responsável técnica da Unidade de Ensaios Mecânicos do Laboratório de Materiais do Instituto de Soldadura e Qualidade, pois sem a sua competência profissional, paciência, atenção, conhecimento técnico, apoio, sugestões e incentivo não teria conseguido alcançar este marco.

Gostaria de agradecer aos meus colegas do LABMAT do Instituto de Soldadura e Qualidade pela pelo apoio, amizade e espírito de grupo que permitiu ultrapassar as dificuldades encontradas.

Por último, mas não menos importante, o mais profundo agradecimento ao meu companheiro de vida, Pedro Freire, que me acompanha e incentiva incondicionalmente o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Página deixada em branco intencionalmente.

Resumo

A corrosão sob tensão (CST) é uma falha estrutural causada pela exposição simultânea a um estado de tensão e um ambiente corrosivo. A maioria das ligas metálicas está submetida em ambientes que requerem uma atenção cuidadosa do tipo de liga no projeto do equipamento ou componente.

A presente dissertação de Mestrado incidiu na realização de ensaios para o estudo da corrosão sob tensão em aços inoxidáveis austeníticos (WP347H) num ambiente com cloreto de sódio e após sensibilização do material. Consistiu também como objetivo do trabalho o desenvolvimento e validação do método de ensaio no Laboratório de Materiais (LabMat) do Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ).

Para a realização dos ensaios foi necessário numa primeira fase fazer alterações ao equipamento de ensaios de CST, alteração ao modo de visualização da carga aplicada através da técnica de extensometria para a aquisição de dados através de um programa executável construído a partir do software *LabView*.

Na segunda fase, a seleção do modo de arrefecimento rápido em água do material após a sensibilização pelo tratamento térmico artificial a 650°C nos intervalos de tempo a 1h e 100h. Na terceira fase, os provetes foram submetidos aos ensaios de CST com um critério de paragem às 480h (20 dias), com posterior observação fractográfica e análise quantitativa através do MEV-EDS.

Os resultados obtidos demonstraram as condições em que a CST se verifica nesta liga de aço inoxidável austenítico. A sensibilização da liga através do tratamento térmico ao provocar precipitação de carbonetos de cromo nos limites de grão, provoca a ocorrência de CST com as condições de carga adequadas.

Palavras-chave:

Corrosão Sob Tensão, aço inoxidável austenítico, sensibilização, precipitados de carboneto de cromo

Abstract

Stress corrosion cracking (SCC) is structural failure caused by simultaneous exposure to a stressed state and a corrosive environment. Most metallic alloys are subjected to environments that require careful attention to the alloy type in equipment or component design.

This Master's thesis is focused on carrying out tests for the study of stress corrosion in austenitic stainless steels (WP347H) in an environment with sodium chloride and after sensitization of the material. Another objective of the work was the development and validation of the test method at the Materials Laboratory (LabMat) of the “Instituto de Soldadura e Qualidade” (ISQ).

In order to perform the tests, it was necessary in a first phase, to make changes to the SCC test equipment, changing the mode of visualization of the applied load through the extensometry technique for data acquisition through an executable program built from LabView software.

In the second phase, the selection of the rapid water cooling mode of the material after the sensitization by the artificial heat treatment at 650°C in the time intervals of 1h and 100h. In the third phase, the specimens were submitted to the SCC tests with a stop criterion at 480h (20 days), with subsequent observation of fractographic and quantitative analysis through SEM-EDS.

The results obtained demonstrate the conditions under which SCC occurs in this austenitic stainless-steel alloy. The sensitization of the alloy through heat treatment by causing precipitation of chromium carbides in the grain joints, causes the occurrence of SCC with the appropriate loading conditions.

Keywords:

Stress Corrosion Cracking, austenitic stainless steel, sensitization, chromium carbide precipitates

Índice

Agradecimentos.....	iv
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Índice.....	viii
Índice de figuras.....	xi
Índice de tabelas.....	xvii
Lista de abreviaturas e siglas.....	xviii
Lista de símbolos.....	xix
Introdução.....	1
Desenvolvimento.....	3
1. Revisão bibliográfica.....	3
1.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos (Fe-Ni-Cr).....	3
1.1.1. Características.....	3
1.1.2. Mecanismo de Resistência à Corrosão.....	5
1.1.3. Efeitos da Composição Química.....	5
1.1.4. Sensibilização (tratamento térmico).....	7
1.2. Corrosão.....	9
1.2.1. Fundamentos.....	9
1.2.2. Tipos de corrosão.....	10
1.3. Corrosão Sob Tensão (CST).....	11

1.3.1.	Características	11
1.3.2.	Fatores influenciadores	12
1.3.3.	CST em aços inoxidáveis austeníticos	18
1.4.	Prevenção de CST	19
1.5.	Métodos de ensaios de CST	19
1.5.1.	Aspetos gerais dos ensaios de CST.....	20
1.5.2.	Filosofias dos ensaios de CST.....	20
1.5.3.	Tipos de provetes e modo de carregamento	21
1.5.4.	Provetes lisos.....	22
1.5.5.	Ensaio de carga constante.....	22
2.	Equipamento e provetes de CST.....	24
2.1.	Equipamento para os ensaios de CST	24
2.2.	Provetes para os ensaios de CST	26
3.	Fase experimental – Resultados e Discussão.....	27
3.1.	Plano e procedimento de ensaios.....	27
3.2.	Caracterização do material	28
3.3.	Tratamento térmico (sensibilização)	29
3.4.	Análise microestrutural	30
3.4.1.	Microscópio Ótico (MO).....	31
3.4.2.	Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV)	34
3.5.	Ensaio de Corrosão Sob Tensão	39

3.5.1. Preparação dos provetes CST	39
3.5.2. Condições de ensaio	40
3.5.3. Ensaio CST	43
3.5.4. Análise de resultados de ensaio e discussão.....	51
Conclusões e trabalhos futuros.....	58
Bibliografia.....	60
Anexos.....	64
Anexo A - <i>Software</i> /executável CST	65
Anexo B - Certificado de calibração máquina eletromecânica	66
Anexo C - Calibração das Células de Carga Corrosão sob Tensão	71
Anexo D - Propriedades químicas e mecânicas do aço WP347H.....	74
Anexo E – Equipamentos e consumíveis para o tratamento térmico e análise microestrutural	75
Anexo F – Análise microestrutural	77
Anexo G – Controlo dimensional dos provetes CST	83
Anexo H – Certificado de análise NaCl	84
Anexo I – Análise complementar superfícies de fratura por MEV-EDS	86

Índice de figuras

Figura 1 – Diagrama correspondente aos ajustes da composição química para as necessidades de propriedades. Adaptado de (McGuire, 2008).	4
Figura 2 – Diagrama <i>Schaeffler-Delong</i> de constituição de aços inoxidáveis. Adaptado de (MIGAL.CO, 2022)	6
Figura 3 – Solubilidade do carbono num aço inoxidável austenítico. Adaptado de (Scatigno, 2016).....	8
Figura 4 – Representação esquemática da precipitação de carbonetos de cromo. Adaptado de (Jones D. A., 1996).....	8
Figura 5 – Curva de sensibilização de tempo-temperatura e teor de carbono. Adaptado de (McGuire, 2008).....	9
Figura 6 – Distribuição dos tipos de corrosão mais comuns em aços inoxidáveis. Adaptado de (Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, 2000)	11
Figura 7 – Condições para ocorrência de CST. Adaptado de (Cheng, 2013).....	12
Figura 8 – Diagrama esquemático do tipo de defeitos superficiais que podem promover a CST. Adaptado de (Raja & Shoji, 2011).	14
Figura 9 - Representação dos mecanismos de CST: (a) dissolução de deslizamento; (b) fragilização por hidrogénio. Adaptado de (Fontana, 1986).	16
Figura 10 – Imagens esquemáticas do tipo de fissuras, (a) fissura intergranular e (b) fissura transgranular. Adaptado de (Féron, Guerre, Herms, & Laghoutaris, 2016)	16
Figura 11 – Curva esquemática da taxa de propagação de uma fissura típica em função do comportamento da intensidade da tensão na ponta da fissura. Adaptado de (Jones R. H., 2003)	18
Figura 12 – Tipos de provetes normalmente usados em ensaios de CST: (a) provete liso de tração Adaptado de (ASTM E8/E8M, 2022); (b) provete C-ring Adaptado de (Féron,	

Guerre, Herms, & Laghoutaris, 2016), (c) provete WOL Adaptado de (Pedefferri, 2018)	21
Figura 13 – Apresentação de dados de ensaio de CST, produzidos por ensaios de carga constante. Adaptado de (Raja & Shoji, 2011)......	23
Figura 14 – Equipamento de ensaios CST. Adaptado de (Caltech Engineering Servives, 2022)......	24
Figura 15 – Fotografias ilustrativa de uma célula adaptada com extensómetros; (a) localização dos quatro pontos de extensómetros, (b) ilustração dos seis extensómetros soldados em série.	25
Figura 16 – Sistema de aquisição de dados para o <i>LabView</i>	26
Figura 17 – Provete cilíndrico de dimensões pequenas. Adaptado de (ASTM E8/E8M, 2022)......	26
Figura 18 – Diagrama TTT para as principais transformações que podem ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos no estado sólido. Adaptado de (Plaut, Herrera, Escriba, Rios, & Padilha, 2007)	27
Figura 19 – Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração convencionais.	29
Figura 20 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra sem tratamento térmico.....	32
Figura 21 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após sensibilização de 1h a 650°C com arrefecimento ao ar.	32
Figura 22 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após sensibilização de 1h a 650°C com arrefecimento em água	33
Figura 23 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após sensibilização de 100h a 650°C com arrefecimento ao ar.	33

Figura 24 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após sensibilização a 100h a 650°C com arrefecimento em água	34
Figura 25 – Micrografia obtida por MEV com o mapeamento EDS da amostra após sensibilização de 1h a 650°C com arrefecimento em água.	35
Figura 26 – Micrografia obtida por MEV com o mapeamento EDS da amostra após sensibilização de 100h a 650°C com arrefecimento em água.	36
Figura 27 - Micrografia obtida por MEV com o mapeamento EDS da amostra sem tratamento térmico com a evidencia da composição química na matriz	37
Figura 28 - Micrografia obtida por MEV na amostra com o mapeamento EDS da amostra após sensibilização de 1h a 650°C com arrefecimento em água, evidenciando precipitado de nióbio na matriz austenítica	38
Figura 29 – Fotografia ilustrativa do provete CST após preparação de lixas.....	39
Figura 30 – Tubagem ilustrativa com a demonstração do sentido das tensões radial e longitudinal.....	41
Figura 31 - Equipamento para os ensaios CST com os vários componentes existentes no banco de ensaios.	43
Figura 32 – Fotografia promenorizada das 3 células de ensaio. [1] Célula para a condição de ensaio a $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, [2] Célula para a condição de ensaio a $0,5\sigma_y (\pm 60^\circ C)$, [3] Célula para a condição de ensaio a $0,5\sigma_y (Tamb)$	44
Figura 33 – Curva tensão vs tempo dos três provetes que não foram submetidos à sensibilização (sem tratamento térmico) em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_y(Tamb)$, (c) $0,5\sigma_y(\pm 60^\circ C)$	45
Figura 34 – Curva tensão vs tempo dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 1h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_y(Tamb)$, (c) $0,5\sigma_y(\pm 60^\circ C)$	46

Figura 35 – Curva tensão vs tempo dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 100h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$	47
Figura 36 – Superfícies de fraturas dos três provetes sem tratamento térmico, em cada condição de ensaio obtidas através do MEV, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$	48
Figura 37 - Superfícies de fraturas dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 1h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio obtidas através do MEV, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$	49
Figura 38 – - Superfícies de fraturas dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 100h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio obtidas através do MEV, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$	50
Figura 39 – Espectros obtidos por MEV-EDS do provete com a condição de ensaio $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, sensibilizado durante 100h e arrefecido em água.....	52
Figura 40 – Espectros obtidos por MEV-EDS do provete com a condição de ensaio $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, sensibilizado durante 100h e arrefecido em água.	53
Figura 41 – Espectros obtidos por MEV-EDS do provete com a condição de ensaio $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$, sensibilizado durante 100h e arrefecido em água.	54
Figura 42 – Comparação entre o Material sem sensibilização vs $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$	55
Figura 43 - Comparação entre o Material sem sensibilização vs $0,5\sigma_{y(Tamb)}$	55
Figura 44 – Comparação entre o Material sem sensibilização vs $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$	56
Figura 45 - Mufla Protherm PAF 110/15_PC442T.....	75
Figura 46 - Prensa de montagem metalográfica a quente Struers LaboPress-3	75

Figura 47 – (a) Resina termoplástica transparente designada de Clarofast, (b) Resina termoendurecível preta designada por Multifast; ambas as resinas são da marca Struers	75
Figura 48 - Máquina automática de polimento Metkon ACCURA 102.....	76
Figura 49 – Equipamento de contraste eletroótico Struers Polectrol.....	76
Figura 50 – MO Carl Zeiss com software de aquisição de imagem Axiotech.	76
Figura 51 – MEV Zeiss DSM 962 (Electron gun: W filament, Accelerating voltage: 1-20keV, “Out-lens” detectors, Oxford INCAx-act LN2-free Analytical 10 [mmX] Silicon Drift Detector with PentaFET precision, resolution of 125eV, JEOL JSM 6500F + EDS Oxford.X – Max; Fabricante – Zeiss.	76
Figura 52 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra sem tratamento térmica, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X.	77
Figura 53 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após 1h a 650°C com arrefecimento ao ar, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X.....	78
Figura 54 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após 1h a 650°C com arrefecimento em água, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X.	79
Figura 55 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após 100h a 650°C com arrefecimento ao ar, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X... ..	80
Figura 56 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após 100h a 650°C com arrefecimento em água, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X.	81
Figura 57 - Micrografias obtida por MEV com o mapeamento EDS das amostras com arrefecimento ao ar, evidenciado no limite de grão precipitado de nióbio. (a) amostra após 1h a 650°C e (b) amostra após 100h a 650°C.	82

Figura 58 – Micrografias complementares das superfícies de fraturas dos três provetes sem tratamento térmico obtidas através do MEV, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$86

Figura 59 – Micrografias complementares das superfícies de fraturas dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 1h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$87

Figura 60 – Micrografias complementares das superfícies de fraturas dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 100h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$88

Índice de tabelas

Tabela 1 – Composição química obtida do aço WP347H.	28
Tabela 2 – Resultados obtidos para as propriedades mecânicas.....	28
Tabela 3 - Condições de serviço	40
Tabela 4 – Condições de ensaio em termos de tensão	42
Tabela 5 – Medição de parâmetros	42
Tabela 6 – Requisitos de composição química. Adaptado de (ASME BPVC.II.A, SA-403/SA-403M, 2019).....	74
Tabela 7 – Requisitos das propriedades mecânicas. Adaptado de (ASME BPVC.II.A, SA-403/SA-403M, 2019) (ASME BPVC.II.A, SA-213/SA-213M, 2019)	74
Tabela 8 – Controlo dimensional dos provetes CST	83

Lista de abreviaturas e siglas

ASTM	American Society for Testing and Materials
CST	Corrosão Sob Tensão
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
HRB	Dureza Rockwell escala B
HV	Dureza Vickers
ISO	International Standard Organization (Organização Internacional de Normalização)
LABMAT	Laboratório de Materiais
MEV	Microscópio eletrônico de varrimento
MO	Microscópio ótico
NACE	National Association of Corrosion Engineers
TTT	Transformação Tempo Temperatura

Lista de símbolos

A	Alongamento
A (Lc)	Comprimento da zona útil
Al	Alumínio
C	Carbono
Co	Cobalto
Cr	Crómio
Cu	Cobre
D	Diâmetro
Fe	Ferro
G	Comprimento de referência inicial
g	Gramma
H	Hidrogénio
kg	Quilograma
K_{ICST}	Limiar de intensidade de tensão em CST
kN	Quilo Newton
l	Litro
Mn	Manganês
Mo	Molibdénio
MPa	Mega Pascal
N	Azoto
NaCl	Cloreto de sódio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
O	Oxigénio

°C	Celsius
\varnothing_E	Diâmetro externo
P	Fósforo
P	Pressão
R	Raio
Rm	Tensão máxima
Rp0.2%, σ_y	Tensão de cedência
S	Enxofre
Si	Silício
t	Espessura
Tamb	Temperatura ambiente
t _f	Tempo para a falha
V	Vanádio
V _{patamar}	Velocidade de patamar
μm	Mícron
μS	MicroSiemens
σ	Tensão
σ_{init}	Tensão inicial aplicada
σ_L	Tensão longitudinal
σ_{Ser}	Tensão de serviço
σ_R	Tensão radial
σ_{th}	Limiar de tensão

Introdução

As preocupações constantes com a proteção do meio ambiente traduzem-se nos contínuos melhoramentos dos equipamentos industriais, tendo em vista a obtenção de uma maior eficiência ao nível dos processos. Para a concretização deste objetivo, em relação aos materiais utilizados em processos industriais, os requisitos de operação passam muitas vezes pelo recurso a condições que envolvem temperaturas e pressões mais elevadas do que as convencionais (Yuan, et al., 2014).

Os aços inoxidáveis desempenham um importante papel no mundo moderno. Os aços inoxidáveis austeníticos foram desenvolvidos em Essen, na Alemanha, no início do século XX e representam hoje cerca de dois terços da produção mundial de aços inoxidáveis. O seu desenvolvimento contínuo conduziu a composições de aço complexas com quantidades consideráveis de elementos de liga. Elementos esses que são incorporados naturalmente no aço por diversas razões, mas o propósito final é a obtenção de propriedades mecânicas e/ou maior resistência à corrosão (em especial em aplicações em alta temperatura) (Plaut, Herrera, Escriba, Rios, & Padilha, 2007).

O aço inoxidável austenítico 347 é amplamente utilizado no projeto de componentes para a operação a longo prazo em aplicações de alta temperatura (Källqvist & Andrén, 1999), como reatores nucleares, caldeiras e unidades químicas (Qu, Wang, Wang, & Chen, 2016). Quando este tipo de liga é selecionado para estas aplicações, e se o aço 347 tratado com solução for colocado em serviço numa temperatura do intervalo de sensibilização (450°C a 800°C), é possível que se formem precipitados de carboneto de Crómio porque há carbono livre na solução sólida. Este fenómeno acontece antes da precipitação do carboneto de nióbio, resultando na baixa resistência à corrosão (Kina, Souza, Tavares, Souza, & Abreu, 2008).

De entre as diferentes formas de corrosão está a corrosão sob tensão (CST), tendo esta uma diferença bastante notável em relação à corrosão em geral. Embora a última possa ser visível, monitorizada, permitida e/ou corrigida a CST em geral não se manifesta até que ocorra a falha do equipamento. Nas indústrias de processo, as consequências deste evento são em parte económicas, incluindo perda de produto, perda de tempo de produção devido á falha, altos custos iniciais de material ao selecionar ligas resistentes, custos de manutenção, substituição e inspeção (Loto, 2017).

Segundo *Revie & Uhlig*, a CST é um tipo de fissuração que ocorre quando um material suscetível é exposto em simultâneo a um estado de tensão e ambiente que causam CST, podem ser fissuração intergranular, transgranular ou a combinação de ambas (*Revie & Uhlig*, 2008).

O objetivo deste trabalho incidiu na realização de ensaios de CST, ou seja, promover a CST pelo método de carregamento de carga constante, num ambiente contendo cloreto de sódio e após a sensibilização (tratamento térmico) do aço WP347H. Os provetes foram obtidos a partir do material retirado das serpentinas da radiação e da convecção do forno de uma refinaria. Tem também como objetivo o desenvolvimento e possível validação do procedimento de ensaio no Laboratório de Materiais (LabMat) do Instituto de Soldadura e Qualidade (ISQ). Para além destes ensaios foram realizados ensaios convencionais complementares para efeitos de análise e comparação de resultados.

A seleção deste tipo de material, o aço WP347H, deu-se pelo facto de ser o tipo de material mais usado em ambiente de refinaria para aplicações em alta temperatura e o tipo de material que seria interessante e disponível para objeto de estudo no LabMat (laboratório de Materiais).

O trabalho encontra-se organizado em 4 partes; a introdução, o desenvolvimento, que está dividido em 3 capítulos, a conclusão e a bibliografia.

O capítulo 1 do desenvolvimento apresenta uma revisão bibliográfica dos aços inoxidáveis austeníticos desde as suas características, mecanismos de resistência à corrosão, efeitos da composição química e a sensibilidade. Também é apresentado neste capítulo a corrosão, tendo como foco principal a CST (características, fatores influenciadores, condições de ocorrência e métodos de ensaio).

No capítulo 2 apresenta-se o equipamento de CST e o tipo de provetes a ensaiar.

No capítulo 3 são descritos todos os procedimentos efetuados para a preparação e realização dos ensaios de CST. De forma resumida também são descritos os ensaios convencionais complementares e respetivos resultados. E por fim são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de CST e discussão dos mesmos.

Nas conclusões são identificados os principais resultados do trabalho realizado e apontadas algumas evoluções que possam ser efetuadas em trabalhos futuros.

Desenvolvimento

1. Revisão bibliográfica

1.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos (Fe-Ni-Cr)

1.1.1. Características

Os aços inoxidáveis austeníticos são os tipos de aços mais comuns e familiares do aço inoxidável, e são facilmente identificáveis por não serem magnéticos. Este tipo de aços inoxidáveis têm a qualidade de ser moldáveis e soldáveis, são utilizados com êxito desde temperaturas criogénicas até temperaturas incandescentes de fornos (McGuire, 2008).

O aço inoxidável austenítico é uma liga de ferro e cromo (Fe-Cr), que contém cerca de 16 a 25% de cromo (Cr), formada pela adição de elementos de liga estabilizantes como o níquel (Ni), manganês (Mn) e o azoto (N), que expande o domínio austenítico (γ) no diagrama ferro-carbono (McGuire, 2008).

Estes tipos de aços apresentam vantagens do ponto de vista metalúrgico, podem ser dúcteis o suficiente para serem facilmente formados pelas mesmas ferramentas que são usados para o aço carbono, mas também podem ser extraordinariamente resistentes no trabalho a frio. A sua fase austenítica de estrutura cúbica de faces centradas é caracterizada por ser paramagnética, e por possuir propriedades mecânicas de excelente ductilidade, rápidas taxas de endurecimento e excelente tenacidade (ASM Handbook, 2005).

Este conjunto de propriedades pode, no entanto, ser controlado mediante ajustes da composição acompanhados com processos de fabrico adequados às necessidades aplicáveis (Figura 1). No entanto, é de mencionar que o teor de cromo é limitativo a favor dos métodos de produção, e com vista a colmatar esta influência faz-se uso da adição de outro elemento de liga para melhorar a resistência à corrosão (ASM Handbook, 2005).

Em aplicações em alta temperatura a liga austenítica pode passar por vários estados que facilitam a sensibilização, com fenómenos de corrosão intergranular. Com a exposição térmica há a precipitação de carbonetos de crómio promovidos pela sua difusão, principalmente nos limites de grão da austenite, ficando estas zonas com menor disponibilidade de crómio para as ações de passivação por formação de óxidos deste elemento. No entanto, através de ajustes na composição este fenómeno pode ser minimizado, reduzindo os teores de carbono máximo em solução. Contudo, este processo implica custos significativos, pelo que é mais comum utilizar elementos estabilizadores de carbono, nomeadamente o nióbio ou o titânio (ASM Handbook, 2005).

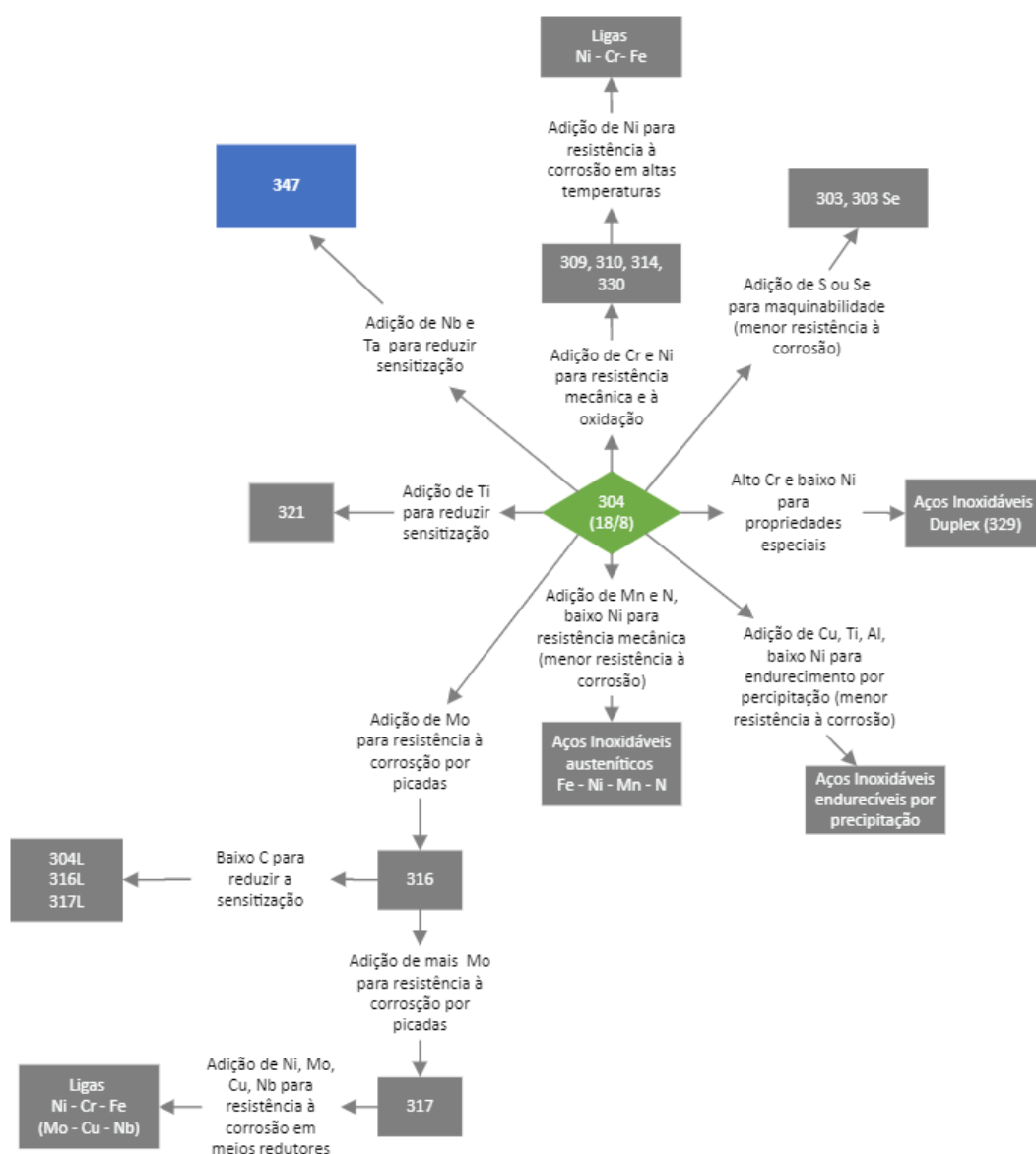


Figura 1 – Diagrama correspondente aos ajustes da composição química para as necessidades de propriedades. Adaptado de (McGuire, 2008).

1.1.2. Mecanismo de Resistência à Corrosão

Nos aços inoxidáveis austeníticos o mecanismo de proteção dá-se essencialmente pela formação de uma camada ou filme de óxido de cromo que atua como barreira e separa o metal da atmosfera circundante. Este óxido tem como características a elevada aderência e impermeabilidade aos agentes oxidantes. O grau de proteção proporcionado é função da espessura da camada do óxido, da sua continuidade, coerência e adesão ao metal e as difusidades de oxigénio (ASM Handbook, 2005).

A passivação é preservada porque a formação da camada de proteção resulta da resposta do material à oxidação, por conseguinte a sua resposta é permanente e regenerável. Assim sendo, compreende-se que a presença de oxigénio é essencial para conceder uma maior resistência à corrosão deste tipo de ligas. No entanto, existe ainda alguma confusão quanto ao termo passivação, que é usado para descrever um tratamento químico para melhorar a resistência à corrosão, como a anodização, mas também para explicar a formação de modo natural do filme protetor na presença de oxigénio (ASM Handbook, 2005).

1.1.3. Efeitos da Composição Química

O Crómio é o elemento essencial para a formação do filme passivo. Contudo, outros elementos podem influenciar o desempenho na formação e conservação do filme, nenhum dos outros elementos presentes consegue de modo singular produzir de forma eficaz esta propriedade. Este filme começa a ser observado em valores mínimos de 10% Cr, mas a sua estabilidade consegue-se em teores de 17 a 20% Cr. Porém para teores muito superiores a estes, dão-se efeitos adversos nas propriedades mecânicas, processos de fabrico, soldabilidade ou em aplicações que implicam certas exposições térmicas. Para contornar estes inconvenientes, é mais eficiente recombinar o teor de outros elementos de liga para melhorar a inércia das ações corrosivas, nomeadamente o níquel, manganês, molibdénio, carbono e azoto (ASM Handbook, 2005) (McGuire, 2008). Deste modo a estrutura austenítica é preservada, tal como mostra o diagrama de *Schaeffler-Delong*, Figura 2 (McGuire, 2008) (Fritz, 2020).

O Níquel é adicionado em quantidades suficientes para estabilizar a estrutura de austenite, portanto melhora as propriedades mecânicas (alta tenacidade e resistência tanto para altas temperaturas como para baixas temperaturas) e características de fabrico. Para além destes, promove a repassivação essencialmente em ambiente anaeróbicos, por essa razão é muito útil na resistência à corrosão em ácidos minerais. O aumento do níquel de 8 a 10% diminui a resistência à corrosão sob tensão, mas é restabelecida para valores de 20 a 30% (ASM Handbook, 2005) (McGuire, 2008).

O Manganês em quantidades moderadas e em associação com teores de níquel desempenha funções concedidas ao níquel. Contudo, a presença de manganês atua em conjunto com o enxofre de modo a formar os sulfuretos de manganês. A morfologia e composição dos sulfuretos podem ter efeitos fundamentais na resistência à corrosão, especialmente em relação à corrosão por picadas (ASM Handbook, 2005) (McGuire, 2008).

A presença do Azoto nas ligas de aços inoxidáveis austeníticos é muito vantajosa dado que atrasa o desenvolvimento da corrosão por picadas e a formação da fase sigma (σ) (ASM Handbook, 2005).

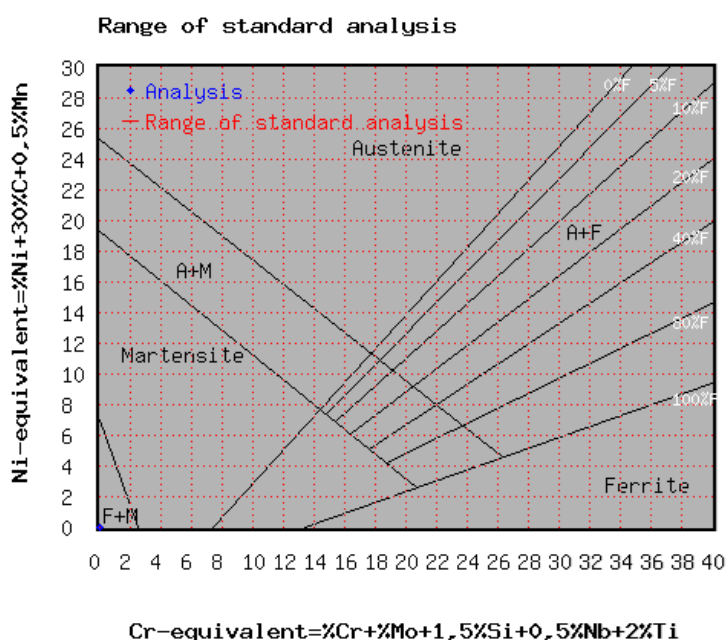


Figura 2 – Diagrama Schaeffler-Delong de constituição de aços inoxidáveis. Adaptado de (MIGAL.CO, 2022)

O elemento molibdénio, combinado em quantidades moderadas com o crómio, é muito eficaz na estabilização do filme passivo durante a presença de cloreto ou outros halogenetos que têm propensão em criar ambientes corrosivos e desenvolver corrosão intersticial ou por picadas. Ainda assim, a presença de Mo pode conseguir diminuir significativamente a resistência à corrosão em meios com ácido nítrico (ASM Handbook, 2005) (Roberge, 2000).

O Carbono é muito útil porque permite o endurecimento da liga por meio de processos de tratamento térmico, facultando propriedades à liga de resistência em aplicações em alta temperatura. Todavia, para outras aplicações a adição de carbono será prejudicial à resistência à corrosão (ASM Handbook, 2005) (Sourmail, 2001).

O Nióbio é um dos elementos de liga amplamente utilizados e a sua adição nos aços é benéfica para as propriedades mecânicas pelo refinamento do tamanho de grão e reforço por precipitação. Funciona como elemento de formação de carbonetos fortes, Nb e são frequentemente usados para prevenir a sensibilização e aumentar a resistência à corrosão em aços inoxidáveis austeníticos. Além deste o titânio também é usado para a formação de carbonetos (Liu, et al., 2021) (Fritz, 2020).

1.1.4. Sensibilização (tratamento térmico)

Um tratamento térmico incorreto pode causar alterações prejudiciais na microestrutura do aço inoxidável. Quando o aço é submetido a temperaturas entre os 425°C a 870°C, o carbono dissolvido pode precipitar da solução sólida supersaturada como carbonetos. Esses carbonetos são ricos em crómio sob a forma de Cr_{23}C_6 e precipitam sobretudo nos limites de grão. A Figura 3 mostra como a solubilidade de carbono na fase austenítica é muito baixa mesmo a temperaturas consideravelmente altas (McGuire, 2008).

Sempre que a precipitação é relativamente contínua, o aço inoxidável torna-se suscetível à corrosão intergranular, dissolução da camada. Este tipo de sensibilização também reduz a resistência a outro tipo de corrosão, tais como corrosão sob tensão e em alguns casos pode ser resultante da precipitação de nitretos de crómio (ASM Handbook, 2005).

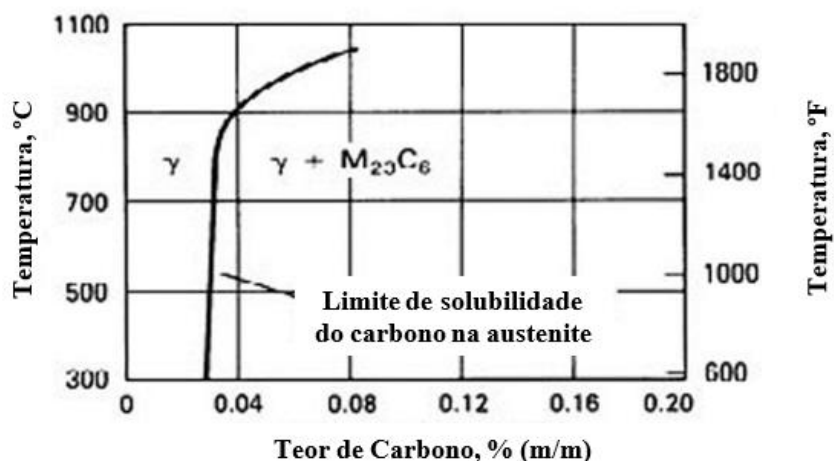


Figura 3 – Solubilidade do carbono num aço inoxidável austenítico. Adaptado de (Scatigno, 2016)

A Figura 4 representa de forma esquemática a precipitação de carbonetos de cromo nos limites de grão e a região adjacente empobrecida de cromo, região essa que irá sofrer corrosão intensa, pois apresenta um potencial anódico maior que os precipitados de carbonetos e interior dos grãos (Jones D. A., 1996).

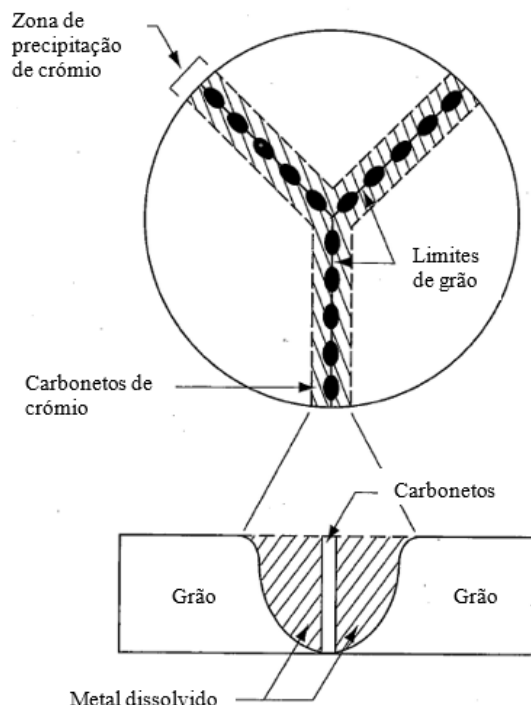


Figura 4 – Representação esquemática da precipitação de carbonetos de cromo. Adaptado de (Jones D. A., 1996)

As curvas de sensibilização de tempo-temperatura disponíveis fornecem informação e orientação de modo a evitar a sensibilização e ilustram o efeito do teor de carbono neste fenómeno (ASM Handbook, 2005). A Figura 5 apresenta as curvas de sensibilização, evidenciando que a formação dos carbonetos depende da percentagem de carbono, temperatura e tempo, a precipitação ocorre na região à direita das curvas.

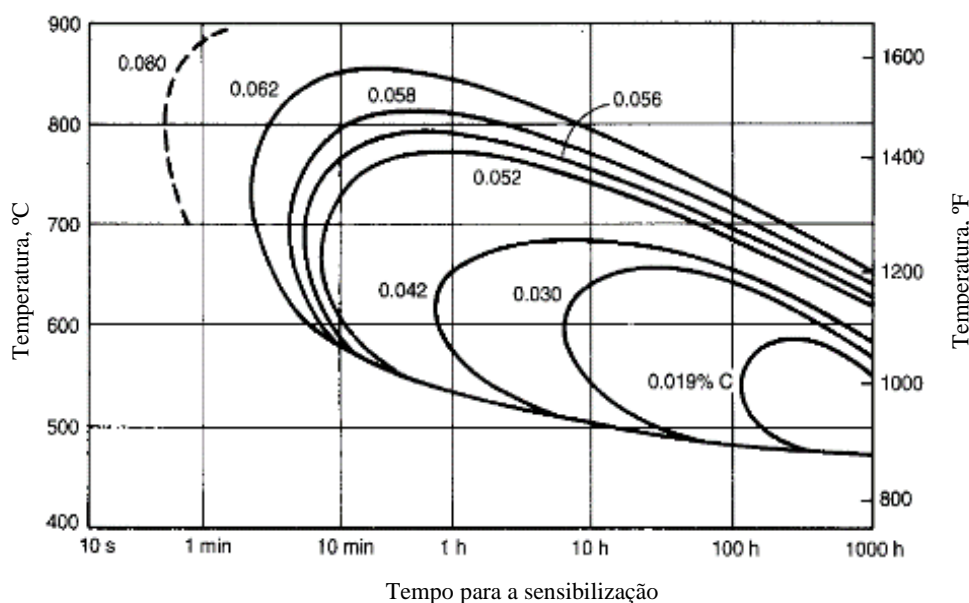


Figura 5 – Curva de sensibilização de tempo-temperatura e teor de carbono. Adaptado de (McGuire, 2008).

1.2. Corrosão

1.2.1. Fundamentos

Nos materiais metálicos a corrosão, perda real de material por dissolução, é definida como uma interação físico-química de um metal com um meio do qual resultam modificações das propriedades do material e a sua degradação funcional é frequente. É um processo eletroquímico, ou seja, há uma transferência de eletrões de uma espécie química para a outra. Os átomos de compostos metálicos caracteristicamente perdem ou desistem de eletrões no que é chamado de reação de oxidação. (Callister, Jr. & Retchwisch, 2013).

O metal, o ânodo, sofre uma reação de oxidação na qual os átomos são ionizados, representada pela reação (Askeland, Fulay, & Wright, 2010):



Os processos catódicos, reações de redução, formam um subproduto gasoso, sólido ou líquido no cátodo. Os possíveis processos catódicos são os seguintes (Askeland, Fulay, & Wright, 2010):

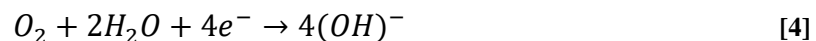
⇒ Reação de redução de iões de hidrogênio (ausência de O₂) num meio ácido:



⇒ Reação de redução numa solução ácida na presença de O₂:



⇒ Reação de redução num meio neutro ou básico na presença de O₂:



1.2.2. Tipos de corrosão

Os aços inoxidáveis austeníticos são particularmente utilizados em ambientes húmidos. Em geral este tipo de ligas são mais ou menos resistentes à corrosão por picadas e *crevice* (fenda). A resistência a estes tipos de corrosão é de elevada importância em ambiente contendo cloretos. Dado os altos teores de cromo e molibdénio, estes tipos de aços revelam maior resistência em soluções agressivas e o teor de níquel elevado reduz o risco de corrosão sob tensão (CST), sendo este o tipo de corrosão com maior percentagem em modos de falha em aços inoxidáveis, tal como mostrado na Figura 6 (Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, 2000).

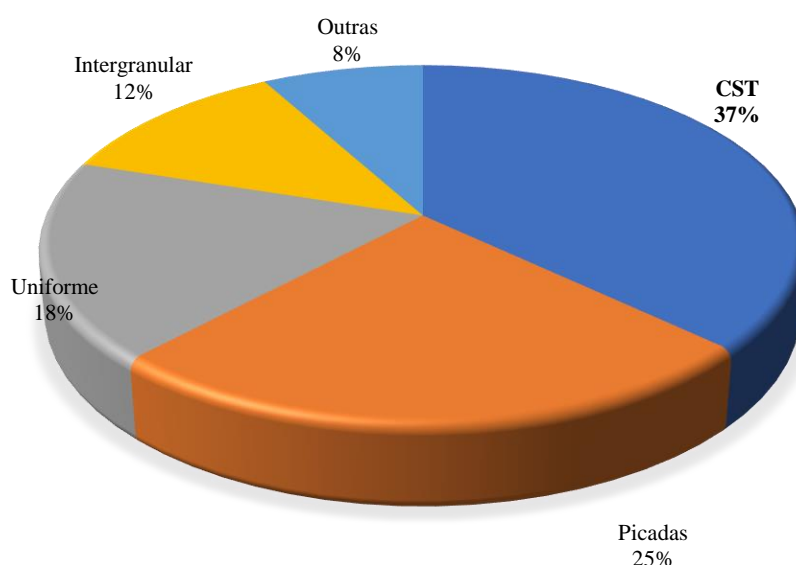


Figura 6 – Distribuição dos tipos de corrosão mais comuns em aços inoxidáveis. Adaptado de (Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, 2000)

1.3. Corrosão Sob Tensão (CST)

1.3.1. Características

A corrosão sob tensão (CST) é um processo que atua de forma destrutiva no metal, mediante a ocorrência de três fatores ilustrados na Figura 7. A CST é definida pela formação localizada de fissuras devido a eventos concomitantes de tensões de tração estática e corrosão. Estas tensões são resultado de cargas externas, mudanças de temperatura ou de tensões internas induzidas por trabalho a frio, processos de soldadura ou tratamentos térmicos. As fissuras são formadas principalmente em planos normais às tensões de tração, e propagam-se de forma intergranular ou transgranular, mais ou menos ramificada, sendo estes os dois modos de CST. Se não forem detetadas a tempo, podem causar fraturas rápidas e instáveis. A análise macroscópica, revela que a superfície das fissuras tem aparência quebradiça e descolorida, opacas ou escurecidas devido às camadas de óxido. A área de iniciação pode ser localizada por uma picada, por exemplo, um defeito causado pela maquinagem ou conformação. Em equipamentos em serviço pode ser difícil encontrar fissuras, pois são estreitas e podem conter outros produtos de corrosão (Bardal, 2003).



Figura 7 – Condições para ocorrência de CST. Adaptado de (Cheng, 2013)

1.3.2. Fatores influenciadores

Os principais fatores que influenciam a corrosão sob tensão são os seguintes:

- a) Tensão aplicada ou residual

A CST em determinado metal ou liga, num meio bem definido, depende essencialmente das tensões de tração aplicadas, residuais ou ambas. As tensões de compressão não causam corrosão sob tensão, ao contrário, podem prevenir a fissuração ou, eventualmente, atrasá-la. O efeito das tensões de tração sobre a CST depende da sua intensidade e distribuição. Para que ocorra a fissuração em determinado tempo, é necessário que a soma das tensões de tração residuais e aplicadas atinja um valor crítico, pelo menos em alguma parte do material. Este valor até hoje não foi bem determinado, em face da heterogeneidade da distribuição das tensões residuais (Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, 2000).

O efeito da tensão sobre a suscetibilidade de um metal ou liga é, normalmente, medido pelo tempo necessário para ocorrência de rutura no meio considerado. De entre as tensões residuais internas, as tensões macroscópicas são as que parecem mais influir no desenvolvimento da CST, como por exemplo: os tratamentos mecânicos (deformação plástica), tratamentos térmicos, processos de soldadura, aquecimentos desiguais durante a utilização ou produção da peça (Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, 2000).

b) Material

Alterações muito pequenas na composição da liga podem ter uma influência notável no comportamento da CST, os efeitos das adições de componentes de liga não são propriamente coerentes de um ambiente para outro. Exemplo é a adição de altos teores de molibdénio, que melhora a resistência de um aço de baixa liga à CST em soluções de carbonato-bicarbonato, mas torna o aço mais suscetível a fissuras em ambientes cáusticas (Cheng, 2013).

A estrutura cristalina também influencia a corrosão sob tensão, assim o aço inoxidável ferrítico (cúbica de corpo centrado) é muito mais resistente à CST quando exposto a soluções aquosas de cloreto do que o aço inoxidável austenítico (cúbica de face centrada). Metais puros são geralmente imunes à CST, mas, no caso do cobre, traços de impurezas podem torná-lo suscetível (Gentil, 2011).

c) Estado da superfície

O estado da superfície do material (rugosidade, ondulações, micro irregularidades, estrutura da camada superficial, etc.) exerce um papel importante no seu comportamento diante a CST. A resistência aumenta com a qualidade do estado da superfície. A ação dos tratamentos mecânicos das superfícies metálicas (polimento, maquinagem) é determinada pela introdução de tensões residuais na superfície, causadas pelas deformações plásticas heterogêneas e aquecimento localizado irregular (Raja & Shoji, 2011).

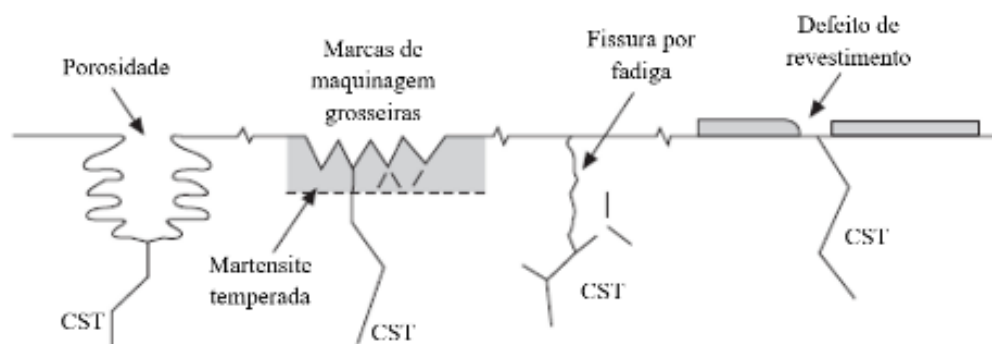


Figura 8 – Diagrama esquemático do tipo de defeitos superficiais que podem promover a CST.
Adaptado de (Raja & Shoji, 2011).

d) Temperatura e concentração dos agentes

Normalmente, a ação do meio na evolução da CST é acelerada pelas temperaturas elevadas e concentração de agentes corrosivos. Por outro lado, alguns metais sofrem de CST num determinado meio, caso a temperatura do mesmo ultrapasse determinado valor mínimo. É o que acontece, por exemplo, com os aços inoxidáveis austeníticos, sendo raros os casos com temperatura abaixo de 80°C (Panossian, 1993).

1.3.2.1. Mecanismo de CST

Conforme descrito por *Fontana*, através de uma abordagem simplificada existem dois mecanismos básicos, um anódico e outro catódico. Desta forma o crescimento de fissuras ocorre com base num dos seguintes mecanismos (Fontana, 1986):

- ⇒ A dissolução da ponta da fissura (designada por dissolução de deslizamento) é fundamentada na dissolução anódica do metal
- ⇒ Rotura da ponta da fissura originada pelo hidrogénio atómico produzido pelo processo catódico, que penetra no metal e acumula-se na ponta da fissura – chamada de Fragilidade por Hidrogénio (*Hydrogen Embrittlement, HE*).

De acordo com *Bardal e Pedferri*, a dissolução da ponta da fissura, é um crescimento contínuo da fissura pela dissolução anódica da ponta da fissura que é ativa, enquanto a superfície da parede da fissura e a superfície de fora da fissura mantêm-se passivas, exemplo da configuração de uma macrocélula, Figura 9 (a). A ponta da fissura está ativa devido ao campo de tensão em seu redor (constituindo um defeito pontiagudo) que gera um deslizamento revelando uma nova superfície de metal nu, que não passiva. Para satisfazer esta condição crítica, é indispensável que a taxa de formação de uma nova superfície de metal virgem por deformação por deslizamento na ponta da fissura (sendo esta igual à taxa de deformação causada pela carga de tração) seja da mesma ordem de grandeza da taxa de passivação que depende de condições eletroquímicas (Bardal, 2003) & (Pedferri, 2018).

Bardal ainda refere, que foi demonstrado que a dissolução anódica acelerada do metal cedente é o mecanismo importante. Este mecanismo é refletido nos aços inoxidáveis austeníticos em soluções ácidas de cloreto, onde a deformação plástica é caracterizada por um modelo de deslocamento que confere largos patamares de deslizamento na superfície (Bardal, 2003).

No mecanismo designado por *HE*, a fissura cresce através de sucessivas ruturas mecânicas na ponta da fissura em consequência da diminuição da resistência da ligação metálica provocada pela acumulação de hidrogénio atómico originado pelo processo catódico, Figura 9 (b). Este mecanismo tem como etapas (Pedferri, 2018):

- I. O processo catódico produz os átomos de hidrogénio, que entram no metal e difundem-se para as discordâncias na ponta da fissura, causando a descoesão interatómica e o crescimento da fissura
- II. A ponta da fissura, têm novas discordâncias formadas e os novos átomos de hidrogénio chegam e assim por diante, de ciclo em ciclo de forma descontínua.

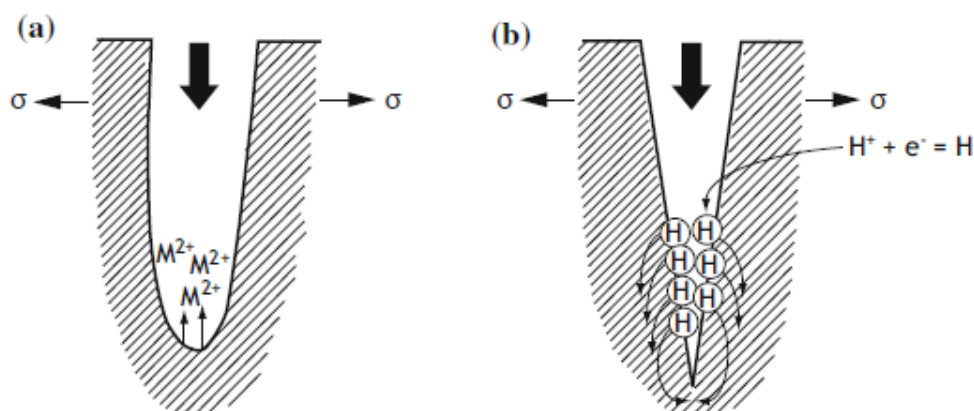


Figura 9 - Representação dos mecanismos de CST: (a) dissolução de deslizamento; (b) fragilização por hidrogénio. Adaptado de (Fontana, 1986).

1.3.2.2. Condições de ocorrência de CST

A observação das falhas associadas a CST, numa primeira fase podem ser confundidas com uma fratura de material frágil, pois normalmente surgem sem deformação plástica, mesmo que os materiais que sofrem de CST sejam dúcteis. As fissuras formam-se e crescem na direção perpendicular à tensão de tração máxima e não revelam produtos de corrosão. A Figura 10, descreve a morfologia das fissuras que dependem sempre dos três fatores mencionados anteriormente (estado de tensão, ambiente e material), as fissuras podem ser intergranulares (intercristalinas) ou transgranulares (transcristalinas) e são mais ou menos ramificadas (Pedefferri, 2018).

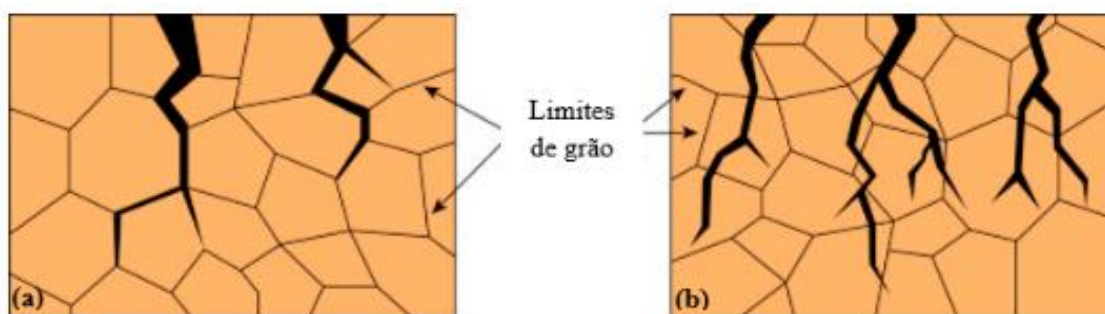


Figura 10 – Imagens esquemáticas do tipo de fissuras, (a) fissura intergranular e (b) fissura transgranular. Adaptado de (Féron, Guerre, Herms, & Laghoutaris, 2016)

O processo CST envolve uma ordem de eventos divididos em 3 estágios, (Jones R. H., 2003):

- Estágio I – iniciação (nucleação) de fissuras e a sua propagação
- Estágio II – propagação de fissuras em estado estacionário
- Estágio III – propagação de fissuras ou falha final

Estes três estágios estão identificados de acordo com o fator de intensidade de tensão crescente, Figura 11. O limiar de intensidade de tensão em CST (K_{ICST}) é um nível determinado pelo tipo de liga, ambiente e condição metalúrgica da liga, correspondendo ao nível mínimo de tensão necessário para a interação sinérgica com o meio ambiente. Abaixo deste nível não é observada nenhuma fissura. No estágio I, a taxa de propagação de fissuras aumenta drasticamente com o fator de intensidade de tensão. A taxa de propagação de fissuras aproxima-se de uma velocidade constante, estado estacionário (estágio II), em níveis intermediários de tensão. A velocidade de patamar ($V_{patamar}$) é uma qualidade da conjugação liga-ambiente e é consequência de processos ambientais limitantes da taxa. No estágio III a velocidade de patamar é excedida pela taxa de propagação de fissura à medida que o nível de intensidade de tensão se aproxima do valor crítico de intensidade de tensão para a fratura mecânica (Jones R. H., 2003).

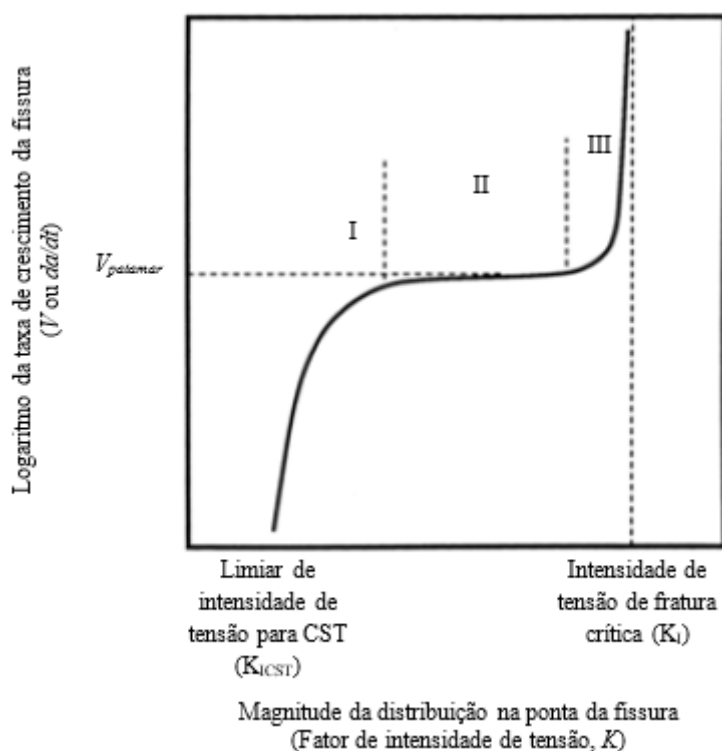


Figura 11 – Curva esquemática da taxa de propagação de uma fissura típica em função do comportamento da intensidade da tensão na ponta da fissura. Adaptado de (Jones R. H., 2003)

1.3.3. CST em aços inoxidáveis austeníticos

Segundo *Roberge*, a CST é observada em determinados ambientes. Os aços inoxidáveis austeníticos são suscetíveis a CST e observa-se nomeadamente em ambientes com cloretos. O aumento do teor do níquel (18-20%) reforça a resistência a CST. Tensões altas, residuais ou aplicadas, com temperaturas acima de um patamar de 65-71°C e com a combinação de meios de cloretos aumentam a probabilidade de ocorrência de CST. Este fenómeno pode ser iniciado em semanas, em 1 a 2 anos ou mesmo após 7 a 10 anos de serviço. E também através de materiais com fendas e locais húmidos/secos, como por exemplo interfaces de vapor líquido e isolamento húmido (*Roberge*, 2000).

1.4. Prevenção de CST

Os métodos de prevenção para este tipo de corrosão são de natureza geral ou empírica. A fissuração por CST pode ser diminuída ou impedida através da aplicação de um ou mais métodos (Loto, 2017):

- ⇒ Diminuição da tensão abaixo do valor limiar (se houver). O recozimento e o alívio de tensões antes do serviço são utilizados para minimizar fissuras.
- ⇒ Eliminação de naturezas ambientais críticas, tais como degaseificação, desmineralização ou destilação.
- ⇒ Seleção de materiais. Caso o ambiente ou a tensão não puderem ser modificados a troca da liga pode ser uma possibilidade.
- ⇒ Implementação de proteção catódica à estrutura com uma fonte de alimentação externa ou ânodos consumíveis. Contudo os efeitos da fragilização por hidrogénio são acelerados por correntes catódicas impressas (como visto anteriormente), a proteção catódica só deve ser utilizada onde é positivamente conhecido que a fissura por CST é a causa da fratura.
- ⇒ Incorporação de inibidores ao sistema sempre que possível.

1.5. Métodos de ensaios de CST

Para determinar a resistência à corrosão em CST os métodos de ensaio são específicos e têm em conta as condições de serviço como o ambiente, a sua aplicação ou até mesmo o histórico de serviço. É de notar que devido aos diversos fatores que afetam o comportamento à corrosão, não existe nenhum ensaio ou método global para uma única avaliação. A referência mais confiável, histórico de serviço, é de difícil acesso, portanto são necessários diversos ensaios, e podem ser ensaios de campo ou de laboratório (sendo estes de comportamento acelerado) (Roberge, 2000).

Para os ensaios em laboratório, existem entidades normativas que definem padrões de ensaio, entre essas entidades destacam-se a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), a ISO (*International Standard Organization*) e NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) (Raja & Shoji, *Stress Corrosion Cracking, Theory and practice*, 2011).

1.5.1. Aspetos gerais dos ensaios de CST

Segundo *Raja & Shoji*, os objetivos dos ensaios de CST podem incorporar o desenvolvimento da liga, seleção de materiais, avaliação da agressividade relativa do ambiente, avaliação de esquemas de proteção, produção de dados de projeto, garantia da qualidade e investigação de mecanismos. De modo geral, a CST desenvolve-se e estende-se por longos períodos, portanto os ensaios em laboratório têm de ser efectuados de modo acelerado ou, precisam de ser terminados após uma curta duração em comparação com a vida útil em serviço. Para ser um ensaio acelerado, este envolve ambientes mais severos e/ou tensões mecânicas maiores, aumento da temperatura e a aplicação de polarização catódica ou anódica. No entanto, o mecanismo de CST deve ser essencialmente o mesmo que ocorre em serviço, de forma a garantir que o ensaio não seja severo ao ponto de excluir ligas aceitáveis e materiais mais económicos. Sob outra perspectiva, o ensaio deve ser razoavelmente particularizador de modo a eliminar materiais suscetíveis a uma aplicação insegura (*Raja & Shoji, Stress Corrosion Cracking, Theory and practice, 2011*).

1.5.2. Filosofias dos ensaios de CST

De acordo com *Wanhill*, os ensaios de CST seguem duas básicas metodologias implícitas ao projeto estrutural, a abordagem de vida segura e a abordagem de tolerância ao dano (*Wanhill, 1991*).

A anterior abordagem de vida segura, define um projeto estrutural de vida útil finita, durante a qual não há danos significativos, ou seja, não há fissuração crítica. Desenvolvida posteriormente, a abordagem de tolerância ao dano inclui um projeto estrutural de vida útil adequada à operação além da vida real em que tais danos possam ocorrer. É necessário evidenciar que esses danos, as fissuras, são detetados por inspeções periódicas programadas antes que se propaguem de modo a diminuir a resistência residual da estrutura abaixo de um nível de segurança. Esta filosofia, tolerância a dano, supera em qualidade a abordagem de vida segura, inclui a hipótese de fissuração ou falhas já existentes em estruturas novas. Deve ser garantida que quaisquer fissuras iniciais cresçam lentamente ao longo da vida útil do projeto para que não atinjam um tamanho

crítico que cause uma falha prematura, ou a inspeção em serviço deve assegurar a integridade estrutural durante a vida útil (Wanhill, 1991).

1.5.3. Tipos de provetes e modo de carregamento

Para repercutir as diferentes abordagens em ensaios de CST de laboratório e para alcançar dados relevantes, os ensaios podem basear-se em provetes lisos e provetes com pré-fissuras dependendo do objetivo do ensaio e da especificidade de aplicação (Raja & Shoji, Stress Corrosion Cracking, Theory and practice, 2011). A Figura 12 mostra exemplos de provetes utilizados nos ensaios de CST.

Para a realização do ensaio, a escolha do tipo de provete e método de ensaio é uma primeira definição do objetivo de ensaio e do tipo de informação obtida, seja qualitativa ou quantitativa. De acordo com *Raja & Shoji*, existem quatro tipos básicos de ensaios de CST utilizando combinações de provetes e condições de teste:

- i. Provetes lisos – ensaios de carga estática
- ii. Provetes lisos – ensaios de carga dinâmica (aumento monotónico)
- iii. Provetes pré-fissurados – ensaios de carga estática
- iv. Provetes pré-fissurados – ensaios de carga dinâmica (aumento monotónico)

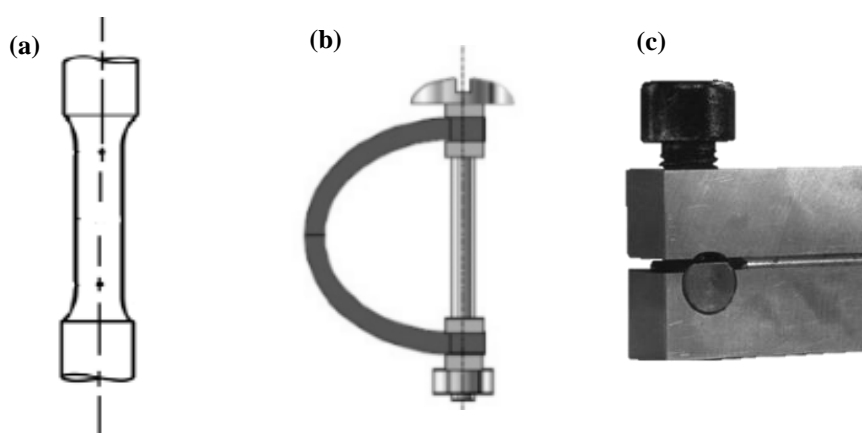


Figura 12 – Tipos de provetes normalmente usados em ensaios de CST: (a) provete liso de tração Adaptado de (ASTM E8/E8M, 2022); (b) provete C-ring Adaptado de (Féron, Guerre, Herms, & Laghoutaris, 2016), (c) provete WOL Adaptado de (Pedefferri, 2018)

1.5.4. Provetes lisos

Ao orientar um programa de ensaios de modo a seleccionar determinado material para um serviço de engenharia utilizando ensaios de pré-selecção em provetes lisos, normalmente um ou dois ensaios são adotados. Uma ampla variedade de provetes lisos ou pré-fissurados são usados em ensaios de CST, e estes são descritos em detalhe em variados padrões normativos. Como referido anteriormente, o tipo de provete está associado ao método de carregamento mecânico, geralmente os provetes de tração são os mais usados (Raja & Shoji, 2011).

1.5.5. Ensaios de carga constante

Como característica importante destes ensaios, a carga é mantida constante ao longo de todo o período de ensaio. Os provetes utilizados podem ser cilíndricos ou prismáticos (e por vezes entalhados), e habitualmente o seu modo de carregamento é em tração através de uma estrutura de carregamento automático ou de uma estrutura de carga externa (Raja & Shoji, 2011).

Segundo *Raja & Shoji*, o modo de carregamento automático tem como vantagem o custo reduzido de equipamento e espaço necessário para os ensaios, tornando-se especialmente importante aquando da utilização de câmaras ambientais. A potencial desvantagem é o pré-carregamento antes da exposição ao ambiente corrosivo (Raja & Shoji, *Stress Corrosion Cracking, Theory and practice*, 2011).

De acordo com o autor, os testes de carga constante, habitualmente dão origem a um gráfico da tensão inicial aplicada (σ_{init}) em relação ao tempo total até à falha (t_f), tal como mostrado na Figura 13. Este tipo de gráfico é usado de modo a estimar o limite de tensão (σ_{th}), abaixo do qual não ocorre falha por CST. De modo a ser exequível os ensaios são terminados após um tempo definido optado caso não ocorra falha.

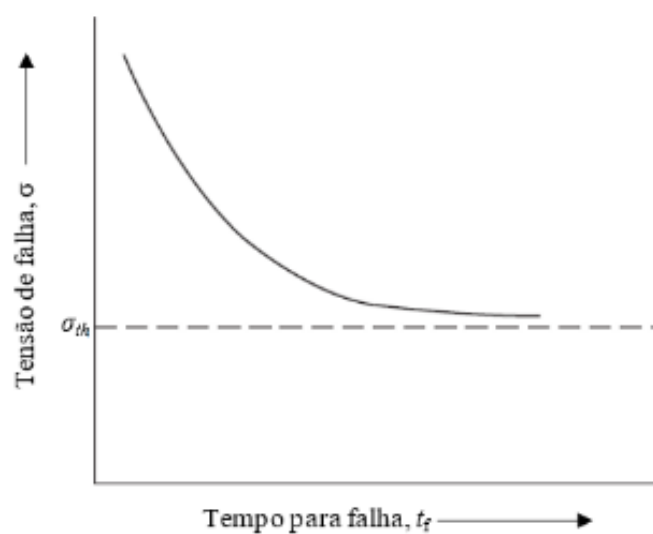


Figura 13 – Apresentação de dados de ensaio de CST, produzidos por ensaios de carga constante. Adaptado de (Raja & Shoji, 2011).

2. Equipamento e provetes de CST

2.1. Equipamento para os ensaios de CST

O equipamento para os ensaios de CST, foi projetado e construído de modo a simular condições reais de serviço. É composto por um anel de prova (*proof ring*) com um sistema de parafuso de aperto para aplicação da carga constante, por uma câmara (célula) para a realização de ensaios em meios aquosos. Originalmente o equipamento é fornecido tal como mostra a Figura 14, onde a visualização da carga aplicada é feita através da conversão da deflexão do anel sendo observada pelo relógio comparador.



Figura 14 – Equipamento de ensaios CST. Adaptado de (Caltech Engineering Servives, 2022)

Tratando-se de um método obsoleto na medição da carga, foram feitas alterações ao modo de visualização da carga aplicada através da técnica de extensometria. Sendo esta uma das formas mais precisas para a análise experimental de tensões, através da aplicação de extensómetros de 120Ω cada um (ou *Strain Gages*). Um extensómetro é um sensor resistivo que mede deformações localizadas no material instrumentado a partir da variação da resistência elétrica. Um extensómetro é constituído por um material base para a fixação na superfície, fios que formam o filamento de deformação e os terminais soldáveis que servem de ligação entre o sensor e o sistema de aquisição de dados.

Para uma maior precisão foram aplicados seis extensómetros em série nos quatro pontos do anel num circuito elétrico em ponte completa (Ponte de *Wheatstone*), Figura 15. Com a ponte formada a ligação é efetuada num sistema de aquisição de dados, Figura 16 (neste caso a linguagem de programação é feita através do *LabView* da *National Instruments*). A partir do *LabView* foi feito (desenhado) um programa executável (Anexo A).

Este processo foi executado em três anéis de prova (*proof rings*) e após a sua execução foi necessário proceder à calibração de cada célula de carga (Anexo C) com base na referência de um padrão como o de uma máquina eletromecânica de 30kN¹ calibrada em classe 1.

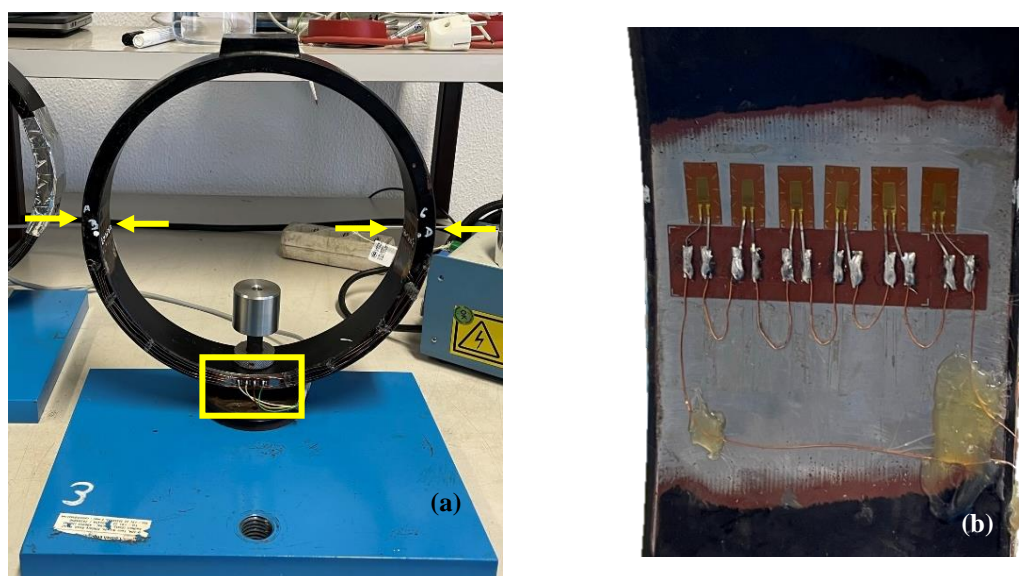


Figura 15 – Fotografias ilustrativa de uma célula adaptada com extensómetros; (a) localização dos quatro pontos de extensómetros, (b) ilustração dos seis extensómetros soldados em série.

¹ Máquina eletromecânica INSTRON 4208H0262 com o certificado de calibração nº E110091622164129 (Anexo B).

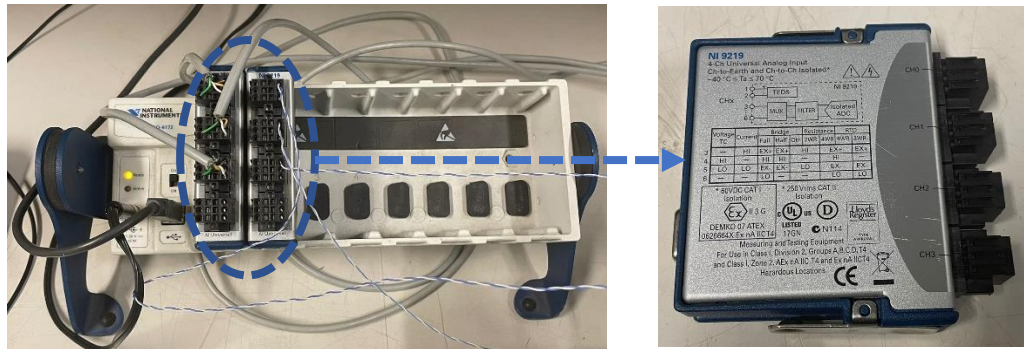


Figura 16 – Sistema de aquisição de dados para o LabView.

2.2. Provetes para os ensaios de CST

Tal como mencionado anteriormente, para os ensaios de corrosão sob tensão com carga constante os provetes utilizados são cilíndricos ou prismáticos. Para a configuração e acessórios utilizados no anel de prova e câmara de teste os provetes selecionados foram os cilíndricos com as dimensões de acordo com a norma ASTM E8/E8M-22, Figura 17.

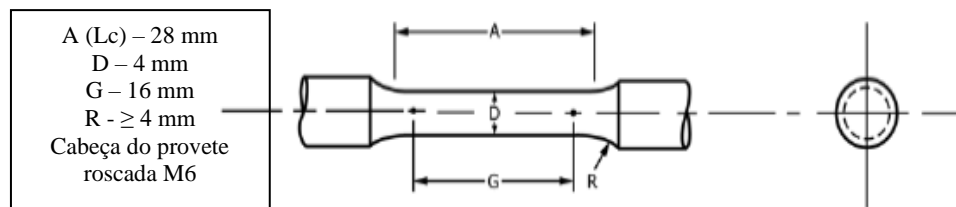


Figura 17 – Provette cilíndrico de dimensões pequenas. Adaptado de (ASTM E8/E8M, 2022).

3. Fase experimental – Resultados e Discussão

3.1. Plano e procedimento de ensaios

Neste trabalho, o material de estudo é proveniente de uma serpentina da radiação e convecção do forno de uma refinaria. Trata-se de um aço inoxidável, forjado, a sua condição de processamento, WP347H e os valores normalizados das propriedades químicas e mecânicas estão apresentados no Anexo D.

O material objeto de estudo foi sujeito à caracterização inicial de modo a verificar e avaliar as suas propriedades químicas, mecânicas e microestruturais.

Para promover aceleração do processo de corrosão no aço, foi necessário proceder à sensibilização do material pelo tratamento térmico de envelhecimento artificial a 650°C. Esta temperatura foi selecionada por ser, de acordo com o diagrama TTT apresentado na Figura 18, uma da gama de temperatura onde ocorrem alterações estruturais correspondentes à precipitação da fase $M_{23}C_6$.

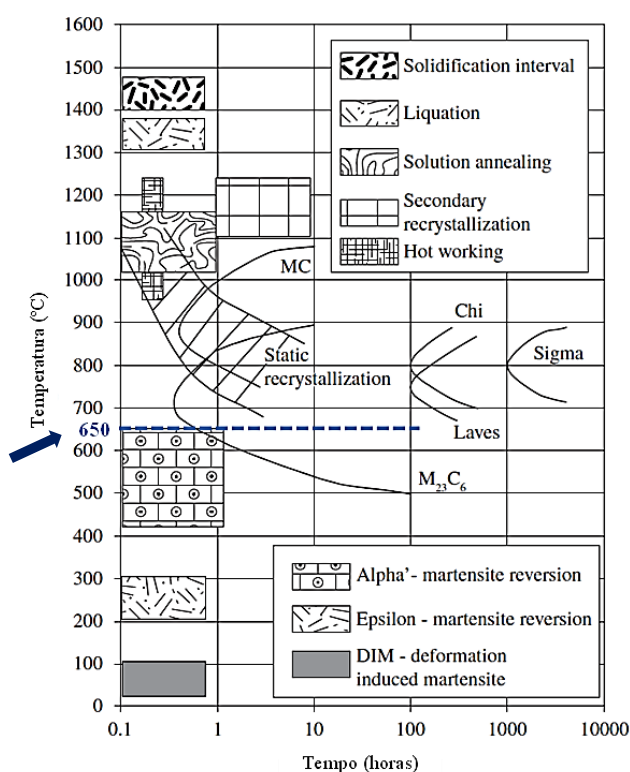


Figura 18 – Diagrama TTT para as principais transformações que podem ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos no estado sólido. Adaptado de (Plaut, Herrera, Escriba, Rios, & Padilha, 2007)

3.2. Caracterização do material

Tal como mencionado na secção anterior, tratando-se de material já utilizado em serviço, procedeu-se à caracterização do mesmo por três tipos de ensaio, composição química, ensaio de tração e dureza.

A determinação da composição química foi realizada por Espectrometria de Emissão Ótica e os teores obtidos em cada elemento são apresentados na Tabela 1.

Para a determinação das propriedades mecânicas foram realizados ensaios de tração e ensaios de dureza. Os ensaios de tração² convencional foram realizados de acordo com a norma ASTM E8/E8M com resultados obtidos na Tabela 2 e Figura 19. Os valores de dureza de foram obtidos de acordo com as normas e ISO 6507:2018 (HV) e ISO 6508-1:2016 (HRB), Tabela 2.

Tabela 1 – Composição química obtida do aço WP347H.

Elementos (%)												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	V	Nb	Co
0,047	0,47	> 1,70	0,023	0,0135	17,18	11,51	0,149	0,065	≤ 0,013	< 0,102	0,80	0,157

Tabela 2 – Resultados obtidos para as propriedades mecânicas

Tensão (MPa)		Alongamento (%)	Dureza ³ (média)
Cedência Rp0.2%	Máxima		
335	559	49.5	125HV 71HRB
334	537	40.6	
309	554	52.5	

² Ensaio de tração realizado numa máquina eletromecânica INSTRON 4208/5900 com uma célula de carga de 30kN calibrada em classe 1.0 até 3kN e classe 0.5 até 30kN (Anexo B).

³ Ensaio de dureza Vickers realizado na máquina EMCO TEST DuraScan 70 G5 e LECO LR-3eL e para ensaios de dureza Rockwell.

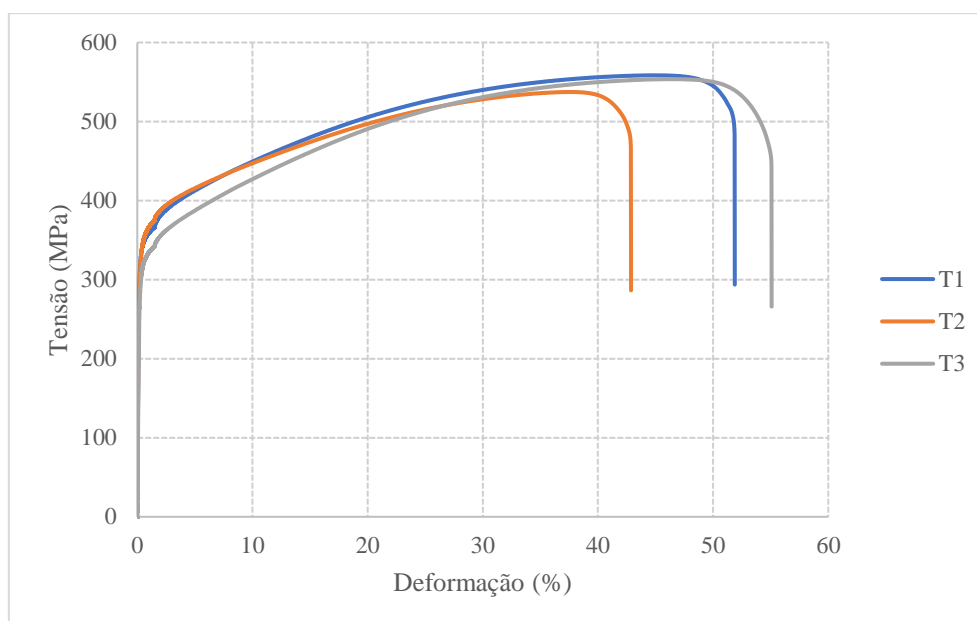


Figura 19 – Curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração convencionais.

3.3. Tratamento térmico (sensibilização)

Para o tratamento térmico, quatro amostras do aço WP347H foram submetidas à temperatura de 650°C em dois intervalos de tempo, 1h e 100h recorrendo a uma mufla⁴ para o efeito. Posteriormente essas amostras foram removidas da mufla e arrefecidas de acordo com dois modos, ao ar (arrefecimento lento) e em água (arrefecimento rápido).

⁴ Mufla Protherm PAF 110/15_PC442 (Anexo E).

3.4. Análise microestrutural

Antes e após os tratamentos térmicos de envelhecimento cada uma das amostras foi preparada metalograficamente. Para tal, foi necessário recorrer a uma montagem metalográfica com resinas de 2 componentes para montagem a quente. Antes de procedermos a este tipo de montagem foram postos em causa vários fatores de modo a alcançar a melhor conjugação de materiais e parâmetros, com vista a assegurar a estabilidade de montagem durante os processos subsequentes de preparação metalográfica (Mounting of Specimens, Metallography and Microstructures, 2004).

Nesta metodologia, os aspetos mais relevantes para se obter um bom acabamento e estabilidade foram as condições de resistência ao ataque químico, interface amostra/resina, condutividade elétrica e refletividade tendo em vista a posterior análise por microscopia ótica (MO) e microscopia eletrónica de varrimento (MEV).

Após a etapa de montagem com a resina, seguiu-se polimento grosseiro com a sequência de lixas à base de carboneto de silício desde as granulometrias de 180 a 1200 de *mesh*. Esta etapa foi seguida de um polimento mais fino com o objetivo de obter uma superfície isenta de qualquer tipo de imperfeições ou riscos que possam interferir de forma significativa com as observações microscópicas. Esta execução deu-se pela sucessão do uso de panos e pasta de diamante com as granulometrias de 6 e 1 μ m (ASTM E3, 2011(2017)).

Para a observação microestrutural foi necessário aplicar o método de contrastação eletrolítica (ataque químico). O eletrólito utilizado para o ataque foi uma solução de ácido oxálico (10g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ para 100 ml de H_2O) e o potencial aplicado foi de aproximadamente de 9v por aproximadamente 150 segundos (ASTM E407, 2007(2015)) e (Petzow, 1999).

3.4.1. Microscópio Ótico (MO)

A análise micrográfica de uma amostra adequadamente preparada pelos passos anteriormente referidos permite a observação de características microestruturais, nomeadamente a morfologia e o tamanho de grão, e presença de outras fases ou precipitados, bem como a presença de inclusões. Este tipo de análise recorrendo a um microscópio ótico de reflexão, permite averiguar o modo de processamento e a sua condição atual das amostras.

Relativamente à amostra sem tratamento térmico, foi possível observar através da MO as maclas de recristalização na matriz austenítica e um acentuado número de inclusões. As maclas estão diretamente relacionadas com tratamentos termomecânicos envolvendo processos recristalização, comumente designadas por maclas de recozimento. A presença de inclusões, deverá estar associada à fase rica em nióbio e a sulfuretos de manganês, Figura 20 (Golański, Zieliński, & Purzyńska, 2017) (Sourmail, 2001) (Golański, et al., 2016).

Em relação às amostras submetidas à sensibilização (tratamentos térmicos a 650°C de 1 e 100 horas com diferentes modos de arrefecimento, arrefecimento lento ao ar e arrefecimento rápido em água), foram todas de igual modo observadas por MO, e de um modo geral apresentam o mesmo tipo de microestrutura que a amostra sem tratamento térmico (Figuras Figura 21 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após sensibilização de 1h a 650°C com arrefecimento ao ar. 21, 22, 23 e 24).

No Anexo F, estão apresentadas mais fotomicrografias complementares da análise microestrutural realizada por microscopia ótica.

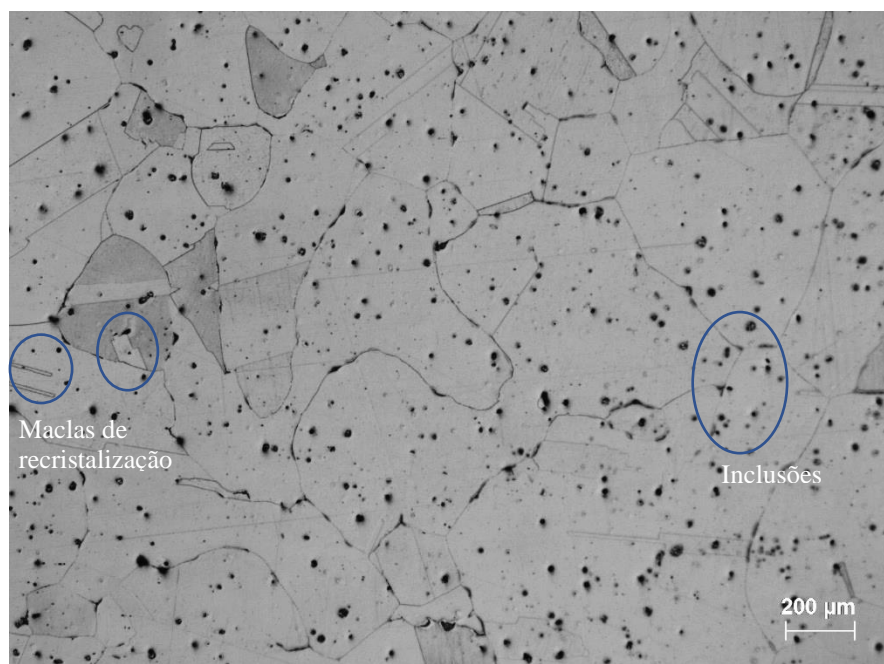


Figura 20 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra sem tratamento térmico.

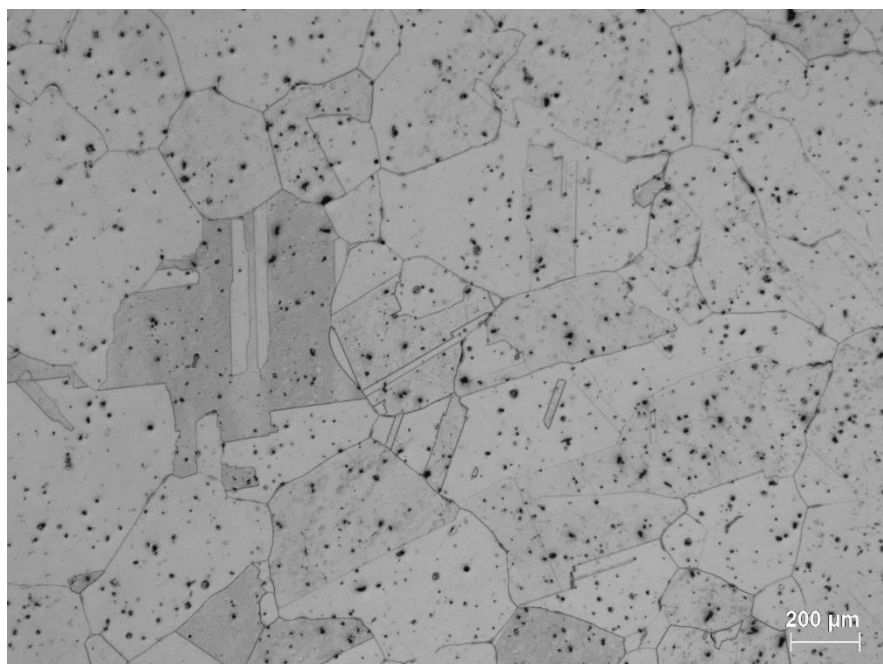


Figura 21 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após sensibilização de 1h a 650°C com arrefecimento ao ar.

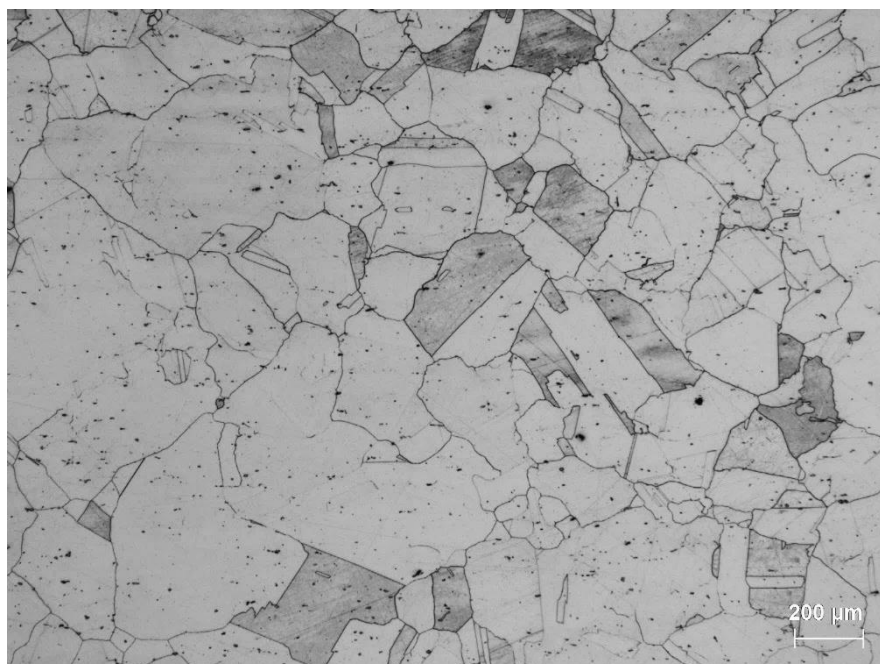


Figura 22 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após sensibilização de 1h a 650°C com arrefecimento em água

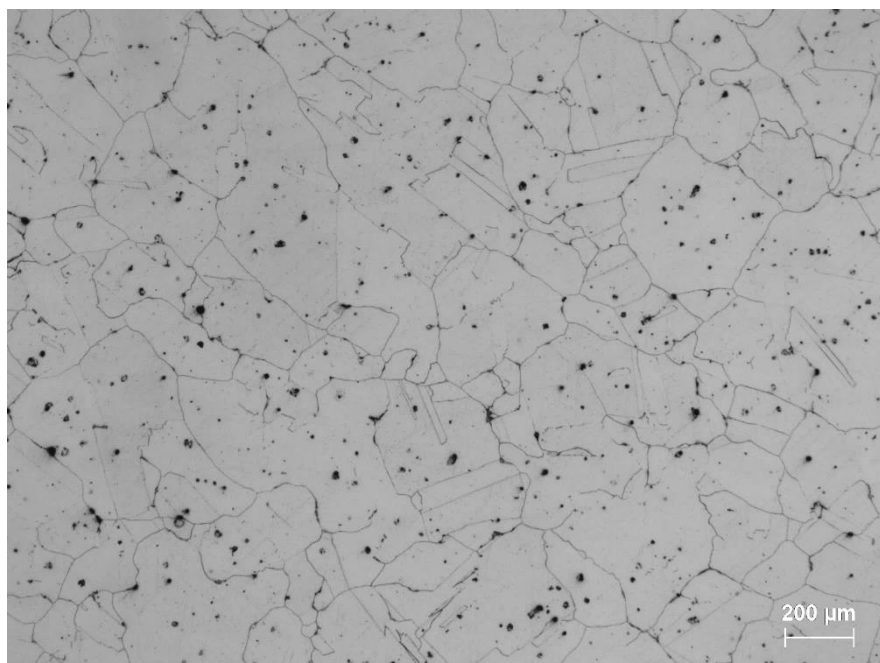


Figura 23 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após sensibilização de 100h a 650°C com arrefecimento ao ar.

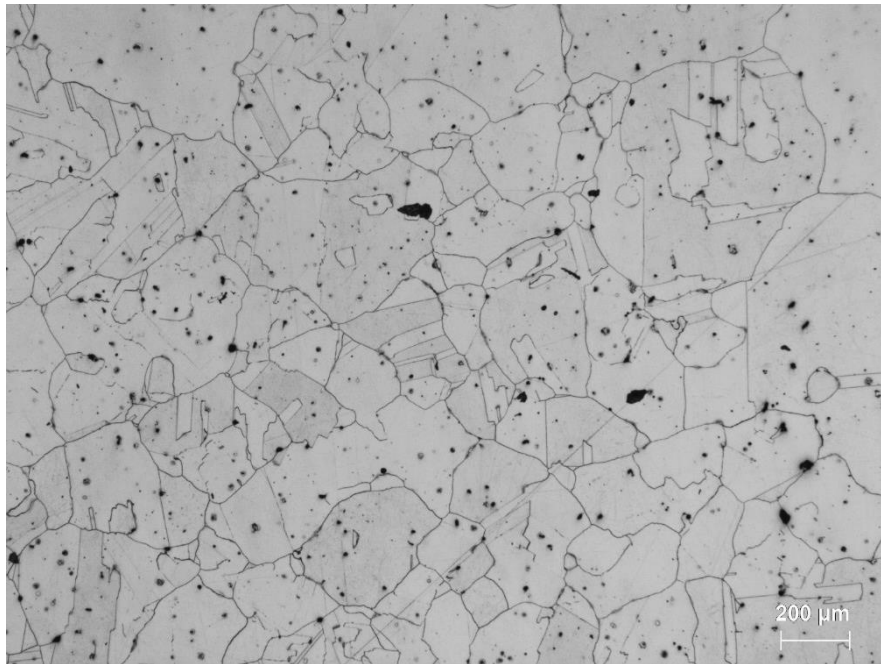


Figura 24 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após sensibilização a 100h a 650°C com arrefecimento em água

3.4.2. Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV)

Após a análise por MO, as amostras com tratamento térmico foram observadas por microscopia eletrónica de varrimento (MEV). Esta técnica fornece recursos únicos para a análise microestrutural, o MEV ao contrário do MO faz uso de um feixe de eletrões para a formação de imagem. Este equipamento dispõe também de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), sendo que esta permite a caracterização química elementar de materiais.

As análises por MEV, proporcionaram um apoio elementar essencial para a decisão de quais as amostras a serem usadas nos ensaios de corrosão sob tensão. Deste modo, e com esta observação, apenas as amostras do material WP347H sujeitas ao arrefecimento rápido em água revelaram alguma sensibilização do aço. Ou seja, a precipitação dos carbonetos de cromo deu-se nos limites de grão tal como previsto na secção da sensibilização presente deste trabalho (1.1.4), figuras 25 e 26.

Nas figuras 27 e 28 estão apresentados os espectros com a evidencia da composição química da matriz austenítica e dos precipitados de nióbio.

Estudo do fenómeno de corrosão sob tensão em aço inoxidável austenítico

Mestrado em Engenharia de Materiais

De forma complementar, no Anexo F estão espectros com mapeamento EDS realizados nas amostras em que o arrefecimento foi efetuado de modo lento ao ar.

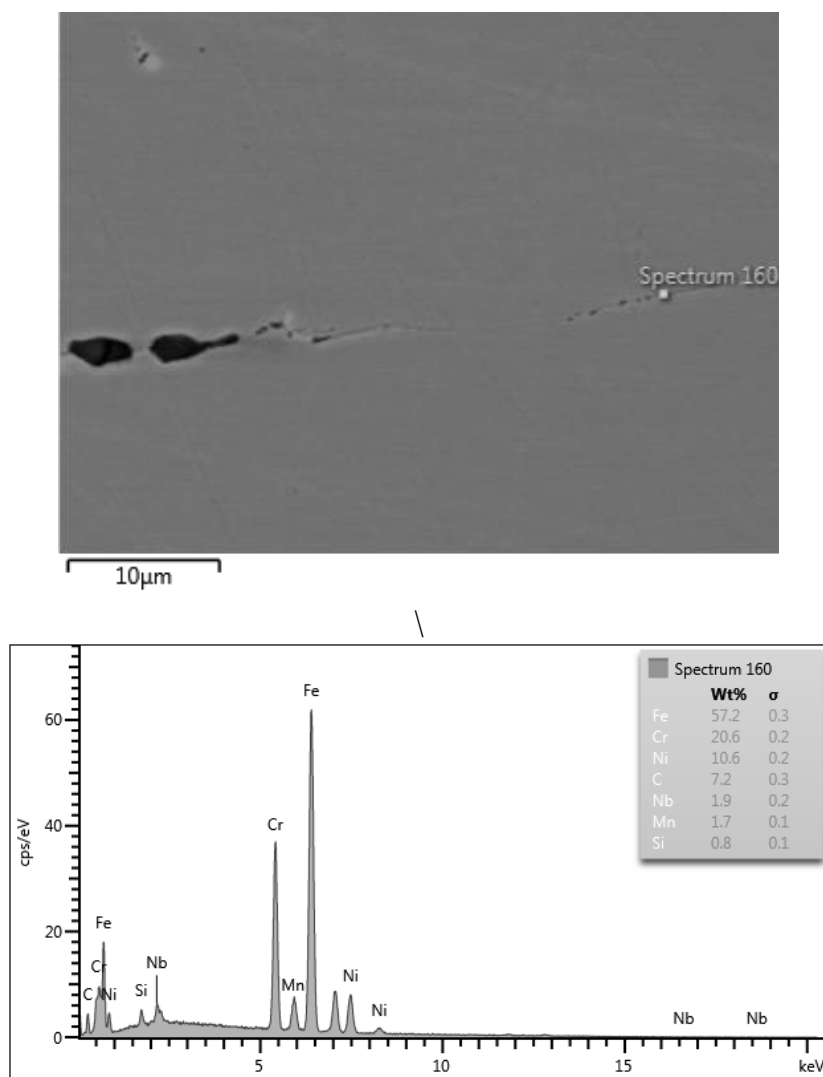


Figura 25 – Micrografia obtida por MEV com o mapeamento EDS da amostra após sensibilização de 1h a 650°C com arrefecimento em água.

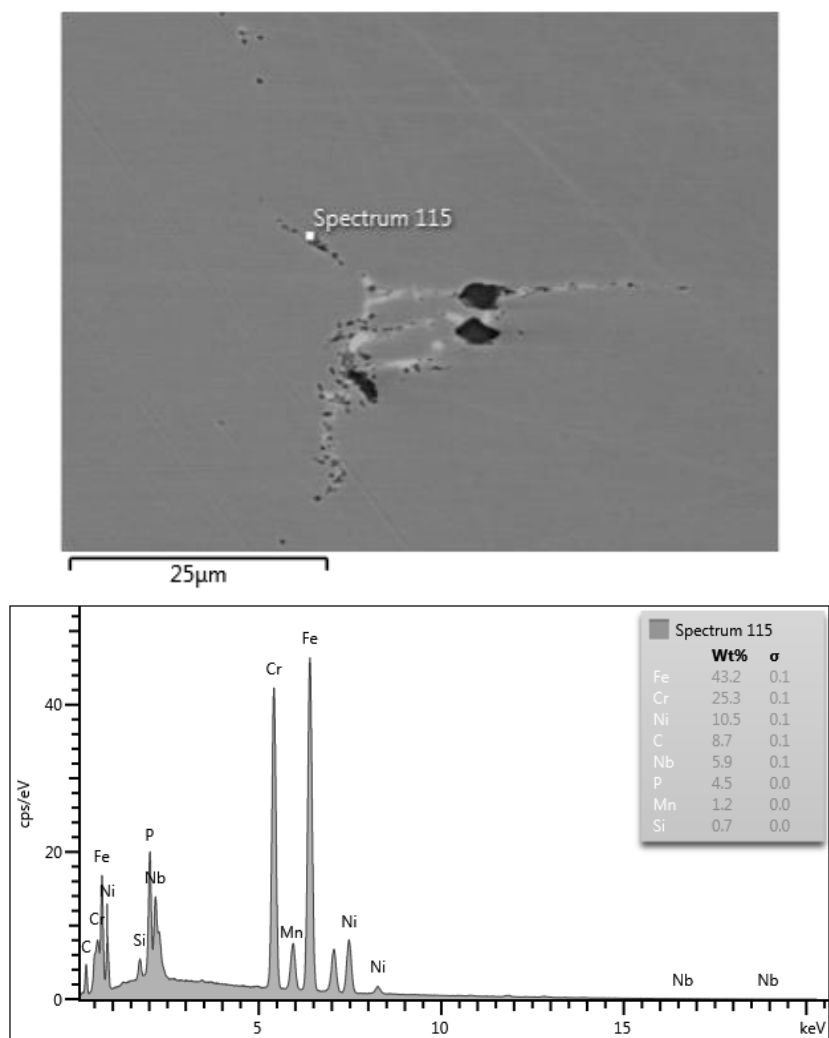


Figura 26 – Micrografia obtida por MEV com o mapeamento EDS da amostra após sensibilização de 100h a 650°C com arrefecimento em água.

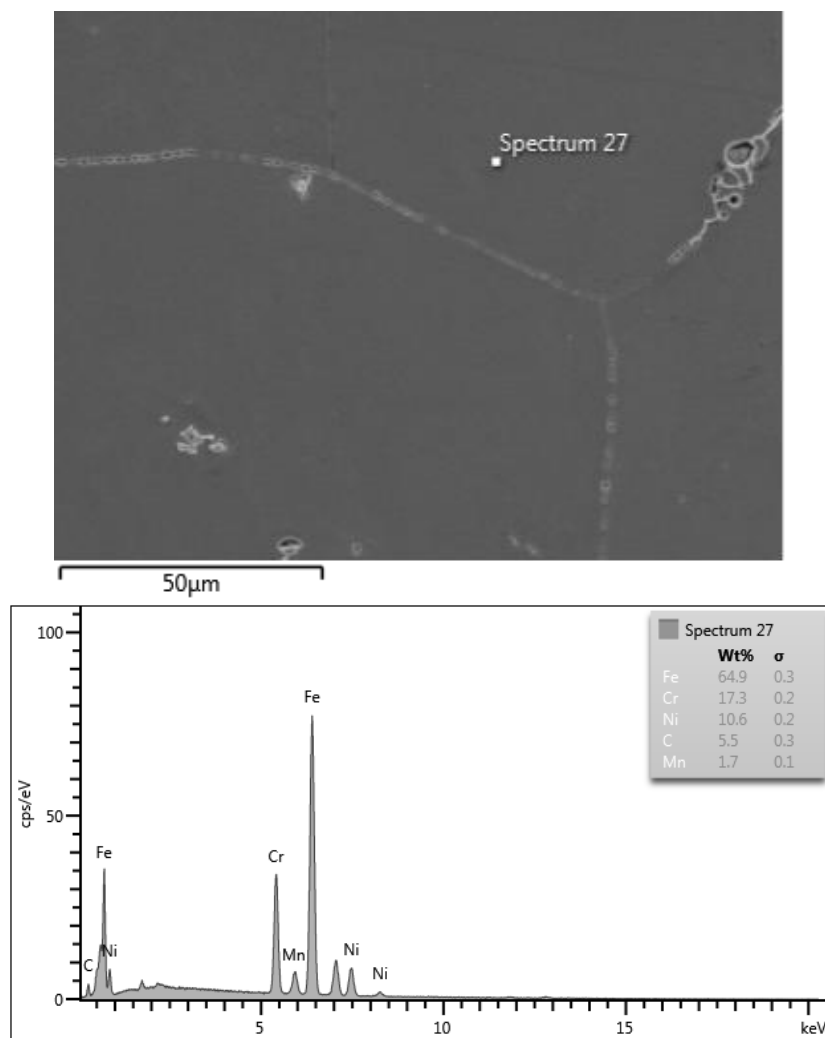


Figura 27 - Micrografia obtida por MEV com o mapeamento EDS da amostra sem tratamento térmico com a evidência da composição química na matriz

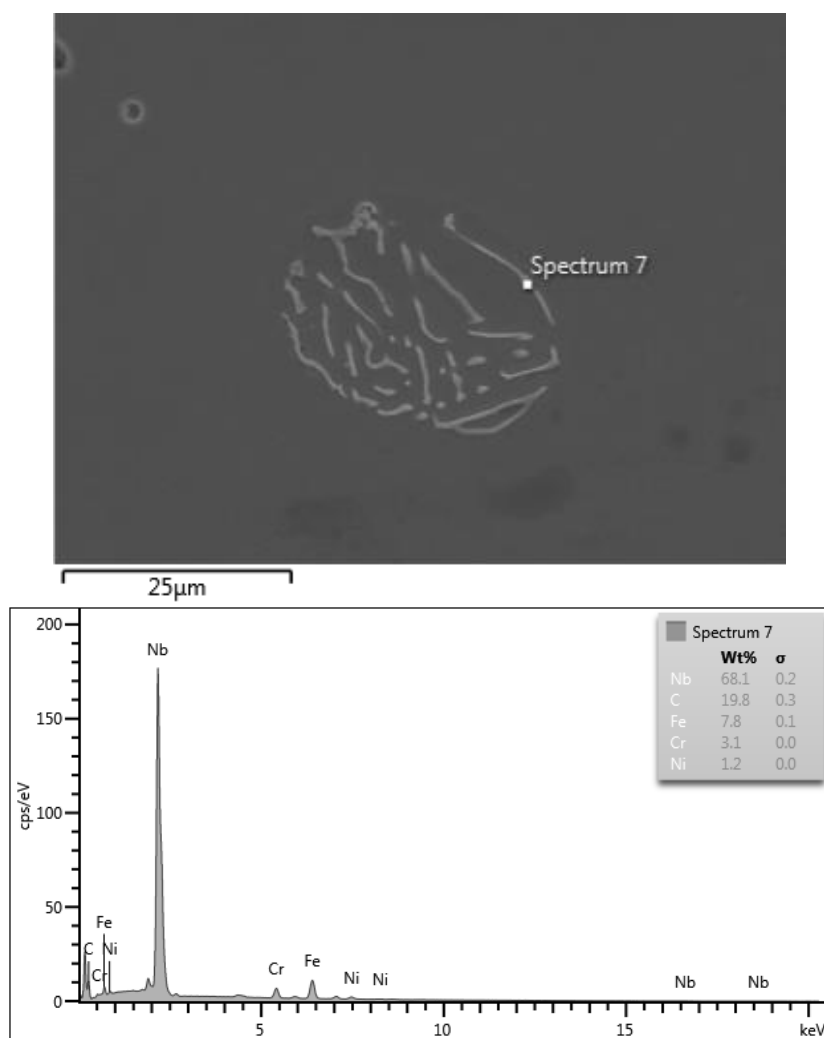


Figura 28 - Micrografia obtida por MEV na amostra com o mapeamento EDS da amostra após sensibilização de 1h a 650°C com arrefecimento em água, evidenciando precipitado de nióbio na matriz austenítica

3.5. Ensaios de Corrosão Sob Tensão

3.5.1. Preparação dos provetes CST

De acordo com a norma da NACE Internacional (ANSI/NACE TM0177, 2016), quanto mais suave for a superfície, mais elevada será a capacidade de resistência à corrosão do aço inoxidável. Deste modo, foram maquinados vários provetes com as dimensões descritas na norma ASTM E8/8M, mencionadas anteriormente na Figura 17. Depois desta etapa, cada provete é lixado/polido com lixas de carboneto de silício desde grão 220 até 1200 até que não haja riscos na superfície, seguidamente são passados pela água destilada, acetona e procedesse à secagem dos mesmos. A Figura 29, mostra o aspeto final do provete após o procedimento de preparação de lixas.



Figura 29 – Fotografia ilustrativa do provete CST após preparação de lixas.

Com a confirmação através da análise microestrutural pela técnica de MEV-EDS, de que só com o arrefecimento rápido é que existe alguma precipitação de carbonetos de cromo, os provetes após a preparação acima descrita foram submetidos ao tratamento térmico para a sensibilização do material aos tempos de 1h e 100 horas à temperatura de 650°C seguidos de arrefecimento rápido. Após o arrefecimento rápido, os provetes foram limpos com um pano e acetona, de modo a ser removida a oxidação superficial promovida durante o tratamento térmico. No Anexo G, está apresentado o controlo dimensional efetuado aos provetes antes do início de cada ensaio.

3.5.2. Condições de ensaio

Os ensaios de corrosão sob tensão decorreram nas seguintes três condições de tensão e temperatura em provetes sem tratamento térmico, e provetes submetidos a 1 e 100 h de tratamento térmico (à temperatura de 650°C):

1. 1,5 da Tensão de Serviço à temperatura ambiente
2. 50% da Tensão de Cedência à temperatura ambiente
3. 50% da Tensão de Cedência à temperatura de 60°C

A tensão de serviço foi calculada através da equação equivalente (equação de *Von Mises*), com as condições de serviço aplicáveis (pressão, diâmetro e espessura, Tabela 3) à utilização do equipamento de onde foi removida a amostra.

Para este cálculo da tensão de serviço foi necessário ter conhecimento das tensões longitudinal σ_L (equações 5 e 7) e radial σ_R (equações 4 e 8), Figura 30. De acordo com os autores *Budynas e Nisbett* (2011), o critério de *Von Mises* é dado pela equação 9 (Budynas & Nisbett, 2011). Com as equações anteriormente citadas aplicadas à equação equivalente com os dados das condições de serviço, temos (de modo simplificado) a equação para o cálculo da tensão de serviço, (equação 10).

Tabela 3 - Condições de serviço

Dia. Ext. (\varnothing_E)	141,3 mm
Esp. (t)	9,5 mm
Pressão (P)	88,2 kg/cm ² (8,65 MPa)

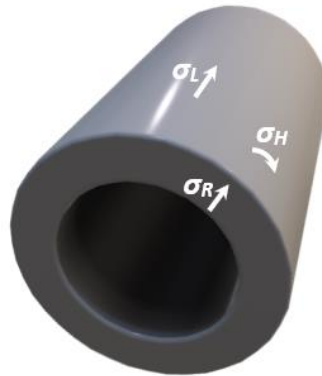


Figura 30 – Tubagem ilustrativa com a demonstração do sentido das tensões radial e longitudinal

$$\sigma_H = \sigma_1 = 2\sigma_L = 2\sigma_2 \quad [5]$$

$$\sigma_R = \sigma_3 = 0 \quad [6]$$

$$\sigma_2 = \frac{Pd}{4t} \quad [7]$$

$$\sigma_3 = \sigma_R \quad [8]$$

$$\sigma_{equivalente} = \sqrt{\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}{2}} \quad [9]$$

$$\sigma_{equivalente} = \sigma_{serviço} = \sqrt{3}\sigma_2 \quad [10]$$

Na Tabela 4 estão resumidas as tensões utilizadas nas células de ensaio de CST. Para a tensão de serviço foi adicionado um coeficiente de segurança 1,5. O valor adotado nestes ensaios, vai ao encontro do que é utilizado neste tipo de equipamento de elementos estruturais para que a tensão de trabalho (solicitante) seja menor que a resistência final do material (resistente) em serviço. Quanto à tensão de cedência, (média dos valores apresentados na caracterização deste material, Tabela 2) o valor adotado é de 50% desta.

Tabela 4 – Condições de ensaio em termos de tensão

1,5xTensão de Serviço ($1,5\sigma_{Ser}$)	83,6 MPa
50% Tensão de Cedência ($0,5\sigma_y$)	163 MPa

Tal como mencionado anteriormente, os aços inoxidáveis têm a tendência a fissurar em certos pontos de tensão quando expostos a certos ambientes corrosivos, tais como os que envolvem cloretos. Os íões de cloreto podem concentrar-se em locais de tensão e desencadear a formação de uma fissura. Nestes ensaios a solução utilizada como meio corrosivo para os ensaios de CST é composta por 10% (m/m) NaCl (cloreto de sódio⁵) em água desionizada. Desta forma, a cada ciclo de ensaios foi preparada uma certa quantidade de solução em que foram medidos os parâmetros de ph e condutividade da água destilada isolada e os parâmetros de ph e concentração da solução. Na Tabela 5 estão resumidos os parâmetros medidos.

Para estes ensaios CST, foi adotado um critério de paragem às 480 horas (20 dias) caso não ocorra a fratura ou fissuração do provete.

Tabela 5 – Medição de parâmetros

Água desionizada	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	3,22 a 3,77 [23,7°C a 24,5°C]
Solução de 10% (m/m) NaCl em água desionizada	ph	5,41 a 6,11 [16,0°C a 18,9°C]
	Concentração (g/l)	10 [16,9°C a 20,2°C]

⁵ No Anexo H é apresentado o certificado de análise do cloreto de sódio.

3.5.3. Ensaios CST

De acordo com o procedimento/método de ensaio anteriormente citado em Ensaios de carga constante (1.5.5), e com as alterações realizadas no equipamento mencionadas na secção 2.1, foram realizados os ensaios num banco de ensaios composto por três células em que uma delas tinha externamente acoplada uma cinta de aquecimento controlada por um regulador de temperatura, Figura 31. Todas as células continham um termopar tipo T, e assim como o tempo de ensaio (nº horas) e tensão de carga aplicada o fator da temperatura também estava configurado de modo a controlar os parâmetros e obter a aquisição de dados.

Para os ensaios com a condição a $0,5\sigma_y (\pm 60^\circ\text{C})$ (célula nº 2, Figura 32), foi necessário primeiro aquecer a solução de ensaio a uma temperatura próxima de 60°C , e só depois de aquecida é que foi efetuada a sua transferência para o interior da câmara/célula.

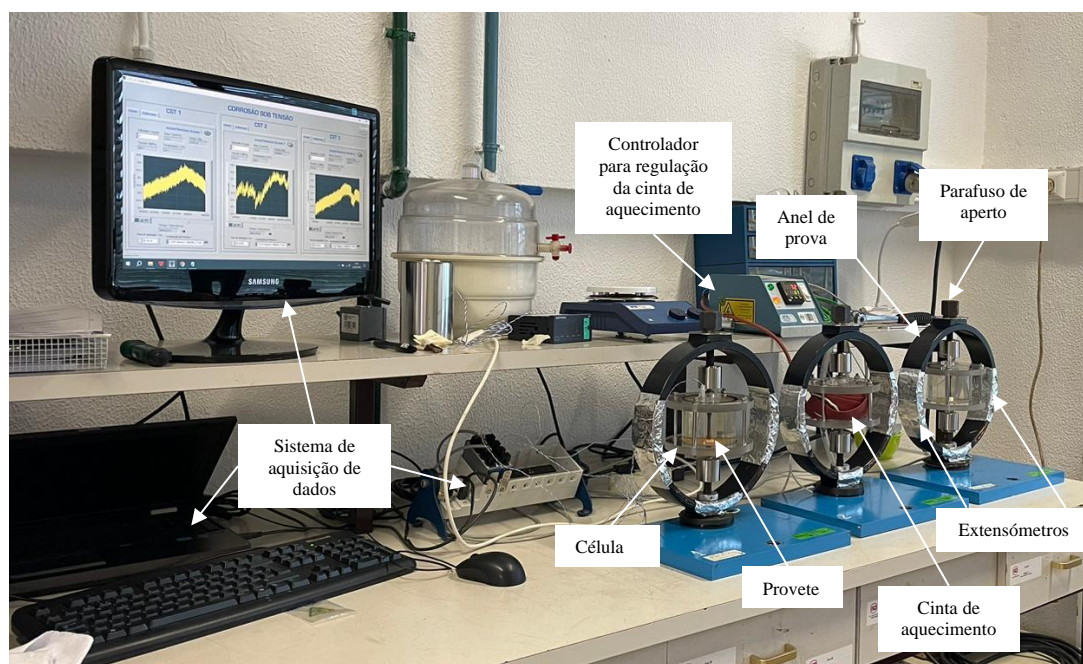


Figura 31 - Equipamento para os ensaios CST com os vários componentes existentes no banco de ensaios.



Figura 32 – Fotografia promenorizada das 3 células de ensaio. [1] Célula para a condição de ensaio a $1,5\sigma_{Ser(T_{amb})}$, [2] Célula para a condição de ensaio a $0,5\sigma_y (\pm 60^\circ C)$, [3] Célula para a condição de ensaio a $0,5\sigma_y (T_{amb})$.

De acordo com o acima proposto, ao fim de 480 horas (20 dias) não ocorreu a fratura ou fissuração de nenhum dos provetes submetidos a ensaio (provetes sem sensibilização e provetes com sensibilização de 1h e 100h a $650^\circ C$).

Nas figuras 33, 34 e 35, são apresentadas as curvas de ensaio dos três tipos de amostras/provetes para cada condição de ensaio, $1,5 \times$ Tensão de Serviço (temperatura ambiente $\pm 23^\circ C$), 50% Tensão de Cedência (temperatura ambiente $\pm 23^\circ C$) e 50% Tensão de Cedência (temperatura $\pm 60^\circ C$).

Com o término dos ensaios, foi necessário recorrer a ensaios de tração convencional à temperatura ambiente de modo a obter superfícies de fratura de cada provete exposto aos ensaios de CST com a finalidade de fazer a sua análise pelo microscópio eletrónico de varrimento. Nas figuras 36, 37 e 38 estão apresentadas as superfícies de fratura das amostras sem e com sensibilização.

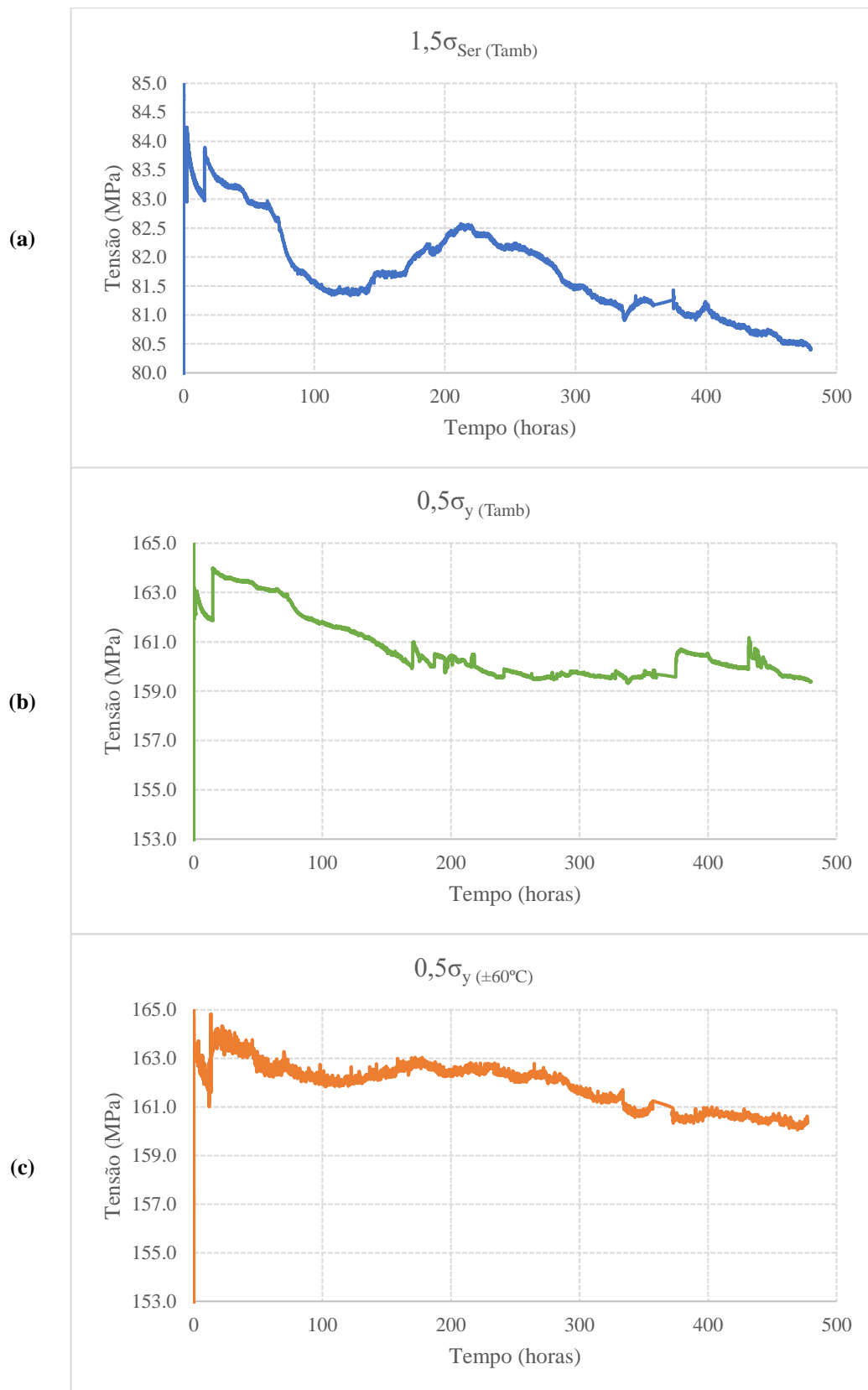


Figura 33 – Curva tensão vs tempo dos três provetes que não foram submetidos à sensibilização (sem tratamento térmico) em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser}(T_{amb})$, (b) $0,5\sigma_y(T_{amb})$, (c) $0,5\sigma_y(\pm 60^\circ C)$.

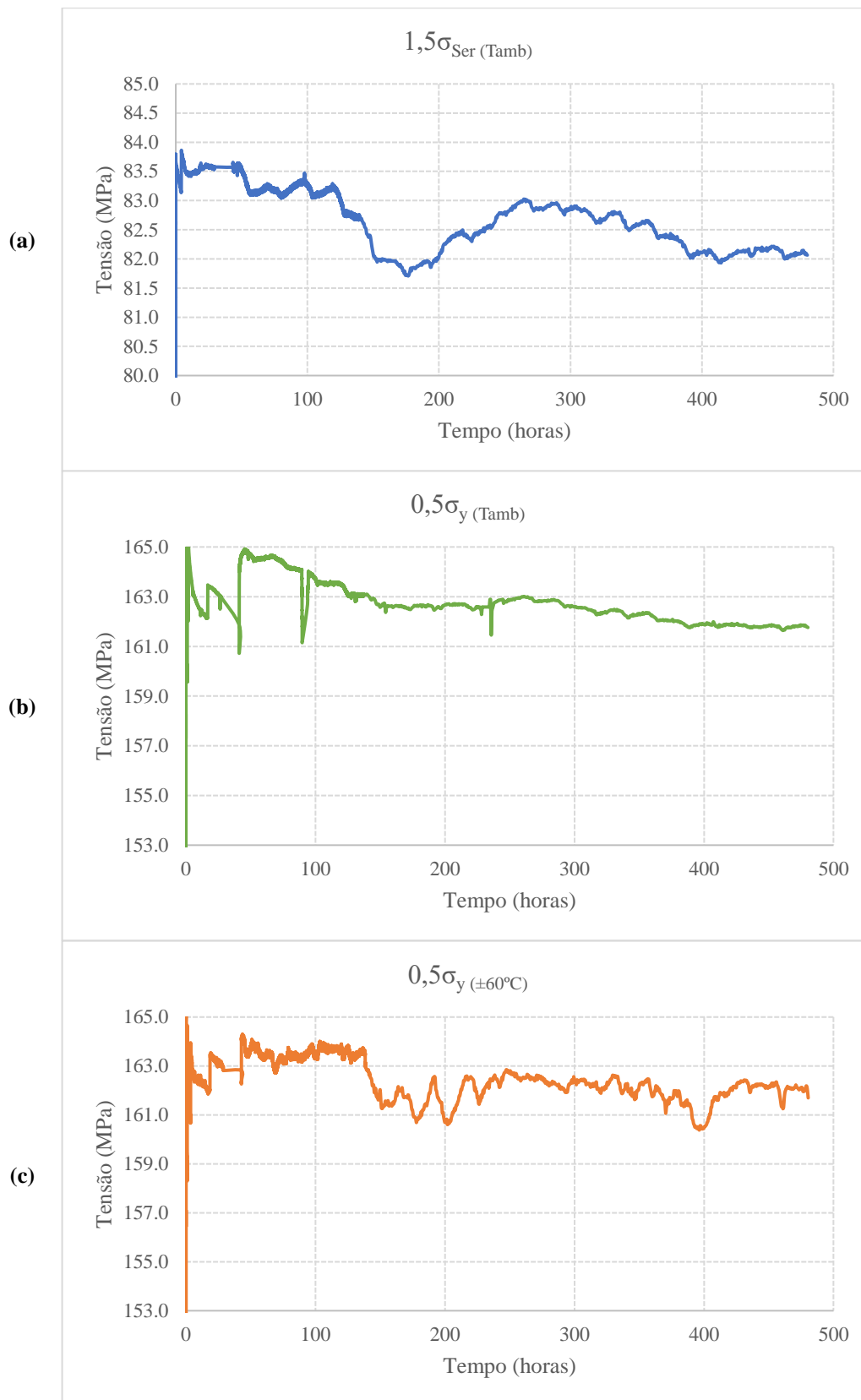


Figura 34 – Curva tensão vs tempo dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 1h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser}(T_{amb})$, (b) $0,5\sigma_y(T_{amb})$, (c) $0,5\sigma_y(\pm 60^\circ C)$.

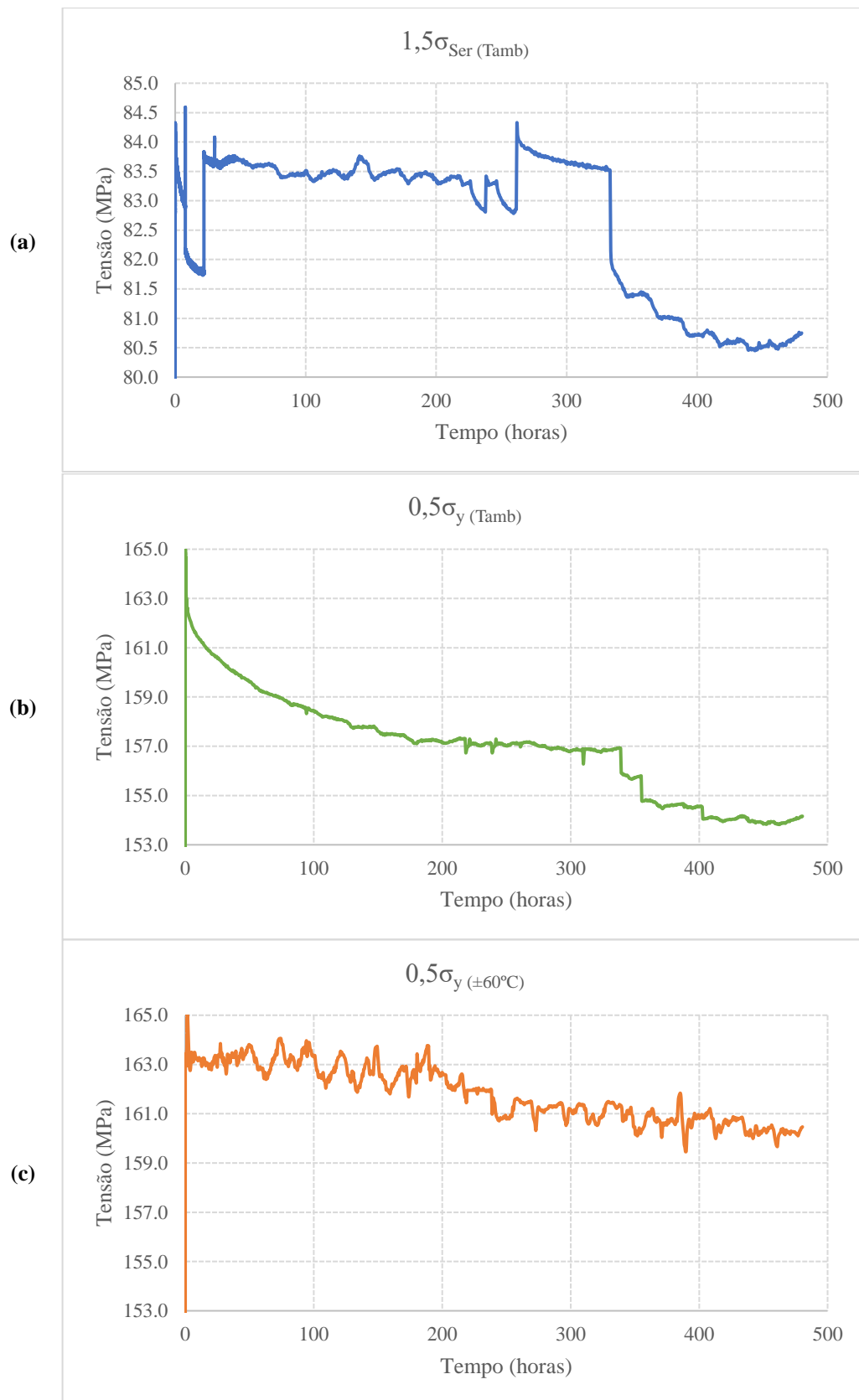


Figura 35 – Curva tensão vs tempo dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 100h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser}(T_{amb})$, (b) $0,5\sigma_y(T_{amb})$, (c) $0,5\sigma_y(\pm 60^\circ C)$.

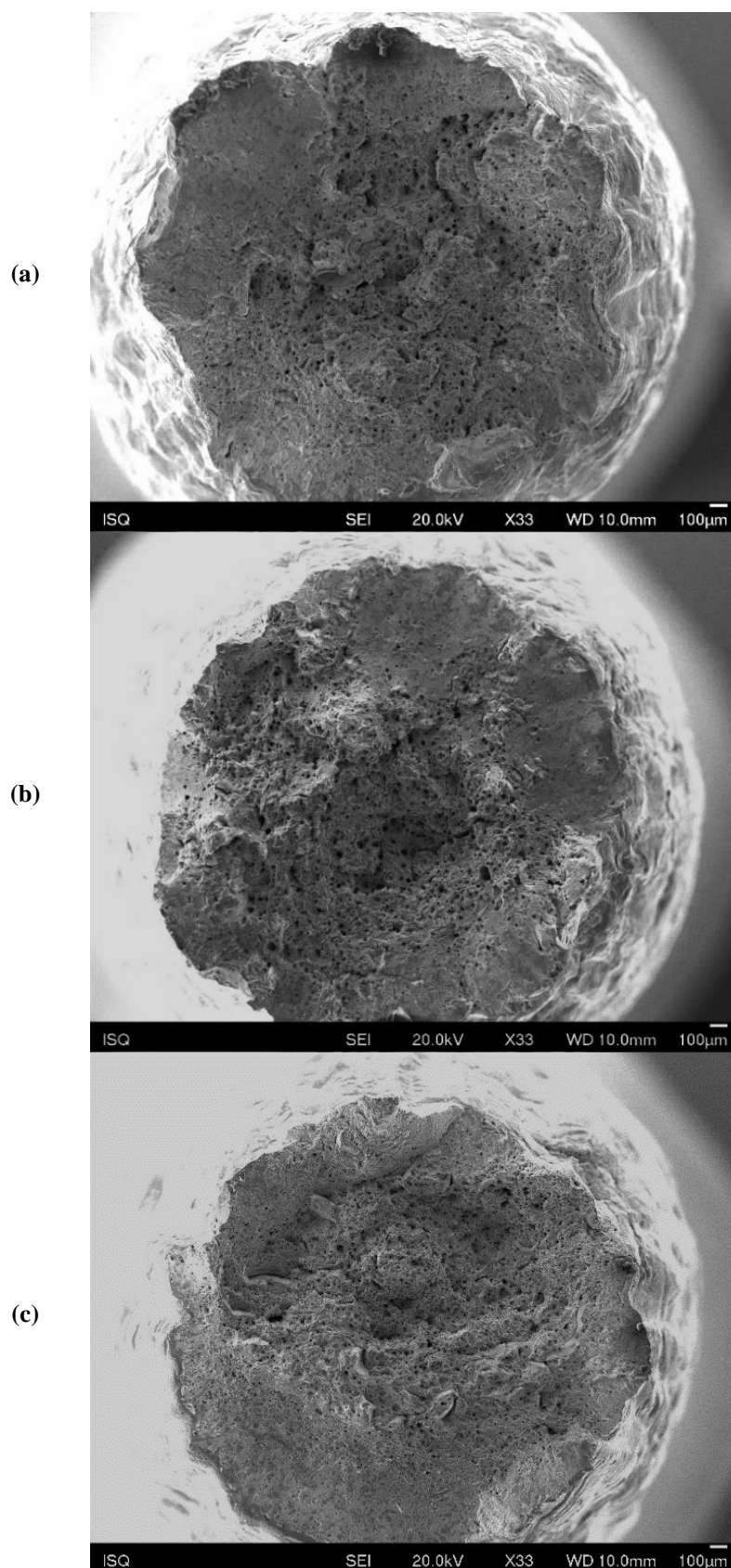


Figura 36 – Superfícies de fraturas dos três provetes sem tratamento térmico, em cada condição de ensaio obtidas através do MEV, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$.

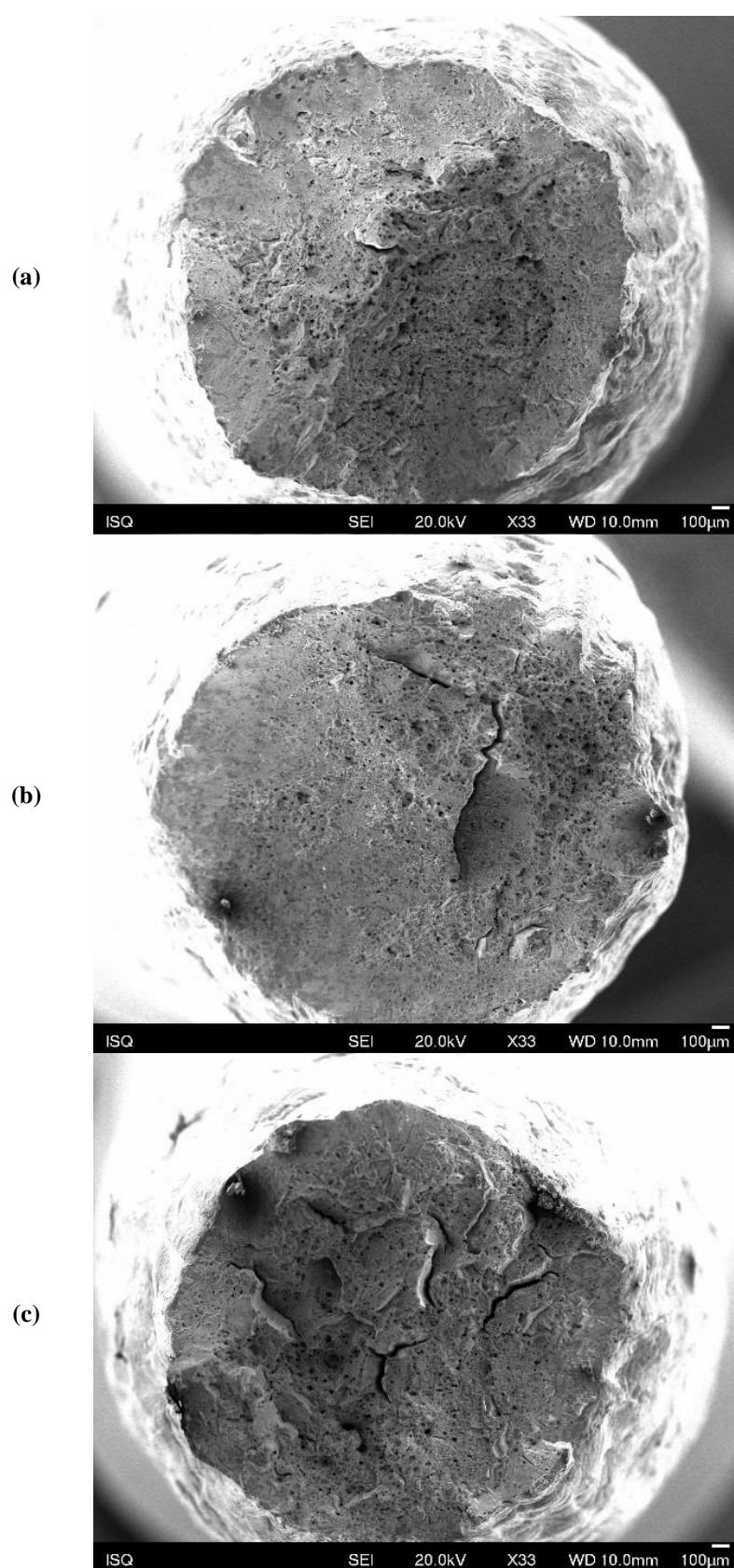


Figura 37 - Superfícies de fraturas dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 1h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio obtidas através do MEV, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$.

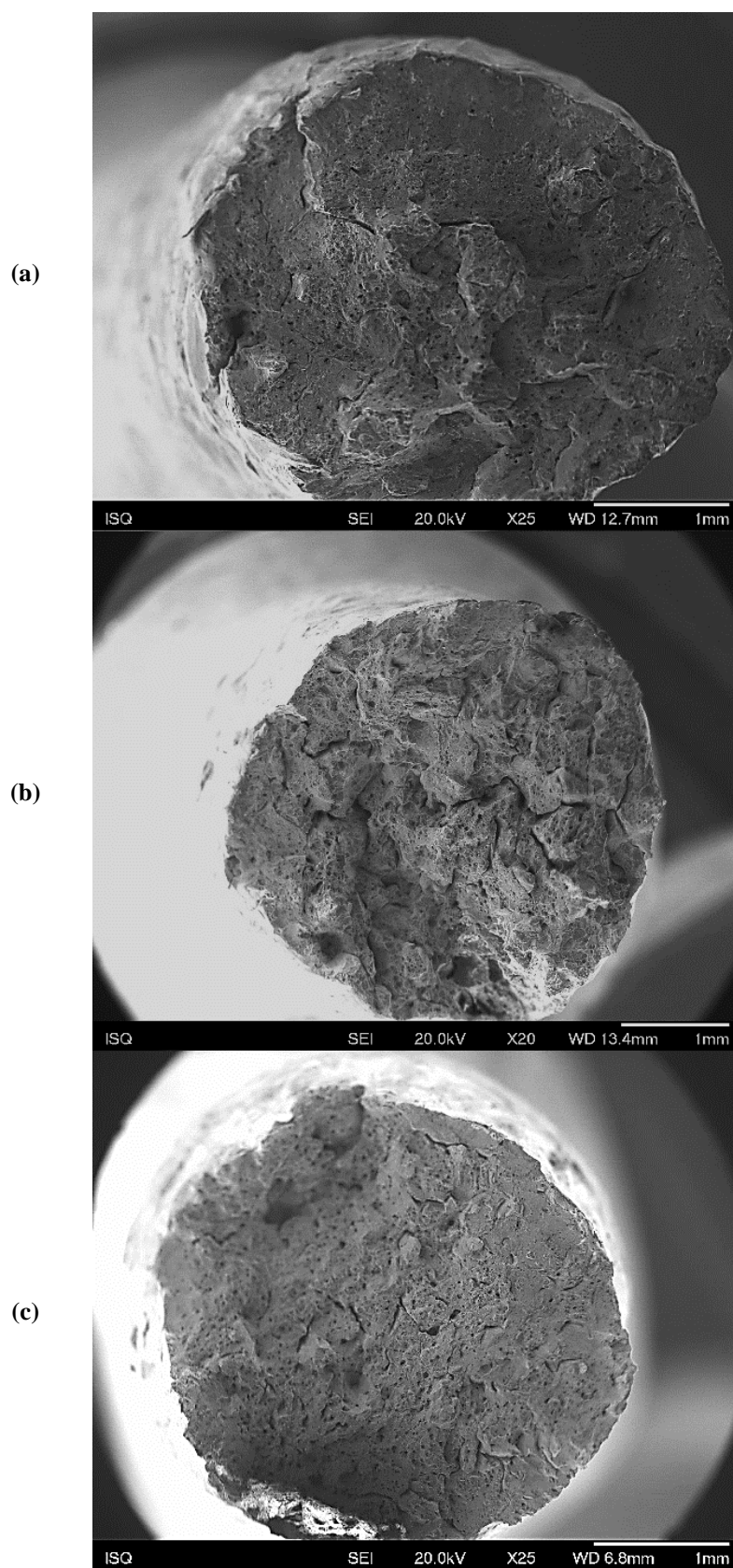


Figura 38 – - Superfícies de fraturas dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 100h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio obtidas através do MEV, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$.

3.5.4. Análise de resultados de ensaio e discussão

Em relação às superfícies de fratura dos provetes que não foram sujeitos à sensibilização (Figura 36), a análise realizada através do microscópio eletrónico de varrimento revelou na sua morfologia pequenas cavidades (*dimples*) e uma extensa deformação plástica. Esta morfologia indica que não há corrosão sob tensão, é uma característica típica de uma superfície de fratura do tipo dúctil. Observando as curvas de ensaio correspondentes, o decaimento das tensões aplicadas aos provetes é cerca de 4MPa (Figura 33).

As curvas de ensaio dos provetes sensibilizados durante 1 hora e arrefecidos de modo rápido em água (Figura 34), tiveram de igual modo cerca de 4MPa de decaimento de tensões aplicadas. A observação realizada às superfícies de fratura (Figura 37) revelou uma morfologia do tipo mista. Ou seja, são observados *dimples* (deformação dúctil) e algumas pequenas fissuras provenientes de deformação frágil.

Os provetes sensibilizados durante 100 horas e arrefecidos de modo rápido em água, revelaram na sua superfície de fratura o mesmo tipo de morfologia que os provetes sensibilizados durante 1 hora, morfologia com *dimples* e fissuras. A observação pelo MEV (Figura 38) permitiu analisar de modo qualitativo que existe maior área da secção útil do provete preenchida com fissuras características de deformação frágil. Como pode ser observado na curva (b) da Figura 35, existe um maior decaimento de tensão cerca de 10MPa de um dos provetes.

Comparando os provetes dos dois tempos de sensibilização, verifica-se que os últimos provetes citados, tornam-se relevantes para a análise por MEV-EDS em determinados pontos (fissuras), com o objetivo de determinar a composição química nos locais de fissuração. Estão apresentados nas figuras 39, 40 e 41 vários espectros realizados nos 3 provetes sensibilizados durante 100h a 650°C e arrefecidos em água de modo rápido.

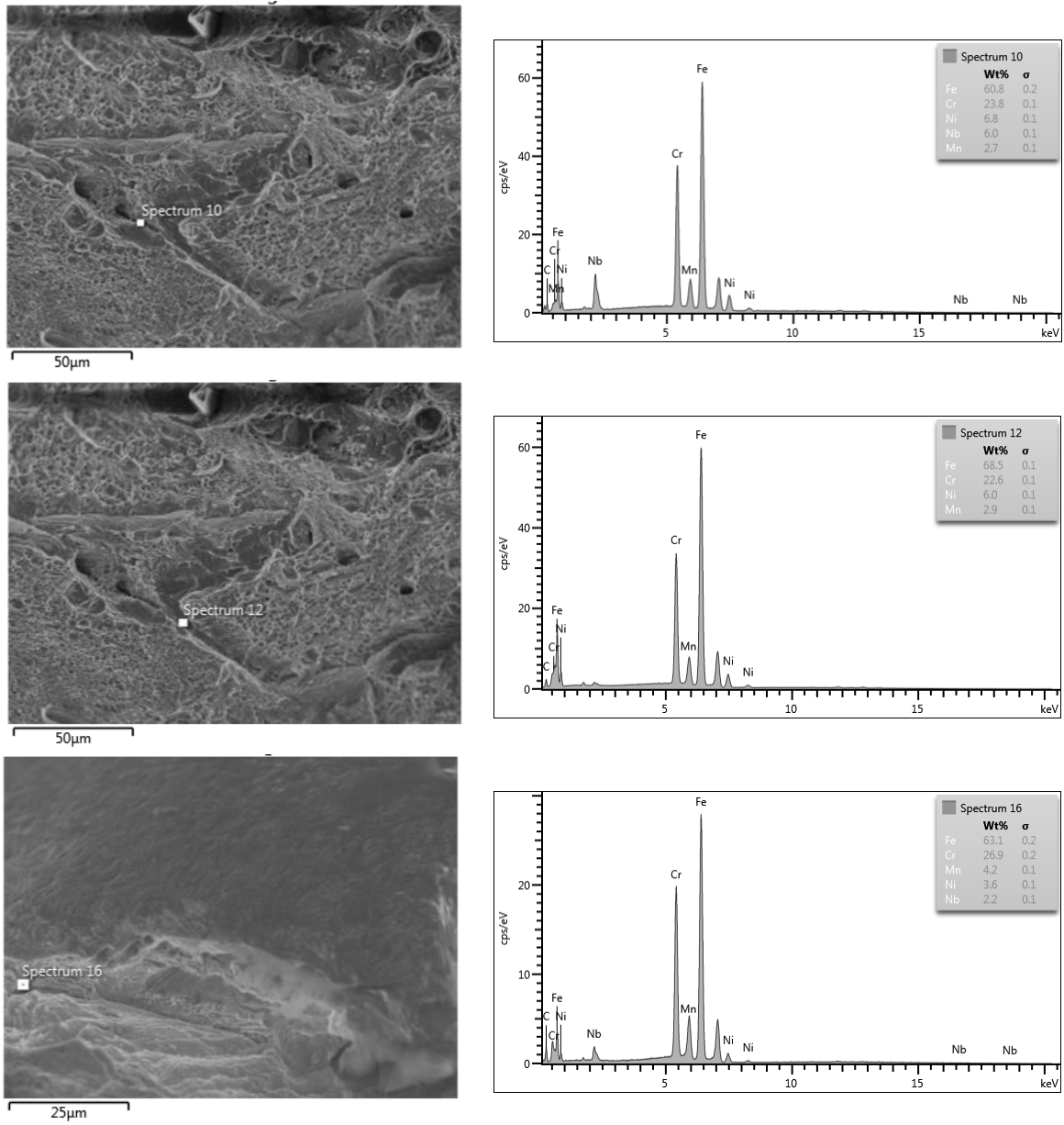


Figura 39 – Espectros obtidos por MEV-EDS do provete com a condição de ensaio 1,5σ_{Ser}(Tamb), sensibilizado durante 100h e arrefecido em água.

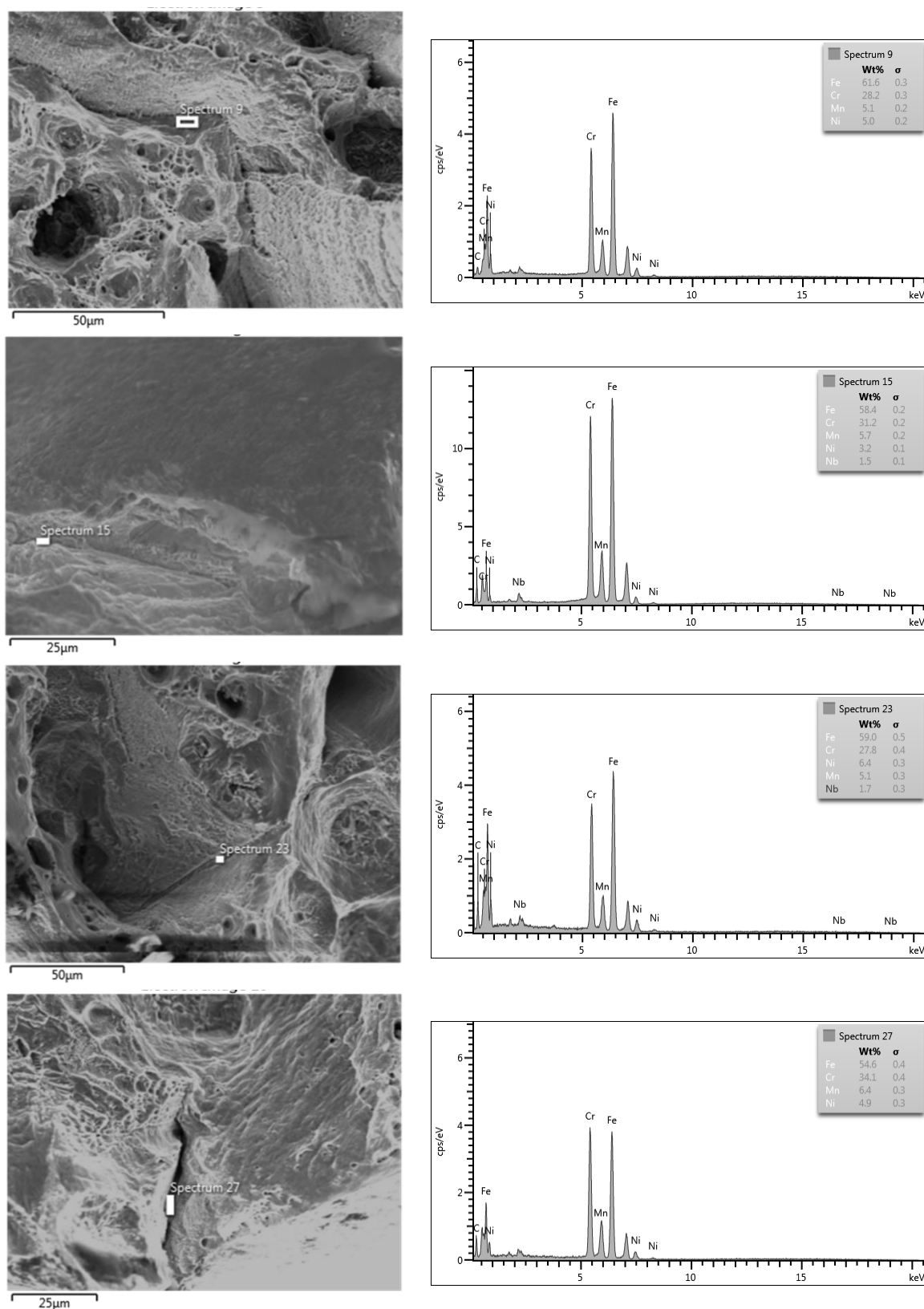


Figura 40 – Espectros obtidos por MEV-EDS do provete com a condição de ensaio $0,5\sigma_y(T_{amb})$, sensibilizado durante 100h e arrefecido em água.

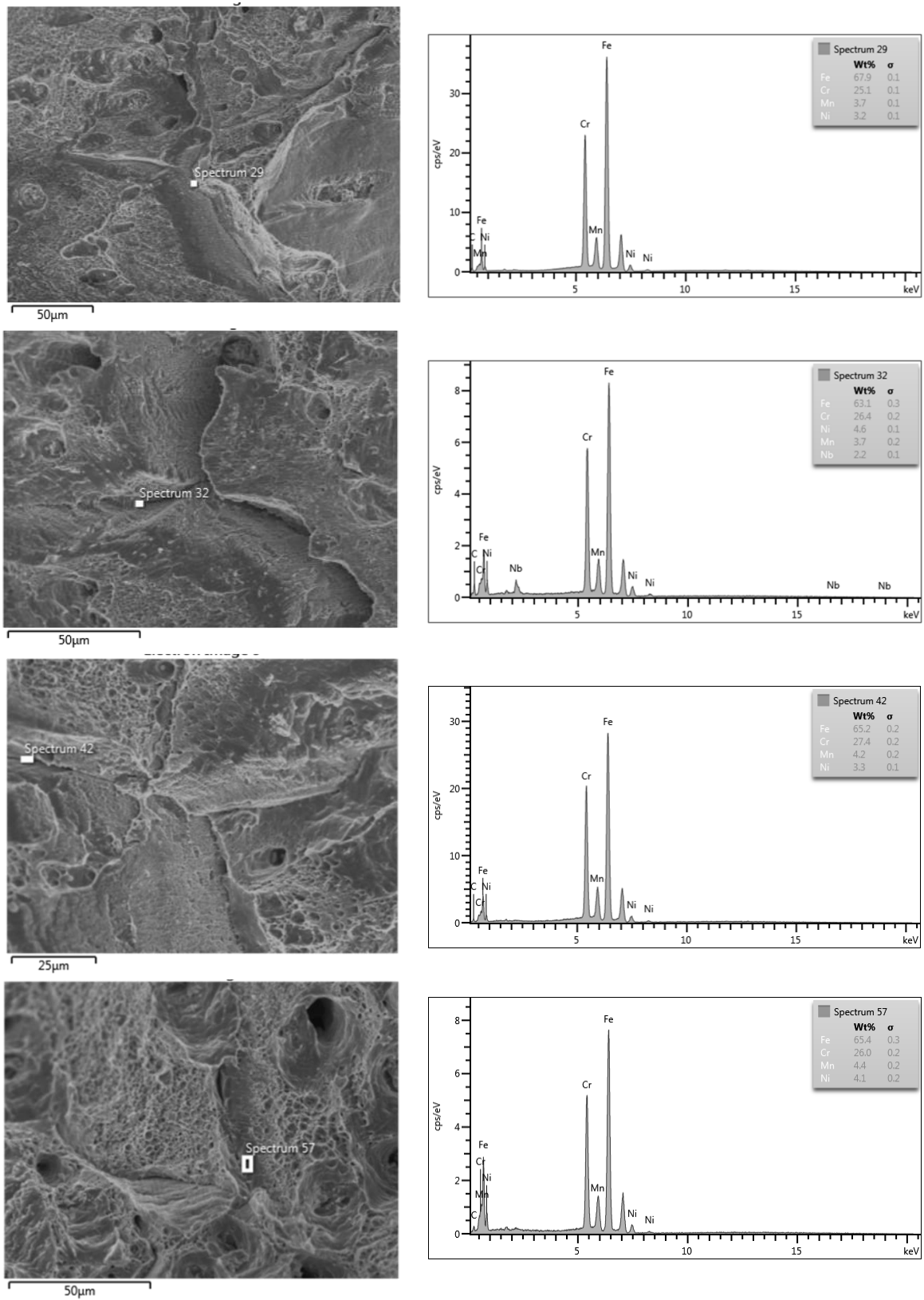


Figura 41 – Espectros obtidos por MEV-EDS do provete com a condição de ensaio $0,5\sigma_{y(\pm 60^\circ\text{C})}$, sensibilizado durante 100h e arrefecido em água.

Nas figuras 42, 43 e 44 mostram-se graficamente a comparação de valores dos elementos de crómio e níquel entre o material sem sensibilização (material tal como recebido) e os provetes submetidos à sensibilização durante 100 horas a 650°C e arrefecidos de modo rápido em água. Os valores dos elementos usados para a comparação tem em conta a Tabela 1 e os valores obtidos nos EDS das figuras 39, 40 e 41.

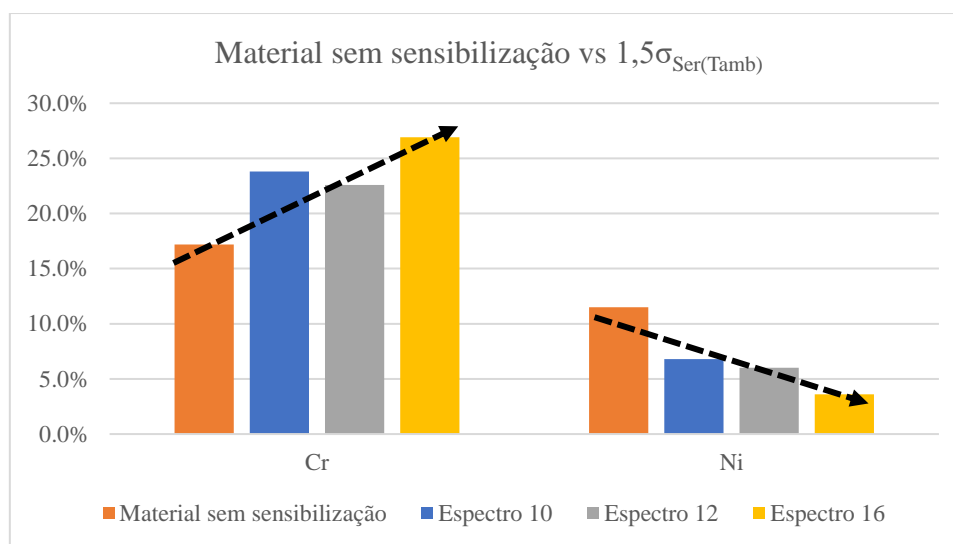


Figura 42 – Comparação entre o Material sem sensibilização vs $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$.

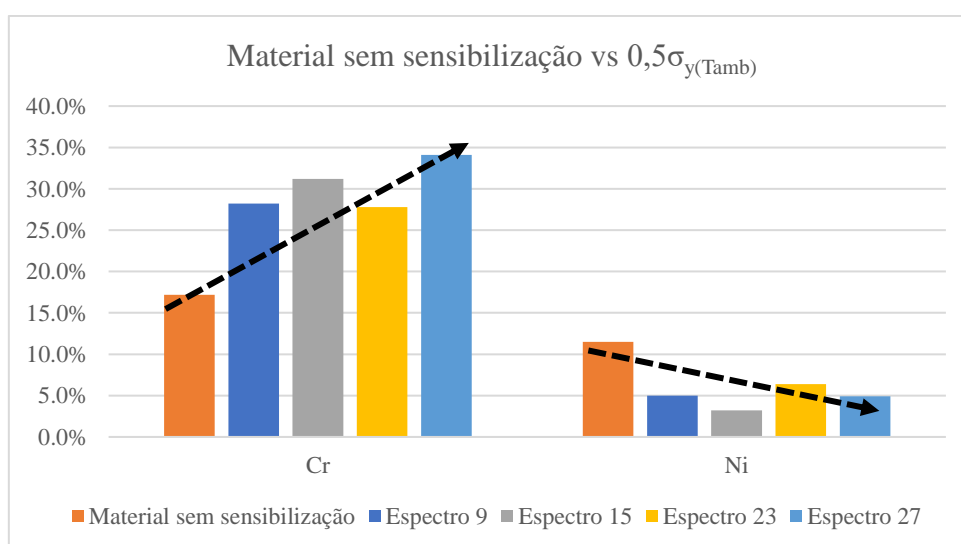


Figura 43 - Comparação entre o Material sem sensibilização vs $0,5\sigma_y(Tamb)$

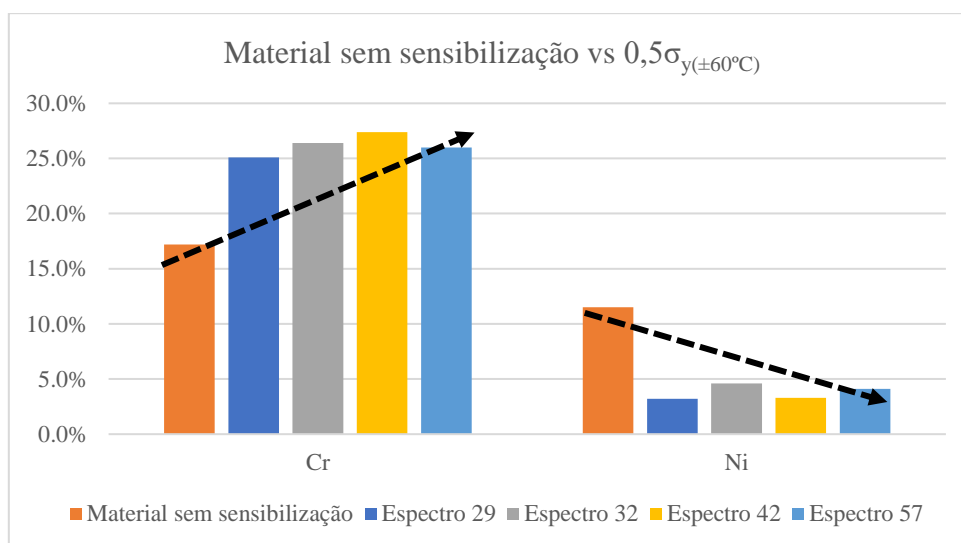


Figura 44 – Comparação entre o Material sem sensibilização vs $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}\text{C})}$

Após a análise das 3 comparações, verifica-se que nos resultados das análises de EDS existe uma tendência crescente do valor de crómio nas três condições de ensaios de CST, tendo em conta a percentagem inicial do elemento de Crómio (17,2%). Por outro lado, há uma certa tendência decrescente dos valores de níquel. Esta diminuição de valor faz com que haja uma destabilização na estrutura da austenite permitindo promover o possível crescimento dos precipitados de carboneto de crómio.

De modo a correlacionar o aumento da percentagem de crómio é fundamental proceder conversão de percentagem de átomos para a percentagem de massa (peso), uma vez que os precipitados de carboneto de crómio estão sob a forma de Cr_{23}C_6 . Para tal e conforme descrito pelos autores *Callister & Rethwisch* (2013), recorreu-se á conversão de composições (equação 11). O valor correspondente em percentagem de peso de crómio em precipitados de carboneto é 94%.

C_1 – percentagem de massa (peso)

C'_1 e C'_2 – percentagem de átomos

A_1 e A_2 – massa atómica

$$C_1 = \frac{C'_1 A_1}{C'_1 A_1 + C'_2 A_2} \times 100 \quad [11]$$

A diferença entre o valor mais alto obtido no EDS e o valor do material sem nenhuma sensibilização antes do ensaio de CST é cerca de 17%. Neste momento, é possível assegurar que o aumento dos valores de crómio vai no sentido da possível precipitação de carbonetos de crómio, embora a diferença entre o valor mais alto de EDS e o valor teórico de Cr_{23}C_6 seja cerca de 60%, redução substancial ao valor inicial. Ou seja, significa que antes de sensibilização e ensaios de CST a diferença de valores era aproximadamente 77%.

Também é possível constatar, que não há diferença de resultados entre os ensaios com a condição de 50% da Tensão de cedência à temperatura ambiente ($\pm 23^\circ\text{C}$) e a $\pm 60^\circ\text{C}$. A diferença entre os dois patamares de temperatura de 37°C juntamente com a solução de ensaio composta por 10% (m/m) NaCl não tem qualquer influência quer a nível macroscópico quer microscópico.

Conclusões e trabalhos futuros

O objetivo principal deste trabalho é o estudo do fenómeno de corrosão sob tensão, em aços inoxidáveis. Ao longo do processo foi necessária a realização de múltiplos ensaios, sendo que me deparei com desafios durante a realização dos mesmos, tais como readaptação do equipamento CST essencial para a realização do ensaio e dificuldades no arrefecimento das amostras/ provetes após a sensibilização. Todos estes desafios foram muito importantes para o aumento da minha compreensão sobre ensaios CST.

Apesar de não ter sido possível atingir na totalidade os valores de precipitação (94%), os resultados foram positivos de uma forma geral uma vez que é possível constatar que existe o início da precipitação dos carbonetos de cromo nas amostras sensibilizadas a 100 horas com o arrefecimento rápido. Este início de precipitação, só foi possível identificar nas fissuras das superfícies de fratura obtidas através de ensaios de tração convencional dos provetes após as 480h dos ensaios de CST e posterior análise de MEV-EDS. Desta análise o resultado obtido é o aumento do teor de cromo e diminuição do teor de níquel. Este decréscimo leva a uma destabilização na estrutura de austenite e facilita o crescimento dos precipitados de carboneto de cromo.

No que diz respeito aos ensaios de CST com a condição de 50% da tensão de cedência à temperatura ambiente ($\pm 23^{\circ}\text{C}$) e a 60°C , é possível comprovar que a diferença 37°C entre as duas condições de ensaio em conjunto com a solução de ensaio não tem influência nos resultados obtidos.

Neste momento todo o procedimento para a realização de ensaios de corrosão sob tensão está desenvolvido, e a técnica de ensaio pelo método de carregamento de carga constante está validada com aquisição de dados de força, tensão, tempo e temperatura em tempo real.

Como perspetivas de trabalho futuro, pressupõe-se que seria necessário mais do que 480 horas e ou poder-se-ia também aumentar a temperatura de sensibilização para 700 ou 750°C , para que os precipitados de carboneto de cromo promovem de tal ordem que a percentagem de cromo se aproxime dos valores teóricos (94%). Numa terceira hipótese, a conjugação das duas, mais tempo de ensaio e mais temperatura de sensibilização poderá ser viável.

Também para uma continuação desta investigação, existem outras questões que poderão ser estudadas:

- ⇒ Desenvolvimento de uma câmara/ célula ou sistema que permita realizar ensaios a temperaturas acima dos 60°C em conjugação de um meio corrosivo.
- ⇒ Desenvolvimento e implementação de condições de segurança para realizar ensaios CST em ambientes com ácidos politéicos, de modo a simular as condições reais de serviço.

Bibliografia

- ANSI/NACE TM0177. (2016). *Standard Test Method Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*. Nace International.
- Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2010). *The Science and Engineering of Materials* (6 ed.). Cengage Learning.
- ASM Handbook. (2005). Corrosion: Materials. Em *ASM Handbook* (Vol. 13B, pp. 54-77). ASM International.
- ASME BPVC.II.A, SA-213/SA-213M. (2019). *Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler, Superheater, and Heat-Exchanger Tubes*. ASME: The American Society of Mechanical Engineers.
- ASME BPVC.II.A, SA-403/SA-403M. (2019). *Standard Specification for Wrought Austenitic Stainless Steel Piping Fittings*. ASME: The American Society of Mechanical Engineers.
- ASTM E3. (2011(2017)). *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. ASTM (American Society for Testing and Materials).
- ASTM E407. (2007(2015)). *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. ASTM (American Society for Testing and Materials).
- ASTM E8/E8M. (2022). *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. ASTM (American Society for Testing and Materials).
- Bardal, E. (2003). *Corrosion and Protection*. Springer.
- Budynas, R. G., & Nisbett, J. K. (2011). *Shigley's Mechanical Engineering Design* (9 ed.). McGraw-Hill.
- Callister, Jr., W. D., & Retchwisch, D. G. (2013). *Materials Science and Engineering: an Introduction* (9 ed.). John Wiley & Sons.

Caltech Engineering Services. (2 de novembro de 2022). Obtido de <http://www.caltechindia.net/ssc-proof-rings.htm>

Cheng, Y. F. (2013). *Stress Corrosion Cracking of Pipelines*. John Wiley & Sons, Inc.

Féron, D., Guerre, C., Herms, E., & Laghoutaris, P. (2016). Stress corrosion cracking of Alloy 600: Overviews and experimental techniques. Em R. S. D. Féron (Ed.), *Stress Corrosion Cracking of Nickel Based Alloys in Water-cooled Nuclear Reactors* (pp. 325-353). Woodhead. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100049-6.00009-4>.

Fontana, M. (1986). *Corrosion Engineering* (3 ed.). New York: McGraw-Hill,.

Fritz, D. (2020). *Practical Guidelines for Fabrication of Austenitic Stainless Steels*. London: International Molybdenum Association (IMO).

Gentil, V. (2011). *Corrosão* (6 ed.). LTC — Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.

Golański, G., Kolan, C., Zieliński, A., Klimaszewska, K., Merda, A., Sroka, M., & Kłosowicz, J. (Outubro de 2016). Microstructure and mechanical properties of HR3C austenitic steel after service. *Archives of Materials Science and Engineering*, 81, 62-67.

Golański, G., Zieliński, A., & Purzyńska, H. (2017). Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. Em *Austenitic Stainless Steels - New Aspects* (pp. 93-112). doi:10.5772/intechopen.70941

Jones, D. A. (1996). *Principles and Prevention of Corrosion* (2 ed.). Prentice-hall.

Jones, R. H. (2003). Stress Corrosion Cracking. Em *ASM Handbook Corrosion: Fundamental, Testing, and Protection* (Vol. 13A, pp. 879-936). ASM Internacional.

Källqvist, J., & Andréén, H. -O. (1999). Microanalysis of a stabilised austenitic stainless steel after long term ageing. *Materials Science and Engineering: A*, 270, 27-32. doi:[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00234-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00234-8)

- Kina, A. Y., Souza, V. M., Tavares, S. S., Souza, J. A., & Abreu, H. F. (2008). Influence of heat treatments on the intergranular corrosion resistance of the AISI 347 cast and weld metal for high temperature services. *Journal of Materials Processing Technology*, 199, 391-395. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.08.011>
- Liu, X., Wang, H., Liu, Y., Wang, C., Song, Q., Cui, H., . . . Huang, K. (2021). The effect of Nb content on microstructure and properties of laser cladding 316L SS coating. *Surface and Coatings Technology*, 425. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127684>
- Loto, C. A. (2017). Stress corrosion cracking: Characteristics, Mechanisms and Experimental study. *Moroccan Journal of Chemistry*, 622- 640.
- McGuire, M. (2008). *Stainless Steels for Design Engineers*. ASM International.
- MIGAL.CO. (10 de abril de 2022). Obtido de <https://migal.co/en/service/welding-calculators/schaeffler-diagram-for-standard-analysis>
- Mounting of Specimens, Metallography and Microstructures. (2004). Em *ASM Handbook* (Vol. 9, pp. 54-77). ASM International.
- Panossian, Z. (1993). *Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas.
- Pedefferri, P. (2018). *Corrosion Science and Engineering*. Milan: Springer.
- Petzow, G. (1999). *Metallographic Etching*. Ohio: ASM International.
- Plaut, R. L., Herrera, C., Escriba, D. M., Rios, P. R., & Padilha, A. F. (Outubro de 2007). A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures. *10*, 453-460.
- Qu, Y., Wang, R., Wang, C., & Chen, S. (2016). Experimental study on the stress corrosion cracking behavior of AISI347 in acid chloride ion solution. *Results in Physics*, 6, 690-697. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.014>
- Raja, V. S., & Shoji, T. (2011). *Stress Corrosion Cracking, Theory and practice*. Woodhead Publishing Limited.

Estudo do fenómeno de corrosão sob tensão em aço inoxidável austenítico

Mestrado em Engenharia de Materiais

Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). *Corrosion and Corrosion Control - An Introduction to Corrosion Science and Engineering* (4 ed.). Canada: John Wiley & Sons, Inc.

Roberge, P. R. (2000). *Handbook of Corrosion Engineering*. McGraw-Hill.

Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering, Principles and Practice*. The McGraw-Hill.

Scatigno, G. G. (2016). Chloride-Induced Transgranular Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel 304L. *A dissertation submitted to the University of London for the degree of Doctor of Philosophy and the Diploma of Imperial College*.

Sourmail, T. (2001). Precipitation in Creep Resistant Austenitic Stainless Steels. *Materials Science and Technology*, 17, 1-14.

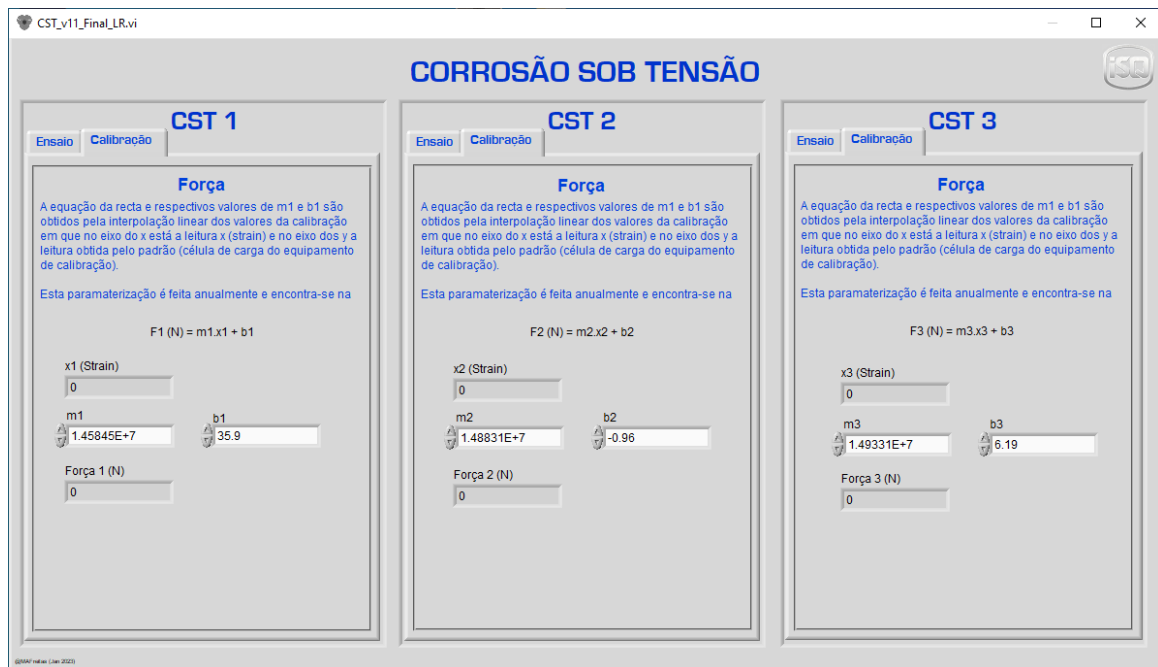
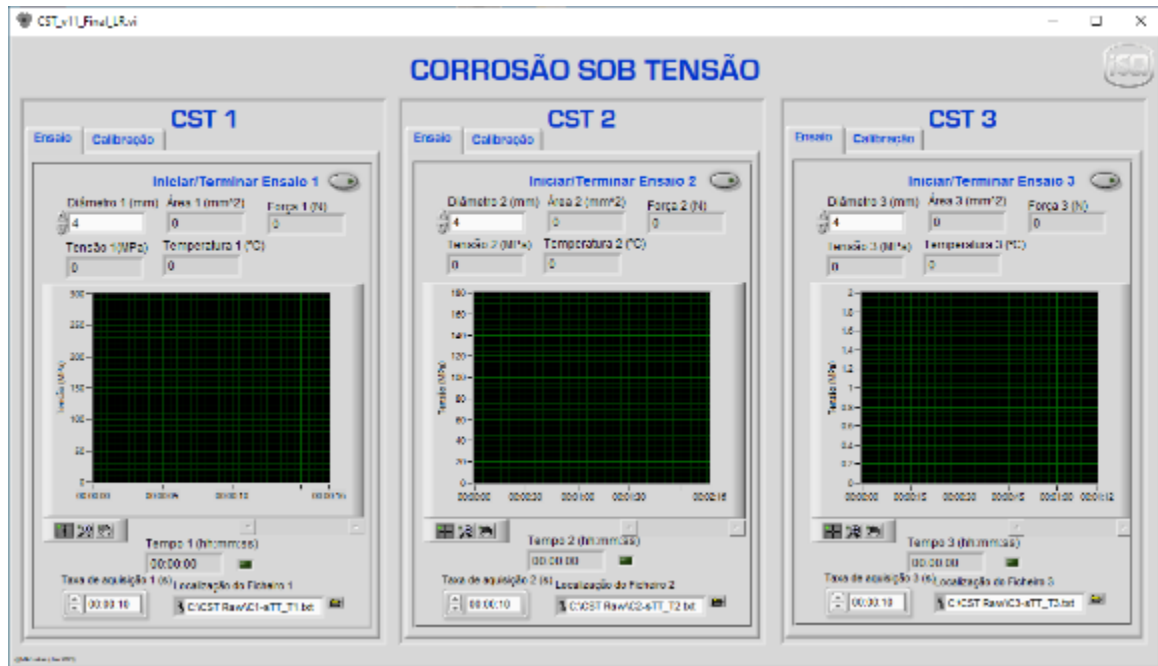
Wanhill, R. (1991). *Fracture control guidelines for stress corrosion cracking of high strength alloys*. National Aerospace Laboratory NLR. Nationaal Lucht- en Ruimtevaartlaboratorium.

Yu, H. Y., Chi, C.-y., Dong, J. X., & Xie, X. S. (2011). 650 degrees C Long-Term Structure Stability Study on 18Cr10NiNb Heat-Resistant Steel. *Advanced Materials Research*, 399-401.

Yuan, Y., Zhong, Z. H., Yu, Z. S., Yin, H. F., Dang, Y., Zhao, X. B., . . . Gu, Y. (2014). Microstructural evolution and compressive deformation of a new Ni-Fe base superalloy after long term thermal exposure at 700 °C. *Materials Science and Engineering A*.

Anexos

Anexo A - Software/executável CST



Anexo B - Certificado de calibração máquina eletromecânica

CERTIFICATE OF CALIBRATION		 
ISSUED BY: INSTRON CALIBRATION LABORATORY		
DATE OF ISSUE: 20-Sep-2022	CERTIFICATE NUMBER: E110091622164129	
	Instron 825 University Avenue Norwood, MA 02062-2643 Telephone: +44 (0) 1494 456815 Fax: +44 (0) 1494 456667 Email: Calibration_Europe@Instron.com	Page 1 of 5 pages
		APPROVED SIGNATORY
Type of Calibration: Force		
Relevant Standard: ISO 7500-1:2018		Digitally signed by Carles Comas Reason: I attest to the accuracy and integrity of this document Date: 2022.09.27 12:41:57 +02'00'
Date of Calibration: 19-Sep-2022		
*** VERIFICATION RESULTS ***		
System ID: 4208H0262		
Transducer ID: 2518-101/UK703	Customer Asset No.: TRA-0005	
Indicator 1. - Service Port: Bluehill Universal Ver: 4.21.27123 (kN)		
PASSED Class 1: 100% Range in Tension mode (0.3132251 to 29.89603)		
PASSED Class 1: 100% Range in Compression mode (-0.2991541 to -30.04717)		
<i>System Class for a range is derived from assessment of the following: error, repeatability, return to zero, resolution, proving device classification, and reversibility if applicable.</i>		
Customer		Temperature
Name:	INSTIT. SOLDADURA E QUALIDADE	Minimum Temperature: 22.2 °C
Address:	Av. Prof. Dr. Cavaco Silva, 33 Edificio F2 Talaide - Taguspark 2740-120 OEIRAS Portugal	Maximum Temperature: 22.6 °C
Contact:	Sra Marta Freitas	
Email:	mafreitas@isq.pt	
Service Order No.:	SV2208300047@@@1	
Machine		Transducer
Manufacturer:	Instron	Manufacturer: Instron
Type:	Electro-Mechanical Single Range	Capacity: 50 kN
Year of Mfg.:	2018	Type: Tension/Compression
Methodology		
The assessment of the testing machine was conducted on site at the above customer location in accordance with ISO 7500-1:2018 "Metallic materials -- Calibration and verification of static uniaxial testing machines -- Part 1: Tension/compression testing machines -- Calibration and verification of the force-measuring system" using Instron procedure ICA-8-19.		
The system was calibrated in the 'As Found' condition with no adjustments or repairs carried out. This is also the 'As Left'		
Instron CalproCR Version 3.50		
The results indicated on this certificate and the following report relate only to the items calibrated. If there are methods or data included that are not covered by the NVLAP accreditation it will be identified in the comments. Any limitations of use as a result of this calibration will be indicated in the comments. This report must not be used to claim product certification, approval, or endorsement by NVLAP, NIST, or any agency of the U.S. Government. This report shall not be reproduced, except in full, without the approval of the issuing laboratory.		

CERTIFICATE OF CALIBRATION

NVLAP ACCREDITED CALIBRATION LABORATORY No. 200301-0

CERTIFICATE NUMBER:
E110091622164129

Page 2 of 5 pages

condition.

Prior to verification, a pre-calibration inspection was conducted in accordance with the guidelines of section 5 and Annex A of ISO 7500-1. During the inspection, the testing system was found to be in Good condition.

No mechanically linked accessories were fitted while performing this calibration.

System Classification

The calibration and equipment used conform to a controlled Quality Assurance program which meets the specifications outlined in ANSI/NCSL Z540.1-1994, ISO 10012:2003, ISO 9001:2015, ISO/IEC 17025:2017.

The force-measuring system has been verified for the forces indicated using equipment calibrated within the requirements of ISO 7500-1:2018.

The Simple Acceptance decision rule has been agreed to and employed in the determination of conformance to the identified metrological specification.

Data Summary - Indicator 1. - Service Port: Bluehill Universal Ver: 4.21.27123 (kN)

TENSION

% of Range	Relative error of (%)			Repeatability Error (%)	Error Class	Resolution (+/- kN)	Standard Class
	Run 1	Run 2	Run 3				
100% Range (30 kN)							
0 Return	0.013	0.004	0.010		0.5	0.000125	
1	-0.914	-0.902	-0.873	0.041	1	0.000125	0.5
2	-0.873	-0.894	-0.874	0.021	1	0.000125	0.5
4	-0.588	-0.550	-0.882	0.332	1	0.000125	0.5
7	-0.876	-0.874	-0.622	0.254	1	0.000125	0.5
10	-0.483	-0.712	-0.598	0.229	1	0.000125	0.5
20	-0.365	-0.452	-0.253	0.199	0.5	0.000125	0.5
20	-0.567	0.009	0.078	0.645	0.5	0.000125	0.5
40	0.261	-0.175	-0.043	0.436	0.5	0.000125	0.5
60	0.149	0.279	0.265	0.130	0.5	0.000125	0.5
80	0.327	0.293	0.298	0.034	0.5	0.000125	0.5
100	0.415	0.366	0.394	0.049	0.5	0.000125	0.5

Data Summary - Indicator 1. - Service Port: Bluehill Universal Ver: 4.21.27123 (kN)

COMPRESSION

% of Range	Relative error of (%)			Repeatability Error (%)	Error Class	Resolution (+/- kN)	Standard Class
	Run 1	Run 2	Run 3				
100% Range (30 kN)							
0 Return	0.004	0.024	0.006		0.5	0.000125	
1	-0.079	0.569	0.584	0.663	0.5	0.000125	0.5
2	0.321	0.497	0.575	0.254	0.5	0.000125	0.5
4	-0.316	-0.189	0.171	0.487	0.5	0.000125	0.5
7	-0.084	-0.195	-0.197	0.113	0.5	0.000125	0.5
10	-0.117	-0.071	-0.030	0.087	0.5	0.000125	0.5
20	-0.198	-0.175	-0.090	0.108	0.5	0.000125	0.5
20	0.279	-0.516	0.456	0.972	0.5	0.000125	0.5

Instron CalproCR Version 3.50

CERTIFICATE OF CALIBRATION

NVLAP ACCREDITED CALIBRATION LABORATORY No. 200301-0

CERTIFICATE NUMBER:

E110091622164129

Page 3 of 5 pages

Data Summary - Indicator 1. - Service Port: Bluehill Universal Ver: 4.21.27123 (kN)

COMPRESSION

% of Range	Relative error of (%)			Repeatability Error (%)	Error Class	Resolution (+/- kN)	Standard Class
	Run 1	Run 2	Run 3				
100% Range (30 kN)							
40	-0.044	0.081	0.400	0.444	0.5	0.000125	0.5
60	0.165	0.208	0.322	0.157	0.5	0.000125	0.5
80	0.199	0.186	0.323	0.137	0.5	0.000125	0.5
100	-0.130	-0.095	-0.029	0.101	0.5	0.000125	0.5

Worst Resolution Class: 0.5 for 100% Range (Indicator 1: Tension), 0.5 for 100% Range (Indicator 1: Compression).

Data - Indicator 1. - Service Port: Bluehill Universal Ver: 4.21.27123 (kN)

TENSION

% of Range	Run 1		Run 2		Run 3		Uncertainty of Measurement*	
	Indicated (kN)	Applied (kN)	Indicated (kN)	Applied (kN)	Indicated (kN)	Applied (kN)	Relative %	(+/- kN)
100% Range (30 kN)								
0 Return	0.0039		0.0012		0.0030			
1	0.3363	0.33940241	0.3104	0.31322510	0.3117	0.31444635	0.23	0.00075
2	0.6154	0.62082181	0.6219	0.62751216	0.5975	0.60276849	0.23	0.0014
4	1.2534	1.26081201	1.2252	1.23197979	1.2338	1.24477641	0.23	0.0029
7	2.1079	2.12652180	2.1522	2.17117722	2.1927	2.20643429	0.23	0.0050
10	3.0460	3.06078111	3.0908	3.11297644	3.0365	3.05478103	0.23	0.0071
20	6.1020	6.12437641	6.0816	6.10924348	6.1165	6.13202253	0.23	0.014
20	6.0080	6.04227468	6.0333	6.03273398	6.0726	6.06788392	0.20	0.012
40	11.9948	11.96353315	11.9862	12.00721950	11.9965	12.00169594	0.20	0.024
60	17.9838	17.95710006	17.9962	17.94605293	18.0026	17.95509149	0.20	0.035
80	23.9666	23.8840136	23.9640	23.89392492	24.0261	23.95468411	0.20	0.047
100	30.0035	29.87945756	30.0055	29.89602825	30.0078	29.89000255	0.20	0.059

Data - Indicator 1. - Service Port: Bluehill Universal Ver: 4.21.27123 (kN)

COMPRESSION

% of Range	Run 1		Run 2		Run 3		Uncertainty of Measurement*	
	Indicated (kN)	Applied (kN)	Indicated (kN)	Applied (kN)	Indicated (kN)	Applied (kN)	Relative %	(+/- kN)
100% Range (30 kN)								
0 Return	-0.0013		-0.0072		-0.0018			
1	-0.2995	-0.29973821	-0.3031	-0.30138424	-0.3009	-0.29915413	0.27	0.00082
2	-0.6022	-0.60027289	-0.6008	-0.59783038	-0.6026	-0.59915783	0.27	0.0016
4	-1.1995	-1.20330687	-1.2005	-1.20277589	-1.2051	-1.20304138	0.27	0.0032
7	-2.1058	-2.10756581	-2.1070	-2.11112338	-2.1039	-2.10804369	0.27	0.0057
10	-3.0082	-3.01171856	-3.0081	-3.01023181	-3.0011	-3.00200162	0.27	0.0081
20	-6.0011	-6.01297681	-6.0170	-6.02752566	-6.0697	-6.07515457	0.27	0.016
20	-5.9982	-5.98151550	-5.9936	-6.02469971	-5.9987	-5.97147266	0.24	0.014
40	-11.9959	-12.0011938	-11.9964	-11.98663168	-11.9973	-11.94947317	0.24	0.029
60	-18.0019	-17.97216432	-18.0004	-17.96312576	-17.9952	-17.93751652	0.24	0.043
80	-23.9994	-23.95167125	-24.0064	-23.96171409	-24.0044	-23.9270663	0.24	0.058

Instron CalproCR Version 3.50

CERTIFICATE OF CALIBRATION

NVLAP ACCREDITED CALIBRATION LABORATORY No. 200301-0

CERTIFICATE NUMBER:
E110091622164129

Page 4 of 5 pages

Data - Indicator 1. - Service Port: Bluehill Universal Ver: 4.21.27123 (kN)

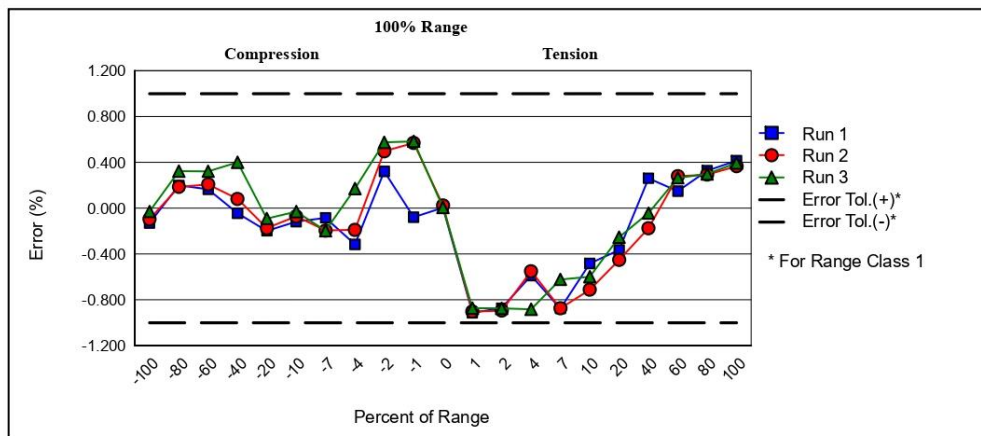
COMPRESSION

% of Range	Run 1		Run 2		Run 3		Uncertainty of Measurement*	
	Indicated (kN)	Applied (kN)	Indicated (kN)	Applied (kN)	Indicated (kN)	Applied (kN)	Relative %	(+/- kN)
100% Range (30 kN)								
100	-30.0082	-30.04717299	-30.0085	-30.03713015	-29.9924	-30.00097593	0.24	0.073

* The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor $k = 2$, providing a level of confidence of approximately 95%.

The uncertainty stated refers to values obtained during the calibration and makes no allowances for factors such as long-term drift, temperature and alignment effects - the influence of such factors should be taken into account.

Graphical Data - Indicator 1. - Service Port: Bluehill Universal Ver: 4.21.27123 (kN)



Calibration Equipment

The measurement results produced with Instron standards are traceable to the SI (The International System of Units) through internationally recognized National Metrology Institutes (NIST, NPL, PTB, Inmetro, etc.).

Equipment ID	Description	Capacity	Cal Date	Cal Due	Certificate Ref.
N80-10K	load cell	10000 N	11-Feb-2022	11-Feb-2024	E327021122130113
N80B-100K	load cell	100000 N	22-Dec-2021	22-Dec-2023	E327122221171215
N8B-T	temp. indicator	NA	27-Jul-2021	27-Jul-2023	E327270721A
R75-081	force indicator	NA	17-Mar-2021	17-Mar-2023	E258031721102032

The class of the calibration equipment was equal to or better than the class to which this testing machine has been calibrated.

Instron CalproCR Version 3.50

CERTIFICATE OF CALIBRATION

NVLAP ACCREDITED CALIBRATION LABORATORY No. 200301-0

CERTIFICATE NUMBER:

E110091622164129

Page 5 of 5 pages

Calibration Equipment Usage

Range

Full Scale

Range (%)	Mode	Equipment ID	Percent(s) of Range	Accuracy (+/-)
100	Tension	N80-10K	1/ 2/ 4/ 7/ 10/ 20	0.16% of reading
		N80B-100K	20/ 40/ 60/ 80/ 100	0.16% of reading
100	Compression	N80-10K	1/ 2/ 4/ 7/ 10/ 20	0.16% of reading
		N80B-100K	20/ 40/ 60/ 80/ 100	0.16% of reading
All	Tension-Compression	N8B-T	All	1 °C

The accuracy of the force indicator used with an elastic device is incorporated into the device's stated accuracy.

The accuracy of the calibration equipment used was equal to or better than the accuracy indicated in the table above.

Comments

No comments.

Verified by: Vitor Filipe
Senior Field Service Engineer

NOTE: Clause 9 of ISO 7500-1 states; The time between verifications depends on the type of testing machine, the standard of maintenance and the amount of use. Unless otherwise specified, it is recommended that verification be carried out at intervals not exceeding 12 months. The machine shall in any case be verified if it is moved to a new location necessitating dismantling or if it is subject to major repairs or adjustments.

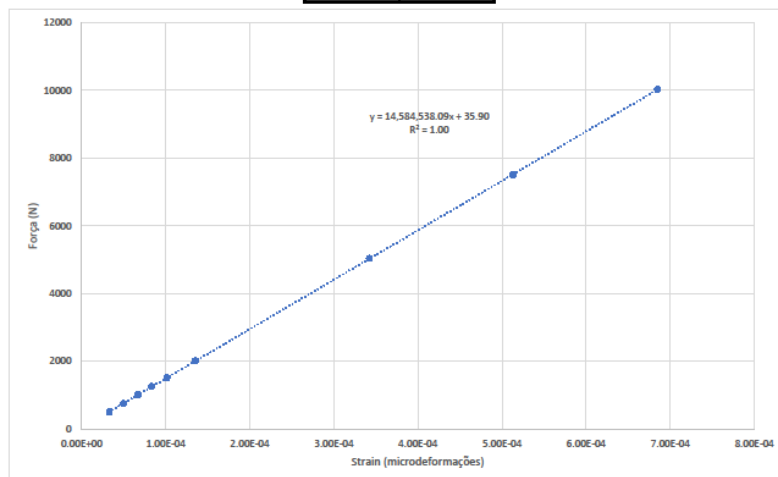
Anexo C - Calibração das Células de Carga Corrosão sob Tensão

Calibração Célula de Carga Corrosão sob Tensão

Equipamento: CORR-0018
 Data da Calibração: 26/01/2023
 Elaborado por: Marta Freitas/Joana Gonçalves

Leituras de referência (N)				Leituras CST1 (Microdeformação)				Força Calculada N	Erro Relativo %
1	2	3	Média	1	2	3	Média		
0	0	0	0	-9.64E-07	-1.38E-06	-1.96E-06	-1.44E-06	15	-4889.9
503	514	499	505	3.26E-05	3.33E-05	3.29E-05	3.29E-05	516	-2.2
749	760	764	758	4.93E-05	5.02E-05	4.97E-05	4.97E-05	761	-0.4
1021	1014	1007	1014	6.80E-05	6.72E-05	6.67E-05	6.73E-05	1018	-0.3
1249	1267	1252	1256	8.34E-05	8.45E-05	8.18E-05	8.32E-05	1250	0.5
1521	1511	1514	1515	1.02E-04	1.01E-04	1.01E-04	1.01E-04	1514	0.1
2031	2017	2015	2021	1.37E-04	1.35E-04	1.34E-04	1.35E-04	2012	0.5
5010	5090	5023	5041	3.41E-04	3.46E-04	3.40E-04	3.42E-04	5029	0.2
7505		7505	7505	5.13E-04		5.13E-04	5.13E-04	7517	-0.2
9992	10090	10004	10029	6.84E-04	6.90E-04	6.82E-04	6.85E-04	10027	0.0

m1	14584538.09
b1	35.90



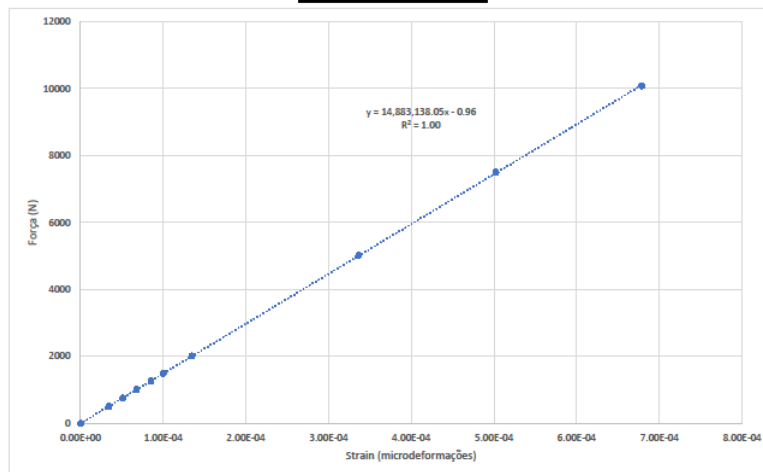
26/01/2023

Calibração Célula de Carga Corrosão sob Tensão

Equipamento: CORR-0019
Data da Calibração: 06/01/2022
Elaborado por: Marta Freitas/Joana Gonçalves

Leituras de referência (N)				Leituras CST1 (Microdeformação)				Força Calculada N	Erro Relativo %
1	2	3	Média	1	2	3	Média		
0	0	0	0	6.19E-07	6.41E-07	3.41E-07	5.34E-07	7	-16790.0
508	507	515	510	3.44E-05	3.40E-05	3.49E-05	3.44E-05	512	-0.3
747	773	752	757	5.03E-05	5.23E-05	5.18E-05	5.15E-05	765	-1.0
1019	999	1016	1011	6.86E-05	6.68E-05	6.84E-05	6.79E-05	1010	0.1
1257	1265	1267	1263	8.53E-05	8.52E-05	8.51E-05	8.52E-05	1267	-0.3
1497	1495	1497	1496	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-04	1.00E-04	1492	0.3
2017	2013	1997	2009	1.35E-04	1.36E-04	1.33E-04	1.35E-04	2004	0.3
5030	5014	5006	5017	3.37E-04	3.36E-04	3.37E-04	3.37E-04	5008	0.2
7505	7491	7504	7500	5.02E-04	5.02E-04	5.03E-04	5.02E-04	7477	0.3
10030	10010	10200	10080	6.75E-04	6.73E-04	6.89E-04	6.79E-04	10102	-0.2

m1	14883138.05
b1	-0.96



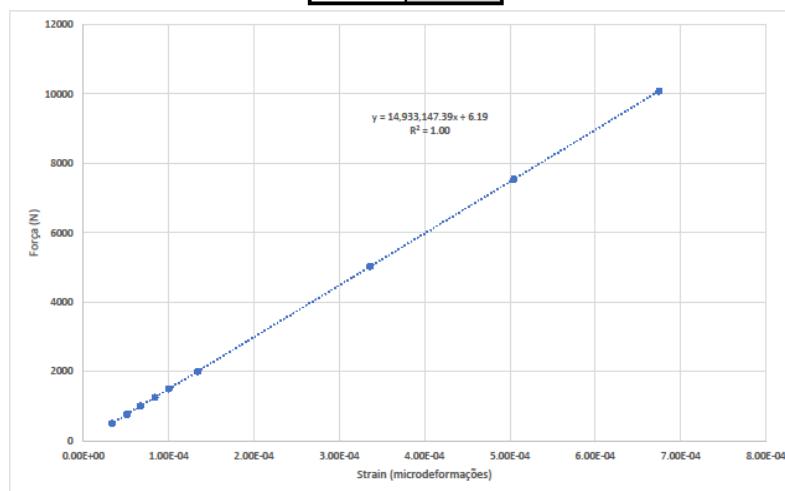

06/01/2023

Calibração Célula de Carga Corrosão sob Tensão

Equipamento: CORR-0020
Data da Calibração: 26/01/2023
Elaborado por: Marta Freitas/Joana Gonçalves

Leituras de referência (N)				Leituras CST1 (Microdeformação)				Força Calculada N	Erro Relativo %
1	2	3	Média	1	2	3	Média		
0	0	-1	0	4.19E-07	-7.15E-08	-4.62E-07	-3.83E-08	6	2130.8
496	503	508	502	3.34E-05	3.35E-05	3.33E-05	3.34E-05	505	-0.6
766	765	769	767	5.14E-05	5.09E-05	5.08E-05	5.10E-05	769	-0.2
1011	997	1015	1008	6.76E-05	6.63E-05	6.71E-05	6.70E-05	1007	0.1
1260	1259	1251	1257	8.44E-05	8.39E-05	8.29E-05	8.37E-05	1257	0.0
1495	1515	1509	1506	9.98E-05	1.01E-04	9.99E-05	1.00E-04	1503	0.3
1990	2006	2010	2002	1.33E-04	1.35E-04	1.34E-04	1.34E-04	2007	-0.3
5030	5034	5030	5031	3.36E-04	3.36E-04	3.36E-04	3.36E-04	5026	0.1
7509	7591	7550	7550	5.02E-04	5.08E-04	5.04E-04	5.05E-04	7544	0.1
10079	10083	10081	10081	6.75E-04	6.75E-04	6.75E-04	6.75E-04	10088	-0.1

m1	14933147.39
b1	6.19




26/01/2023

Anexo D - Propriedades químicas e mecânicas do aço WP347H

Tabela 6 – Requisitos de composição química. Adaptado de (ASME BPVC.II.A, SA-403/SA-403M, 2019)

Elementos (%)							
Carbono <i>C</i>	Manganês <i>Mn</i>	Fósforo <i>P</i>	Enxofre <i>S</i>	Silício <i>Si</i>	Níquel <i>Ni</i>	Crómio <i>Cr</i>	Nióbio <i>Nb</i>
0,04 – 0,1	2,00	0,045	0,030	1,00	9,0 – 12,0	17,0 – 19,0	(a)

- a) O teor de nióbio (Nb) não deve ser inferior a oito vezes o teor de carbono e não superior a 1,10%.

Tabela 7 – Requisitos das propriedades mecânicas. Adaptado de (ASME BPVC.II.A, SA-403/SA-403M, 2019) (ASME BPVC.II.A, SA-213/SA-213M, 2019)

Tensão ⁶ (MPa)		Alongamento ^{a7} (%)		Dureza ^b
Cedência	Máxima	Longitudinal	Transversal	
205	515	28	30	192HBW 200HV 90HRB

⁶ Valor mínimo

⁷ Valor máximo

Anexo E – Equipamentos e consumíveis para o tratamento térmico e análise microestrutural



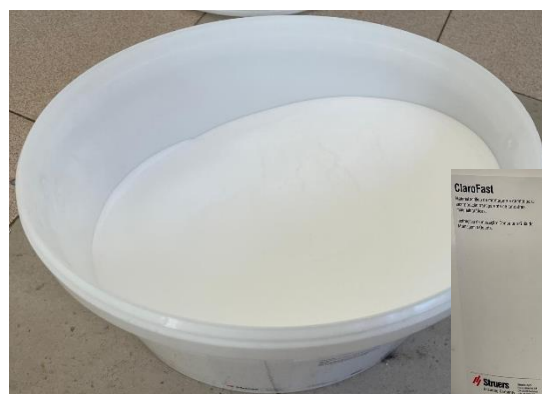
Figura 45 - Mufla Protherm PAF 110/15_PC442T



Figura 46 - Prensa de montagem metalográfica a quente Struers LaboPress-3



(a)



(b)

Figura 47 – (a) Resina termoplástica transparente designada de Clarofast, (b) Resina termoplástica preta designada por Multifast; ambas as resinas são da marca Struers



Figura 48 - Máquina automática de polimento Metkon ACCURA 102.



Figura 49 – Equipamento de constraste electroítico Struers Pollectrol

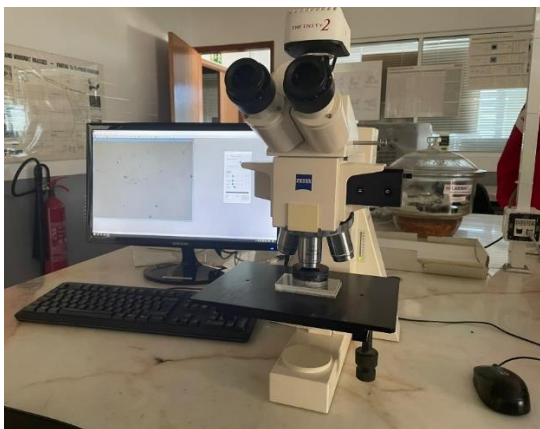


Figura 50 – MO Carl Zeiss com software de aquisição de imagem Axiotech.



Figura 51 – MEV Zeiss DSM 962 (Electron gun: W filament, Accelerating voltage: 1- 20keV, “Out-lens” detectors, Oxford INCAx-act LN2-free Analytical 10 [mmX] Silicon Drift Detector with PentaFET precision, resolution of 125eV, JEOL JSM 6500F + EDS Oxford.X – Max; Fabricante – Zeiss.

Anexo F – Análise microestrutural

Análise por MO

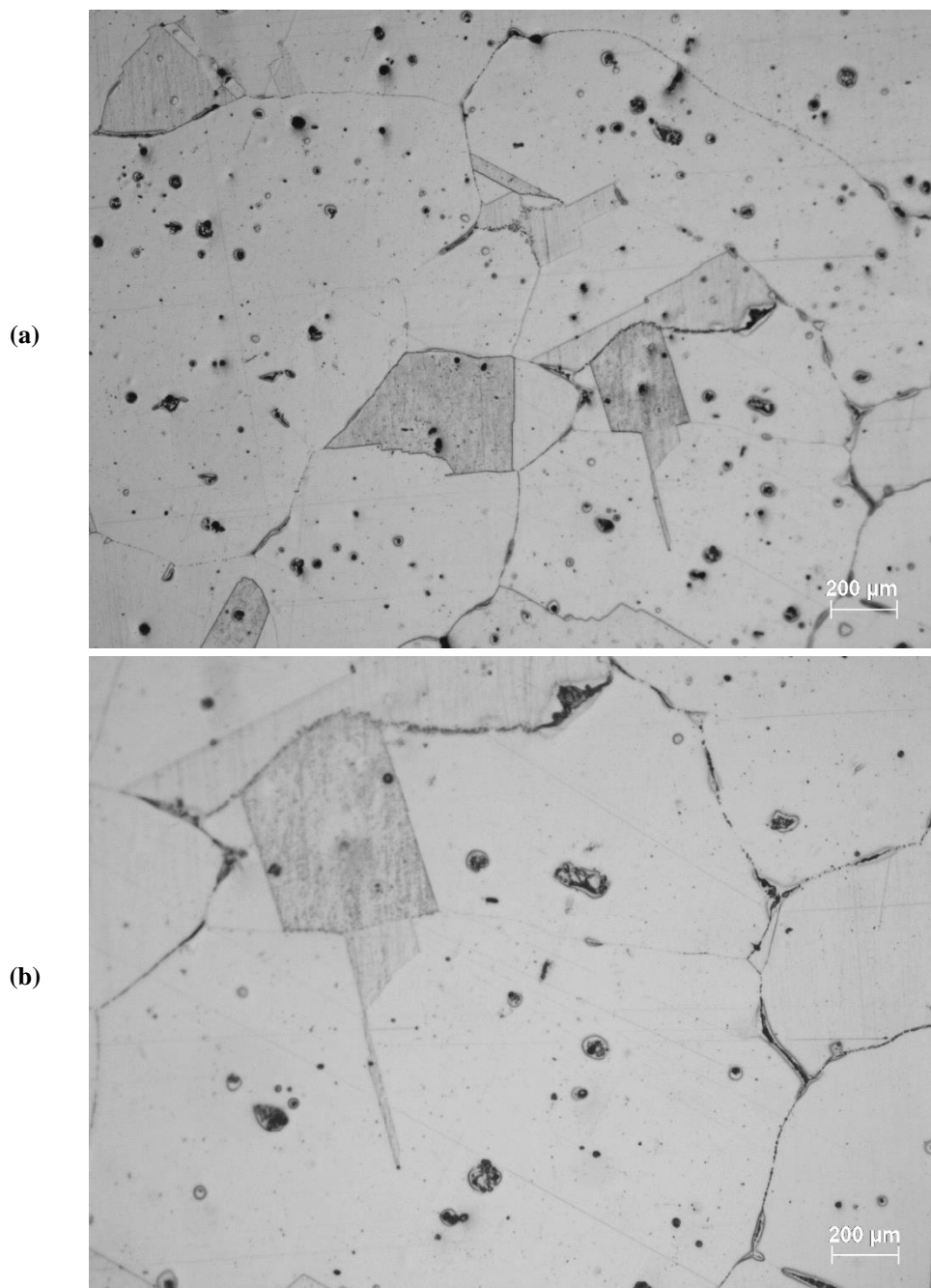


Figura 52 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra sem tratamento térmica, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X.

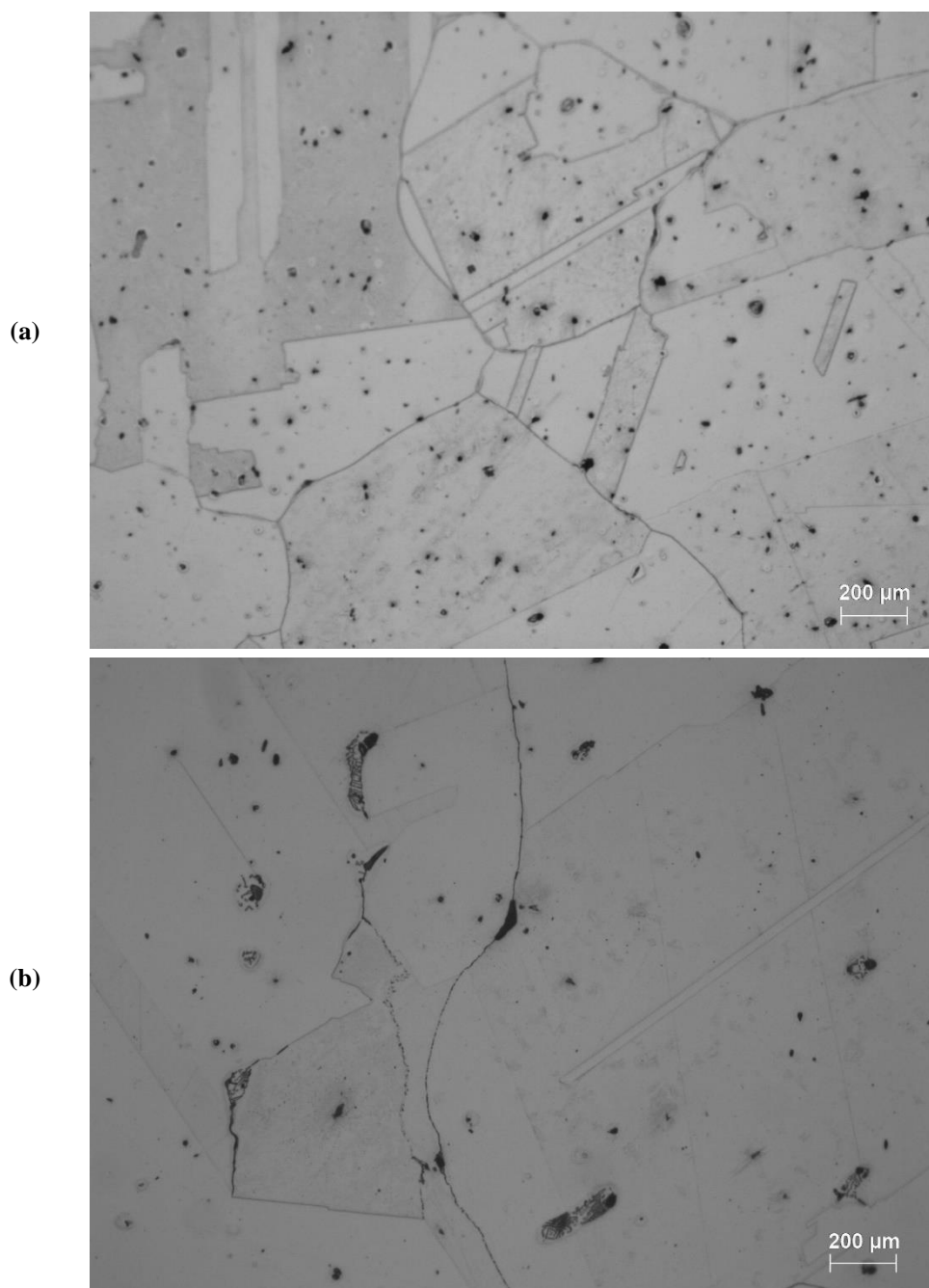


Figura 53 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após 1h a 650°C com arrefecimento ao ar, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X.

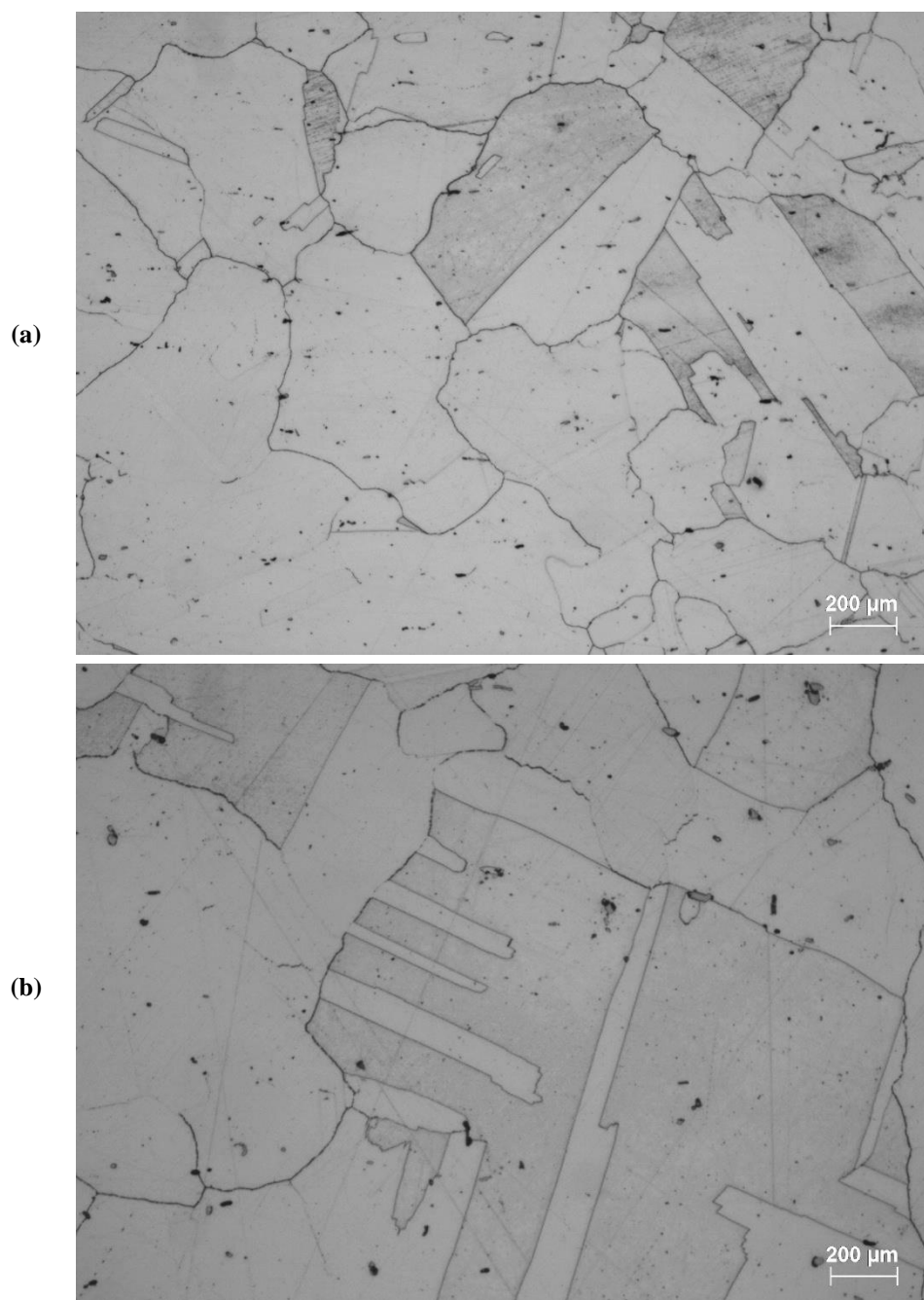


Figura 54 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após 1h a 650°C com arrefecimento em água, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X.

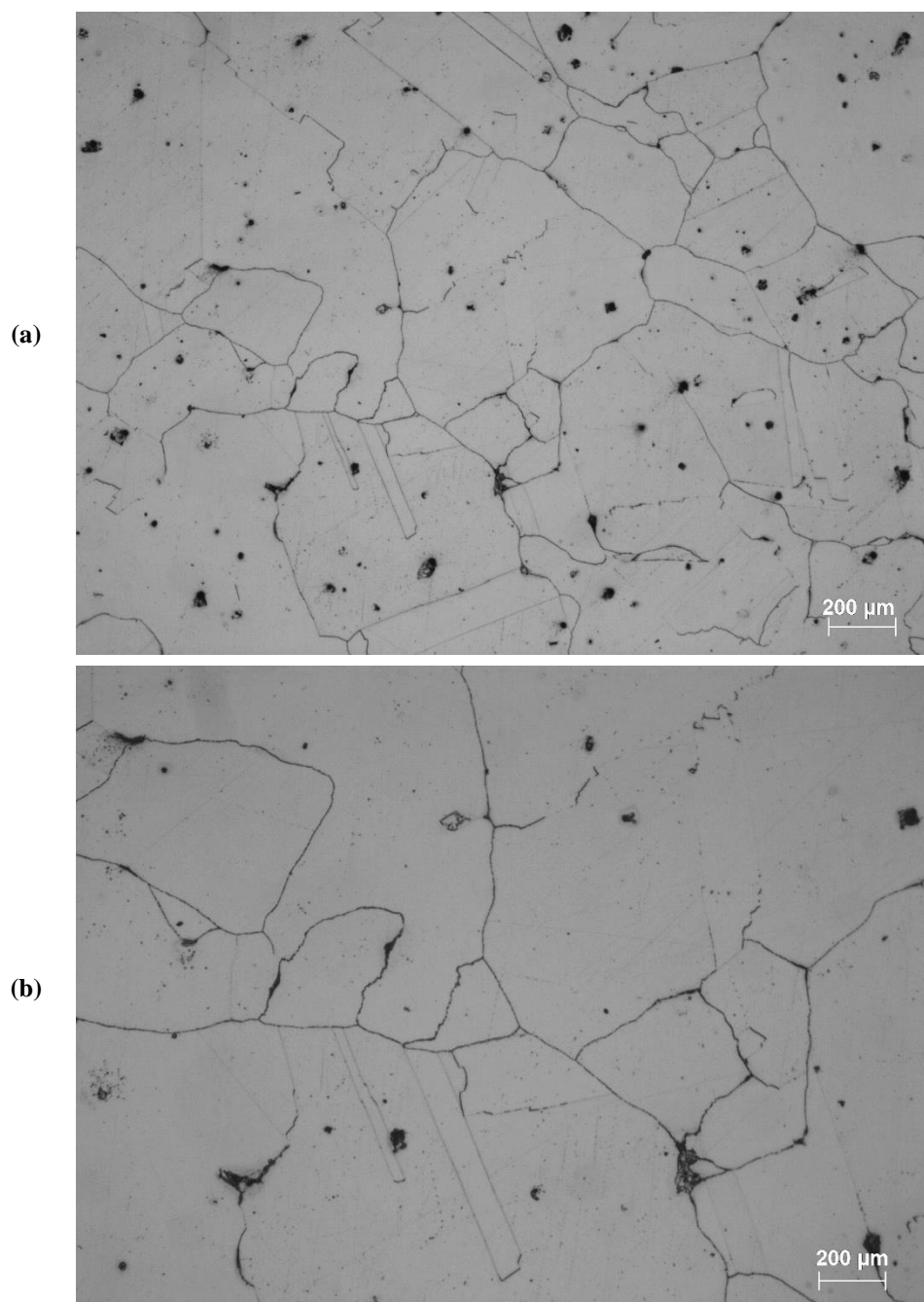


Figura 55 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após 100h a 650°C com arrefecimento ao ar, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X.

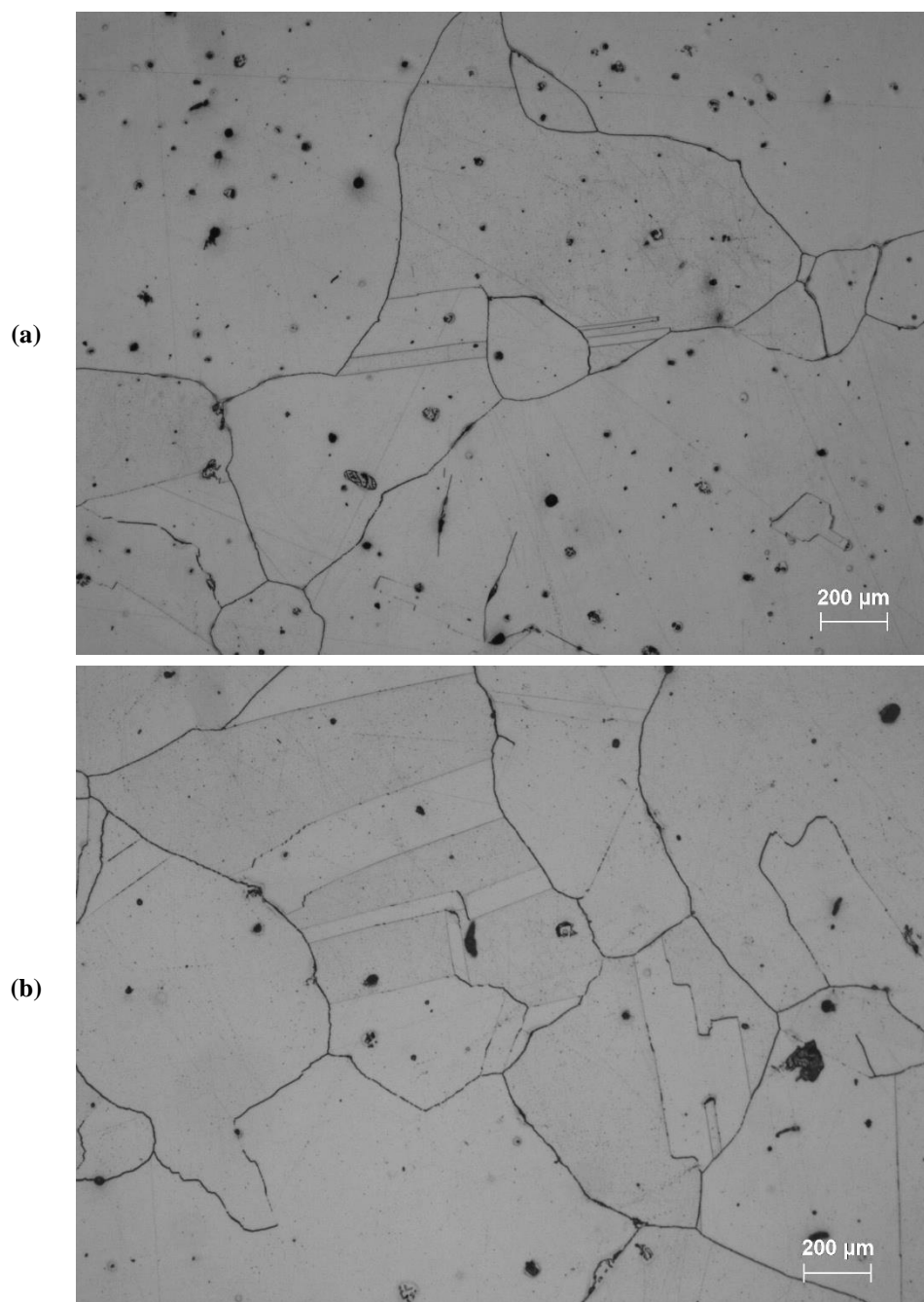


Figura 56 - Micrografia obtida por MO com contraste de ácido oxálico da amostra após 100h a 650°C com arrefecimento em água, (a) objetiva de 100X e (b) objetiva de 200X.

Análise por MEV-EDS

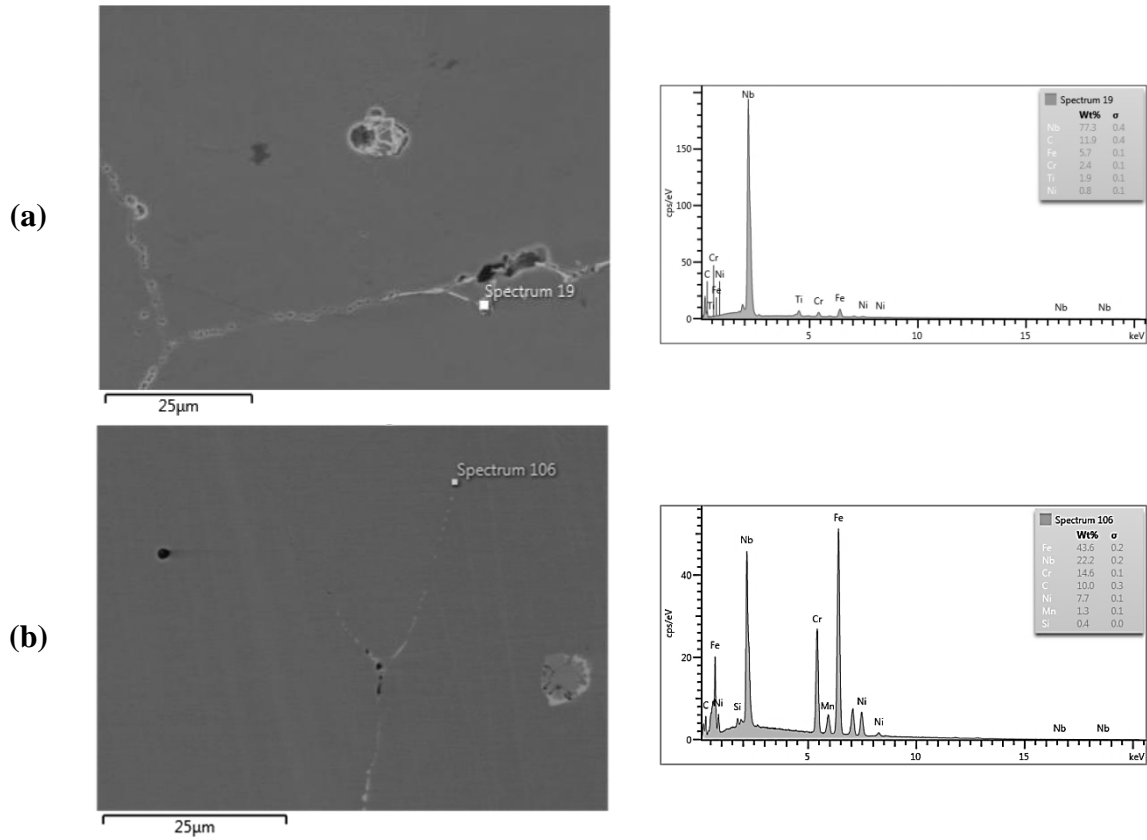


Figura 57 - Micrografias obtida por MEV com o mapeamento EDS das amostras com arrefecimento ao ar, evidenciado no limite de grão precipitado de nióbio. (a) amostra após 1h a 650°C e (b) amostra após 100h a 650°C.

Anexo G – Controlo dimensional dos provetes CST

Tabela 8 – Controlo dimensional dos provetes CST

Referência		D	A	R	Cabeça provete	
$1,5\sigma_{Ser(ta)}$	s/ TT	CST1	4.0	28.0	6.5	M6
$0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$		CST2	4.0	27.9	6.5	M6
$0,5\sigma_{yta}$		CST3	4.0	28.0	6.5	M6
$1,5\sigma_{Ser(ta)}$	Sensibilização durante 1h a $650^{\circ}C$	CST1	4.0	28.0	6.5	M6
$0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$		CST2	4.0	28.0	6.5	M6
$0,5\sigma_{yta}$		CST3	4.0	28.1	6.5	M6
$1,5\sigma_{Ser(ta)}$	Sensibilização durante 100h a $650^{\circ}C$	CST1	4.0	28.0	6.5	M6
$0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$		CST2	4.0	28.0	6.5	M6
$0,5\sigma_{yta}$		CST3	4.0	28.0	6.5	M6

Anexo H – Certificado de análise NaCl

ANALYSIS CERTIFICATE

CODE: **141659**

BATCH: 0002195232

PRODUCT: **Sodium Chloride (USP, BP, Ph. Eur., JP) pure, pharma grade**

ISSUE DATE: 07/07/2022

RETEST DATE: 07/2028

SPECIFICATIONS	GUARANTEE VALUE	ACTUAL VALUE
Assay (Arg.) calc. a.d.s.	99,0-100,5%	100,0%
Identity according to Pharmacopoeias:	passes test	passes test
Maximum limit of impurities		
Appearance of solution	passes test	passes test
Acidity and alkalinity	passes test	passes test
Loss on drying at 105°C	0,5%	0,02%
Nitrogen compounds (as N)	0,005%	<0,005%
Bromide (Br)	0,005%	<0,005%
Phosphate (PO ₄)	0,001 %	<0,001 %
Sulphate (SO ₄)	0,02%	<0,02%
Iodide	passes test	passes test
Residual solvents (Ph.Eur/USP)	passes test	passes test
Calcium, Magnesium and alkaline-earth metals (as Ca)	0,005%	<0,005%
Chlorate and nitrate (as NO ₃)	0,01%	<0,01%
Hexacyanoferrate(II)	passes test	passes test
Nitrite (NO ₂)	passes test	passes test
Al	0,00002 %	<0,00002 %
As	0,0001 %	<0,0001 %
Ba	passes test	passes test
Fe	0,0002 %	<0,0002 %
K	0,05 %	<0,05 %
Elemental impurities (ICH Q3D):		
Class 1		
Cd	0,5 ppm	<0,5 ppm
Pb	25 ppm	<25 ppm
As	1 ppm	<1 ppm
Hg	1,5 ppm	<1,5 ppm
Class 2A		
Co	5 ppm	<5 ppm
V	10 ppm	<10 ppm
Ni	20 ppm	<20 ppm
Class 2B		
Tl	2 ppm	<2 ppm
Au	10 ppm	<10 ppm
Pd	10 ppm	<10 ppm
Ir	10 ppm	<10 ppm
Os	10 ppm	<10 ppm
Rh	10 ppm	<10 ppm
Ru	10 ppm	<10 ppm
Se	15 ppm	<15 ppm
Ag	15 ppm	<15 ppm
Pt	10 ppm	<10 ppm
Class 3		
Li	55 ppm	<55 ppm
Sb	120 ppm	<120 ppm
Ba	140 ppm	<140 ppm
Mo	25 ppm	<25 ppm
Cu	250 ppm	<250 ppm
Sr	600 ppm	<600 ppm
Cr	25 ppm	<25 ppm

This product could get lumpy

This product could get lumpy

Estudo do fenómeno de corrosão sob tensão em aço inoxidável austenítico
Mestrado em Engenharia de Materiais

Panreac Química SLU
C/Garraf, 2
Polígono Pla de la Bruguera
E-08211 Castellar del Vallès
(Barcelona) Spain
Phone +34 937 489 400
info.es@itwreagents.com
www.itwreagents.com



QA Director
T. Llauro

CODE: **141659**

BATCH: 0002195232

Anexo I – Análise complementar superfícies de fratura por MEV-EDS

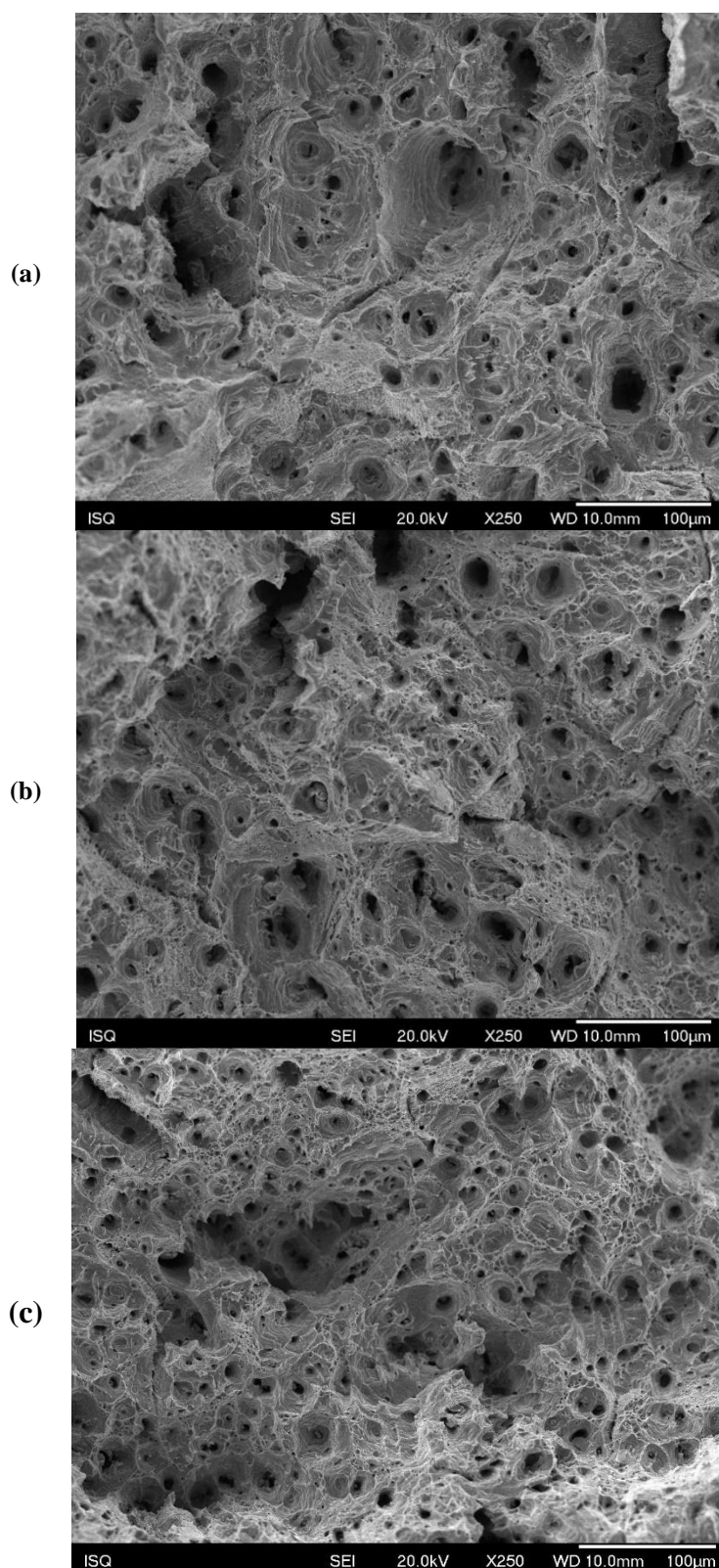


Figura 58 – Micrografias complementares das superfícies de fraturas dos três provetes sem tratamento térmico obtidas através do MEV, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_y(Tamb)$, (c) $0,5\sigma_y(\pm 60^\circ C)$.

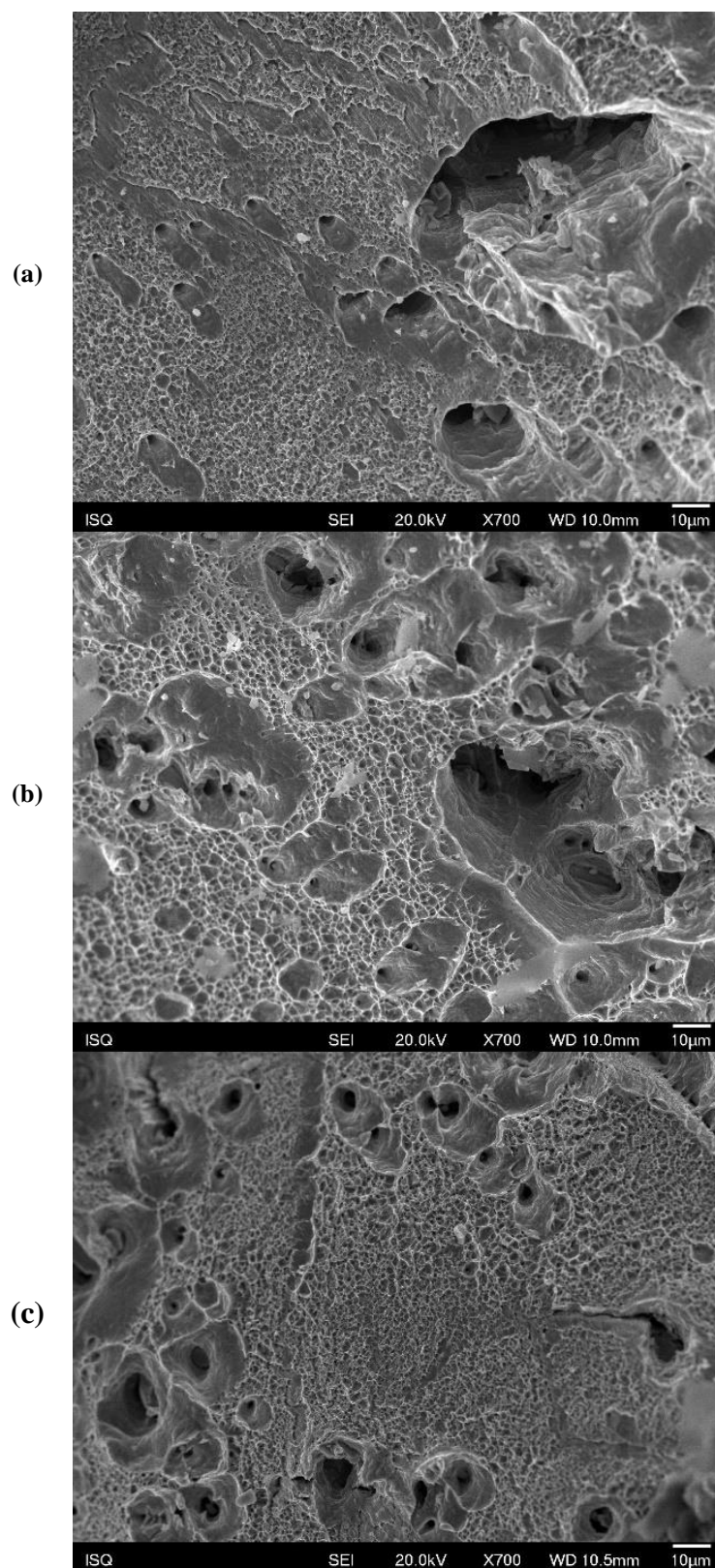


Figura 59 – Micrografias complementares das superfícies de fraturas dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 1h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser(Tamb)}$, (b) $0,5\sigma_{y(Tamb)}$, (c) $0,5\sigma_{y(\pm 60^{\circ}C)}$.

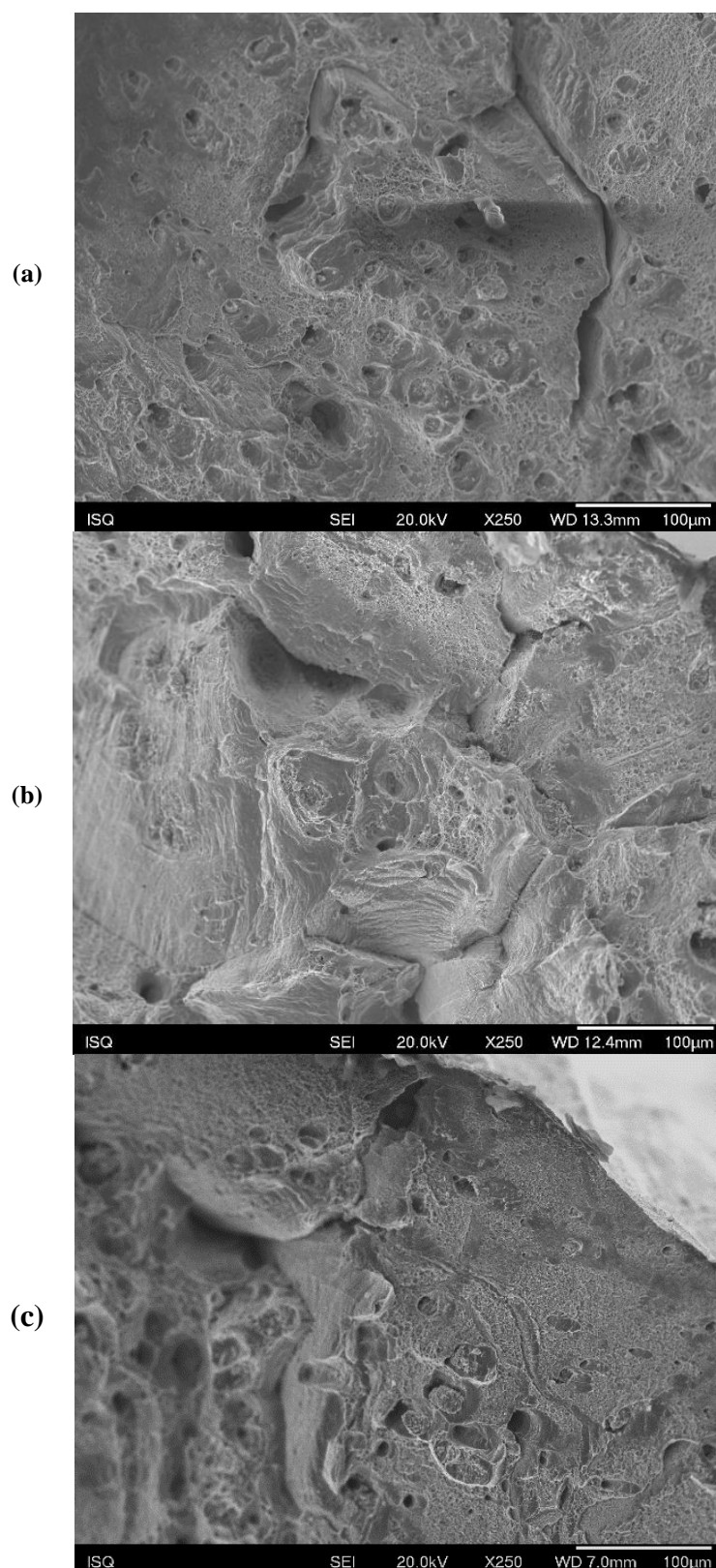


Figura 60 – Micrografias complementares das superfícies de fraturas dos três provetes submetidos ao tratamento térmico durante 100h e arrefecidos em água, em cada condição de ensaio, (a) $1,5\sigma_{Ser}(T_{amb})$, (b) $0,5\sigma_{y}(T_{amb})$, (c) $0,5\sigma_{y}(\pm 60^{\circ}C)$.