

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR *Rytney Santos*  
*Costa*..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM *18*, *04*, *2012*  
.....  
*[Assinatura]*  
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Rytney Santos Costa

# Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível

Campinas, 2012.

Rytney Santos Costa

# **Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Rodnei Bertazzoli

Campinas

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

C823e Costa, Rytney Santos  
Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em álcool  
etílico hidratado combustível / Rytney Santos Costa. --  
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Alcool. 2. Metais - Propriedades mecânicas. 3.  
Corrosão. 4. Aço inoxidável - Corrosão. 5. Aço  
inoxidável. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Study of corrosion of AISI 304 in hydrated alcohol fuel.

Palavras-chave em Inglês: Ethanol , Metals - Mechanical properties, Corrosion,  
Stainless steel - Corrosion, Stainless steel

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire, Maria Clara Filippini  
Ierardi, Otávio Fernandes Lima da Rocha, José Maria do  
Vale Quaresma

Data da defesa: 18-04-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

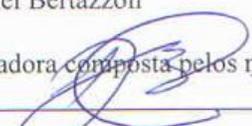
**TESE DE DOUTORADO**

**Estudo da corrosão do aço inox AISI 304 em  
álcool etílico hidratado combustível**

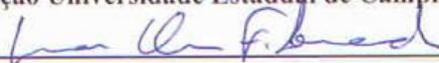
Autor : Rytney Santos Costa

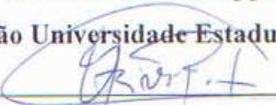
Orientador: Rodnei Bertazzoli

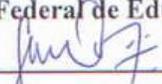
A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli**

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**  
**Instituição Universidade Estadual de Campinas**

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi**  
**Instituição Universidade Estadual de Campinas**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha**  
**Instituição Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Pará**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. José Maria do Vale Quaresma**  
**Instituição Universidade Federal do Pará**

Campinas 18 de abril de 2012

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho a minha família e especialmente a minha querida esposa.

## **Agradecimentos**

A realização deste trabalho não poderia ter ocorrido sem ajuda de diversas pessoas as quais presto a minha homenagem:

A minha esposa pelo incentivo e compreensão no momento da minha ausência.

Ao prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pela orientação e amizade.

A todos os professores que me ajudaram.

Ao colega Edison Rodrigues pelo apoio e incentivo

Aos colegas Raul e Julio pela recepção e apoio no laboratório de corrosão.

A UNICAMP através da FEM e as pessoas envolvidas pela viabilização do projeto DINTER.

Ao IFPA pela colaboração para a realização deste trabalho.

A toda a equipe de técnicos da Faculdade de Engenharia Mecânica que indiretamente colaboraram com este trabalho.

*A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original*

*Albert Einstein*

## Resumo

O Brasil, em busca de combustíveis alternativos, menos poluentes e com sustentabilidade econômica eficiente, apresentou uma solução para suas necessidades, acrescentando na sua matriz energética o etanol combustível e com isto, submeteu materiais metálicos dos sistemas veiculares e tanques de armazenamento de combustível a processos corrosivos. Aços inoxidáveis têm se mostrado uma alternativa viável, no entanto é necessário estudos para obter dados que permitam averiguar a suscetibilidade desse material a processos corrosivos neste novo meio. O enfoque deste trabalho é analisar os efeitos da corrosão do álcool etílico hidratado combustível (AEHC) sobre o aço inox AISI 304 nas condições de sobtensão e sem tensão, fundamentando-se na possível influência da corrosão nas propriedades mecânicas da liga. Foram realizados ensaios de imersão em longo prazo para avaliação de perda de massa e observação por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Paralelamente, amostras na forma de corpos de prova para ensaios de tração e fadiga, foram imersos no meio (AEHC) para avaliação dessas propriedades. Os resultados acusaram, a partir de 3456 horas de imersão, ganho de massa nas condições tensionadas e não tensionadas, sugerindo a ocorrência de passivação do metal. Imagens obtidas por MEV mostraram a formação de pites, cujo tamanho evoluiu em função do tempo de imersão. O ensaio eletroquímico com utilização arranjos de microeletrodos de diâmetros de 10, 20, 30, 100, 200 e 500  $\mu\text{m}$  acusou baixa corrente de corrosão. As propriedades mecânicas de resistência à tração, limite de escoamento e deformação específica não se mostraram influenciáveis aos efeitos corrosivos do meio sobre a liga. O ensaio de fadiga, usando os parâmetros da distribuição de probabilidade de Weibull e a durabilidade característica ( $\theta$ ), mostrou redução da resistência à fadiga da liga quando imersa em AEHC, evidenciando que o meio corrosivo, contendo cloreto, inicializou a nucleação de pites e potencializou a formação de trincas durante os ensaios de fadiga, favorecendo a redução do limite de resistência à fadiga do aço inox AISI 304.

*Palavras-chave:* Etanol combustível, aço inox AISI 304, corrosão, propriedades mecânicas.

## **Abstract**

The Brazil, in search of alternative fuels, cleaner and with economic efficiency, presented a solution to their needs, adding its energy in the fuel ethanol and with that submitted materials of metal vehicle systems and storage tanks of fuel processes corrosive. Stainless steels have proven a viable alternative; however it is necessary studies to obtain data to determine the susceptibility of this material to corrosive processes in this new medium. The focus of this paper is to analyze the effects of corrosion of hydrous ethanol (AEHC) on AISI 304 stainless steel under conditions of tension and without tension, the ground of the possible influence of corrosion on the mechanical properties of the alloy. Immersion tests were conducted to evaluate long-term weight loss and observation by scanning electron microscopy (SEM). In parallel, samples as specimens for tensile and fatigue, were immersed in the medium (AEHC) for evaluation of these properties. The results showed, as of 3456 hours of immersion, the weight gain of not tensioned and stressed conditions, suggesting the occurrence of passivation of the metal. Images obtained by SEM showed the formation of pits whose size has evolved as a function of immersion time. The electrochemical assay using microelectrode arrays of diameters 10, 20, 30, 100, 200 and 500  $\mu\text{m}$  charged low-current corrosion. The mechanical properties of tensile strength, yield strength and strain specific were not influenced to the corrosive effects of the medium on the league. The fatigue test, using the parameters of the Weibull probability distribution and durability characteristic ( $\theta$ ), showed a reduction in fatigue resistance of the alloy when immersed in AEHC, indicating that the corrosive medium, containing chloride, initiated the nucleation of pits and potentiated the formation of cracks during the fatigue tests, favoring the reduction of the fatigue endurance limit of stainless steel AISI 304.

*Keywords:* AEHC, AISI 304 stainless steel, corrosion, mechanical properties, mechanical fatigue.

## Lista de ilustrações

Figura 2.1 Distribuição percentual da produção de automóveis de passeio por tipo de combustível (TOSTA, 2010).....	5
Figura 2.2 Diagrama do fluxo da produção de açúcar e etanol combustível da cana de açúcar (SEABRA, 2008).....	6
Figura 2.3 Diagrama de Shaeffler. Efeito dos elementos de liga Cr-Ni na estrutura básica do aço inox (SCHNEIDER, 1960).....	8
Figura 2.4 Aços inoxidáveis obtidos a partir da alteração da composição química do AISI 304 (UHLIG, H.H.,1967; PADILHA,1994). ....	11
Figura 2.5 Variação do potencial padrão de Flade em função do teor de cromo na liga de ferro-cromo (UHLIG e REVIE, 2008). ....	15
Figura 2.6 Formação de pite com região anódica no seu interior e catódica na superfície (SCHWEITZER, 2007).....	18
Figura 2.7 Diferentes formas de corrosão por pite: a) Pites largos, b) pites médios, c) pites profundos e d) pites com presença de microtrincas (SHREIR, 1978). ....	19
Figura 2.8 Formas geométricas dos pites: (a) profundos ou estreitos, (b) elíptico, (c) largo e/ou raso, (d) superficial, (e) irregular e (f) orientação horizontal e vertical da microestrutura (ASTM – G 46-1994; ISO 11463-1995).....	20
Figura 2.9 Modelos para avaliação de densidade, tamanho e profundidade de pites (ASTM G 46-1994; ISO 11463-95) ....	21
Figura 2.10 Efeito da água no tamanho e densidade do pite em meio aerado de etanol combustível contendo 0,5 V% de metanol, 32 mg/L de NaCl e 56 mg/L de ácido acético (KRIAA, et al., 2009). ....	27
Figura 2.11 Efeito da acidez no tamanho e densidade do pite em sistema aerado ..... contendo álcool etílico combustível com 5% em volume de água, 0,5 % de metanol e 32 mg/L de NaCl (KRIAA, et al., 2009).....	28
Figura 2.12 Curvas S-N representando limite de resistência à fadiga (Sf) para ligas de ferro e titânio e resistência a fadiga para não ferrosos (SN).....	31

Figura 2.13 Curvas de Tensão vs Número de Ciclos até a Fadiga, no ar e em ambiente corrosivo (SHIPILOV, 2007).....	32
Figura 2.14 Curvas de polarização anódica e catódica (SCHWEITZER, 2007).....	35
Figura. 3.1 Fluxograma da metodologia experimental .....	36
Figura 3.3 Corpo de prova para ensaios de perda de massa na condição de sob tensão.....	41
Figura 3.2 Corpo de prova para análise de perda de massa sem tensão .....	41
Figura 3.4 (a) Esquema do suporte utilizado para aplicação de cargas em três pontos de uma amostra. (b) Suporte de polipropileno usado para se obter a condição de sobtensão nas amostras. (c) Suporte com amostras tensionadas. ....	42
Figura. 3.5. Corpo de prova de tração e dimensões (em mm).....	44
Figura 3.6 Suporte de polipropileno para obter a condição de sobtensão, contendo espaços para acomodar 20 amostras. Dimensões de 200 x 119,2 x 0,5 mm. ....	44
Figura. 3.7 Corpo de prova de Fadiga e suas dimensões em mm.....	45
Figura 3.8 Equipamento utilizado no ensaio de fadiga. ....	46
Figura 3.9 Curva representativa de $\ln(N)$ vs $\ln[\ln[1/(1-F/100)]]$ das amostras submetidas a 672 horas de imersão em AEHC a ensaios de fadiga .....	50
Figura 3.10 Região investigada no exame microestrutural das amostras tensionadas. ....	51
Figura 3.11 Pites após a aplicação do comando Image / crop (a) e Threshold (b).....	52
Figura 3.12 Pites selecionadas após o comando set measurements para quantificar e determinar área.....	52
Figura 3.13 Esquema representativo das etapas de preparação de microeletrodos para os ensaios eletroquímicos. (a) Depósito de $\text{SiO}_2$ , (b) impressão de orifícios na superfície do fotoresiste através da incidência de UV sobre a máscara e (c) ataque da cama .....	54
Figura 3.14 Imagens dos microeletrodos de 20, 30, 100, 200 e 500 $\mu\text{m}$ usados nos ensaios eletroquímicos. ....	55
Figura 3.15 Esquema da célula eletroquímica usada nos ensaios de voltametria, constituída de Eletrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{ClO}_4^-/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , contra eletrodo de platina, eletrodo de trabalho de aço AISE 304 e Luggin de vidro contendo AEHC. ....	56
Figura 4.1 Diagrama tensão vs deformação para amostras de aço 304 que não foram atacadas. ..	60
Tabela 4.2 Propriedades mecânicas do aço inox AISI 304 recebido.....	60

Figura. 4.2 Variação de massa ( $\text{g/cm}^2$ ) do aço inox AISI 304 com o tempo de imersão AEHC em amostras não tensionadas e tensionadas.....	62
Figura. 4.3 Variação do potencial em circuito aberto da amostra não tensionada com o tempo em AEHC durante 5076 h de imersão. ....	62
Figura 4.4 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que não foi submetida ao meio corrosivo.....	64
Figura 4.5 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que foi submetida em AEHC durante 1680 h. ....	65
Figura 4.6 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que foi submetida em AEHC durante 3456 h. ....	65
Figura 4.7 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que foi submetida em AEHC durante 5856 h. ....	66
Figura 4.8 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que foi submetida em AEHC durante 9408 h. ....	67
Figura 4.9 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de AISI 304 submetida 7296 h de imersão no estado de sobtensão. Mostrando produto da corrosão nas bordas da cavidade dos pites e respectivo espectro por EDS.....	68
Figura 4.10 Evolução da área do pite em função do tempo de imersão das amostras não tensionadas (a) e sobtensão (b). ....	69
Figura 4.11 Evolução da densidade de pite em função do tempo de imersão das amostras não tensionadas (a) e sobtensão (b). ....	70
Figura 4.12 Curva de calibração para determinação de ácido acético por cromatografia de exclusão iônica .....	72
Figura 4.13 Cromatogramas obtidos da análise de cromatografia de exclusão iônica de soluções utilizadas no ensaio de imersão. Fadiga mecânica (a). Perda de massa e tração sobtensão (b). Perda de massa sem tensão(c). Solução original(d).....	73
Figura 4.14 Voltametria de varredura linear do aço inox AISI 304 em AEHC utilizando arranjos de microeletrodos nos tamanhos de 20, 30, 50, 100, 200 e 500 $\mu\text{m}$ . Com varredura de potencial entre -1,5 à +1,5 V e velocidade de 1mV/s. ....	75

Figura 4.15 Curvas voltamétricas com linearização de Tafel para o arranjo de microeletrodos de 20 $\mu\text{m}$ . Faixa de varredura de -1,5 a + 1,5 V e velocidade de 1 mV/s para determinar o potencial de pite.....	76
Figura 4.16 Curvas voltamétricas com linearização de Tafel para o arranjo de microeletrodos de 30 $\mu\text{m}$ Faixa de varredura e velocidade de 1 mV/s para determinar corrente de corrosão. ....	77
Figura 4.17 Diagrama tensão vs deformação para amostras não atacadas, com 3936 h e 9408 h de imersão em AEHC. ....	79
Figura 4.18 Variação da resistência à tração no aço AISI 304 em função do tempo de imersão em AEHC .....	80
Figura 4.19 Variação do limite de escoamento do aço inox AISI 304 em função do tempo de imersão em AEHC.....	80
Figura 4.20 Alongamento específico até a fratura do aço AISI 304 em função do tempo de imersão em AEHC. ....	81
Figura 4.21 Curva da durabilidade característica ( $\theta$ ) em função do tempo de imersão(T) das amostras submetidas em AEHC. ....	82
Figura 4.22 Representação gráfica dos resultados dos ensaios de fadiga $\ln(N) \times \ln[\ln[1/(1-GM/100)]]$ para amostras: sem ataque, 336, 1680, 3936, 6336 e 9408 horas.....	83
.....	83

## Lista de tabelas

Tabela 3.1 Composição química nominal do aço AISI 304 (ASTM A 240/A 240M 2008). .....	37
Tabela 3.2 Propriedades mecânicas do aço AISI 304 (www.matweb,2011) .....	37
Tabela 3.3 PORTARIA ANP N° 2, de 16 de janeiro 2002-Especificação EAC e do AEHC.....	39
Tabela 3.4 Características principais da solução utilizada nos ensaios de imersão e eletroquímicos .....	40
Tabela 3.5 Dados referentes à amostra / suporte para avaliação de perda de massa. ....	43
Tabela 3.6 Dados referentes ao sistema amostra / suporte na condição sob tensão para os ensaios de tração. ....	44
Tabela 3.7 Grau médio ou percentagem de falhas para ensaios de fadiga contendo de 1 a 10 amostras.....	49
Tabela 4.1 Comparação entre a composição química nominal do aço AISI 304 e a composição da amostra utilizada para confeccionar corpos de prova. ....	59
Tabela 4.2 Propriedades mecânicas do aço inox AISI 304 recebido.....	60
Tabela 4.3 Comparação entre as propriedades mecânicas nominal do aço AISI 304 e amostra utilizada para confeccionar corpos de prova. ....	61
Tabela 4.4 Concentrações de ácido acético antes e após a imersão dos corpos de prova.....	72
Tabela 4.5 Área útil dos microeletrodos. ....	74
Tabela 4.6 Potencial e densidade de corrente de pite nos microeletrodos utilizados nos ensaios potenciodinâmicos. ....	77
Tabela 4.7 Potencial e corrente de corrosão em microeletrodos utilizados nos ensaios potenciodinâmicos. ....	78

## Lista de abreviaturas e siglas

### *Letras Latinas*

<b>i</b> - Densidade de corrente	[A/cm <sup>2</sup> ]
<b>E</b> - Potencial	[V]
<b>S</b> - Tensões cíclicas	[MPa]
<b>N</b> - Durabilidade por fadiga	[Ciclos]
<b>t</b> - Tempo	[h ]
<b>R</b> - Constante dos gases	[ j/mol. K]
<b>W</b> - Variação de massa	[g]
<b>E</b> - Módulo de elasticidade	[GPa]
<b>e</b> - Espessura da amostra	[mm]
<b>y</b> - Deflexão máxima	[mm]
<b>L</b> - Largura do vão do suporte de tensão	[mm]
<b>D</b> - Diâmetro	[mm]
<b>F</b> - Função de distribuição de falhas	[%]
<b>Mz</b> - Momento fletor	[MPa.mm]
<b>T</b> - Temperatura absoluta	[ K]

.....

### *Letras Gregas*

<b><math>\sigma</math></b> . Porcentagem do limite de resistência a tração do aço	[% $\sigma_T$ ]
<b><math>\sigma_T</math></b> - Limite de Resistência a Tração	[MPa]
<b><math>\sigma_e</math></b> - Limite de escoamento	[MPa]
<b><math>\theta</math></b> - Durabilidade característica	[Ciclos]
<b><math>\eta</math></b> - Sobrepotencial	[V]

.....

### *Abreviaturas*

<b>Máx.</b> - Máximo
<b>Min.</b> - Mínimo
<b>MEV</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura

**CST**- Corrosão Sob Tensão

**ECR**-Eletron Cyclotron Resonance

**HMDS**- Hexa Metil Di Silana

**CCC**- Cúbica de corpo Centrado

**CFC**- Cúbica de face centrada

**min.**- Minuto

**h**- Hora

**Corr.**- Corrosão

**s** – Segundos

**mL**- mililitro

.....

### ***Siglas***

**AISI**- American Iron and Steel Institute

**AEHC**- Álcool etílico hidratado combustível

**AEAC**- Álcool etílico anidro combustível

**ANP**- Agencia Nacional do Petróleo

**ASTM**-American Society for Testing and Materials

**NBR**- Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)

**ABNT**- Associação Brasileira de Normas Técnicas

**CNAL**- Conselho Nacional do Álcool

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1	Considerações gerais .....	1
1.2	Objetivos.....	3
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1	Álcool etílico hidratado combustível (AEHC) .....	4
2.2	Aços inoxidáveis .....	7
2.2.1	Aços inoxidáveis martensíticos .....	8
2.2.2	Aços inoxidáveis ferríticos .....	9
2.2.3	Aços inoxidáveis austeníticos .....	9
2.3	Estado passivado e quebra da camada de passivação .....	11
2.4	Passivação nos aços inoxidáveis austeníticos.....	14
2.5	Corrosão localizada .....	17
2.5.1	Corrosão por Pite .....	18
2.5.2	Corrosão sob tensão (CST) .....	23
2.6	Corrosão em meio alcoólico .....	24
2.6.1	Principais componentes que influenciam na corrosividade do AEHC .....	26
2.7	Propriedades mecânicas.....	29
2.7.1	Fadiga .....	29
2.7.2	Tração .....	32
2.8	Métodos eletroquímicos .....	33
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36

3.1. Introdução .....	36
3.2. Material Utilizado .....	37
3.2.1. Aço inox AISI 304 .....	37
3.2.2. Meio corrosivo (AEHC) .....	38
3.3. Ensaio de perda de massa .....	40
3.3.1. Ensaio de imersão sem Tensão .....	40
3.3.2. Ensaio de imersão Sob tensão .....	41
3.4. Ensaio Mecânico de Tração.....	43
3.5. Ensaio de fadiga .....	45
3.5.1. Tratamento dos dados da fadiga.....	47
3.6. Análise micro estrutural .....	50
3.6.1. Processamento digital e análise do perfil das imagens.....	51
3.7. Ensaio eletroquímicos e curvas de polarização.....	53
3.7.1- Preparação de microeletrodos.....	53
3.7.2. Ensaio de voltametria de varredura linear.....	55
3.8. Análise de cromatografia iônica (IC) .....	56
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>58</b>
4.1. Caracterização geral.....	58
4.2. Variação de massa.....	61
4.3. Análise através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	63
4.3.1. Morfologia dos pites.....	63
4.3.2. Tamanho e densidade de pites.....	69
4.4. Análise da solução de AEHC utilizado no ensaio de imersão.....	71

4.5. Ensaio Eletroquímico .....	74
4.6. Ensaio de tração após imersão em AEHC.....	78
4.7. Ensaio de Fadiga após imersão em AEHC .....	81
5. CONCLUSÕES .....	84
5.1 Conclusão.....	84
5.2 Trabalhos futuros.....	85
REFERÊNCIAS.....	86
ANEXO.....	97

# INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

Movido pela retração do mercado mundial na oferta de petróleo provocado pelos países exportadores na década de 70, o Brasil, com sérios problemas de abastecimento e desequilíbrio na balança comercial, comprando 80% do petróleo consumido, tomou a iniciativa de mudar sua política energética para veículos movidos a motores a combustíveis (ciclo-otto). Essa mudança resultou em 1975 na criação do Proálcool (Programa Nacional do Álcool), considerado o maior programa energético do mundo que utiliza biomassa. Em três décadas, o Proálcool fomentou a iniciativa nas pesquisas em diversas áreas, como melhoramento de manejo, seleção genética, controle de pragas aumento de produtividade dos canaviais e aperfeiçoou a produção das destilarias. A indústria automobilística incentivou a inovação de tecnologias, como a produção de veículos biocombustíveis com desempenho competitivo aos veículos movidos à gasolina.

Acompanhando a nova tecnologia surgiram desafios envolvendo materiais que, até então, entravam em contato somente com a gasolina. Com adição do novo combustível, surgiram problemas de corrosividade, ocasionando o mau funcionamento de carburadores, bombas de combustíveis, sistemas de exaustão de gases, tanques de combustíveis etc.

Expostos os problemas, a comunidade científica desenvolveu em cooperação com as montadoras pesquisas sobre a corrosividade de metais e ligas, comumente usados na indústria automobilística, perante o álcool etílico hidratado combustível (AEHC). Portanto, levaram duas décadas para identificarem fatores associados à corrosividade do álcool. Foi detectado que a percentagem de água na mistura estava relacionada com o aumento da degradação dos metais e ligas, assim como, valor do pH, acidez em ácido acético, presença de cloreto, sulfato e íons metálicos (Fe, Cu, Zn e Pb) que aumentavam o poder corrosivo do combustível (TANAKA et al., 1981). Atualmente as refinarias apresentam um grande controle na contaminação por íons metálicos no álcool combustível, entretanto não se descarta a contaminação ocorrida na rede de

distribuição, envolvendo estocagem e transporte. Também a geração de íons pode ocorrer no sistema de combustão, onde depósitos de cobre são encontrados nas bombas de combustível pela corrosão do contato elétrico e rotor (RUSCO, 2005).

O efeito corrosivo do álcool combustível não se restringe aos motores bicombustíveis e há necessidade de uma investigação maior em setores de transporte e armazenamento, cujo controle é realizado por regras estabelecidas pelo Conselho Nacional de Álcool (CNAL). Também se deve avaliar a logística de distribuição do álcool combustível, que inclui basicamente rodovias e ferroviários, no qual o transporte destes combustíveis é efetuado em tanques de baixa capacidade que circulam por longa distância. Nestas condições, materiais metálicos são submetidos, durante longo tempo, à exposição em álcool etílico hidratado combustível, o que torna necessário do estabelecimento de normas rigorosas de fiscalização dos efeitos do meio corrosivo sobre o metal a fim de que não se tenha acidentes ambientais de grandes proporções.

Os aços inoxidáveis austeníticos, por terem boa resistência à corrosão, tornaram-se ligas bastante comuns para atender ambientes corrosivos, incluindo o álcool etílico combustível hidratado. No entanto, há uma preocupação em relação ao uso do etanol combustível, no que diz respeito à corrosão localizada em equipamentos de aço usados tanto na rede de distribuição como na estocagem, pois o monitoramento destes indicou um aumento na taxa de corrosão e na atividade de corrosão por pite, devido à condição de agitação e aeração nestes sistemas (RUSSEL et al., 2005). Outra preocupação e que requer uma investigação mais profunda são as falhas que envolvem corrosão sob tensão em aços de baixo carbono em meio álcool etílico combustível (FARINA e GRASSINI, 1987; KANE e MALDONADO, 2004). Portanto fica claro, o vasto campo de pesquisa dos efeitos da corrosão localizada, em motores a combustão, sistemas de armazenamento e distribuição de álcool etílico combustível hidratado. Neste contexto o aço austenítico AISI 304 representa uma liga de boa aceitabilidade no controle da corrosão em etanol combustível e mudanças ocorridas nas suas propriedades químicas, eletroquímicas, físicas e mecânicas em função deste novo ambiente corrosivo vêm se tornando objetos de estudo.

## 1.2 Objetivos

O presente trabalho teve como meta investigar o comportamento do aço AISI 304 quando em presença do etanol combustível, levando em consideração o aspecto da corrosão e os efeitos nas propriedades mecânicas de tração e fadiga. Para tal, foram realizados ensaios de imersão de corpos de prova em etanol combustível que permitiram:

- Investigar o processo de corrosão da liga aço AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e possível influência deste meio nas propriedades mecânicas de tração e fadiga do material em função do tempo de exposição.

- Associar ensaios gravimétricos de perda de massa com a corrosão localizada na liga de Aço inox AISI 304 em álcool etílico hidratado combustível.

- Analisar as características morfológicas dos pites em função do tempo de exposição do inox AISI 304 em AEHC.

- Correlacionar o tempo de exposição do aço AISI 304 em AEHC com a evolução de pites, nas condições não tensionadas e sobtensão.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Álcool etílico hidratado combustível (AEHC)

No final dos anos 70 e logo depois nos anos 80 surgiu o embrião de uma indústria de produção de combustível renovável com a finalidade de repor uma possível escassez de combustível fóssil. Neste mesmo período uma revolução semelhante estava acontecendo no Brasil com a implantação do Proálcool com objetivo de produzir etanol anidro e posteriormente hidratado com 5% de água para motores especialmente projetados para aceitar esta mistura. O programa mostrou fragilidade no final dos anos 80 com desabastecimento do setor. Neste momento, consumidores começaram a trocar os carros movidos a etanol combustível pelos convencionais a gasolina. A retomada do álcool combustível ocorreu em 2003, com o desenvolvimento de veículos bicomcombustíveis (*flex-fuel*), chegando ao patamar de 71,9% de participação do total de veículos em 2007 (Tosta, 2010), provocando a diminuição de veículos movidos exclusivamente à gasolina, como é observado no gráfico da figura 2.1. Para que este fenômeno ocorresse foi necessário considerar o fator resultante da relação de preços entre gasolina e etanol combustível, cujo fundamento é baseado no poder calorífico do etanol que corresponde a somente 70% da gasolina, portanto sua utilização só seria viável, se o preço final fosse inferior a este percentual. Esta relação tornou-se possível com a melhoria do ciclo produtivo da cana de açúcar e aumento produtividade nas usinas de processamento de obtenção de álcool.

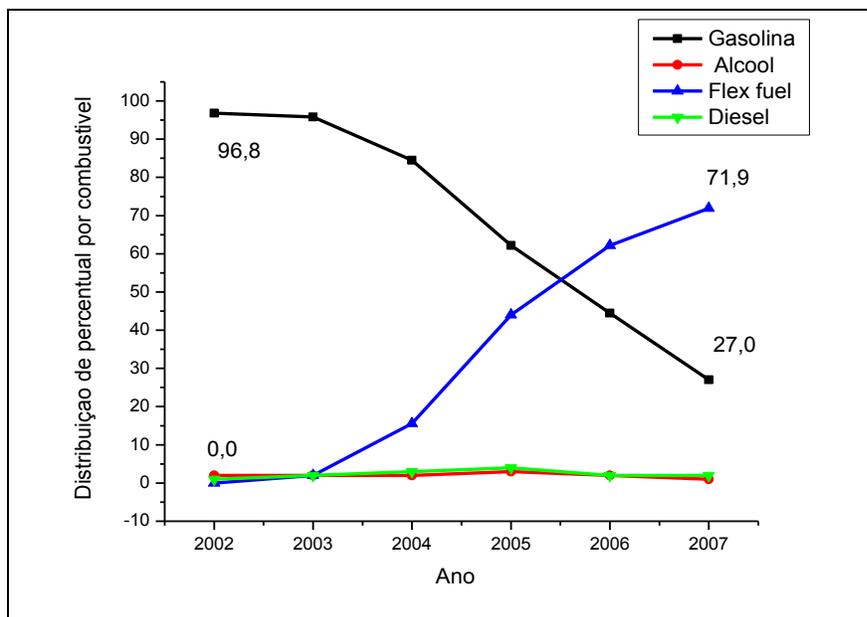


Figura 2.1 Distribuição percentual da produção de automóveis de passeio por tipo de combustível (TOSTA, 2010)

Atualmente o processo de produção do etanol combustível está associado à obtenção de açúcar, tendo etapas iniciais a mesma para os dois processos, como mostra a figura 2.2. A extração do caldo é realizada através de um conjunto de moendas e o bagaço resultante é utilizado na planta de energia da usina. Unidades modernas usam sistemas de difusores, onde a cana picada e desfibrada passando por lavagens sucessivas com água quente que extrai seus açúcares por lixiviação (NOGUEIRA et al, 2008). Após a filtração, o caldo é tratado quimicamente para coagulação, floculação e precipitação, cujas impurezas serão eliminadas. Como pode ser observada na figura 2.2 a obtenção do bioetanol da cana de açúcar pode se basear na fermentação direta do caldo da cana ou do caldo e melaço, como é mais praticado no Brasil. Após o ajuste da concentração de açúcar e mistura com melaço, resulta o mosto que segue para dornas de fermentação, onde são adicionadas leveduras (fungos unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*) e fermentado por 8 a 12 horas, dando origem ao vinho (mosto fermentado com 7% a 10% de álcool), no qual as leveduras são recuperadas e tratadas para reutilização e o vinho enviado para a etapa de destilação, no qual o etanol é obtido na forma hidratada com cerca de 6% de água em peso (96° GL).

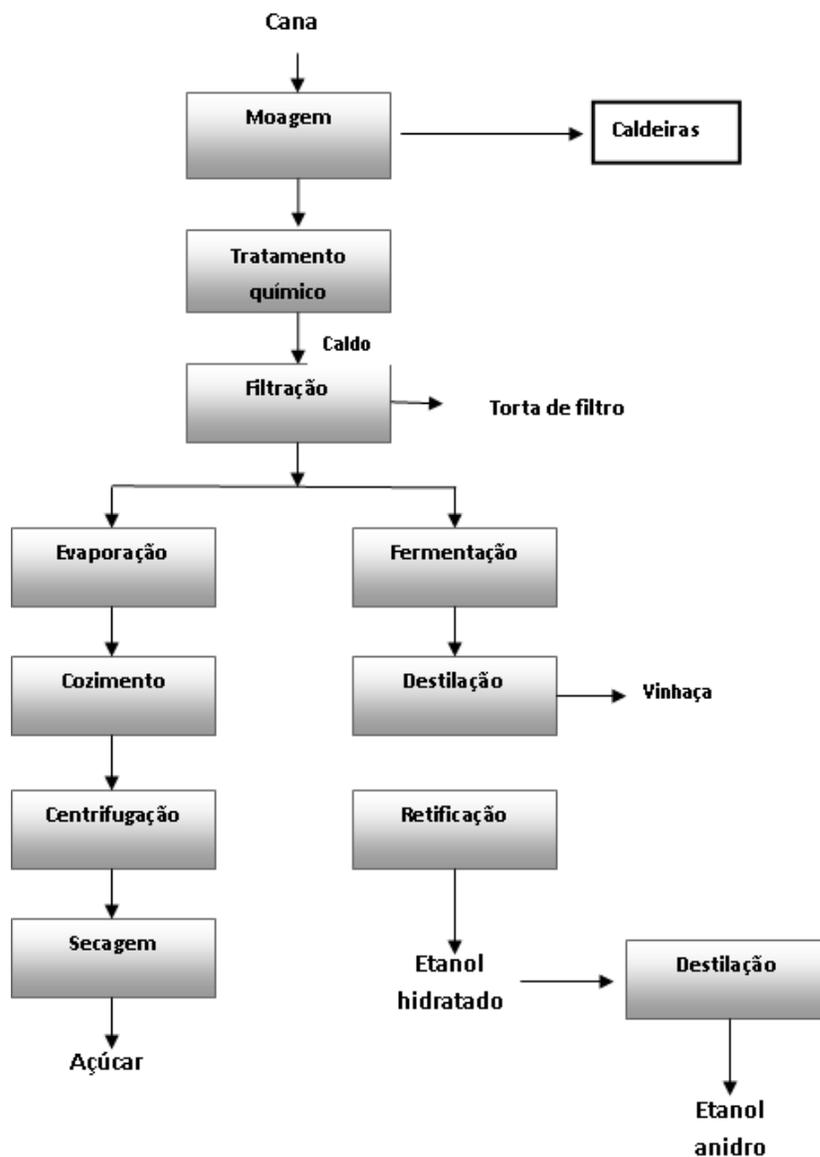


Figura 2.2 Diagrama do fluxo da produção de açúcar e etanol combustível da cana de açúcar (SEABRA, 2008).

Durante o processo surgem impurezas que vão dar as características corrosivas ao AEHC, tais como: água, ácido acético, aldeídos, ésteres e álcool superiores. Entretanto o cloreto, com origem no caldo de cana e que chega alcançar na linha de distribuição valores na faixa de 1,2 -

2,34 mg.L<sup>-1</sup> (BIN, 1986) é um dos responsáveis pela característica corrosiva do AEHC e o elemento chave na corrosão localizada de equipamentos de aço inoxidável.

## 2.2 Aços inoxidáveis

A ideia que é repassada com a expressão “aço inoxidável” é de uma liga indestrutível, mesmo quando submetida aos mais violentos ambientes corrosivos. Na prática, o que se observa é que este material não é eterno e sim resistente a corrosão em determinados meios. Esta resistência é devida à presença de cromo, que a partir de uma determinada concentração, forma juntamente com oxigênio, uma película impermeável e insolúvel nos meios corrosivos usuais. São ligas ferrosas, com baixo teor de carbono e com no mínimo 12% de cromo e outros elementos que lhe dão propriedades especiais.

Existe uma grande diversidade de aços inoxidáveis, pelas quais a ASTM identificou mais de 80 tipos diferentes, sendo os mais comuns classificados de acordo com a estrutura predominante na liga que são: ferrita, austenita e martensita.

Os aços ferríticos contém Fe-  $\alpha$ , apresentam estrutura cristalográfica cúbica de corpo centrado (CCC) e formam-se em temperaturas abaixo de 912° C e acima de 1394 ° C. Enquanto que os aços austeníticos com Fe- $\gamma$  são produzidos no intervalo de temperatura de 912 °C e 1394 °C e apresentam estrutura cristalográfica cúbica de face centrada (CFC) e mediante tratamento térmico os aços martensíticos que apresentam estrutura cristalográfica tetragonal corpo centrado e são endurecíveis por tratamento térmico.

A formação de depósitos austeníticos, ferríticos e martensíticos também está presente quando o aço inox é submetido aos efeitos de soldagem está relacionado com a variação de composição do cromo e níquel que é previsto pelo digrama de Schaeffler, como pode ser observado no gráfico da figura 2.3. Portanto o diagrama permite prever qual a estrutura predominante do aço após o tratamento e soldagem.

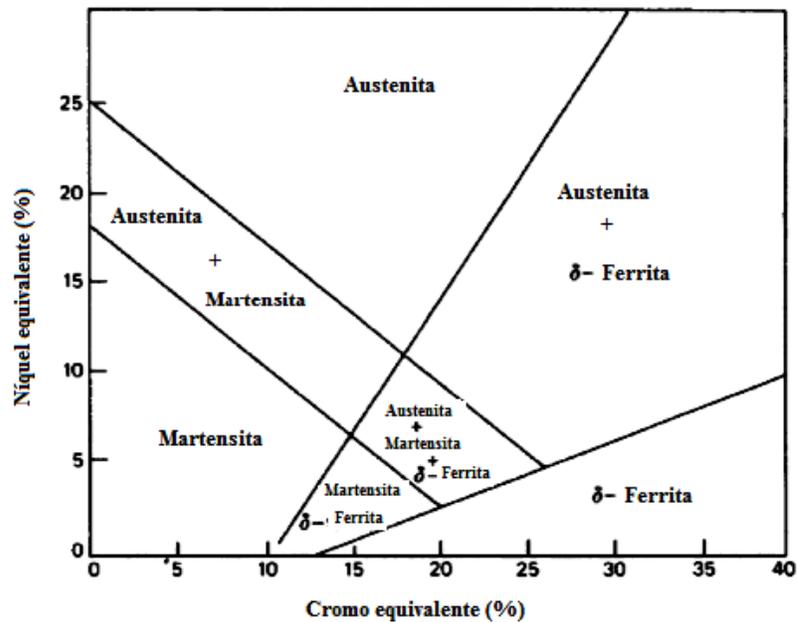


Figura 2.3 Diagrama de Shaeffler. Efeito dos elementos de liga Cr-Ni na estrutura básica do aço inox (SCHNEIDER, 1960)

A aplicação dos aços é bastante variada, usados em materiais de construção, indústria mecânica, indústria química, petroquímica, aeronáutica, indústria de vidro, nas destilarias de álcool, etc. Sua propriedade anticorrosiva deve-se a formação de uma camada aderente passivada de 30 a 50 Å de óxido de cromo, impermeável, de boa plasticidade com baixa volatilidade e solubilidade. Com uma matriz constituída basicamente de ferro e cromo, outros elementos podem ser adicionados, tais como: níquel, molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e nióbio. Podemos ressaltar que alguns elementos de liga são bastante comuns e sua adição fornece aos aços características únicas e que os tornam bastantes disputados no setor industrial, como níquel a altas temperaturas que eleva a resistência à corrosão e molibdênio que melhora a propriedade de resistência à corrosão por via úmida.

### 2.2.1 Aços inoxidáveis martensíticos

Sua obtenção é realizada através de um resfriamento rápido a partir de altas temperaturas. Contêm 12% -17% de cromo e 0,1 - 0,5 % de carbono. Dependendo do tipo de tratamento

térmico, em condições de aquecimento e resfriamento, podem atingir vários graus de dureza. Quando temperados, praticamente não são afetados pela corrosão atmosférica, no entanto, foi observada susceptibilidade a corrosão sob tensão (CST) e tratado acima de 540° C diminui a sua sensibilidade a CST (SASTRI, 2007). Tem característica ferromagnética e não apresentam trabalhabilidade e soldabilidade como as demais classes, devido à formação de martensita no resfriamento. O mais utilizado é o 420 e seu estado recozido não apresenta bom comportamento mediante corrosão atmosférica, pois durante recozimento o carbono se combina com o cromo para formar carboneto de cromo,  $Cr_{23}C_6$  que precipita arrastando a metade do cromo disponível e fragilizando-se perante a corrosão, neste caso sua utilização é realizada após tratamento por têmpera. Sua aplicabilidade está relacionada com a alta dureza e consequente resistência ao desgaste em materiais tais como: discos, equipamentos cirúrgicos, odontológicos e turbina.

### 2.2.2 Aços inoxidáveis ferríticos

A obtenção dos aços ferríticos fundamenta-se no resfriamento rápido da liga de aço de altas temperaturas e que dá origem a uma estrutura macia, tenaz e homogênea conhecida como ferrítica. Contém 16 -30% de cromo, não podem ser endurecidos por tratamento térmico e basicamente são usados nas condições de recozimento. Apresenta uma maior trabalhabilidade e resistência á corrosão do que os aços martensíticos. Apresentam boas propriedades físicas e mecânicas. São ferromagnéticos e de boa aparência com alta resistência a corrosão atmosférica. Apresenta fragilidade a solda, principalmente em seções de grandes espessuras, pois há uma tendência ao crescimento de grãos após o aquecimento por soldagem.

### 2.2.3 Aços inoxidáveis austeníticos

São ligas de Fe-Ni-Cr que pertencem à série 300 da família dos aços. Entre os demais grupos são aqueles que apresentam melhor resistência à corrosão em meio agressivo. Tem excelentes propriedades de trabalho a frio devido ao baixo limite de escoamento, alta resistência à tração e bom alongamento. Não endurecem com tratamento térmico, não são ferromagnéticos, apresentam boa ductibilidade e resistência a grandes variações de temperatura. Também

apresentam excelentes propriedades criogênicas e boa resistência à corrosão por pites (RIBEIRO, CODARO, HEIN, 2003; RIBEIRO, CODARO, HEIN, 2004).

Sua estrutura é cúbica de face centrada (CFC) graças a presença do níquel, manganês e nitrogênio que atuam como fortes estabilizadores da austenita, que constitui uma solução sólida de carbono no ferro gama. A elevada ductibilidade dos aços austeníticos está relacionada com a maior facilidade de deslocamento de discordância e imperfeições, requerendo maior energia até a sua ruptura quando comparados aos aços ferríticos que apresentam estrutura cúbica de corpo centrado (CCC).

São os mais produzidos e usados pelas indústrias e não podem ser endurecidos por têmpera, pelo fato da austenita não se transformar em martensita em qualquer faixa de temperatura de resfriamento. Possuem elevada ductibilidade, alta trabalhabilidade, boa soldabilidade e baixo custo em relação aos outros aços inoxidáveis com relação à resistência a corrosão. A partir da sua estrutura podem-se obter outros aços, alterando a composição química, como mostra a figura 2.4.

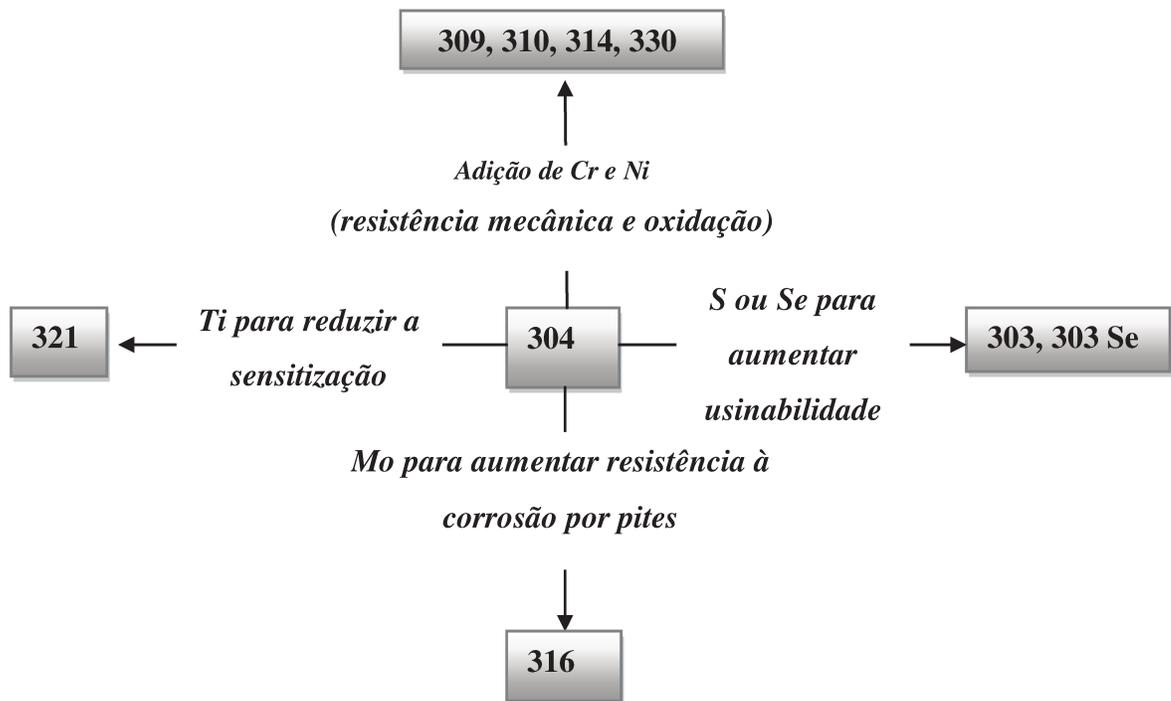


Figura 2.4 Aços inoxidáveis obtidos a partir da alteração da composição química do AISI 304 (UHLIG, H.H.,1967; PADILHA,1994).

### 2.3 Estado passivado e quebra da camada de passivação

A fenomenologia da passivação resulta da formação de uma camada de óxido, pouco solúvel e aderente que serve como barreira, isolando o metal dos efeitos ambientais corrosivos (CALLISTER, 2007). Há duas teorias justificando a formação destes filmes. A primeira afirma que o filme formado é um óxido metálico ou de outros compostos da reação, conhecida como *teoria do filme de óxido* e a segunda afirma que o oxigênio é adsorvido na superfície formando um filme insolúvel que reage por um determinado tempo com o metal para formar *óxidos metálicos* (SCHWEITZER, Philip A, 2007 e UHLIG, 2008). Por outro lado, pode-se definir passivação como estado de baixa taxa de corrosão do metal em uma região de elevado potencial de oxidação (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, 2003). O aço é exemplo de liga que apresenta regiões ativa-passiva, formando camada de óxidos de cerca de 1 a 4 nm de espessura que isola a superfície do meio (SASTRI, 2007; MARCUS, 2008). Alumínio e magnésio também

são passivados quando expostos em ambiente natural ou em certos meios corrosivos e é comumente usado devido seu comportamento ativo-passivo (SASTRI, 2007).

A resistência de um metal ou liga está associada à resistência física e química dos óxidos formadores desta camada. A quebra da passividade destes metais ou ligas é atribuída ao contato da sua superfície com íons  $H^+$  (CALLISTER, 2007) e halogênios ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ ) (SASTRI, 2007).

O transporte do oxigênio na interface filme/solução, assim como o transporte do cátion para interface metal/filme contribui tanto para o crescimento do filme de óxido, como também, para a dissolução do metal. Para que ocorram esses fenômenos é necessário que as espécies iônicas tenham mobilidade e direção no meio, que resultam da influência simultânea do potencial e do fenômeno de difusão. Portanto a natureza e as propriedades do filme passivo, tais como: espessura, composição, estrutura, propriedades mecânicas e eletrônicas são importantes para o entendimento da atividade de proteção do metal e ligas.

A composição química é considerada como a maior controladora das características dos filmes passivos, cujos constituintes para materiais ferrosos são óxidos ( $Fe_3O_4$ ,  $\gamma Fe_2O_3$ ), hidróxidos ( $FeOOH$ ,  $FeOH$ ) ou oxidróxidos em diferentes arranjos formando camadas passivos simples ou duplas (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, 2003). Estudos realizados com a passivação do ferro através de uma solução de cromato demonstraram que, o elemento de liga cromo, em presença de hidrogênio, é responsável pela característica amorfa do filme passivo (WINSTON e UHLIG 2008; RYAN, et al, 2001).

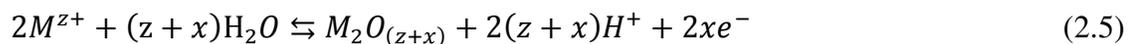
As propriedades eletrônicas dos filmes passivos é um fator relevante para o controle do mecanismo de formação ou de quebra e da taxa de dissolução do metal, pois todos eles estão relacionados com a transferência de elétrons e íons do metal para o filme ou para a solução que constitui o meio. O ferro forma camadas passivas finas comparativamente com alumínio, titânio e tântalo, fato justificado pelo baixo poder isolador deste metal, no entanto metais que conseguem manter um bom isolamento elétrico e suportando grandes áreas elétricas provoca a evolução de

oxigênio e produz camadas mais espessas. Por esta razão alguns trabalhos têm sugerido que o ferro forma uma camada condutora ou semicondutora (VETTER, 1963). A respeito da condutividade elétrica do filme passivado surgiram muitas ideias conflitantes. Cahan e Chen (CAHAN, 1982) tentaram conciliar essa diversidade, propondo que o filme passivado de ferro era uma combinação das características de um filme isolador com semicondutor, um material cujo estado estequiométrico pode variar da forma oxidada ou reduzida.

O desenvolvimento do filme passivo está relacionado com as reações de transferência de íons na interface metal-filme e filme-eletrólito. Os cátions deslocam-se na direção da superfície externa do metal, devido à forte gradiente de potencial, promovendo o crescimento dos óxidos. No início a velocidade de crescimento é elevada e atinge o equilíbrio com a dissolução do metal, mantendo constante a espessura do filme. Sato e Okamoto (SATO, 1981) através das equações 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 e 2.5 propuseram mecanismos de formação dos filmes passivos.



Outro mecanismo defendido por Sato e Okamoto é a dissolução metálica em íons, produzindo vários estados de oxidação do metal que reagindo com água, precipita na forma de camadas contendo óxido, oxidróxidos ou hidróxido como mostra as equações 2.4 e 2.5.



A avaliação do comportamento da camada passiva pode ser realizada pelo método de oxidação anódica galvanostática. Consiste em aplicar uma corrente constante e mede-se a

variação do potencial até que se atinja um valor constante, que corresponderá ao potencial de passivação. Outra forma de análise é através da formação do filme passivo pela oxidação anódica potencioestática, fixando o potencial na superfície do metal a um valor constante e observando-se a variação de corrente em função do tempo. Neste caso, análise é realizada em função da corrente de dissolução ( $i_{\text{diss}}$ ) e corrente de formação do filme passivo ( $i_{\text{filme}}$ ) como mostra a equação 2.6, sendo  $\theta$  a fração da superfície coberta com filme passivo. Fromhold (FROMHOLD, FRANKENTHAL e KRUGER, 1978) mostrou que há uma relação entre o potencial através do filme passivo e a densidade de corrente dada pela equação 2.7, sendo  $E^0$  e  $A$  constantes.

$$i = (i_{\text{diss}} + i_{\text{filme}})(1 - \theta) \quad (2.6)$$

$$E - E^0 = A \log i \quad (2.7)$$

#### 2.4 Passivação nos aços inoxidáveis austeníticos

A camada passiva apresenta natureza mista, constituída de um filme de óxidos e de hidróxidos. Um mecanismo sugerido é a formação de um filme de óxido hidratado, mas não se tem exatidão na natureza complexa do óxido formado. Entretanto, este óxido seria não poroso, insolúvel, e no caso de remoção, imediatamente formar-se-ia espontaneamente uma nova camada em presença de oxigênio (ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, 2003). Também ensaios de impedância eletroquímica e técnicas de análise fotoeletroquímica com aço inox 304 em solução diluída de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mostraram uma característica altamente desordenada (amorfa) do tipo semicondutora para o filme passivo, cuja espessura aumentava em função do potencial nesta camada (LU et. al, 1983).

O cromo é um dos principais elementos formadores do filme passivo e que contribui para a resistência dos aços inoxidáveis à corrosão. O cromo se encontra na forma oxidada  $3^+$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que em presença de elevados potenciais oxida-se a cromo  $6^+$ , permitindo a solubilidade da camada protetora e ocasionando a redução da resistência à corrosão do aço. A contribuição do cromo na

liga Fe-Cr é pelo fato deste se passivar mais facilmente que o ferro, pois apresenta potencial de passivação menor. A sua adição em concentração maior que 12% desloca o potencial de corrosão da liga para valores na faixa passiva do cromo, ou seja, de menores potenciais, o que pode ser constatado através do gráfico da figura 2.5, no qual mostra a relação inversa entre teores de cromo e os potenciais de Flade, que são potenciais encontrados no momento da remoção da camada passiva da liga, o que resulta na queda brusca dos potenciais subsequentes. Também está relacionado linearmente com o pH.

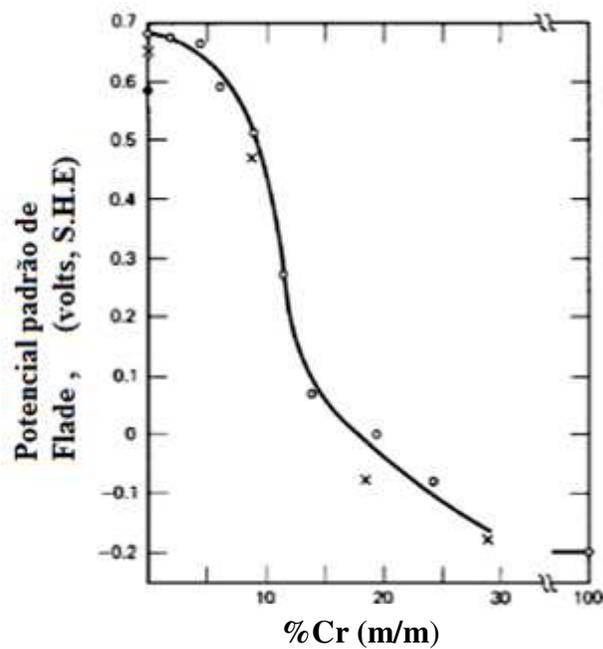


Figura 2.5 Variação do potencial padrão de Flade em função do teor de cromo na liga de ferro-cromo (UHLIG e REVIE, 2008).

O molibdênio que entra na composição da liga dos aços inox contribui para a diminuição do potencial e densidade de corrente de passivação, favorecendo a inibição da dissolução anódica. Outra característica do molibdênio é a sua contribuição para aumentar a resistência à formação de pite.

Uma proposta para justificar a resistência a corrosão pela adição do elemento de liga é a formação de uma solução sólida de  $\text{CrOOH}$  com íons  $\text{Mo}^{6+}$  que impediria a sua dissolução

transpassiva (SUGIMOTO e SAWADA, 1979). Outra proposta é que o lado ativo da liga é rapidamente convertido em oxihidróxi de molibdênio inibindo a corrosão (HASHIMOTO, ASAMI, e TERAMOTO, 1970).

O nitrogênio é adicionado ao aço na faixa de 0,2-0,7% com o objetivo de estabilizar a austenita. No entanto, ficou comprovada que atua como efeito sinérgico, para melhorar a resistência a corrosão localizada (OSOZAWA e OKATO, 1976; TRRUMAN, COLEMAN e PIRT, 1977; ECKENROD e KOVACK, 1977).

Estudos realizados sobre a influencia do pH na formação do filme passivo do aço austenítico 304, revelaram que estes ficam ricos em Fe(II) e Fe(III), com um pequeno empobrecimento de  $\text{Cr}^{+3}$  quando se aumenta o pH, mas não apresenta indícios de Ni na camada passiva, entretanto esta continua atuando sobre o metal (CARMEZIM, SIMOES e MONTEMOR, 2005). O fato é que, um elemento de liga que se propõe a favorecer a resistência à corrosão tem que ter a característica de reduzir o potencial e a densidade de corrente de passivação do metal no meio que se encontra.

Também deve ser considerado o efeito das tensões externas e residuais em que é submetido o metal, estas atuam como elementos adicionais para o enfraquecimento da camada passivada e podendo gerar corrosão sob tensão e corrosão intergranular. Outro modelo fundamenta-se no fato de que, contornos de grãos defeituosos são mais suscetíveis à transferência de íons do que óxidos livres não defeituosos, o que resultaria na transferência de íons passivos da região fronteira intergranular, provocando pequenas depressões na superfície e como consequência esta vai se depassivando na região considerada menos resistiva, facilitando a infiltração de cloretos (MARCUS, MAURICE e STREHBLOW, 2008).

## 2.5 Corrosão localizada

A corrosão eletroquímica é regida por reações em nível atômico, portanto o processo pode ativar pequenas regiões isoladas assim como também grandes áreas tornando o ataque uniforme. Em qualquer situação o mecanismo requer o aparecimento de regiões distintas, anódica e catódica, no qual transita elétrons e íons. Alguns metais e ligas utilizados na engenharia apresentam resistência à formação destas regiões em função do aparecimento de camadas passivas que são insolúveis em determinados meios. O alumínio, cromo, molibdênio, titânio, zircônio e aços inoxidáveis em ar são metais e ligas que desfrutam desta característica, no entanto, outros metais sofrem passivação em ambientes específicos, como o ferro que se passiva em ácido nítrico concentrado. Filmes que formam a camada passivada podem sofrer avaria localizada por determinados componentes do meio e submeter metal e suas ligas ou um dos seus componentes a degradação. Estes pontos localizados de corrosão podem iniciar a formação de cavidades ou trincas tornando o material susceptível à fratura.

A velocidade de corrosão dos metais pode ser fortemente influenciada por efeitos externos ou ambientais, tais como: temperatura, velocidade de fluidos no qual a espécie está em contato, efeito erosivo de sólidos, concentração de íons que está em contato com o metal, propriedades dos metais, solicitações mecânicas e condições de imersão no meio. No entanto é de consenso que metais como, níquel, cromo, titânio, alumínio, ferro e muitas das suas ligas, durante a passivação, sofrem uma possível redução da zona de transição ativo-passiva. Fatores externos podem promover a quebra destas camadas e conseqüentemente deixando exposto o substrato metálico ao ataque do meio corrosivo. Nestas circunstâncias o metal poderá sofrer danos localizados que irão comprometer as suas propriedades mecânicas. Formas diferentes de corrosão irão se manifestar e dependerão do meio, da composição das ligas, de solicitações de tensões externas ou mesmo da combinação desses fatores em que o metal ou ligas estarão submetidos. A corrosão por pite, corrosão intergranular e a corrosão sobtensão são as que atuam a partir da fragilidade da camada passivada de metais e ligas. Portanto, o conhecimento morfológico destas camadas e sua interação com o meio tornam-se ferramenta indispensável no entendimento da cinética da reação de corrosão dos aços e suas ligas.

### 2.5.1 Corrosão por Pite

Corrosão por pite é uma das formas de corrosão localizada que envolve a quebra da camada passivada de um metal ou ligas por um meio agressivo. Também pode ocorrer em ligas não passivadas, mas que apresentam camadas protetoras heterogêneas. Ocasionalmente falhas nas propriedades mecânicas e enfraquecimento de estruturas, sem que haja grandes perdas de massa metálica. Como a maior parte do metal fica intacta, sua atuação torna-se imperceptível. Geralmente ocorre em metais que produzem camadas passivas, como alumínio, titânio e ligas de ferro de baixo carbono, no caso aços inoxidáveis. Apresenta um histórico desastroso, em que cerca de 30 % das falhas são atribuídas às corrosões por pite e por corrosão sob tensão (CST) (SHIBATA, 2007). Sua evolução é função da reação de oxidação que ocorre no interior do pite e com redução na superfície do metal (CALLISTER, 2006). Neste caso pequenas áreas são atacadas ocasionando a formação de cavidades, defeitos, irregularidades, sulcos, relevos e poros na superfície metálica resultando em falha (CODARO, et al, 2002; CODARO, et al, 2003), como mostra a figura 2.6.

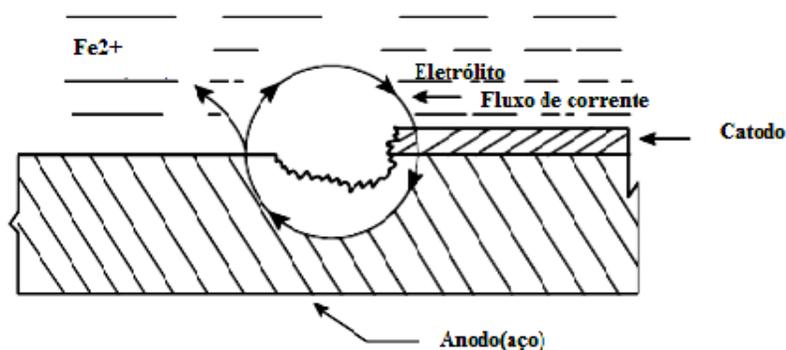


Figura 2.6 Formação de pite com região anódica no seu interior e catódica na superfície (SCHWEITZER, 2007).

Seu aparecimento está associado à formação de uma diferença de potencial entre a superfície externa da área passivada (região catódica) e o interior da cavidade (região anódica) na presença de íons agressivos e oxigênio. Íons com características fortemente ácidas, como o cloreto que é um ânion de ácido forte, quando associados a cátions de metais, exibem

consideráveis solubilidades (GALVELE, 1990) e por serem relativamente pequenos, com alta difusividade, interfere diretamente na camada passivada. Produtos da corrosão sobre a superfície do metal, formados durante o processo de corrosão, contribuem para a formação de corrosão por pites (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1999). Também outros fatores devem ser levados em consideração, tais como a presença de oxidantes. De um modo geral, a presença de oxidantes aumenta a possibilidade de corrosão por pite, por provocar uma reação catódica extra, aumentando o potencial local (FRANKEL, 2003). Regiões deformadas tornam-se anódicas em relação as não deformadas em ambientes agressivos ou brandos e a sensibilização dos aços inoxidáveis também é um fator que favorece a preferencialmente a corrosão intergranular.



Figura 2.7 Diferentes formas de corrosão por pite: a) Pites largos, b) pites médios, c) pites profundos e d) pites com presença de microtrincas (SHREIR, 1978).

A figura 2.7 mostra as várias formas de corrosão localizada por pite em função dos fatores supracitados. Na figura 2.7(a) se observa a formação de pites largos resultante da união de pites menores. A figura 2.7(b) mostra uma grande quantidade de pites, denominados de pites médios, cuja característica é o equilíbrio entre o aprofundamento e o tamanho do pite. A figura 2.7(c) representa pites profundos, cujas condições estruturais e do meio contribuirão para a maior penetração dos efeitos corrosivos. Na figura 2.7(d), se observa o início da quebra pela instabilidade termodinâmica do filme, provocando o aparecimento de trincas provocadas pela formação de pites e acentuadas por tensões. A análise de parâmetros como tamanho e densidade é

realizada através de microscopia com magnitude superior 20 vezes. Neste caso é recomendável limpeza da superfície do metal, segundo a norma ASTM G-46. Outro parâmetro como profundidade, apresenta grande dificuldade na sua determinação, devido à heterogeneidade e rugosidade da superfície.

A análise metalográfica através do seccionamento do corpo de prova no sentido transversal, seguida de embutimento, polimento da superfície e observação em microscópio óptico ou de varredura eletrônica, pode ser usada com eficiência para observar formas geométricas mais comuns tais como: profunda, rasa, superficial, irregular e orientações verticais e horizontais, mostradas na figura 2.8.

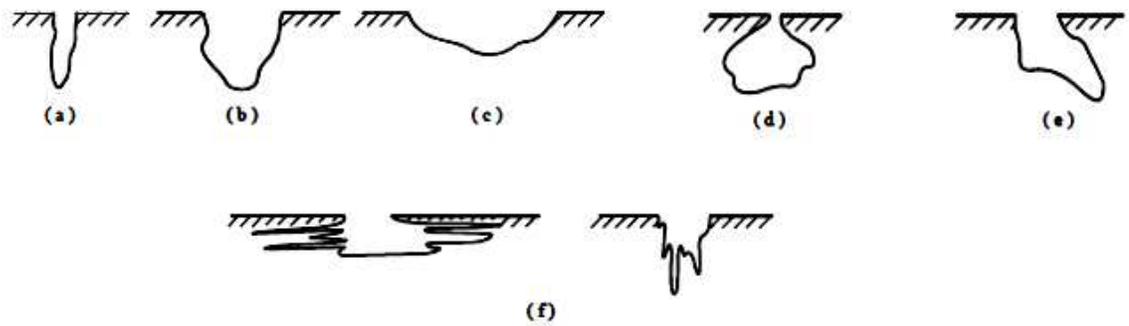


Figura 2.8 Formas geométricas dos pites: (a) profundos ou estreitos, (b) elíptico, (c) largo e/ou raso, (d) superficial, (e) irregular e (f) orientação horizontal e vertical da microestrutura (ASTM – G 46-1994; ISO 11463-1995).

Outras formas podem descrever quantitativamente pite e prever a vida de um material mediante a um processo corrosivo localizado. Uma delas é através de modelos estabelecidos pela ASTM G 46- 1994 que descreve parâmetros como densidade (A), tamanho(B) e profundidade(C) de pites, mostrados na figura 2.9.

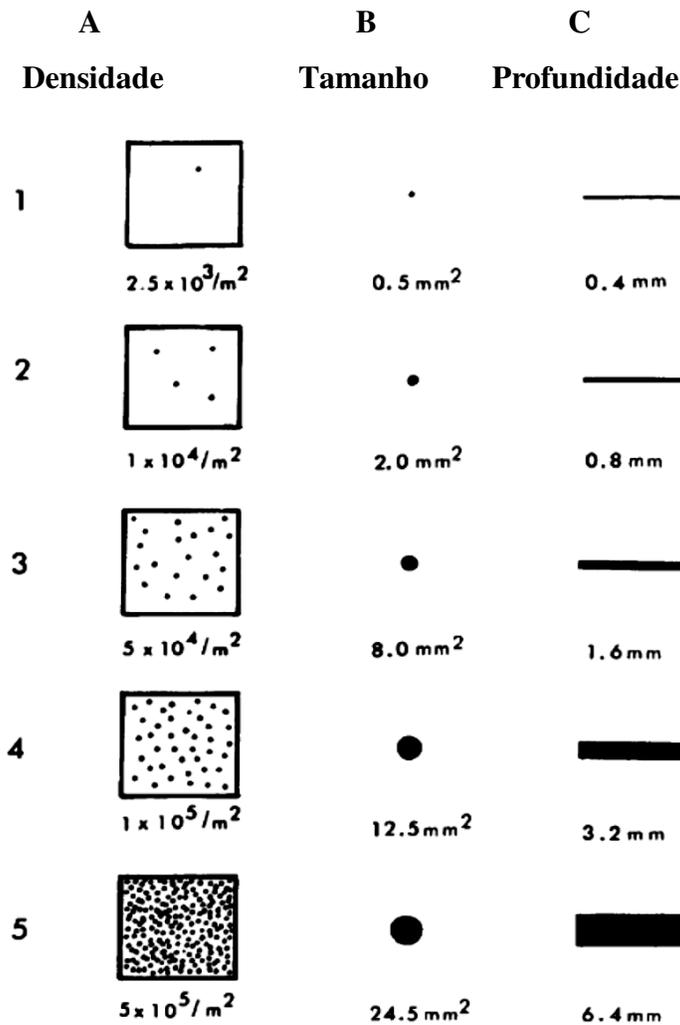


Figura 2.9 Modelos para avaliação de densidade, tamanho e profundidade de pites (ASTM G 46- 1994; ISO 11463-95)

Também se pode avaliar a vida útil de um material através de medidas penetração metálica, que pode ser expressa em termo do fator pite (equação 2.8) e tomando como exceção casos em que a quantidade de pite é muito pequena ou quando ocorre de forma generalizada.

$$\text{Fator pite} = \frac{\text{Penetração metálica mais profunda}}{\text{Média das penetrações}} \quad (2.8)$$

Da mesma forma, método estatístico analisa a probabilidade de formação de pite (p) utilizando a equação 2.9, no qual depende de fatores tal como: tendência de corrosividade de cada metal, corrosividade da solução, área da espécie analisada e tempo de exposição (PATHAK, 1971)

$$P = \frac{N_p}{N} \times 100 \quad (2.9)$$

$N_p$  = número de pites numa espécie

$N$  = número total de espécies

No caso da densidade de pite ser elevada, mudanças nas propriedades mecânicas podem ser usadas para avaliar o grau de pite. As mais comuns correspondem tensão de deformação, alongamento, fadiga e resistência a impacto (SUMMERSON, PRYOL, KEIR e HOGAN, 1957; BABOIAN, 1972)

Usando método de carga constante foi observado que o aço inoxidável AISI 304 apresentava certa resistência ao cloreto em ambiente neutro (NISHIMURA, 2007). Nesta mesma liga estudos realizados com anions contendo enxofre, como  $SO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SCN^-$  ou  $S_2O_3^-$ , sinalizaram que adição em pequenas concentrações destes, aumentava a velocidade de formação de pite, entretanto, surpreendentemente no mesmo estudo constatou-se que adição de sulfato retarda o desenvolvimento de pite. Nesta ocasião foi determinado que  $10^{-3}$  M seria a concentração mínima de cloreto para formação de pite. Também foi observado depósito de substâncias insolúveis nos orifícios dos pites quando se aplicava um potencial anódico +320 mV em uma solução de 0,1 M de NaCl (MEGUID, MAHMOUD E REHIM, 2000).

### 2.5.2 Corrosão Sobtensão (CST)

Corresponde a deterioração do material em função da combinação de tensões residuais ou aplicadas em ambiente corrosivo. Sua atuação é localizada e provoca pequena perda de massa (GENTIL 2006 e GEMELLI, 2001). As solicitações mecânicas de natureza estática, combinada com o meio agressivo, provocam fratura do material em tempo menor do que a sua vida útil.

Fatores como tensões, ambiente corrosivo, tempo e potencial eletroquímico são importantes para se avaliar a corrosão sobtensão. Metais que adquiriram tensões internas por conformação mecânica, tratamento térmico, tratamento de superfície e condições de elevados gradientes térmicos, quando submetidos a um meio corrosivo estarão propícios a sofrer corrosão sobtensão. Os produtos resultantes de um processo corrosivo, sólido ou gasoso retidos no metal, também podem ocasionar tensões internas.

Por outro lado, ambientes contendo  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  são propícios a potencializar a corrosão sobtensão nos aços inoxidáveis austeníticos, assim como também, água em temperaturas elevadas catalisam a formação do CST. Outro fator que tem se mostrado decisivo no aumento da CST é o contato galvânico entre o produto da corrosão e a superfície do metal. O óxido de ferro resultante do processo corrosivo apresenta esta característica, pois é estável para uma ampla faixa de pH (SRIDHAR, et al , 2006). Em soluções alcoólicas, não são somente estes fatores responsáveis pela causa do CST, o ácido acético ou fórmico presente no sistema poderia provocar CST (WENDLER-KALSCH, 1986) e também produtos da oxidação do álcool se formariam in loco nas frestas em altas concentrações provocando CST (NEWMAN, 2008).

Um aspecto interessante na corrosão sobtensão é que material reconhecidamente resistente a um meio pode tornar-se frágil, quando submetido a qualquer tipo de esforço. Durante a fragilização pequenas trincas surgirão perpendicularmente à tensão aplicada, levando a fratura de natureza frágil, mesmo que o metal ou liga tenha característica dúctil. Em testes utilizando cargas versus alongamento ficou bem distinto que corpos de prova com entalho, mostraram-se mais

propensos a desenvolver a CST do que corpos de superfície lisa (SRIDHAR, et al , 2006). Também foi observado que a susceptibilidade ao CST é aumentada pela presença do oxigênio, ácido acético e junção galvânica (óxidos da corrosão) nos aços. No entanto, ficou constatada que em sistemas desaerados, mesmo contendo outros contaminantes, não seria observada CST, sugerindo que os constituintes contaminantes não provocariam CST sem a presença de oxigênio. A hipótese de indução de CST através de álcool combustível esbarra na possibilidade de ocorrer uma cinética rápida, que só pode ser alcançada através da catálise com metais nobres.

## 2.6 Corrosão em meio alcoólico

Entre as biomassas que produz em etanol, destaca-se no Brasil a cana de açúcar, que tem se mostrado viável na substituição parcial da gasolina nos motores flex-fuel. Constitui um sistema aprótico e monofásico, onde a influência das impurezas tem uma grande representatividade na sua corrosividade, portanto estudos realizados devem levar em consideração, a exclusividade de mecanismos de dissolução anódica de metais e redução catódica para este sistema. Outros parâmetros terão que ser também levados em consideração, como o fenômeno de adsorção química dos componentes formados na superfície metálica, degradação das moléculas de solventes e parâmetros físicos químicos tais como, constante dielétrica, viscosidade e acidez. Quando se trata de sistema, em que o solvente orgânico é predominante, no caso do AEHC, a complexidade do fenômeno aumenta, não somente pelas diferentes interações elétricas, ligações entre o metal e o solvente, mas também pelas suas propriedades físicas, químicas diferenciadas, tais como momento dipolo, viscosidade dinâmica e natureza do próton que tem considerável influência no transporte de elétrons.

A barreira imposta pelo meio contendo AEHC para realização de análise eletroquímica é a sua baixa condutividade elétrica. Recursos, como adição de eletrólito suporte e compensação ôhmica são métodos usados para diminuir os efeitos da alta resistência do meio constituído de álcool combustível. Outra técnica que tem se mostrado eficiente na redução do efeito de baixa condutividade do meio AEHC é o uso de microeletrodos para imposição de potencial. Estudos

realizados em eletrodos de aço 1020 com diâmetros variando de 1000 a 35  $\mu\text{m}$  foi obtido corrente na ordem de  $\mu\text{A}$  e  $\text{nA}$  (OLIVEIRA e BERTAZZOLI, 2010), ratificando a hipótese de que a queda ôhmica diminui exponencialmente com a redução da área do eletrodo.

Com a introdução das biomassas, especialmente o etanol combustível, como fonte geradora de energia, capaz de substituir parcialmente o petróleo, abriu-se um leque para estudos da compatibilidade de metais que entram em contato com o novo combustível, evidenciando que na sua forma mais pura não apresentava nenhum perigo a integridade destes (AMBROZIN, KURI e MONTEIRO, 2009). Mas, com as impurezas resultantes do processo, tornou-se um meio com potencial de corrosividade considerável, principalmente associados a defeitos cristalinos e tensões em que o metal é submetido. A influência dessas impurezas pode ser exemplificada através do estudo realizado com aço de baixo carbono imerso no meio alcoólico hidratado com 2,5% de água, contendo cloro e flúor nas concentrações de 1,3 e 0,60  $\text{mg/mL}$  respectivamente. Este estudo mostrou pontos de corrosão no metal na presença de oxigênio, sugerindo a formação de óxido de ferro (KRIAA et al., 2009).

Em relação à corrosão sobtensão, o primeiro relatório que citou o efeito do meio alcoólico no aço carbono em condições de sobtensão foi Matsukura (MATSUKURA, K e SATO, K, 1978) e o primeiro estudo realmente acessível sob o assunto foi realizado por Farina e Grassini (FARINA, GRASSIN, 1987). Estes comentaram a influência da água no fenômeno de CST. No decorrer dos anos 90, a ocorrência de CST só foi detectada para o metanol, mas nenhum indicativo desta corrosão para o etanol, ficando bem claro que havia uma diferença cinética nas atividades dos dois alcoóis (RISSON, et al., 2003). Mais recentemente, um amplo histórico de casos com falhas de equipamentos, tais como tanques de aço e componentes, que entram em contato com etanol combustível, impulsionou o Instituto Americano de Petróleo (API) a realizar estudos sob a presença dos fatores ambientais na ocorrência do CST em etanol combustível (KANE, et al, 2005). Nesta ocasião, foi observado que a CST acontecia em uma grande faixa de potencial, cerca de 0 a 500  $\text{mV}_{\text{SCE}}$  e que requeria de oxigênio para sua ocorrência (NEWMAN, 2008). Outra observação importante é que grande quantidade de cloreto, cerca de dezenas de ppm, influenciava a transição da fratura intergranular para transgranular. Logo, a corrosão sob

tensão, comum em outros meios, mostrou-se presente em sistema contendo etanol combustível. Alguns estudos já apontavam, através de dados bibliográficos, a possível existência de corrosão sob tensão em meio alcoólico, evidenciado pelos exames de fratura na superfície do metal, em baixa taxa de tensão na presença de LiCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.( KANE, MALDONADO., 2004). A ocorrência de CST em etanol tornou-se mais frequente na prática e foi comprovado que não era provocado pelo hidrogênio, diferentemente do oxigênio que tinha um papel contundente na aceleração da quebra por CST com característica intergranular. Entretanto, outros compostos como ácido acético e fórmico foram sugeridos por Wendler- Kalsch como possíveis responsáveis pela a indução da CST (WENDLER - KALSCH, E; WERKST; 1986).

#### 2.6.1 Principais componentes que influenciam na corrosividade do AEHC

Como foi verificado, o álcool etílico puro não representa um meio corrosivo, mas quando associado com impurezas oriundas do próprio processo, torna-se potencialmente ativo a produção de corrosão em metais e ligas. Alguma delas, como água, ácido acético e cloretos são mais incisivos, pois suas presenças no etanol combustível hidratado são frequentes.

##### Água

A água é um componente importante quando se analisa a corrosividade do álcool etílico combustível. A sua presença é devida a formação de mistura azeotrópica com etanol a aproximadamente 95,6° GL. Portanto a formação de azeótropo determina as classes de álcool conhecidas como anidro ou absoluto, correspondendo a um concentrado de no mínimo 99% v/v e hidratado com 96% v/v, respectivamente. O custo elevado para desidratação do álcool combustível, devido à grande quantidade de energia e resíduo de um terceiro elemento usado para remoção do azeótropo, tornou seu uso mais comum na forma hidratada, principalmente pelos veículos flex-fuel (SANSOVINI, FRILLI & GIMIGNANO, 1991). Pesquisas realizadas indicaram que a água têm um fator determinante na taxa de corrosão, principalmente se o

solvente tem boa característica de solvatação, e o álcool tem esta característica quando exposto mais de trinta dias em atmosfera úmida (ANNA, 1995).

Estudos realizados recentemente em aço carbono mostraram que para concentração abaixo de 1% de água não havia evidência de corrosão localizada por pite. No entanto, a quantidade de pites aumentava gradativamente até 5% de água, e para concentração extremamente alta, cerca de 50%, os pites evoluíam em tamanho e a corrosão e tornava-se uniforme (LOU e SINGH, 2010).

A figura 2.10 mostra a influência da concentração da água na densidade e tamanho dos pites em sistema constituído de etanol, com 0,5 % em volume de metanol, 32 mg/L de NaCl e 56 mg/L de ácido acético. É possível observar que a densidade máxima de pite é alcançada em concentrações de 5% de água e seu tamanho em 10% de água.

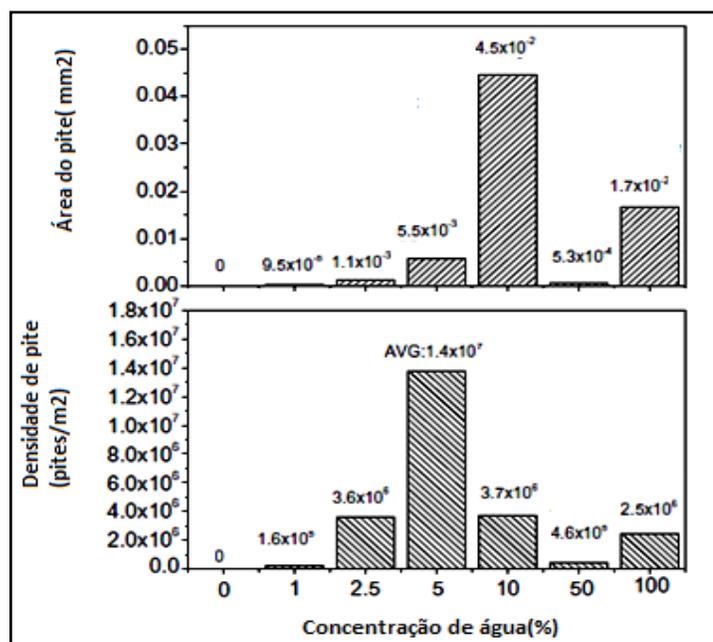


Figura 2.10 Efeito da água no tamanho e densidade do pite em meio aerado de etanol combustível contendo 0,5 V% de metanol, 32 mg/L de NaCl e 56 mg/L de ácido acético (KRIAA, et al., 2009).

## Ácido acético

Um dos indicativos de corrosividade do meio alcoólico é sua acidez, cuja representatividade é função do teor de ácido acético. Pesquisa com aço carbono mostrou que a quantidade de pite e seus tamanhos cresceram em função do aumento do grau de acidez do meio (KRIAA, et al., 2009). A figura 2.11 representa muito bem a influência da concentração do ácido acético no aço carbono em ambiente contendo etanol combustível com 5% em volume de água, onde se verifica que uma concentração de 56mg/L de ácido acético, aumenta sensivelmente a densidade e tamanho dos pites em relação ao meio neutro e alcalino. Ainda como resultado foi observado que o potencial em circuito aberto se reduz com a diminuição da acidez do meio e que produtos da corrosão em meio ácido propicia a formação de óxidos.

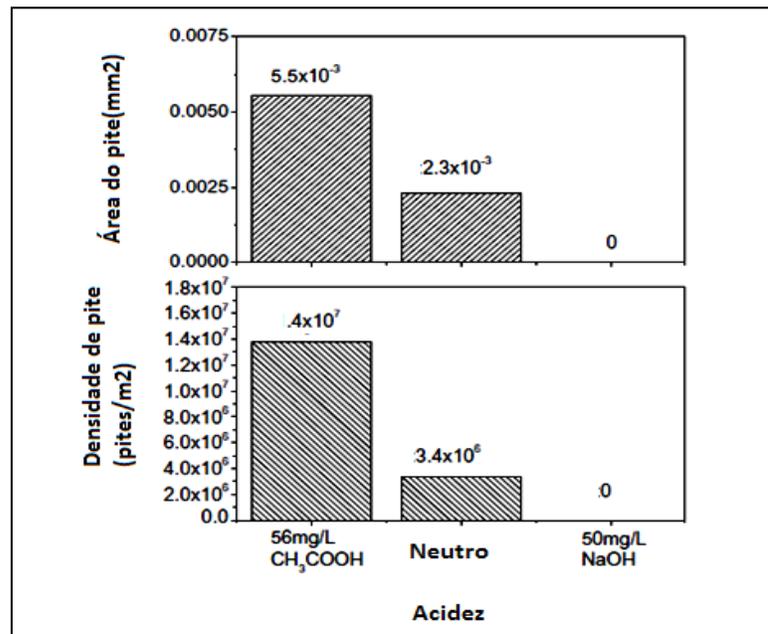


Figura 2.11 Efeito da acidez no tamanho e densidade do pite em sistema aerado contendo álcool etílico combustível com 5% em volume de água, 0,5 % de metanol e 32 mg/L de NaCl (KRIAA, et al., 2009).

## Cloreto

Tendo como origem no caldo de cana e não como reagente aplicado ao processo de produção do AEHC, cloretos são encontrados com teores na ordem de 1 mg/L na linha de produção e alcançando valores entre 1,1 a 2,34 mg/L nos setores de distribuição da cadeia produtiva. Foi observado que teores crescentes de cloreto provocam aumento gradativo do ataque localizado no aço carbono mesmo próximo do pH 7. Teores acima de 1 mg/L favoreceram o ataque por pites no aço carbono. No entanto, para concentração de cloretos relativamente alta, cerca de 160 mg/ L, a densidade de pite se reduz, levando a corrosão a um processo genralizado (KRIAA, et al., 2009).

## 2.7 Propriedades mecânicas

### 2.7.1 Fadiga

Fadiga é um processo progressivo e definitivo de mudança estrutural que ocorre em um metal quando submetido a variações de tensões e deformações, resultando em fratura, após um determinado número suficiente de ciclos (ASTM E- 1823 1996). Com ocorrência de falhas abaixo do limite de resistência à tração ou ao limite de escoamento, sua manifestação é repentina, o que a torna catastrófica. É considerada como a maior responsável por falha, cerca de 90%, dos metais (CALLISTER, 2006). A falha ocorrida é de natureza frágil, mesmo em ligas metálicas dúcteis como o aço, com propagação de trincas perpendiculares à direção da tensão de tração. Os seus efeitos são afetados por variáveis tais como: componentes metalúrgicos, geometria da estrutura, propriedades de superfície, valores médios e amplitude das solicitações variáveis de tensões e o ambiente em que está submetido o metal à solicitação por fadiga.

Sua característica é aparecimento de trincas na direção normal à solicitação. Seu crescimento é função da variação da carga que provoca uma fratura progressiva do material com sucessões de deformação até o seu rompimento súbito. Neste caso, as falhas podem ocorrer antes do previsto e mais intensamente para materiais frágeis com tensões muito abaixo do limite de

resistência a tração ( $\sigma_t$ ). Fatores como irregularidades na superfície do material, inclusões ou falhas na rede cristalina são responsáveis pelo surgimento da fadiga. Durante a propagação da fratura, rastros denominados marcas de praia são deixados até o rompimento, cuja região mostra-se claramente espelhada assemelhando a estrutura de uma fratura frágil. Na ponta da trinca, onde são estabelecidas concentrações de tensão, uma pequena área será rompida, ocasionando transferência de tensão para outra região próxima e com sucessivas ocorrências até o rompimento do material, cuja resistência à propagação desses eventos é denominada de *limite de resistência à fadiga* ( $S_f$ ) e ou de *resistência à fadiga* ( $S_N$ ).

Como forma de avaliar os efeitos do meio a resistência à fadiga é necessária a realização de ensaios, sendo um dos mais comuns, o da *Barreta Rotativa por Flexão Alternada Simétrica* que é realizado em condições de alto ciclo, onde  $N_f > 1000$ , cujas variáveis controladoras são as tensões cíclicas ( $S$ ), no entanto, fenômenos de fadiga em baixo cíclico são bastante comuns e é controlada pela variação de deformação ( $\Delta\varepsilon$ ). Um método para determinar a resistência de um material aos efeitos da fadiga foi desenvolvido por Wöhler em 1860. Tornou-se um mecanismo básico na engenharia para auxiliar o entendimento dos efeitos da fadiga em um material. Consiste em submeter o metal a carregamento cíclico até a sua falha em tensões progressivas, dados são coletados referentes a tensão e número de ciclos que são representados em gráficos conforme a figura 2.12. Nesta a liga de ferro e titânio apresenta curvas com patamares horizontais para valores de  $N$  mais alto, sinalizando que a partir daquele momento há um limite de tensão e que, qualquer valor abaixo, o material não irá falhar, este valor é conhecido como *limite de resistência à fadiga ou limite de durabilidade*. Em muitos aços este limite corresponde a 35 - 60% do limite de resistência à tração (CALLISTER, 2007). Diferentemente, as ligas não ferrosas apresentam curvas sempre decrescentes, portanto não possui limite de resistência a fadiga, mas sim um nível de tensão no qual o material falhará para um determinado número de ciclos. Este valor é denominado de *resistência à fadiga*.

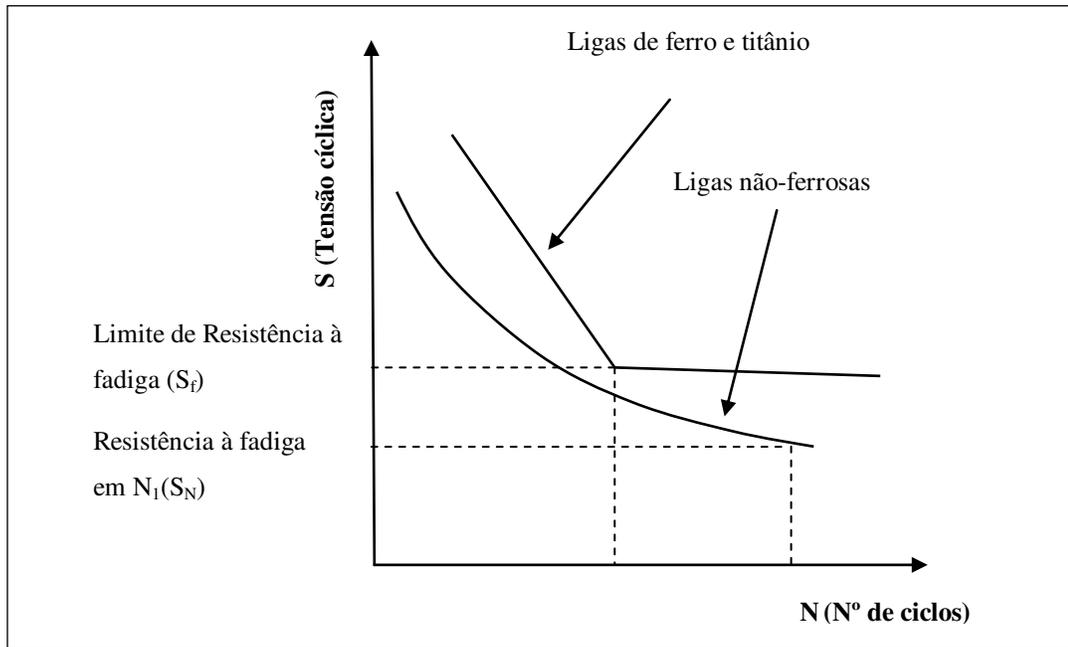


Figura 2.12 Curvas S-N representando limite de resistência à fadiga ( $S_f$ ) para ligas de ferro e titânio e resistência a fadiga para não ferrosos ( $S_N$ ).

### Influência do meio

O limite de resistência à fadiga diminui em ambiente corrosivo conforme é indicado na figura 2.13. A curva S-N não alcança o patamar horizontal e, portanto não apresenta um limite de fadiga e o metal pode falhar em qualquer tensão, desde que o número de ciclos seja suficientemente grande. Da mesma forma, para qualquer metal, o esforço que pode resistir antes da falha é sempre menor em ambiente corrosivo do que no ar, de tal forma que metais com alta e baixa resistência á fadiga, sob o mesmo meio agressivo, podem tornar-se igualmente frágeis, independente da sua condição metalúrgica (SHIPILOV, 2007).

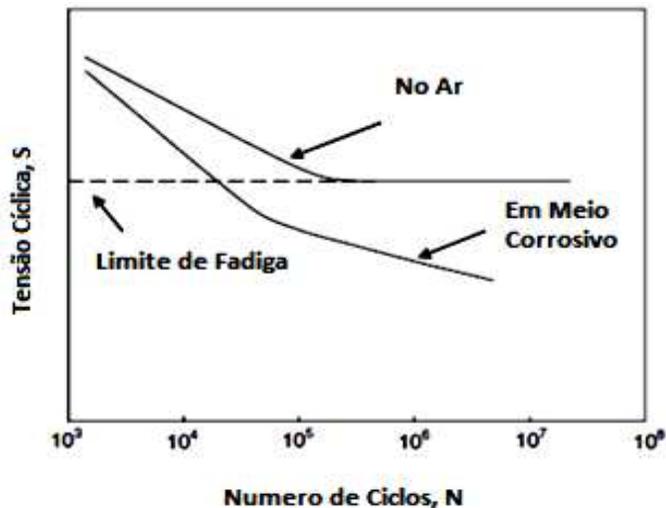


Figura 2.13 Curvas de Tensão vs Número de Ciclos até a Fadiga, no ar e em ambiente corrosivo (SHIPILOV, 2007).

#### Tratamento estatístico dos dados da fadiga

Os resultados dos ensaios de fadiga em alto ciclo apresentam um grau de dispersão elevado, portanto, propriedades como vida em fadiga ( $N_f$ ), limite de resistência fadiga ( $S_f$ ) e a resistência à fadiga ( $S_N$ ) não são conhecidos com precisão. Neste caso seriam necessários muitos corpos de prova, nas mesmas condições, para determinar a propriedade de fadiga para um único nível de tensão. Na prática com quantidades menores de amostras de aço, a distribuição  $N$  pode ser expressa como  $\log N$ , condição razoável para um intervalo de ruptura entre 10-90% e no caso de probabilidade de quebra abaixo de 10% a distribuição de Weibull tem se mostrado satisfatória.

#### 2.7.2 Tração

O comportamento mecânico representa uma característica inerente do próprio material e que pode sofrer mudanças em função do meio. Temperatura e o ambiente corrosivo são exemplos de fatores que podem fragilizar as propriedades mecânicas, tais como módulo de elasticidade, limite de resistência à tração e tensão de escoamento. Ressaltando que o mesmo fator ambiental que provoca uma fragilidade a um determinado material pode não ter a mesma eficácia em outro,

podendo-se citar como exemplo a solução aquosa de ácido clorídrico quente que provoca CST em aço inox, no entanto, torna-se sem efeito para os aços carbonos, ligas de alumínio e outras ligas não ferrosas (NEWMAN, 2008).

A influência das propriedades mecânicas, tais como resistência a tração e fadiga sobre a corrosividade de metais e ligas em meio alcoólico, já se mostrou presente, quando aços submetidos à baixa carga estática em presença de cloreto apresentaram CST com características intergranular e tornando-se transgranular quando submetido a uma carga dinâmica. (MALDONADO e SRIDHAR, 2007).

## 2.8 Métodos eletroquímicos

A maior parte dos processos de corrosão que afeta metais e ligas são de natureza eletroquímica. Esse mecanismo quando lento requer meses ou anos de observação. Portanto, métodos acelerados foram desenvolvidos para investigar e avaliar a corrosão destes quando estiverem submetidos aos mais diversos meios. Técnicas como polarização linear e extrapolação da curva de Tafel são métodos bastante aplicados para avaliar a corrosão em metais e suas ligas. No entanto, em se tratando de corrosão localizada as técnicas potencioestáticas e potenciodinâmicas tem se mostrado eficiente (WOLYNEC, 2003).

Partindo da equação de Butler-Volmer, é possível avaliar a influência da polarização sobre a densidade de corrente através da representação gráfica do potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i) (PLETCHER, 1991). Fazendo varredura de potencial a partir do potencial de equilíbrio no sentido anódico e catódico, obtém-se um padrão de curva, denominada de curva de polarização linear onde corrente e sobrepotencial se relacionam através da equação 2.10.

$$i = i_0 \left[ e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta} \right], \text{ sendo } f = F / RT \quad (2.10)$$

Onde  $i$  representa a densidade de corrente ( $A/m^2$ ),  $i_0$  a densidade de corrente de troca ( $A/m^2$ ),  $\alpha$  o coeficiente de transferência,  $\eta$  o sobrepotencial(v),  $n$  o número de elétrons transferidos,  $F$  a constante de Faraday (96485 C/mol),  $R$  a constante geral dos gases ( 8,324 J/Kmol) e  $T$  a temperatura absoluta, K.

Logaritmando a equação de Butler – Volmer (2.10), para altos valores de sobre potencial positivo, quando a corrente anódica ( $i_a$ ) é muito maior que a corrente catódica ( $i_c$ ) obtem-se as equações anódicas (2.11) e catódicas (2.12).

$$\log i = \log i_0 + \frac{(1-\alpha)nF}{2,3RT} \eta \quad (2.11)$$

$$\log i = \log i_0 - \frac{\alpha n F}{2,3RT} \eta \quad (2.12)$$

Em um gráfico de  $i$  versus  $\eta$  é obtido duas curvas que representam as regiões anódica e catódica, mostrado na figura 2.14. A tangente da região linear destas curvas é denominada de curvas de Tafel são importantes para avaliar parâmetros cinéticos numa reação eletroquímica. No equilíbrio os potenciais das duas reações envolvidas, anódica e catódica tendem a um mesmo valor. Quando isso ocorre, as reações adquirem uma nova densidade de corrente que é denominada de corrente de corrosão ( $i_{cor}$ ). A extrapolação dos segmentos lineares destas curvas intercepta em  $\log i_0$  permitindo a obtenção da densidade de corrente de corrosão do metal.

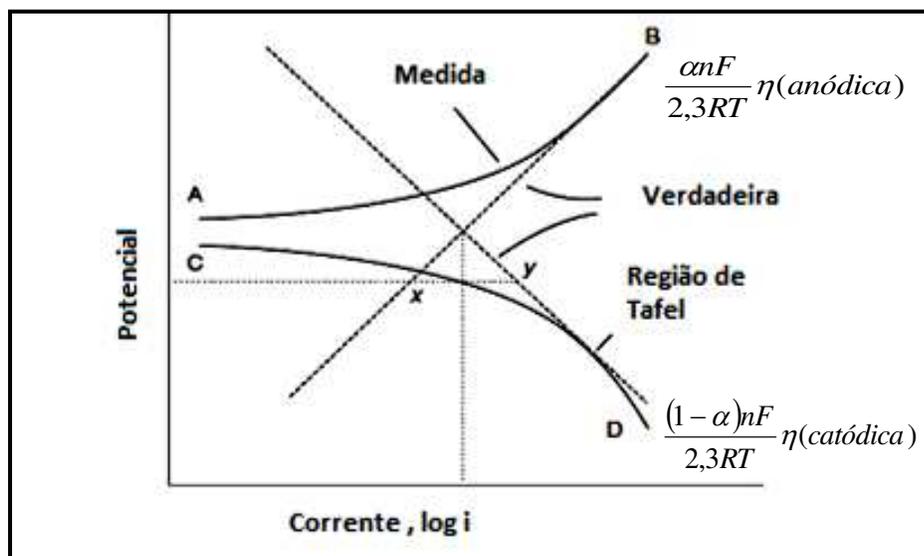


Figura 2.14 Curvas de polarização anódica e catódica (SCHWEITZER, 2007)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Introdução

A análise do comportamento do aço AISI/ABNT 304 em etanol combustível requer o estudo de parâmetros físico, químico e mecânico do metal. O fluxograma apresentado abaixo pela figura 3.1 dá uma visão sequencial da metodologia experimental usada na elaboração deste trabalho.

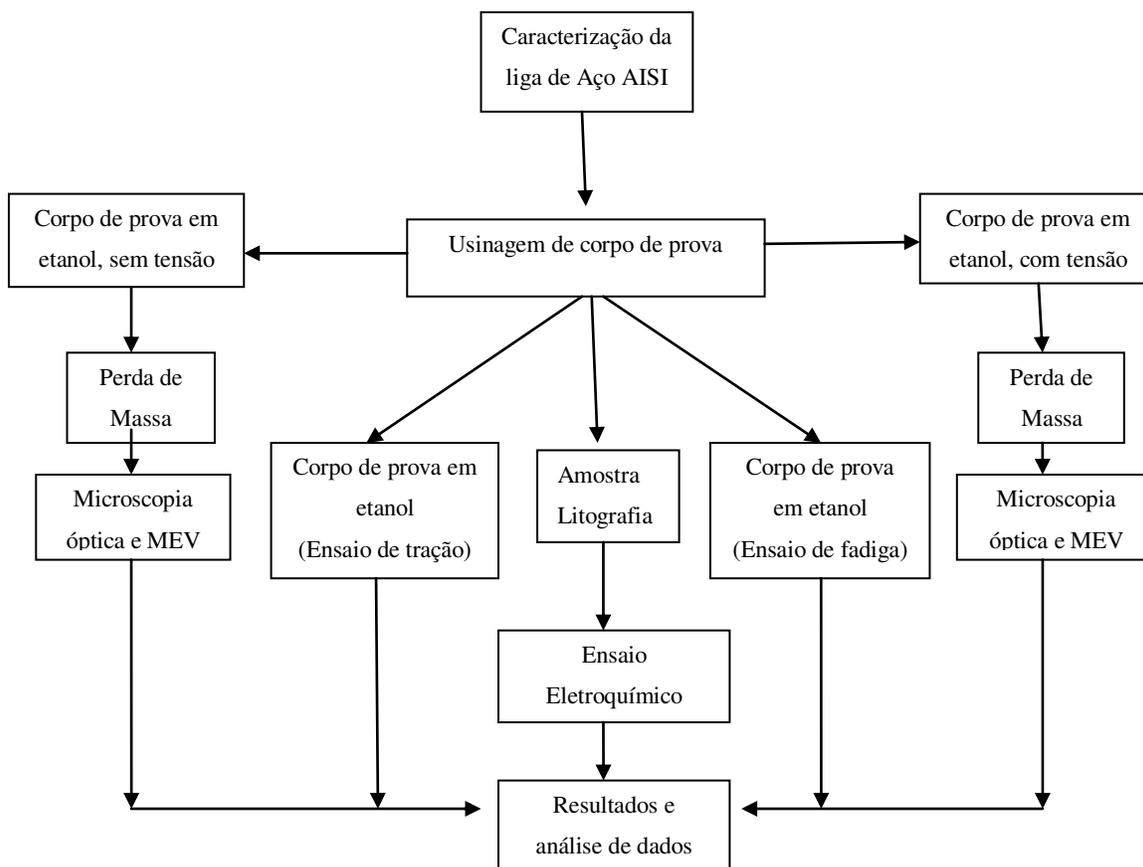


Figura. 3.1 Fluxograma da metodologia experimental

## 3.2 Material Utilizado

### 3.2.1 Aço inox AISI 304

Foi usada uma chapa com espessura de 0,5 mm para confeccionar corpos de prova nos ensaios de perda de massa e tração. Para preparação dos corpos de prova usados nos ensaios de fadiga mecânica foi adquirido na forma de tarugo maciço e polido com diâmetro de  $\frac{1}{4}$  de polegada. Amostras foram usinadas obedecendo às dimensões estabelecidas pela norma ASTM E 466-96, 1996, para ensaios de fadiga e ASTM E-8, 2002, nos ensaios de tração. A sua composição química e propriedades mecânicas nominais, segundo a norma ASTM A 240/A 240M, estão mostradas nas tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 Composição química nominal do aço AISI 304 (ASTM A 240/A 240M 2008).

Composição química do aço AISI 304						
C	Mn	Cr	Ni	P	S	N
0,08	2,0	18-20	8,0-10	0,045	0,035	0,10

Tabela 3.2 Propriedades mecânicas do aço AISI 304 (www.matweb,2011)

Propriedades Mecânicas do aço AISI 304			
Limite de Resistência a Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Deformação máxima	Módulo de Elasticidade (GPa)
620	330	62%	193-200

Com objetivo de caracterizar o material recebido foram realizadas análise da composição química e ensaios de tração, sendo que na composição química foi usado equipamento de

espectrometria de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo RIX 3100, o qual se fundamenta na utilização de comprimentos de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária de elementos químicos para realização de análises qualitativa e quantitativa de materiais.

Para determinar as propriedades mecânicas de tração do material recebido foi utilizada uma máquina universal EMIC com capacidade de 30 KN e baseando-se na norma ASTM-8, cujos resultados foram comparados com aqueles estabelecidos pela ASTM A 240/A 240M – 08 2008.

Para os ensaios de corrosão os corpos de prova obtidos foram imersos ao meio corrosivo e analisados inicialmente em intervalo de 14 dias (336 horas), posteriormente em 20 dias (480 horas) e finalizando com 30 dias (720 horas), totalizando 56 semanas (9408 horas) de ataque. Essas amostras retiradas foram submetidas a ensaios mecânicos, perda de massa e análise morfológica da superfície através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

### 3.2.2 Meio corrosivo (AEHC)

O meio corrosivo no qual foram submetidos os corpos de prova, simulou o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) obedecendo ao regulamento técnico PORTARIA ANP Nº 2, de 16 de janeiro de 2002, que limita o teor de cloreto em 1ppm, como pode ser observado na tabela 3.3.

Tabela 3.3 PORTARIA ANP N° 2, de 16 de janeiro 2002-Especificação EAC e do AEHC.

<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>AEAC</b>	<b>AEHC</b>
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/L	30	30
Condutividade elétrica, Max	µS/m	500	500
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	791,5	807,6 a 811,0
Teor alcoólico min.	°INPM	99,3	92,6 a 93,8
Potencial hidrogeniônico	pH	----	- 6,0 a 8,0
Resíduo por evaporação, máx.	mg/100mL	----	5
Teor de hidrocarbonetos	%vol.	3,0	3,0
Teor de etanol, mín	%vol	99,3	92,6
Íon Cloreto, max.	mg/kg	----	1
Íon Sulfato, máx.	mg/kg	----	4
Ferro, máx.	mg/kg	----	5
Sódio, máx.	mg/kg	----	2
Cobre, máx.	mg/kg	0,07	----

O eletrólito foi preparado utilizando álcool etílico padrão analítico fornecido pela distribuidora ECIBRA Reagentes Analíticos. As características do álcool etílico combustível foram reproduzidas adicionando contaminantes, os quais, a literatura menciona como influentes na corrosividade do álcool etílico combustível, obedecendo a limites impostos pela portaria (Portaria ANP N° 2, 2002). Para ajustar o teor de água foi levado em consideração o teor de água existente no álcool original. Para simular melhor o meio contendo AEHC foram introduzidos cloreto e ácido acético devidamente calculado e a correção da condutividade para valores compatíveis foi realizada através da introdução de traços de perclorato de sódio. O ajuste do pH para valores tabelados foi realizado através de solução de NaOH. A tabela 3.4 mostra as principais características da solução utilizada para realização dos testes de imersão.

Tabela 3.4 Características principais da solução utilizada nos ensaios de imersão e eletroquímicos

<b>Características</b>	<b>Unidade</b>	<b>AEHC</b>
Cloreto	mg/L	1
Ácido acético	mg/L	30
pH	----	6,9
Água	%(m/m)	7,4

### 3.3 Ensaio de perda de massa

A variação de massa no aço AISI 304 foi obtida pela imersão da liga em meio alcoólico, com objetivo de fazer uma avaliação do comportamento deste material em meio corrosivo, em condições sobtensão e sem tensão.

Na fase de preparação, após a usinagem, todas as amostras foram enxaguadas em água corrente, lavadas em ultrassom com acetona e secas com secador manual a ar quente. O meio foi constituído de uma solução de álcool etílico hidratado, simulando o etanol combustível hidratado. Todos os dados referentes à variação de massa nas condições tensionadas e não tensionadas foram obtidos através de uma balança analítica com precisão de cinco casas decimais.

#### 3.3.1 Ensaio de imersão Sem Tensão

Os corpos de prova foram usinados no tamanho 20 mm x 8 mm de chapas de aço AISI 304 de 0,5 mm de espessura. Foi realizado um orifício em uma das suas extremidades com objetivo de facilitar a sua sustentação e manuseio no meio corrosivo, conforme a figura 3.2. A área exposta ao meio corrosivo foi calculada a fim de que se permitisse o estudo comparativo entre as diferentes massas de cada amostra.

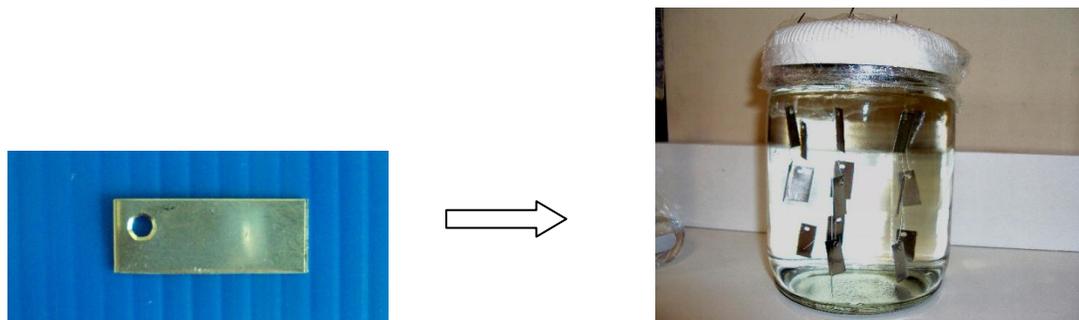


Figura 3.2 Corpo de prova para análise de perda de massa sem tensão

Os corpos de prova foram pendurados em recipiente hermeticamente fechado contendo solução que simulava AEHC (álcool etílico combustível hidratado), de tal forma que não ocorresse o contato entre eles com a parede do recipiente.

### 3.3.2 Ensaio de imersão Sob Tensão

Para estas condições foram usinados 20 corpos de provas com tamanhos de 40,5 mm x 8 mm, como mostra a figura 3.3.

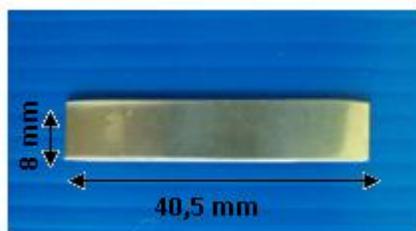


Figura 3.3 Corpo de prova para ensaios de perda de massa na condição de sob tensão

Através da norma ASTM G 39- 99 2005 foram calculadas a deflexão ( $y$ ) sofrida pelos corpos de prova com tensão. A validade deste procedimento limita-se a região elástica, referenciado pelo limite de escoamento da liga ( $\sigma_e$ ), portanto durante a disposição das chapas no suporte de tensão, não foi permitida nenhuma deformação permanente do material. Foram usadas equações com validade para tensões abaixo da região elástica do material e esta tensão está

relacionada com o tamanho da amostra e a deflexão produzida, quando colocadas no suporte. Considera-se que neste caso, o ensaio realizado nesta condição induziu a formação de pequenas trincas (rachaduras) na peça submetida à tensão, o que facilitou o processo de corrosão. O modelo escolhido para realização dos ensaios de perda de massa com tensão foi aquele no qual, a amostra é tensionada em três pontos. A figura 3.4 mostra o esquema do suporte de aplicação de cargas e três pontos usados nos ensaios de perda de massa sob tensão e o respectivo suporte em polipropileno, sendo que o conjunto amostras-suportes foram imersos em meio contendo AEHC.

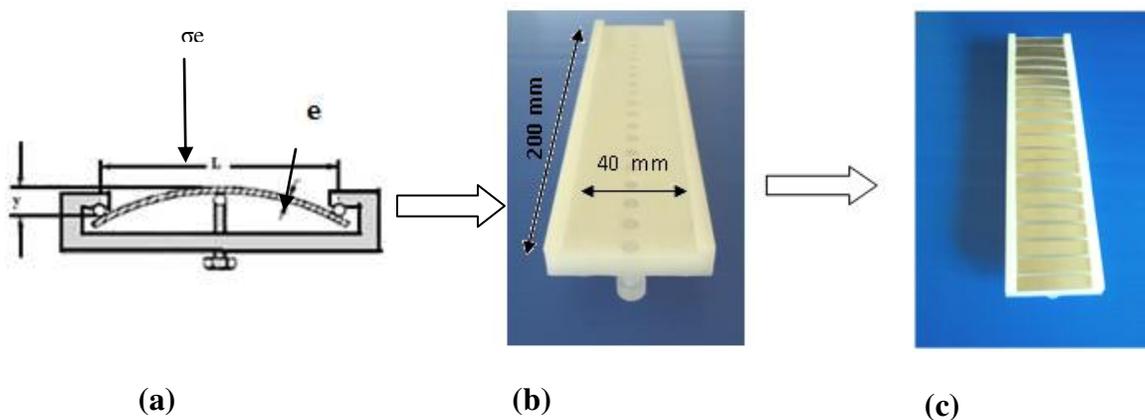


Figura 3.4 (a) Esquema do suporte utilizado para aplicação de cargas em três pontos de uma amostra. (b) Suporte de polipropileno usado para se obter a condição de sobtensão nas amostras. (c) Suporte com amostras tensionadas.

A equação 3.1 foi obtida da norma ASTM G-39-99 para cargas aplicadas em três pontos e de amostra em forma de lâmina.

$$\sigma_e = 6Eye/L^2 \quad (3.1)$$

Onde  $y$  = deflexão máxima

$L$  = largura do vão do suporte de tensão

$e$  = espessura da amostra

$E$  = Módulo de elasticidade.

$\sigma_e$  = Limite de escoamento.

A tabela 3.5 contém dados referentes à deflexão das amostras(y), nos ensaios de perda de massa sob tensão, calculadas através da equação 3.1, referente ao conjunto amostra e suporte de polipropileno para a aplicação de tensão.

Tabela 3.5 Dados referentes à amostra / suporte para avaliação de perda de massa.

Sistema de perda de massa sob tensão	
Largura do vão (L) do suporte	40 mm
Comprimento da amostra	40,5 mm
Espessura da amostra (e)	0,5 mm
Deflexão(y)	0,91 mm
E	193 GPa
$\sigma_e$	330 MPa
Relação y/L	0,020 (condição <0,1)

### 3.4 Ensaio Mecânico de Tração

Com objetivo de avaliar o comportamento do aço inoxidável AISI 304 em diversos estágios de imersão em ambiente corrosivo (AEHC), foram realizados ensaios de tração com carregamento uniaxial. Vinte corpos de prova foram usinados geometricamente semelhantes e proporcionais usando a relação  $L_0 = 5,65 \sqrt{S_0}$ . Sua confecção obedeceu à norma ASTM E8, 2002, tendo comprimento total de 120 mm, comprimento útil de 32 mm, espessura útil de 6 mm, ângulo de concordância R6 e cabeça de 10 mm na secção transversal, conforme a figura 3.5. A fim de simular a condição tensionada, foi confeccionado suporte de polipropileno, com vinte espaços para acomodar as amostras, cada contendo parafusos com roscas para ajustar a tensão (figura 3.6). A determinação do vão e deflexão sofridos pela amostra durante a deflexão

obedeceu a norma ASTM G 39-99, 2005. Dados referentes a esses parâmetros estão representados na tabela 3.6.

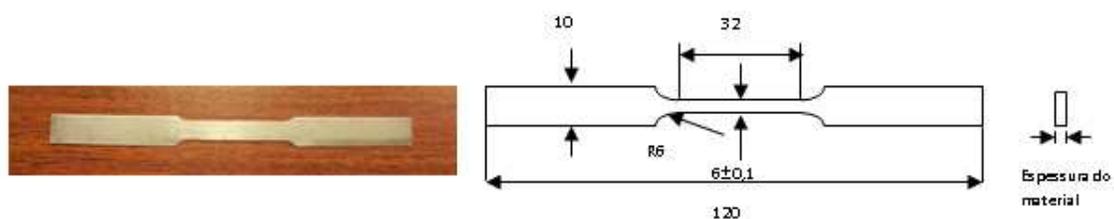


Figura. 3.5. Corpo de prova de tração e dimensões (em mm)

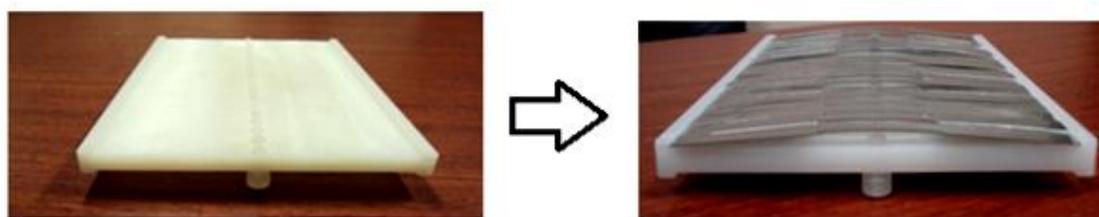


Figura 3.6 Suporte de polipropileno para obter a condição de sobtensão, contendo espaços para acomodar 20 amostras. Dimensões de 200 x 119,2 x 0,5 mm.

Tabela 3.6 Dados referentes ao sistema amostra / suporte na condição sob tensão para os ensaios de tração.

Sistema de perda de massa sobtensão	
Largura do vão (L) do suporte	119,2 mm
Comprimento da amostra	120 mm
Espessura da amostra(h)	0,5 mm
Deflexão(y)	8,1 mm
E	193 GPa
$\sigma_e$	330 MPa
Relação y/L	0,07 (condição <0,1)

Os ensaios foram realizados em máquina de ensaio de tração universal Emic, modelo DL 2000 com capacidade de 30 KN e velocidade do cabeçote de 3 mm/min até a retirada do extensômetro, atingindo no final 10 mm/min.

### 3.5 Ensaio de fadiga

Os corpos de prova usados no ensaio de fadiga foram construídos conforme a norma (ASTM E 466-96.1996) e todos submetidos ao mesmo procedimento de preparação. Com a superfície útil polida, estes foram fixados bilateralmente e com carga previamente calculada a fim de provocar um momento fletor na região útil. Foram obtidos de tarugos de aço inox AISI 304 de 5 mm de diâmetro e usinados em torno CNC. Suas dimensões estão representadas na figura 3.7.

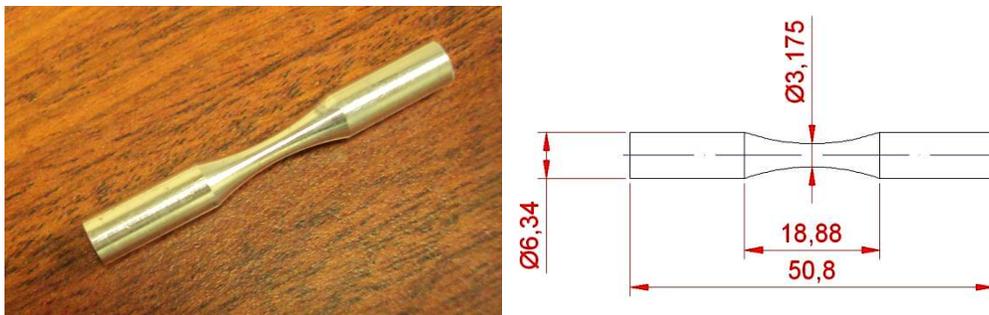


Figura. 3.7 Corpo de prova de Fadiga e suas dimensões em mm

Todos os ensaios foram realizados segundo as normas (ASTM E- 1823 1996), (ASTM E 466-96, 1996) e (ASTM E468, 1998) e desenvolvidos em regime de alto-ciclo, utilizando o método da barreta rotativa. O corpo de prova (devidamente centralizados) foi apoiado unilateralmente e submetido ao momento fletor que variou em toda sua extensão. Os ensaios foram realizados em máquina de flexão alternada simétrica, modelo RBF-200 (figura 3.8), pertencente à Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. Nesta máquina a carga é aplicada através de um peso que se desloca através de uma barra de calibração para aplicação do momento. Um motor elétrico foi responsável pela rotação do corpo de prova e controlador eletrônico registrava as rotações. Quando rompido o corpo de prova, um dispositivo automático era acionado para o desligamento do motor e finalizar o teste. Foi aplicada frequência de 50 Hz e

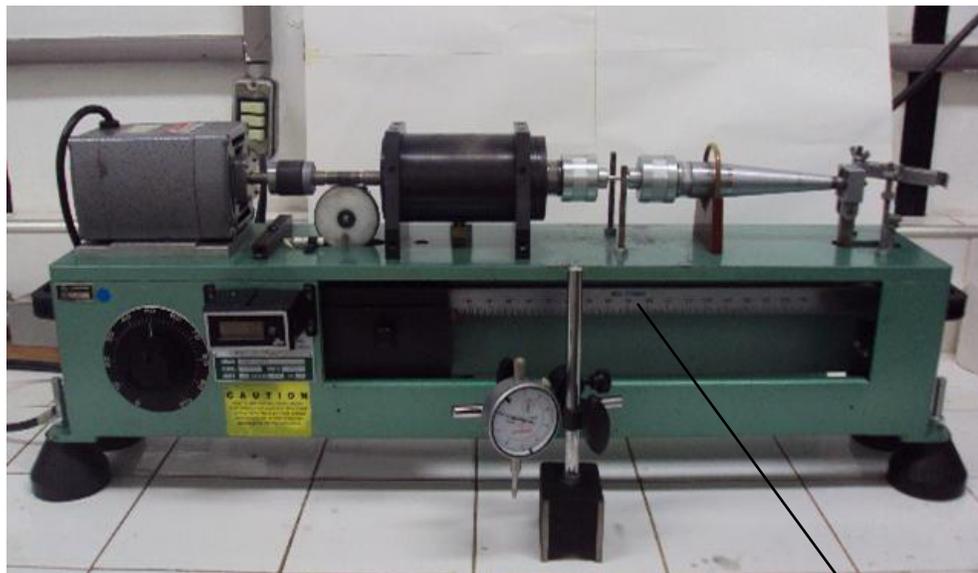
uma tensão de 489,4 MPa que correspondeu a 74,25% do limite de resistência a tração do aço AISI 304, o suficiente para que esta rompesse na faixa de  $10^5$  ciclos. A equação 3.2 foi usada para determinar o momento fletor nos ensaios de fadiga.

$$M_z = 0,0982\sigma D^3 \quad (3.2)$$

$M_z$ = momento fletor aplicado (MPa.mm)

$\sigma$  = porcentagem do limite de resistência a tração do aço AISI 304(MPa)

$D$ = diâmetro do corpo de prova (mm)



**Barra de calibração**

Figura 3.8 Equipamento utilizado no ensaio de fadiga.

Foram utilizados 20 grupos de amostras, contendo 5 peças em cada, com durabilidade dos ensaios em torno de 3 horas até o momento do rompimento e com uma media de  $10^5$  ciclos.

### 3.5.1 Tratamento dos dados da fadiga

O tratamento estatístico dos dados de fadiga foi realizado conforme a ABNT NBR 6742, 1987. Esta norma usa a distribuição de Weibull para interpretar resultados de durabilidade por fadiga(N) de um material. Seu fundamento está em função da distribuição de probabilidade de acerto de certo número de amostras ensaiadas. A relação matemática entre as partes que não falharam **p** e durabilidade por fadiga **N** está representada pela equação 3.3.

$$p = e^{-\left[\frac{N}{\theta}\right]^b} \quad (3.3)$$

Sendo **θ** e **b** constantes, denominadas respectivamente durabilidade característica e inclinação de weibull (coeficiente angular), **p** percentual das partes que não falharam. Logo as partes que falharam representam o total menos as que não falharam como mostra a equação 3.4, que é conhecida como função de distribuição de falhas (**F**).

$$F = 1 - e^{-\left[\frac{N}{\theta}\right]^b} \quad (3.4)$$

Fazendo o logaritmo natural da equação 3.4 e ajustando a expressão obtemos a equação 3.5 que é uma relação linear entre ln da durabilidade (lnN) e  $\ln \left[ \ln \frac{1}{1-F} \right]$  (*distribuição de Weibull*)

A equação 3.5 permite visualizar a linearidade da distribuição de Weibull, cuja inclinação é o coeficiente angular(b) do gráfico da durabilidade por fadiga (N)

$$\ln \left[ \ln \frac{1}{1-F} \right] = b \cdot \ln N - b \cdot \ln \theta \quad (3.5)$$

Estudo comparativo foi realizado para analisar o comportamento dos corpos de prova à fadiga. Para ter a mesma condição de análise foram estabelecidos os seguintes critérios:

- Trabalhar com um grupo de cinco amostras para cada tempo de imersão no meio;
- Todas as amostras falhariam durante o ensaio;
- No caso de amostras não falharem seria introduzindo um incremento para correção de dados do grau médio;
- A falha da amostra representa um ponto no gráfico;
- A junção dos pontos produz uma reta que necessariamente seria ajustada;
- As retas obtidas foram extrapoladas para se predizer a durabilidade.

O inter-relacionamento da amostra com a população é função da quantidade de amostras ensaiadas e do número de ordem crescente de falhas do elemento na amostra (*grau médio ou percentagem de falha*). Portanto o primeiro passo foi organizar uma tabela de amostras de acordo com a ordem crescente de falhas para se determinar o grau médio ou percentagem de falhas.

Na determinação da percentagem de falhas ou grau médio foi necessário utilizar a equação 3.6. Os valores encontrados fizeram parte da ordenada dos gráficos de durabilidade versus percentual de falhas (figura 3.5). A tabela 3.7 mostra resultados do cálculo do grau médio até 10 amostras, considerando que todas as amostras falharam, ou seja, não houve flutuação.

$$GMou F = \frac{j - 0,30685 - 0,38630 \frac{j-1}{n-1}}{n} 100 \quad (3.6)$$

No exemplo em que se queira determinar o grau médio da 3<sup>o</sup> amostra de um grupo de dez amostras ensaiadas, teremos o seguinte resultado:

$$J=3$$

$$n=10$$

$$GMou F = \frac{3 - 0,30685 - 0,38630 \frac{3-1}{10-1}}{10} x 100 = 26,857$$

Desta forma foram calculadas as percentagem de falhas, cujos resultados estão na tabela 3.7.

Tabela 3.7 Grau médio ou percentagem de falhas para ensaios de fadiga contendo até 10 amostras.

Nº de ordem	Número de amostras									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	50,000	29,289	20,630	15,910	<b>12,945</b>	10,910	9,428	8,300	7,412	<b>4,697</b>
2		70,711	60,000	38,573	<b>31,381</b>	26,445	22,849	20,113	17,062	<b>16,226</b>
<b>3</b>			79,370	61,427	<b>50,000</b>	42,141	36,412	32,052	28,624	<b>26,857</b>
4				84,090	<b>68,618</b>	57,859	50,000	44,015	39,308	<b>35,510</b>
<b>5</b>					<b>87,055</b>	73,555	63,588	55,984	50,000	<b>45,169</b>
6						89,090	77,151	67,948	60,691	<b>54,831</b>
7							90,572	79,887	71,376	<b>64,490</b>
8								91,700	82,038	<b>74,142</b>
9									92,587	<b>83,774</b>
10										<b>93,303</b>

Na determinação da durabilidade característica ( $\theta$ ) fez-se necessário para levantar curvas de  $\ln(N)$  vs  $\ln[\ln[1/(1-F/100)]]$  semelhantes a figura 3.9. De posse da equação da reta foi determinado a durabilidade característica ( $\theta$ ) que correspondeu ao coeficiente linear da equação 3.7. Através de dados de distribuição de falhas e durabilidade a fadiga da amostra com 672 horas foi obtida a equação da reta  $Y = -30,465 + 2,5766X$  e retirados parâmetros **b** e  **$\theta$** .

b.ln N= 2,5766.X, onde **b= 2,5766**

b.ln  $\theta$ = 30,465, onde  **$\theta$ = 136448**

Os valores de  $\theta$  encontrados para cada grupo de amostras foram dispostos em função do tempo de exposição ao meio corrosivo e comparados através de gráfico para averiguar possíveis alterações nos valores de  $\theta$ .

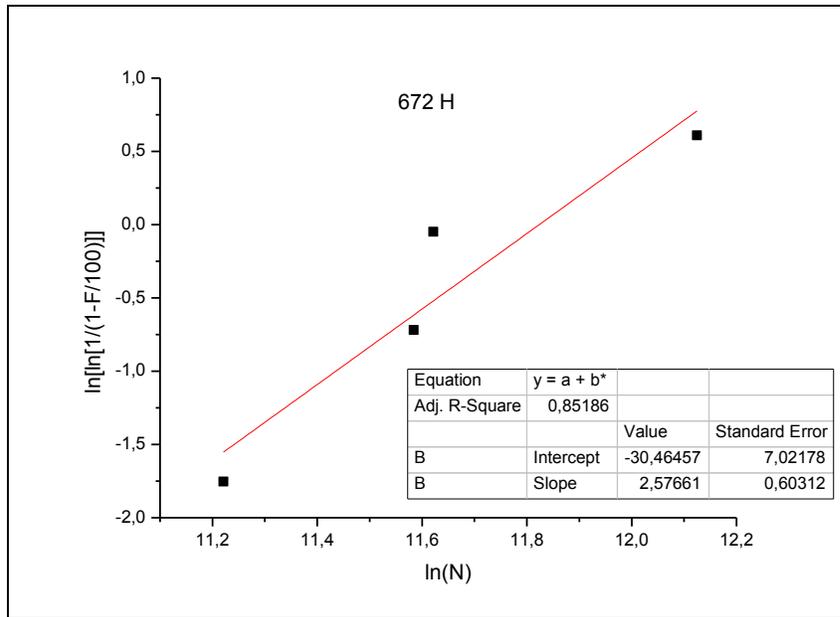


Figura 3.9 Curva representativa de  $\ln(N)$  vs  $\ln[\ln[1/(1-F/100)]]$  das amostras submetidas a 672 horas de imersão em AEHC a ensaios de fadiga

Caso as amostras não falhassem, ou seja, ficassem em suspensão, seria necessário acrescentar um incremento, dado pela equação 3.7. Neste caso o número da ordem das amostras não seria número inteiro, como anteriormente, e o incremento seria adicionado a partir da amostra em suspensão.

$$\text{Novo incremento} = \frac{(N+1) - (N^\circ \text{ de ordem de falha anterior})}{1 + (N^\circ \text{ de itens posteriores})} \quad (3.7)$$

### 3.6 Análise micro estrutural

As amostras de perdas de massa com tensão e sem tensão submetidas à análise micro estruturais foram limpas e desengorduradas em ultra-som com acetona durante 5 minutos. Para tal foi usado microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS modelo EVO MA 15.

As análises das amostras submetidas aos ensaios de imersão sob tensão foram realizadas na região de maior tração, ou seja, na região central, cuja possibilidade de ataque por corrosão sob tensão seria maior (figura 3.10). Para analisar morfologicamente os pites foram usados aumentos de 500, 1000 e 5000x que está de acordo com a norma ASTM G-46 -94. 2005.



Figura 3.10 Região investigada no exame microestrutural das amostras tensionadas.

### 3.6.1 Processamento digital e análise do perfil das imagens

Foi utilizado em todas as imagens o processamento digital de domínio público *ImageJ 1.40g* (Wayne Rasband National Institutes of Health, USA). Para cada amostra foram obtidas quatro fotomicrografias de regiões diferentes, a fim de se obter maior representatividade do total. Em seguida usou-se o comando *image/crop*, figura 3.11(a), dando uma maior resolução na área escolhida, e procedimento *threshold*, cujo objetivo foi separar o objeto que se deseja medir do fundo da imagem, como mostra a figura 3.11(b).

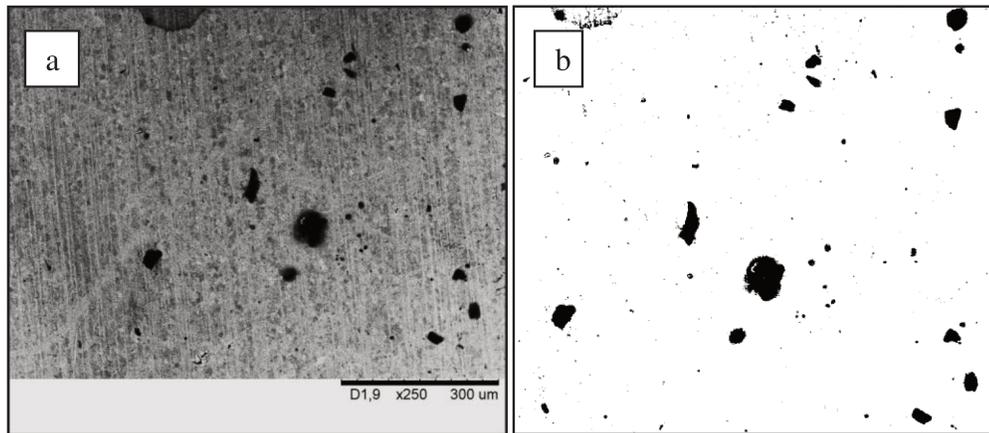


Figura 3.11 Pites após a aplicação do comando Image / crop (a) e Threshold (b)

Após ajuste foi escolhido o diâmetro, como variável de interesse, para medir a densidade de pite, neste caso, usou-se o comando *binary/online* e abre-se o comando *set measurements*. Neste momento deve-se indicar o tamanho máximo e mínimo do objeto que se deseja medir. O software irá realizar as medidas dos diâmetros das partículas selecionadas e apresentará figuras referentes a cada pite, como mostra na figura 3.12.

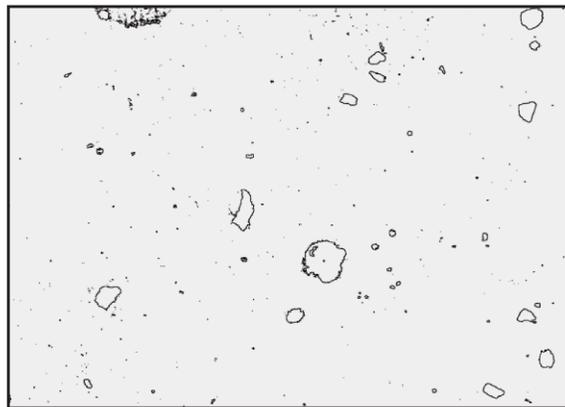


Figura 3.12 Pites selecionadas após o comando *set measurements* para quantificar e determinar área.

### 3.7 Ensaios eletroquímicos e curvas de polarização

#### 3.7.1 Preparação de microeletrodos

A construção dos microeletrodos foi dividida em três etapas: *preparação do substrato, depósito de SiO<sub>2</sub> e fotolitografia.*

Na preparação do substrato que receberá a impressão dos microeletrodos, as amostras com espessura de 0,5 mm foram usinadas com diâmetro de 21 mm foram lavadas com água destilada e desengraxadas com tricloroetileno, acetona, isopropanol e secas com nitrogênio. Em seguida submetidas a vácuo por 30 minutos, a fim de receber o depósito de óxido de silício.

A fase de depósito de SiO<sub>2</sub> se baseia na técnica de deposição química a partir da fase vapor (Chemical Vapor Deposition-CVD). Neste processo, gases ou vapores precursores são injetados no interior de uma câmara e reagem quimicamente depositando na forma de um sólido na superfície do substrato. Neste depósito foi utilizado o sistema ECR (Electron Cyclotron Resonance) com plasma remoto e gerador acoplado ao porta amostra, modelo SLR- 770 da Plasma Therm. Este equipamento gera um tipo de plasma produzido através de uma excitação por micro-ondas (2,54 GHz) e campo magnético aplicado por bobinas de 875 Gauss. Os elétrons do plasma giram em volta de linhas de campo magnético em trajetórias helicoidais que irá produzir o plasma. Este equipamento permite combinar processos de deposição, operando com pressões mais baixas do que os plasmas convencionais. Antes da deposição é efetuada a limpeza do sistema com plasmas de gases reativos, como o SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub> e o H<sub>2</sub> que removem as camadas depositadas nas paredes das câmaras e de argônio que remove resíduo.

Na fase da fotolitografia, foi aplicada na amostra uma camada de HMDS (Hexa Metil Di Silana), com objetivo de promover uma melhor aderência do fotorresiste, através da remoção de água da superfície do metal e diminuição da energia superficial. O espalhamento deste fotorresiste foi realizado através de uma centrífuga de alta rotação e a sua cura realizada em placa de aquecimento a 90° C durante 1 minuto. A próxima etapa foi submeter à amostra sob máscaras

com orifícios nos padrões de 20, 30, 50, 100, 200 e 500  $\mu\text{m}$  a um feixe de ultravioleta (UV) que resultou a impressão do padrão no resiste. Em seguida foi feita a revelação durante 30s em revelador do tipo AZ 300 MIF. Para eliminar a água e curar o revelador, a amostra foi submetida à temperatura de 120° C durante 30 minutos. Por fim, a camada de  $\text{SiO}_2$  que ficou exposta no interior dos pequenos orifícios impressos foi removida com ataque de Buffer de HF por 5 minutos e deixando exposto o substrato. Em seguida foram lavadas e secas para serem utilizadas nos ensaios eletroquímicos. A figura 3.13 representa o esquema das etapas de preparação de amostras para os ensaios eletroquímicos.

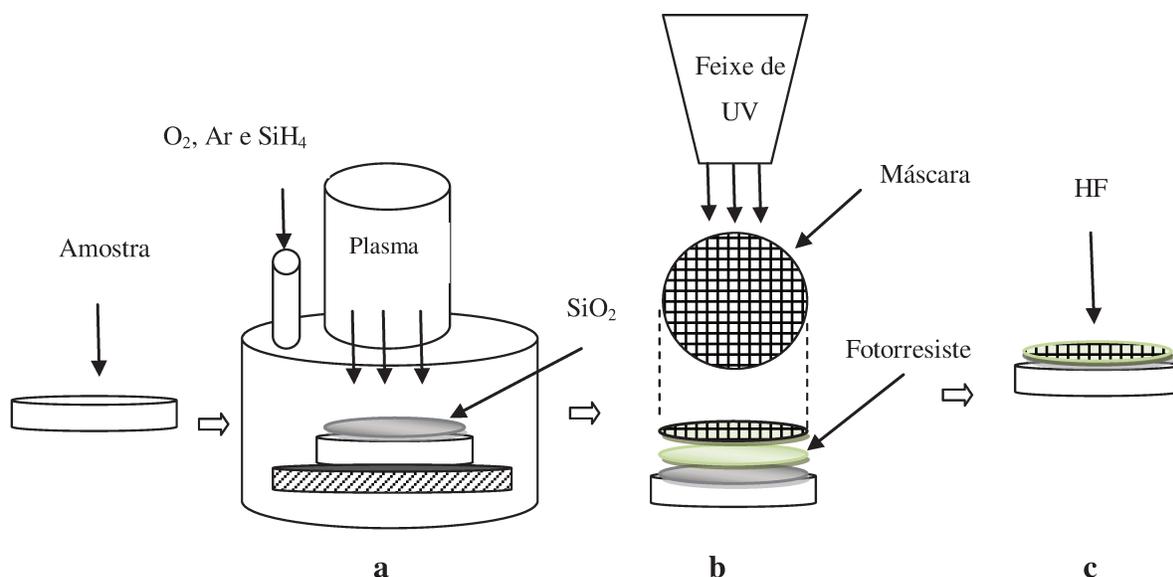


Figura 3.13 Esquema representativo das etapas de preparação de microeletrodos para os ensaios eletroquímicos. (a) Depósito de  $\text{SiO}_2$ , (b) impressão de orifícios na superfície do fotorresiste através da incidência de UV sobre a máscara e (c) ataque da cama

A figura 3.14 mostra o aspecto da superfície do conjunto substrato e resiste, após impressão dos padrões projetados pelas máscaras nos tamanhos de 20, 30, 50, 100, 200 e 500  $\mu\text{m}$ .

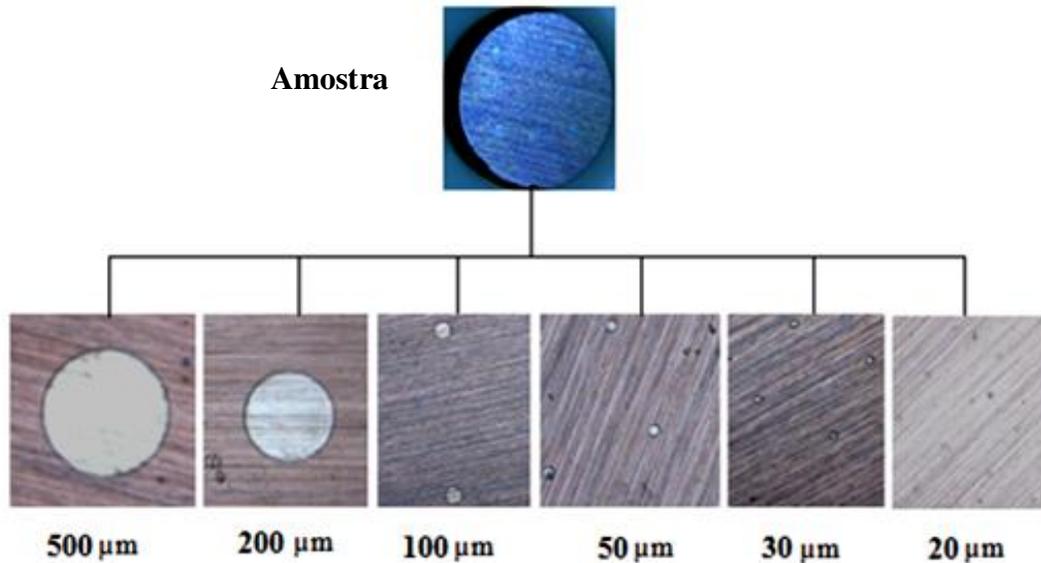


Figura 3.14 Imagens dos microeletrodos de 20, 30, 100, 200 e 500  $\mu\text{m}$  usados nos ensaios eletroquímicos.

### 3.7.2 Ensaio de voltametria de varredura linear.

Os ensaios foram realizados em célula de vidro, em temperatura ambiente, tendo como eletrodo de trabalho amostras de aço AISI 304 com micro eletrodos nos tamanhos 20, 30, 50, 100, 200 e 500  $\mu\text{m}$ . Foi utilizado como eletrodo de referência ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{ClO}_4^-/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) e contra eletrodo de platina de área 261  $\text{mm}^2$ . Considerando que o meio apresentou resistividade alta, provocando elevadas diferenças entre potenciais do eletrodo de trabalho e eletrodo de referência o que viria prejudicar a análise do comportamento das curvas de polarização, tornou-se necessário a utilização de capilar Luggin com objetivo de reduzir os efeitos da queda ôhmica. A figura 3.15 mostra o esquema da célula eletroquímica usada na determinação das curvas voltamétricas.

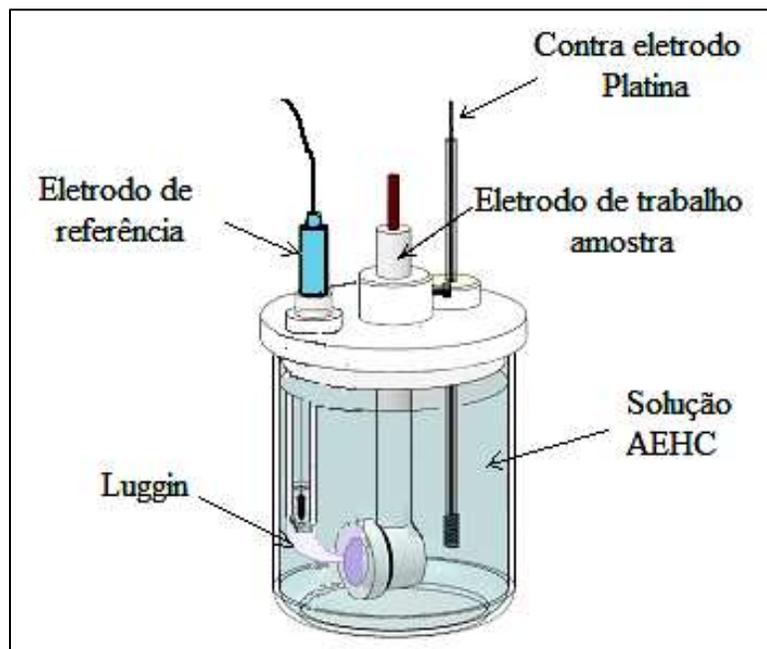


Figura 3.15 Esquema da célula eletroquímica usada nos ensaios de voltametria, constituída de Eletrodo de referência  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{ClO}_4^-/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , contra eletrodo de platina, eletrodo de trabalho de aço AISE 304 e Luggin de vidro contendo AEHC.

Todos os ensaios foram realizados após 1 hora de estabilização do potencial em circuito aberto. Utilizou-se um potenciostato/galvanostato da Echo Chimie- AUTOLAB, modelo PGSTAT 30, com módulo ECD para medidas de baixas correntes e célula eletroquímica, cuja varredura linear foi na faixa de -3 a +3 V vs ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{ClO}_4^-/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) e com velocidade de 1 mV/s.

### 3.8 Análise de cromatografia iônica (IC)

Com objetivo de determinar a concentração final de ácido acético em solução etanóica, foi realizada análise da amostra do meio corrosivo após 9408 horas de contato. Foi determinada por análise cromatográfica iônica (IC) com detecção direta de condutividade. O cromatógrafo utilizado foi o 850 Professional IC da Metrohm ( Metrohm, Switzerland ) com coluna

cromatográfica Metrosep Organic Acids (250x7,8 mm) da Metrohm ( Metrohm, Switzerland), injetor automático de amostra, detector de condutividade e o software magicNet.

As condições de análises foram: temperatura de 20°C, quantidade de amostra 20µL e como eluente foi utilizada uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mM. A partir de ácido acético Sigma (≥99,7%), cat N° 242853, foi preparada uma solução padrão de 1000 ppm de ácido acético. Para a construção da curva de calibração foram preparadas soluções de concentração de 5, 10, 20 30 e 50 mgL<sup>-1</sup> de ácido acético, partindo da solução padrão e diluindo adequadamente com etanol (o mesmo utilizado nas diversas etapas do experimento). Utilizando o software MagicNet do aparelho IC, foram obtidos os cromatogramas dos diversos padrões e também das amostras, mostrando os valores de condutividade versus tempo de retenção em minutos.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios realizados para do aço AISI 304 quando submetidos a meio corrosivo contendo álcool etílico hidratado combustível (AEHC) na condição não tensionada e sobtensão.

Para tal foram realizados ensaios gravimétricos de perda de massa, análise química, análise microestrutural através de imagens digitalizadas, ensaios mecânicos de tração, ensaios de fadiga e ensaios eletroquímicos. É importante salientar que os corpos de prova não foram submetidos aos efeitos da tração e fadiga no meio corrosivo (AEHC). Estas propriedades mecânicas foram usadas como ferramenta para auxiliar o efeito temporal do meio nas amostras, nas condições normais e sobtensão, considerando que o objetivo era avaliar a influência do meio na liga metálica.

Para interpretação dos resultados das propriedades mecânicas de fadiga foi realizado tratamento estatístico dos dados, através da ABNT NBR 6742, no caso, distribuição de Weibull a fim de analisar a durabilidade específica do aço mediante o efeito do meio corrosivo. Finalmente os resultados obtidos das análises individuais foram correlacionados para se avaliar as tendências dos aspectos corrosivos no aço AISI 304.

### 4.1 Caracterização geral

O resultado da análise química da liga em estudo foi coerente com os percentuais de elementos encontrados no aço AISI 304, segundo a norma ASTM G 39-99, 2005. Somente o enxofre e manganês mantiveram-se em percentual um pouco abaixo estipulado pela norma, como pode ser observado na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Comparação entre a composição química nominal do aço AISI 304 e a composição da amostra utilizada para confeccionar corpos de prova.

Elementos	Composição química nominal (% em peso)	Composição química da amostra (% em peso)
Ferro	-	70,7
Cromo	18-20	18,2
Níquel	8-10	8,9
Manganês	2	1,3
Fósforo	0,045	0,044
Enxofre	0,035	0,026

Quanto ao enxofre ter sido quantificado com teor abaixo do estabelecido, só garantiu a qualidade do aço, pois este tipo de impureza é prejudicial às propriedades mecânicas do mesmo. No entanto, o manganês com característica estabilizadora da austenita, e responsável pelo aumento do limite de resistência a tração, apresentou teores abaixo do estabelecido por norma. Este resultado não comprometeu a propriedade mecânica de resistência a tração, visto que outras variáveis também influenciam.

Entre as propriedades mecânicas obtidas da figura 4.1 e listadas na tabela 4.2 para amostras não atacadas, somente o módulo de elasticidade mostrou-se dentro do limite estabelecido pela ASTM A 240/A 08 para o aço inox AISI 304, como pode ser observado na tabela 4.3 As demais propriedades como resistência a tração e limite de escoamento tiveram variações pequenas. Este fato pode ser atribuído pela história metalúrgica da amostra que foi laminada. Esta prática introduz tensões internas levando a aumento da resistência a tração e dureza, diminuição do alongamento e estrição.

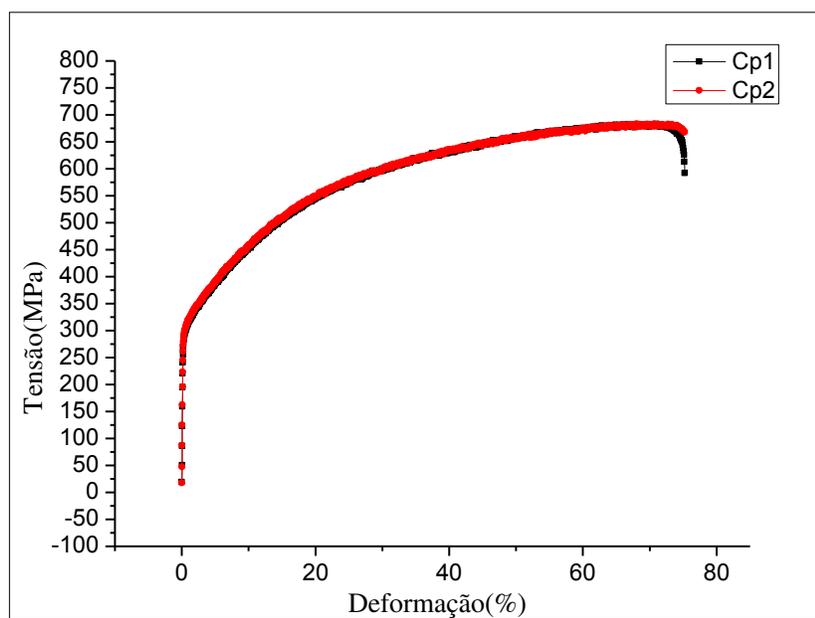


Figura 4.1 Diagrama tensão vs deformação para amostras de aço 304 que não foram atacadas.

Tabela 4.2 Propriedades mecânicas do aço inox AISI 304 recebido.

Corpo de prova	Limite de resistência a tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento específico (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
Cp <sub>1</sub>	686	294	75	192
Cp <sub>2</sub>	686	297	76	193
<b>Média</b>	<b>686</b>	<b>295</b>	<b>76</b>	<b>193</b>

Tabela 4.3 Comparação entre as propriedades mecânicas nominal do aço AISI 304 e amostra recebida.

Corpo de prova	Resistência a Tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento específico	Módulo de Elasticidade (MPa)
ASTM A 240/A				
08	620	330	55	193-200
Recebido	686	295	76	193

#### 4.2. Variação de massa

Dados referentes à variação de massa das amostras que foram submetidas à imersão em AEHC nas condições com e sem tensão estão representados no capítulo Anexo A. Tomando como base, que a variação de massa é a relação da massa final menos a inicial, logo valores positivos e negativos referem-se a ganho e perda de massa respectivamente.

A figura 4.2 representa o gráfico de variação de massa em função do tempo e mostra um predomínio de ganho de massa do sistema aço AISI 304 e AEHC (tabela de dados numéricos no Anexo B.1). No início, correspondendo à região I, há um pequeno equilíbrio entre perda e ganho de massa com variação em torno de  $0,00003 \text{ g/cm}^2$ , de tal forma que se pode considerar inalterada a variação de massa da liga. A partir de 3456 horas de imersão, houve um aumento considerável na massa da liga, correspondendo à região II, sugerindo a formação de camada passiva. Nesta ocasião, o potencial em circuito aberto já caminhava para a estabilidade, observado logo após as 24 horas de imersão. A princípio com um valor próximo a  $+0,035 \text{ V}$ , caindo em sequência para valores levemente negativos, em torno de  $-0,02 \text{ V}$ . A partir deste período o sistema mostrou pequenas variações, mas mantendo o potencial sempre negativo, como é observado na figura 4.3.

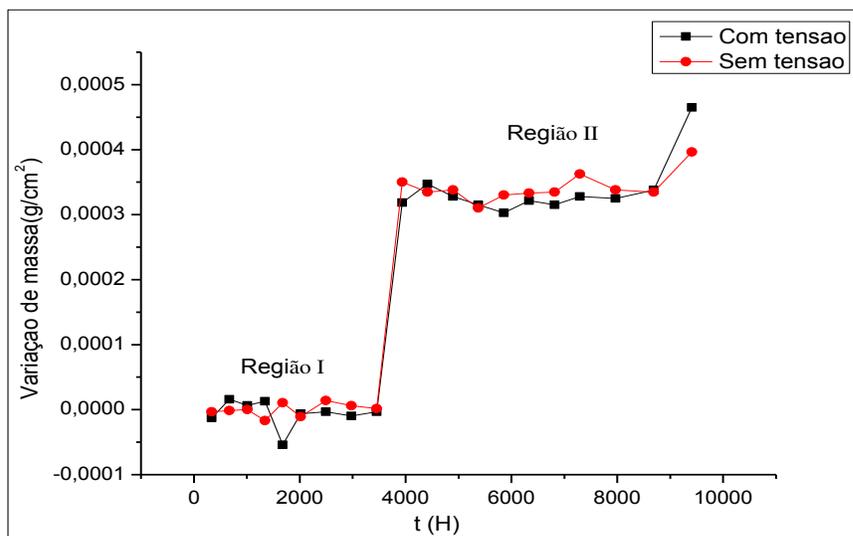


Figura. 4.2 Variação de massa (g/cm<sup>2</sup>) do aço inox AISI 304 com o tempo de imersão AEHC em amostras não tensionadas e tensionadas.

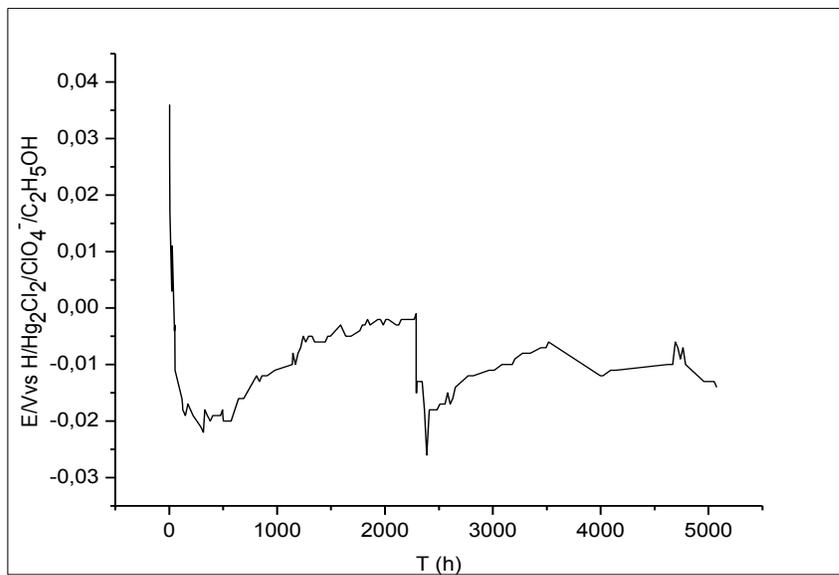


Figura. 4.3 Variação do potencial em circuito aberto da amostra não tensionada com o tempo em AEHC durante 5076 h de imersão.

A queda brusca para potenciais menos nobres foi atribuída pela combinação dos efeitos da água (7,4%) e cloretos ( $1 \text{ mgL}^{-1}$ ) no rompimento parcial da camada passiva original e exposição da liga ao ataque. A seguir, o que se observou foi uma sequência de evolução do potencial para valores mais positivos, seguido de nova queda e evolução para valores mais positivos novamente. Isso significa repassivação, seguida de rompimento da camada e nova passivação.

Uma característica interessante é que, no meio corrosivo constituído de AEHC, o comportamento da variação de massa é praticamente o mesmo para amostras tensionadas e não tensionadas como é observado na figura 4.2. Com tão pequenas variações, a princípio pode-se sugerir que nas condições realizadas na tentativa de ensaio gravimétrico de perda de massa, o efeito corrosivo do AEHC no aço AISI 304 teve pouca influência do estado sob tensão em relação ao estado não tensionado nas condições de ensaio.

### 4.3 Análise através da Microscopia Eletrônica de Varredura

#### 4.3.1 Morfologia dos pites

Análise morfológica dos pites foi realizada através do uso de técnica de microscopia eletrônica de varredura e digitalização de imagens. A princípio a inspeção visual não mostrou degradação superficial, no entanto, o exame com aumento a partir de 250 vezes foi possível observar pites sobre a superfície da liga. Como pode ser observada na figura 4.4 que corresponde à amostra não atacada, não há formação de pite e a amostra apresenta contornos de grãos inalterados.

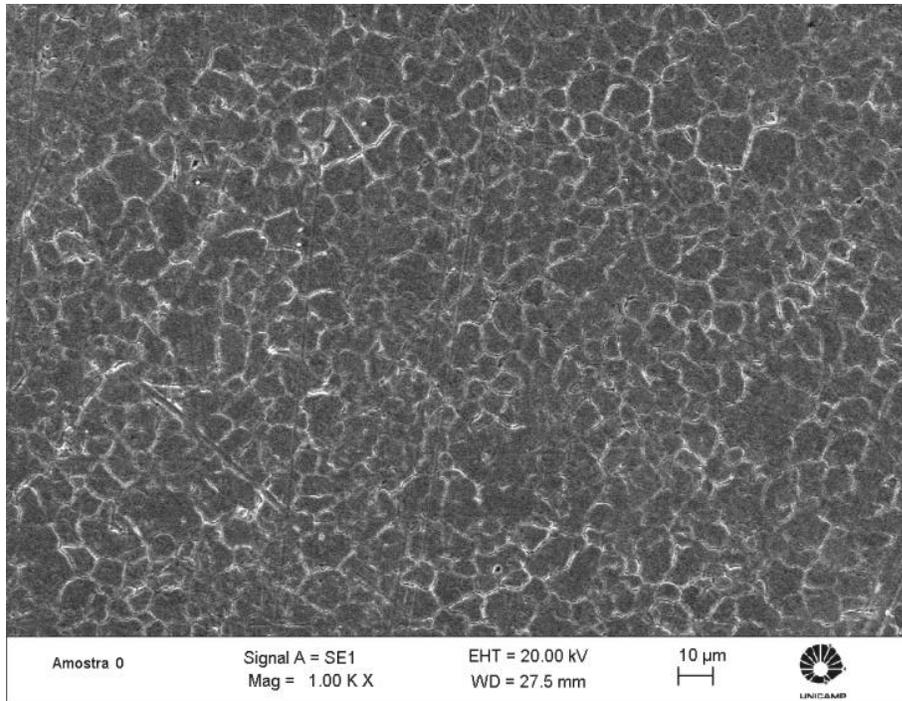


Figura 4.4 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que não foi submetida ao meio corrosivo

Após o ataque de 1680 horas é observado uma evolução na formação de pequenos pites, pouco numerosos, como pode ser visto pela figura 4.5. Estes se desenvolveram preferencialmente próximo dos contornos de grãos, região mais susceptível ao ataque do cloreto. A cinética da reação é lenta, pois nesta fase ocorre à nucleação dos pites com a penetração do íon cloreto na matriz.

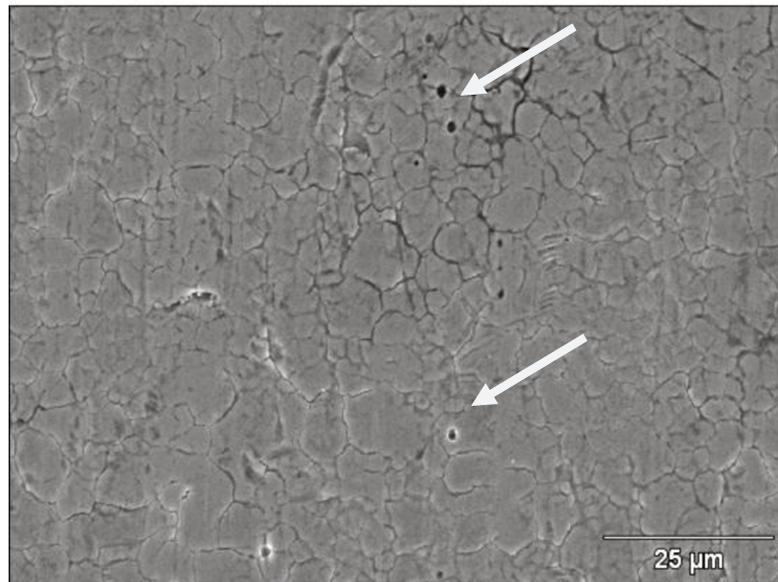


Figura 4.5 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que foi submetida em AEHC durante 1680 h.

No decorrer de 3456 horas já se percebe pites com diâmetros maiores resultante da coalescência entre os pites menores, como pode ser observado na figura 4.6.

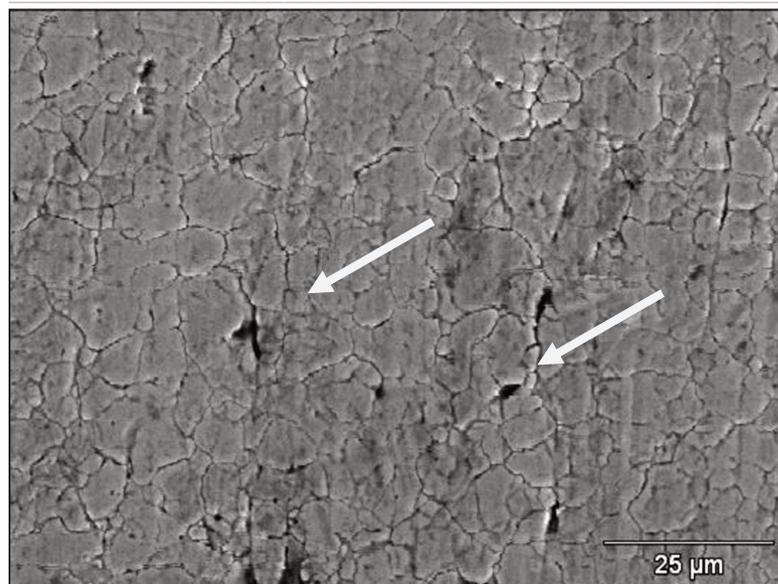


Figura 4.6 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que foi submetida em AEHC durante 3456 h.

Acima das 3456 horas ocorreu um aumento na cinética de formação dos pites que contribuiu para o seu crescimento, como pode ser observado nas figuras 4.7 e 4.8. Neste momento o metal encontra-se na região II do gráfico 4.2, a qual é caracterizada pelo ganho de massa. Nesta ocasião podemos dizer que o aço AISI 304 aumentou a atividade de passivação, de tal forma que a massa perdida pelos pites tenha sido desprezível em relação à massa adquirida durante a sua repassivação.

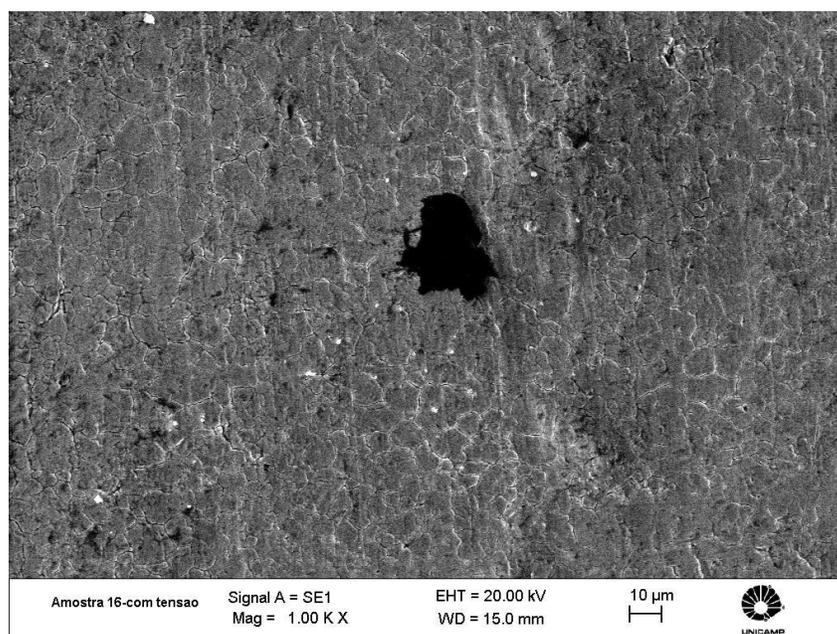


Figura 4.7 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que foi submetida em AEHC durante 5856 h.

As imagens mostradas para 5856 e 9408 horas de exposição nos dão indicação da influência do meio em ativar predominante o crescimento dos pites, como pode ser observado na sequência de figuras 4.7 e 4.8. Este mecanismo está de acordo com resultados obtidos pelo trabalho de KRIAA (KRIAA et al, 2009), no qual se refere que para álcool combustível com teores de água de 10% existe uma predominância no aumento do tamanho dos pites em relação a sua quantidade. Esta tendência foi observada para teores de cloreto e ácido acético um pouco

diferente daqueles propostos neste trabalho, entretanto os resultados apresentados permitem uma correlação entre os dois, considerando que o mecanismo de atuação das impurezas sobre a camada passiva e substrato é o mesmo. O fato do crescimento de pites torna-se intrigante, quando se compara com a variação de massa, figura 4.2, onde se constata uma pequena tendência de aumento de massa do sistema. Pode-se sugerir que durante o aumento da área dos pites, produtos da sua formação não foram solubilizados e sim depositados em volta da sua cavidade, o que viria contribuir para o aumento da massa da amostra, como observado na figura 4.9.

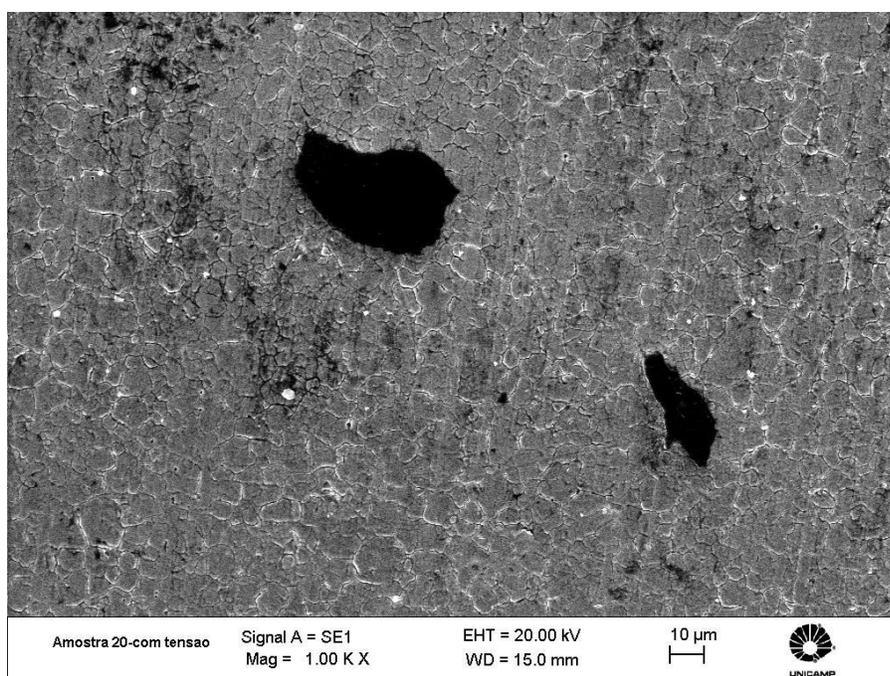


Figura 4.8 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de aço AISI 304 que foi submetida em AEHC durante 9408 h.

De um modo geral os pites se encontram mais frequentemente na forma profunda, ou de pites oclusos e hemisféricos (ASTM- G 46-1994; ISSO 11463-1995), cujas representações esquemáticas estão na figura 4.9. Como não foi possível fazer um levantamento das profundidades dos pites, mas considerando a espessura das chapas submetidas aos ensaios e que

não houve a perfuração das mesmas, ocasionado pela corrosão, podemos classificar os pites do aço AISI 304 em EAHC como sendo de natureza hemisférica, com baixa profundidade.

A análise química da região que contem pite, mostrado na figura 4.9, apresentou grandes quantidades de oxigênio, Cr, Mn e Fe, sugerindo a formação de óxidos com os respectivos metais. No caso do cromo, parte do óxido formado corresponde a um dos componentes formadores da camada passiva do metal.

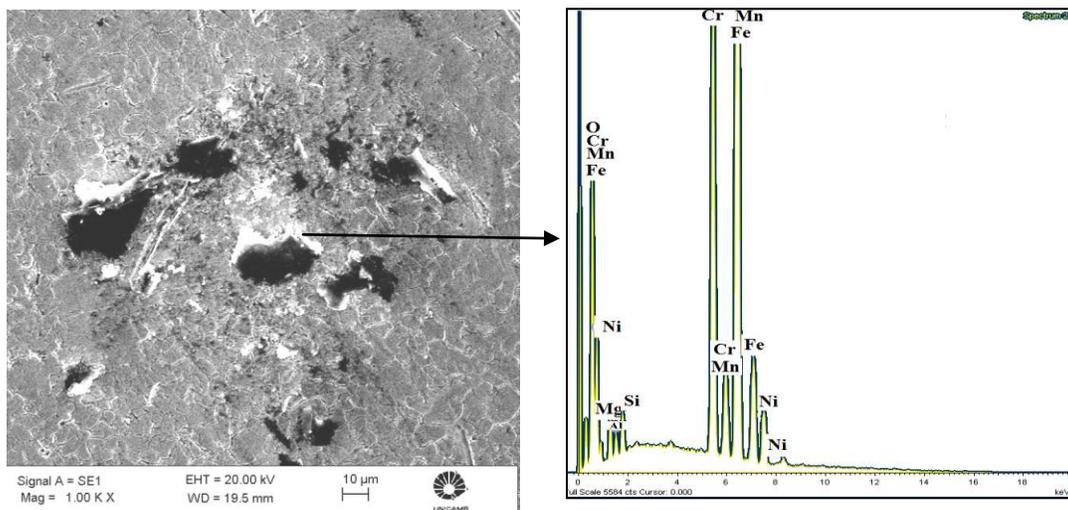
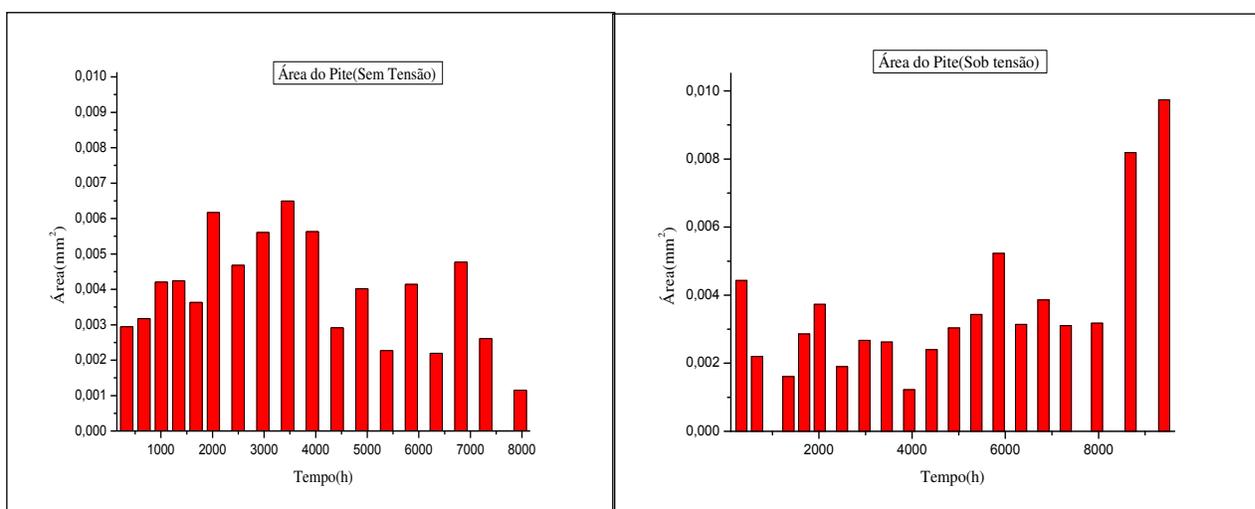


Figura 4.9 Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra de AISI 304 submetida 7296 h de imersão no estado de sobtensão. Mostrando produto da corrosão nas bordas da cavidade dos pites e respectivo espectro por EDS.

### 4.3.2 Tamanho e densidade de pites

Com o decorrer do tempo de imersão houve uma evolução do tamanho dos pites para amostras tensionadas, como mostra o gráfico da figura 4.10 (a), fato não observado nas amostras sem tensão, pelo quais cresceram até aproximadamente 3500 horas de imersão, seguida de queda no crescimento, como mostra a figura 4.10 (b). Neste caso, pode-se concluir que o efeito da tensão foi mais incisivo no crescimento dos pites e a ação sinérgica da tensão e cloreto do meio contribuiu para atuar mais especificamente na região de micro pilha já existente, desta forma facilitando a abertura das cavidades dos pites. De um modo geral foi possível observar a redução da quantidade de pites nos processos sem tensão e sobtensão, sendo constatado pela diminuição da densidade de pite mostrado através dos gráficos das figuras 4.11 (a) e 4.11 (b).



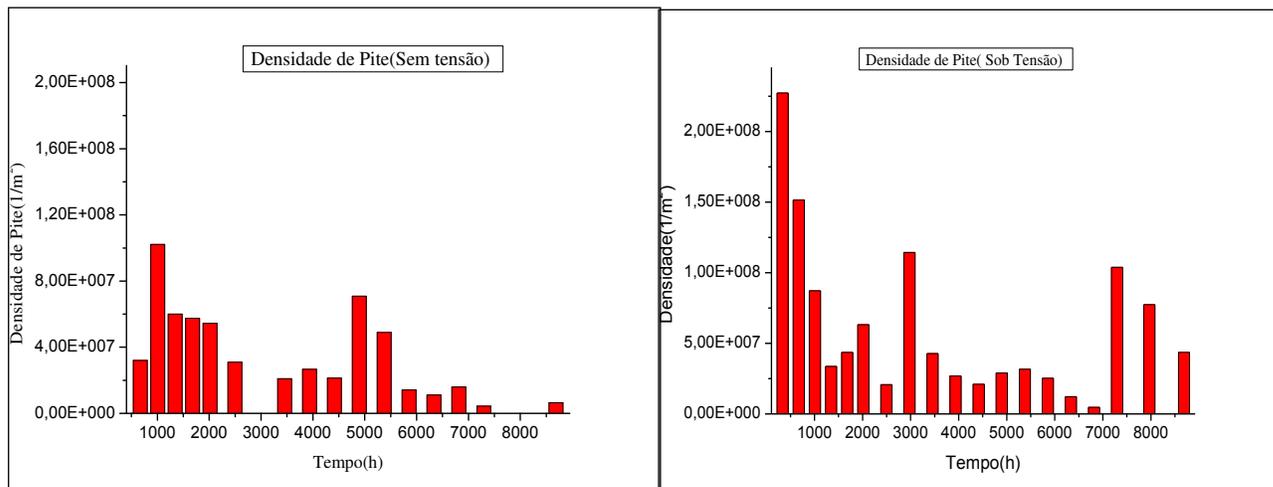
(a)

(b)

Figura 4.10 Evolução da área do pite em função do tempo de imersão das amostras não tensionadas (a) e sobtensão (b).

As figuras 4.11 (a) e 4.11 (b) mostram uma grande atividade de formação de pites nas primeiras horas de ataque aos corpos de prova. Estes apresentaram pequenas áreas durante as 3000 horas de imersão, tanto para amostras sobtensão, como as não tensionadas. No entanto,

amostras que foram submetidas à tensão apresentaram maior densidade de pite, atribuídas pelo efeito da tensão na camada passiva que facilitou a nucleação e iniciação de pites.



(a)

(b)

Figura 4.11 Evolução da densidade de pite em função do tempo de imersão das amostras não tensionadas (a) e sob tensão (b).

A relação inversa entre a densidade de pite e seu tamanho nas amostras tensionadas, refletiu a influência das tensões na coalescência de pites menores, o que reduziu a sua quantidade e aumentou o seu tamanho durante todo processo corrosivo, como pode ser mais bem observado nas amostras sobtensão correspondente as figuras 4.10 (b) e 4.11 (b) . Este efeito se mostrou atuante nas amostras não tensionadas, até às 3000 horas de imersão, para em seguida ocorrer à redução do seu tamanho e da sua densidade de pite, como pode ser observado nas figuras 4.10 (a) e 4.11 (a) respectivamente. Após 3000 horas nas amostras não tensionadas foi observado que o efeito da repassivação tornou-se mais atuante em decorrência do ganho de massa e observado pela redução quantidade de pites observado no gráfico da figura 4.11 (a) e 4.11 (b). Mediante os fatos observados foi concluído que a ausência de tensões não permitiu o maior desenvolvimento de pites nas regiões passivadas.

#### 4.4 Análise da Solução de AEHC utilizada no ensaio de imersão

No decorrer do ataque sofrido pela liga metálica em AEHC o teor de ácido acético sofreu alteração, este conteúdo foi determinado por cromatografia de exclusão iônica após a totalização dos ensaios de imersão e comparado com a quantidade de ácido contida na solução no início dos ensaios, cujos resultados foram expostos na tabela 4.4.

##### Cromatografia por exclusão iônica

A curva de calibração, mostrada na figura 4.12, foi obtida de forma automática pelo uso do software MagicNet, ao graficar as áreas dos picos dos padrões, versus concentração dos padrões. As áreas dos picos foram calculadas pelas medidas de condutividade  $\times$  min, ou  $(\mu\text{S}/\text{cm}) \times \text{min}$ .

Os cromatogramas obtidos mostraram que, nas condições de análise, o pico do ácido acético tinha um tempo de retenção de 15,65 minutos, como é observado na figura 4.13.

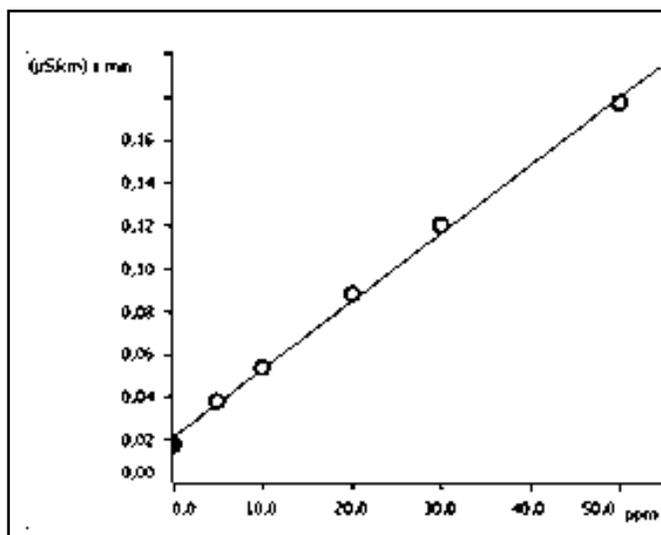
Foi possível observar que o resultado 28,8 ppm da análise cromatográfica do padrão, constituído da solução original, está coerente com a concentração de ácido acético do meio, cujo valor estabelecido foi de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  (Tabela 3.3).

Comparando os dados da tabela 4.4 é possível observar um aumento na concentração de ácido acético em todas as amostras. Este fato implica numa possível reação de decomposição do álcool e formação de ácido acético no meio AEHC. Apesar do tempo de imersão ter sido o mesmo para todas as amostras, foram observados diferentes valores de concentração de ácido acético nas alíquotas retiradas dos meios que continham amostras para ensaios sem tensão, com tensão e fadiga (Tabela 4.4). O fato é que a cinética da reação se processou de forma diferente no meio contendo amostras com áreas superficiais e massas diferentes. Este fenômeno tornou-se menos relevante pelo objetivo pré-estabelecido do trabalho de se observar somente uma variação

na concentração de ácido acético, no entanto, não se descarta a possibilidade de variáveis como volume da solução de AEHC e massas dos corpos de prova terem influenciado estes dados.

Tabela 4.4 Concentrações de ácido acético antes e após 9408 h de imersão dos corpos de prova em AEHC.

Amostra	Acido acético (mg.L <sup>-1</sup> )
Solução original (meio)	28,8
Sem tensão (Perda de massa)	38,3
Sob tensão (perda de massa+tração)	56,3
Ensaio de fadiga mecânica	77,5



Função:  $A=0,0214019+1,58553E-4xQ$

Desvio padrão relativo 4,032%

Coefficiente de correlação 0,998735

Figura 4.12 Curva de calibração para determinação de ácido acético por cromatografia de exclusão iônica

A equação 4.1 representa a reação da evolução do ácido acético a partir da combinação do álcool com oxigênio (MARINOV, 1999; PARK, et. al, 2011; JORGENSEN, 2007).

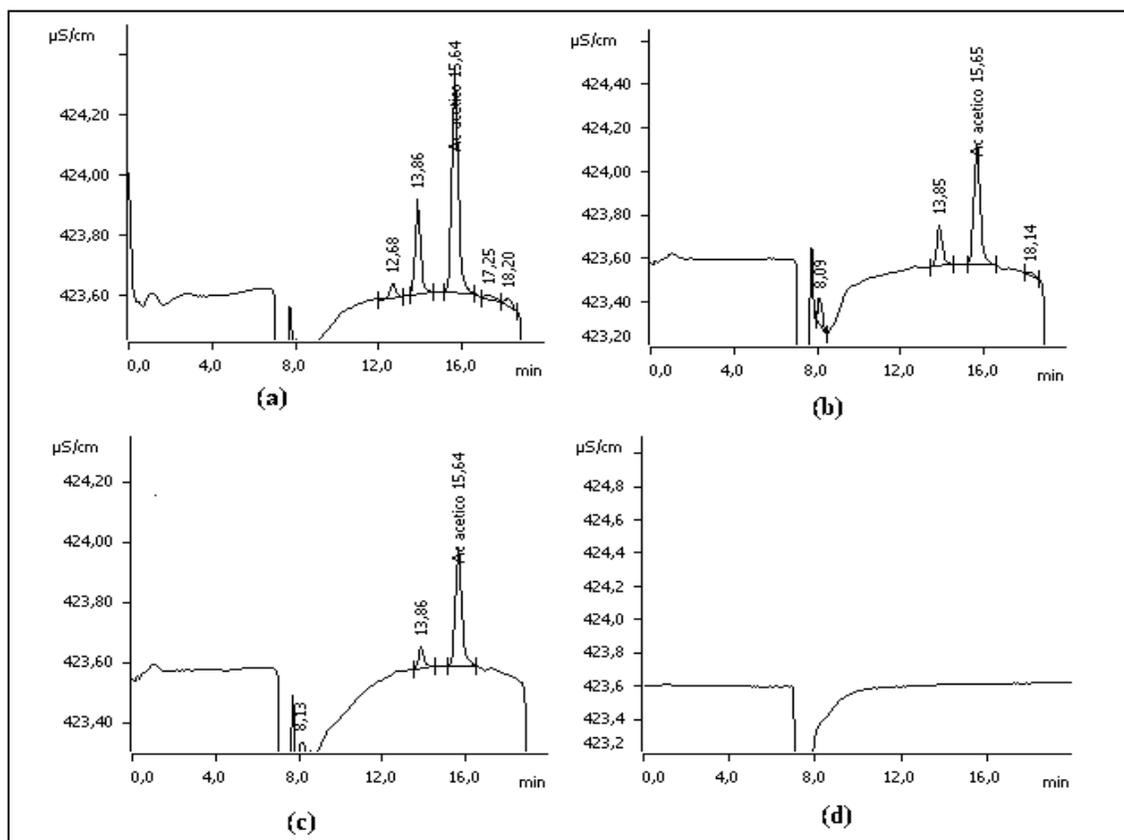


Figura 4.13 Cromatogramas obtidos da análise de cromatografia de exclusão iônica de soluções utilizadas no ensaio de imersão. Fadiga mecânica (a). Perda de massa e tração sobtensão (b). Perda de massa sem tensão(c). Solução original(d).

## 4.5 Ensaios eletroquímicos

### Curvas de polarização

Técnicas de polarização linear e extrapolação da curva de Tafel requerem conhecimento prévio da área que será submetida à tensão, a fim de se ter informações da formação de zona de passivação, taxa de corrosão, densidade de corrente e potencial de corrosão. A tabela 4.5 mostra áreas efetivas dos microeletrodos obtidos pelo processo litográfico.

Tabela 4.5 Área útil dos microeletrodos.

Diâmetro do eletrodo / $\mu\text{m}$	Números de orifícios	Área total útil/ $\text{cm}^2$
20	1836	0,005765
30	779	0,005504
50	251	0,004926
100	74	0,005809
200	20	0,006280
500	4	0,007850

Na primeira fase dos ensaios potenciodinâmicos foram obtidas curvas voltamétricas através da varredura linear de potenciais, as curvas mostradas na figura 4.14 e utilizando janela de potenciais no intervalo de -1,5 a 1,5 V. Nota-se nesta figura que, conforme esperado, a corrente aumenta com o potencial, tanto na porção catódica como na anódica. As correntes catódicas são oriundas da evolução de hidrogênio como resultado da redução da água e do etanol. As correntes anódicas são resultantes de três processos distintos, quais sejam, a oxidação da matriz ferrosa do aço inox, da evolução de oxigênio devido à oxidação da água e da oxidação do etanol para ácido acético que, conforme comentado, apareceu em concentrações crescentes no ensaio de imersão.

Nota-se também na figura 4.14 que as correntes obtidas para os eletrodos de 20 e 30  $\mu\text{m}$  são maiores do que aquelas obtidas para os outros diâmetros. Considerando que, apesar da diferença de diâmetros, a área total para cada arranjo de microeletrodos não é muito diferente

uma da outra, a obtenção de maiores valores de corrente para os menores diâmetros individuais significa que nestes a queda ôhmica exerce menor ou nenhuma influência, conforme já previsto por Oliveira e Bertazzoli (OLIVEIRA e BERTAZZOLI, 2010). Por esta razão, o resultado obtido com o arranjo de eletrodos de 20  $\mu\text{m}$  e de 30  $\mu\text{m}$  foram os escolhidos para a análise a seguir.

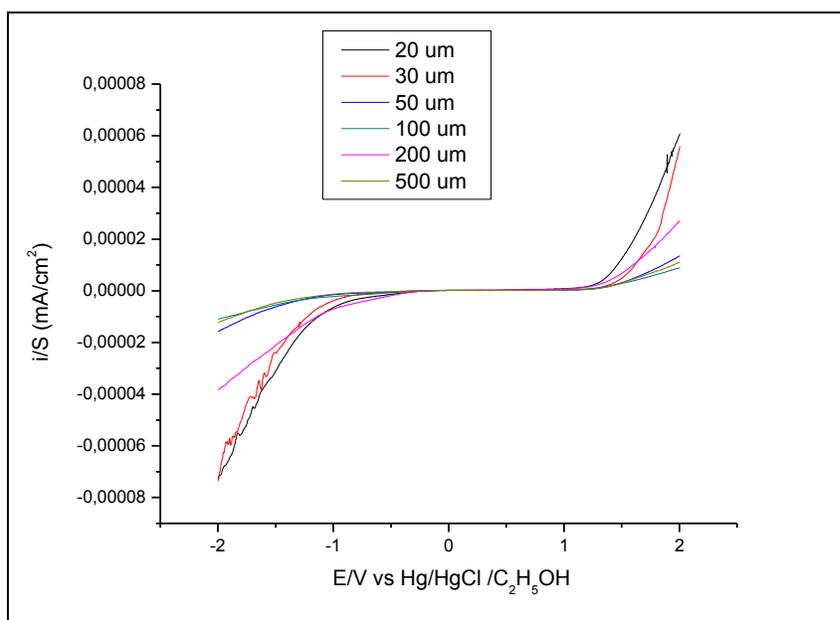


Figura 4.14 Voltametria de varredura linear do aço inox AISI 304 em AEHC utilizando arranjos de microeletrodos nos tamanhos de 20, 30, 50, 100, 200 e 500  $\mu\text{m}$ . Com varredura de potencial entre -1,5 à +1,5 V e velocidade de 1mV/s.

A figura 4.15 mostra a relação entre o log da densidade de corrente de pite em função do potencial para os dados relativo ao arranjo de microeletrodos de 20  $\mu\text{m}$ . Enquanto que a figura 4.16 se refere ao log da densidade de corrente de corrosão para o arranjo de eletrodos de 30  $\mu\text{m}$ . Nestas configurações a passivação do aço inox no meio alcoólico fica mais evidente. Os gráficos correspondentes aos outros eletrodos encontram-se no anexo B. O comportamento flutuante da densidade de corrente na região anódica, tanto para o conjunto de eletrodos de 20 e 30  $\mu\text{m}$

corresponde à passivação do material, seguida de sucessivos rompimentos da camada passivada e posterior e repassivação.

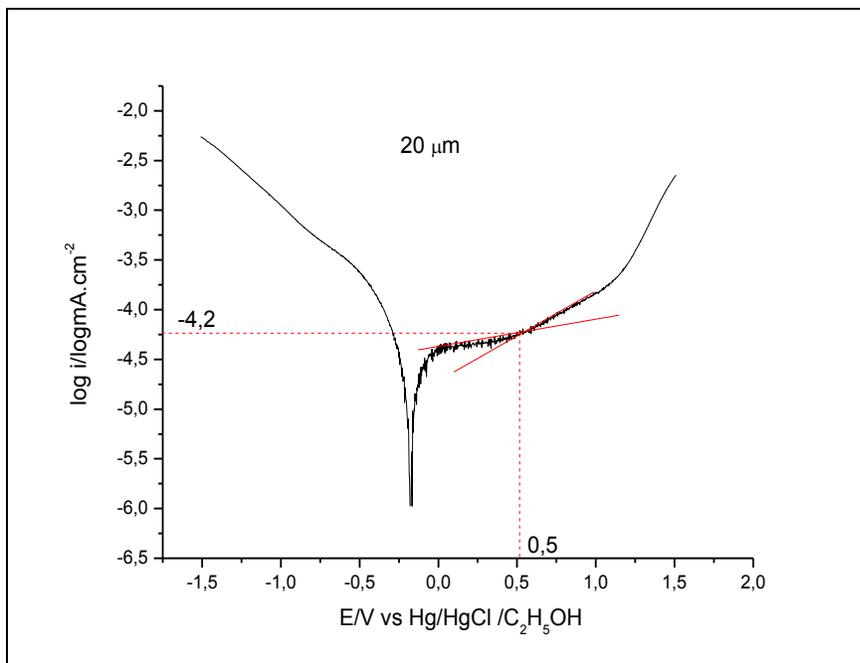


Figura 4.15 Curvas voltamétricas com linearização de Tafel para o arranjo de microeletrodos de 20  $\mu\text{m}$ . Faixa de varredura de -1,5 a + 1,5 V e velocidade de 1 mV/s para determinar o potencial de pite.

É possível ainda observar que, após a formação de um patamar de corrente relativo à passivação, a corrente aumenta novamente, indicando o início de um processo de transpassivação. Esse rompimento da camada passiva dá origem à formação de pites. Portanto, é possível determinar um potencial de pite que, conforme mostrado no gráfico da figura 4.19, está em torno de 0,5 V e para os demais eletrodos estão representados na tabela 4.6, determinados através das curvas em anexo A.1. Após o potencial de pite, o segundo aumento de corrente deve-se ao aumento de área pela nucleação generalizada de pites.

Tabela 4.6 Potencial e densidade de corrente de pite nos microeletrodos utilizados nos ensaios potenciodinâmicos.

Amostra	Microeletrodo( $\mu\text{m}$ )	E pite(V)	I pite( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
1	20	0,5	$6,028 \times 10^{-5}$
2	30	0,4	$3,326 \times 10^{-5}$
3	50	0,4	$2,344 \times 10^{-5}$
4	100	0,6	$5,012 \times 10^{-5}$
5	500	0,4	$3,467 \times 10^{-5}$

Na figura 4.16, é possível ainda determinar a densidade de corrente de corrosão que se estabelece na região de corrosão ativa. Na ausência de uma região linear na porção anódica, a densidade de corrente de corrosão pode ser determinada pela interseção da porção linear catódica com o potencial de corrosão. A tabela 4.7 mostra esses valores incluindo também a densidade de corrente de corrosão obtida com o arranjo de eletrodos de 50, 100 e 500  $\mu\text{m}$ , determinada através das curvas em anexo A.2.

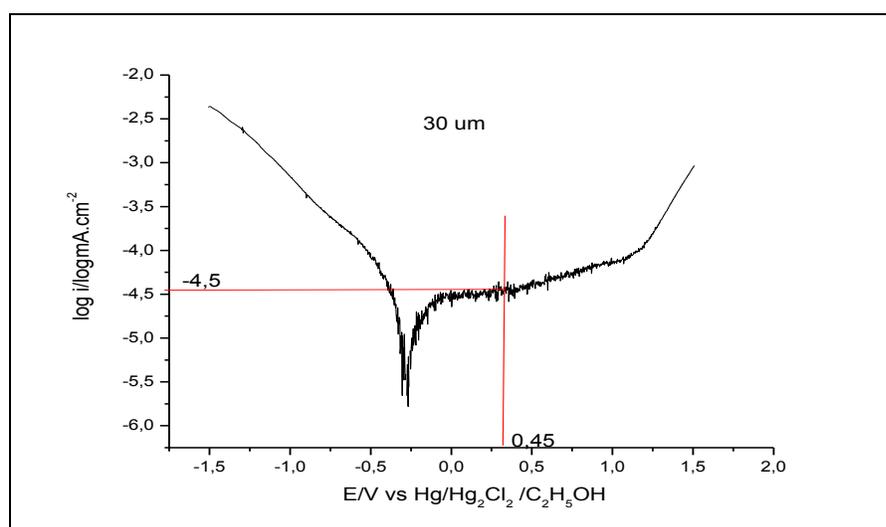


Figura 4.16 Curvas voltamétricas com linearização de Tafel para o arranjo de microeletrodos de 30  $\mu\text{m}$  Faixa de varredura e velocidade de 1 mV/s para determinar corrente de corrosão.

Tabela 4.7 Potencial e corrente de corrosão em microeletrodos utilizados nos ensaios potenciodinâmicos.

Amostra	Micro eletrodo( $\mu\text{m}$ )	$E_{\text{corr}}(\text{V})$	$I_{\text{corr}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$
1	20	0,35	$7,76 \times 10^{-5}$
2	30	0,45	$5,35 \times 10^{-5}$
3	50	0,42	$3,54 \times 10^{-5}$
4	100	0,34	$3,98 \times 10^{-5}$
5	500	0,32	$3,75 \times 10^{-7}$

Valores da densidade de corrente obtida para cada micro eletrodo representados na tabela 4.6, mostraram que o eletrodo de 20  $\mu\text{m}$  apresentou melhor resultado, confirmando que a redução de diâmetro dos eletrodos diminuiu a resistência entre o eletrodo de referência e o de trabalho da interface metal-meio resultando em correntes mais elevadas.

#### 4.6 Ensaios de tração após imersão em AEHC

As propriedades mecânicas dos materiais metálicos são influenciadas por variáveis metalúrgicas e variáveis externas do material. As variáveis metalúrgicas estão relacionadas á microestrutura do material, tal como tamanho do grão, inclusões, texturas e etc. As variáveis externas correspondem a cargas constantes ou cíclicas, temperatura e meio ambiente, estas se tornam bastante atuante quando o metal é submetido a uma longa exposição aos seus efeitos.

O diagrama tensão-deformação, figura 4.17, fornece elementos que podem sugerir uma avaliação do comportamento mecânico do metal ou liga quando exposto um longo tempo a estes meios. Parâmetros como limite de resistência a tração e tensão de escoamento foram analisados e os dados estão representados na tabela contida no anexo B.2.

A princípio, tanto o limite de resistência à tração como o limite de escoamento não apresentaram resultados representativos que sugerissem alguma influência do meio AEHC no aço AISI 304 sobtensão, como é observado nas figuras 4.19 e 4.20.

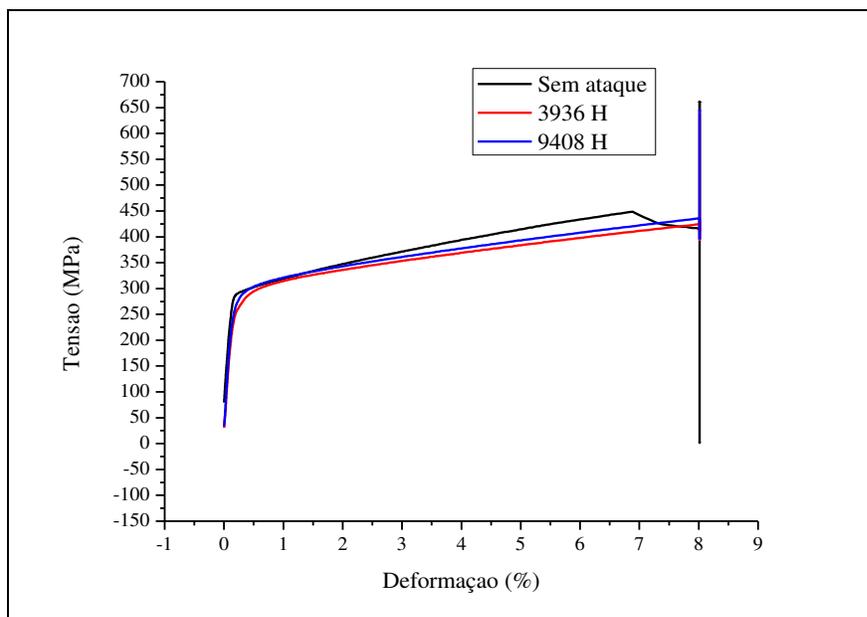


Figura 4.17 Diagrama tensão vs deformação para amostras não atacadas, com 3936 h e 9408 h de imersão em AEHC.

No entanto, traçando uma curva linear do limite de resistência a tração em função do tempo de imersão do corpo de prova em AEHC, pode-se notar uma leve tendência de queda nesta propriedade durante as 9408 horas de exposição como pode ser observado na figura 4.18. Esta ocorrência não pode ser tratada como um efeito do meio sobre o metal, pois, defeitos cristalinos, vacâncias e conformação mecânica podem ocasionar pequenas variações nos resultados desta propriedade. Com relação ao limite de escoamento, este se mostrou indiferente aos efeitos do meio contendo álcool etílico hidratado combustível, como pode ser visto na figura 4.19.

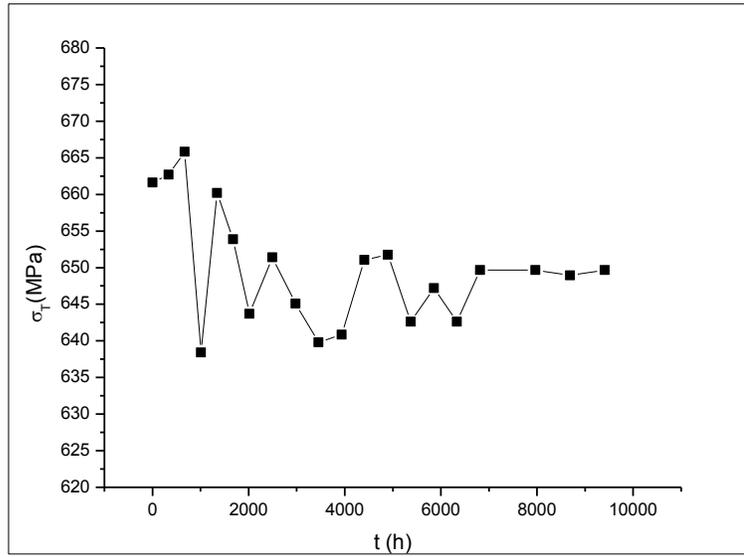


Figura 4.18 Variação da resistência à tração do aço inox AISI 304 em função do tempo de imersão em AEHC

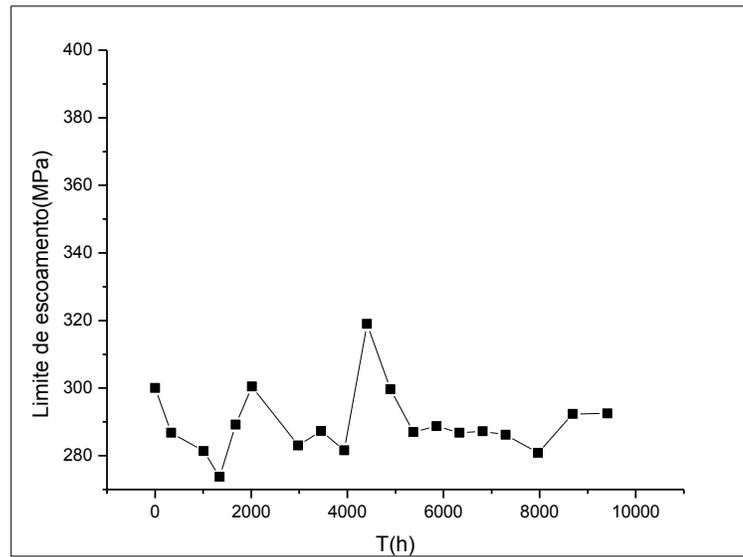


Figura 4.19 Variação do limite de escoamento do aço inox AISI 304 em função do tempo de imersão em AEHC.

Com relação ao alongamento específico até a fratura sofrido pelo aço AISI 304 em meio AEHC ocorreram pequenas variações sempre com uma tendência de queda desta propriedade, como pode ser visto na figura 4.20. No entanto, é necessário cautela em afirmar qualquer influência, na diminuição do alongamento específico do material em relação a uma longa exposição em AEHC. Neste caso, se faz necessário à utilização de um maior tempo de exposição e com maior número de amostras para que se pudesse fazer um tratamento estatístico que viesse esclarecer esta ocorrência.

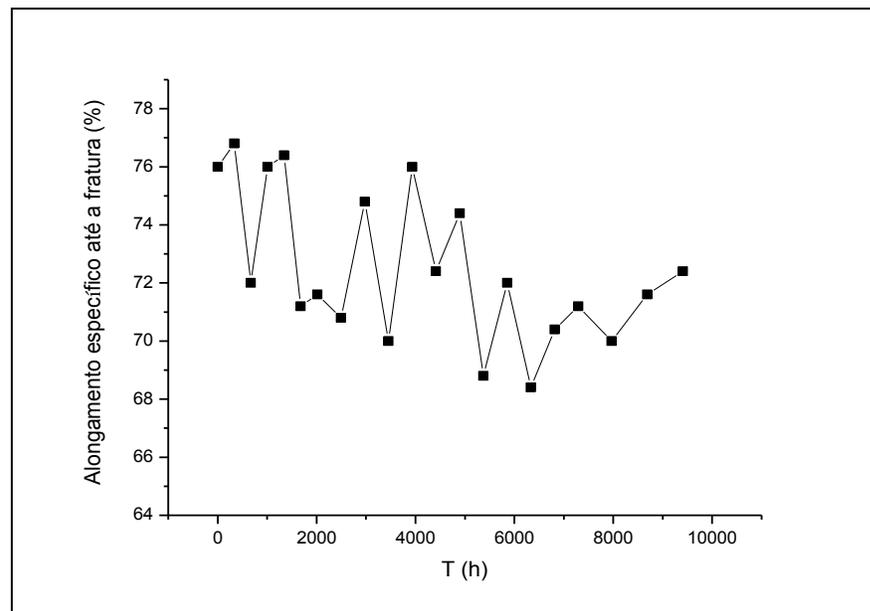


Figura 4.20 Alongamento específico até a fratura do aço AISI 304 em função do tempo de imersão em AEHC.

#### 4.7 Ensaio de fadiga após imersão em AEHC

Foram determinados parâmetros da durabilidade característica ( $\theta$ ) para cada tempo de imersão. Este é um método estatístico obtido dos parâmetros da curva  $\ln(N) \times \ln[\ln[1/(1-GM/100)]]$ , figura 4.22, cujo resultados estão representados na tabela de dados no anexo B.3.

Comparando os dados entre comportamento do metal exposto na atmosfera e em EAHC foi possível detectar uma diminuição na resistência do metal quando solicitado ao esforço de fadiga. Pode-se observar que ocorreu uma queda da durabilidade característica logo nas primeiras 336 horas de imersão no meio alcoólico, observado na figura 4.21, sugerindo uma ação de cloretos sobre a camada passiva do aço que serviu como um agente nucleador quando o metal foi solicitado ao esforço cíclico que potencializou o aparecimento de núcleos e iniciando a quebra.

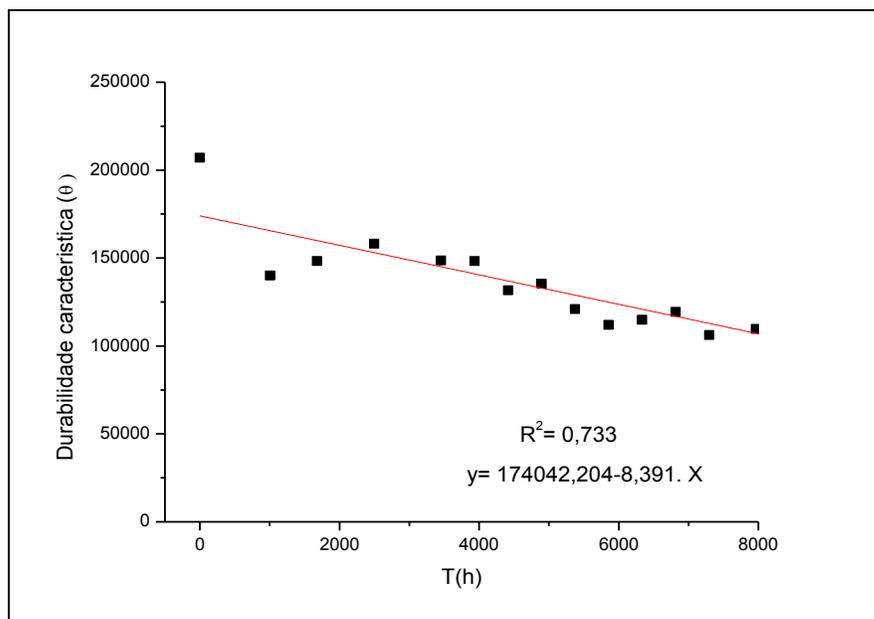


Figura 4.21 Curva da durabilidade característica ( $\theta$ ) em função do tempo de imersão(T) das amostras submetidas em AEHC.

A figura 4.22 as retas para determinação da durabilidade característica das amostras correspondente as que sofreram agressão do meio e as que ficaram imersas pelos seguintes tempos: 336, 1680, 3936, 6336 e 9408 h.

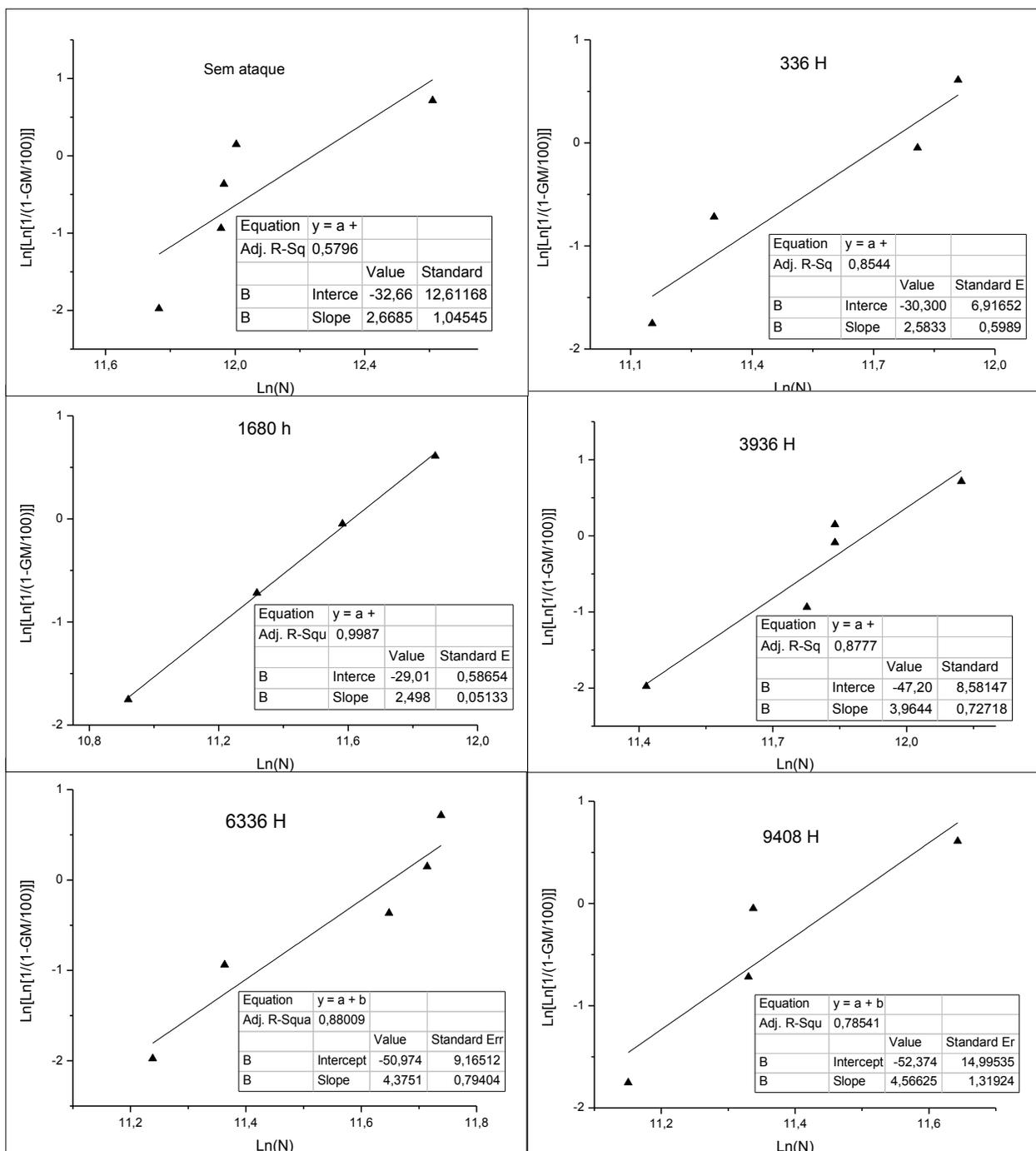


Figura 4.22 Representação gráfica dos resultados dos ensaios de fadiga  $\ln(N) \times \ln[N_{f1}/(1-GM/100)]$  para amostras: sem ataque, 336, 1680, 3936, 6336 e 9408 horas

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 Conclusão

Os objetivos propostos e as metas correspondentes neste trabalho permitiram extrair as seguintes conclusões:

Os experimentos caracterizaram o aço AISI 304 como um excelente material a ser usado em contato com o meio de etanol combustível. Fez-se necessário a utilização de um longo período de imersão dos corpos de prova para que se pudesse avaliar o comportamento desta liga. As variáveis estudadas foram variação de massa, resistência a tração, limite de escoamento, variação de deformação, fadiga, de tamanho e densidade de pite.

Durante a análise gravimétrica de variação de massa, os dados mostraram um aumento de massa tanto para amostras tensionadas como as não tensionadas a partir de 3456 horas de ataque, evidenciando uma passivação da liga. A ação da tensão sobre a liga de aço AISI 304 não afetou a sua passivação em meio corrosivo contendo AEHC.

Análise dos resíduos da solução após o ensaio de imersão mostrou um aumento de 28,5 ppm no teor de ácido acético evidenciando uma reação de oxidação do etanol com oxigênio, no entanto, este aumento não influenciou no pH do meio, o qual passou de 6,9 para 7,2.

Das propriedades mecânicas analisadas a resistência tração e limite de escoamento da liga não foram afetados pelo AEHC, no entanto houve uma leve redução da deformação dos corpos de prova em função do tempo de imersão.

Foi observada evidência de formação de pites durante o período de imersão em AEHC, sendo que nas amostras não tensionadas o aumento do tamanho ocorreu até aproximadamente 3000 horas de imersão para em seguida reduzir, também foi observado uma constante diminuição da densidade de pite em função do tempo. Estas características representaram a atenuação do efeito do cloreto devido à ausência de tensões e ajudado pela passivação da liga. No entanto nas amostras tensionadas, o aumento da área dos pites e a redução da sua densidade demonstrou o efeito da tensão sobre a camada passiva que promoveu a formação de novos pites e em seguida suas coalescências.

Nos ensaios de fadiga e com a imposição de carga de 74,25% do limite de resistência a tração da liga, foi observada uma redução da durabilidade específica, após 9408 horas de imersão. É certo que a natureza do meio contendo cloreto e água tenha influenciado no crescimento de pites e que estes afetaram durabilidade específica da liga.

O aço inox AISI 304 apresentou boa resistência ao meio corrosivo constituído de Álcool combustível, no entanto, mostrou-se susceptível com redução da sua durabilidade característica, quando analisado sobre os efeitos da fadiga.

## 5.2 Trabalhos futuros

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem sugerir a sua continuação nas linhas de pesquisa:

- Investigar a influência do meio corrosivo (AEHC) sobre as propriedades mecânicas da liga, simulando variações temperaturas.
- Fazer o estudo das propriedades mecânicas da liga de aço AISI 304 em imersão de misturas de AEHC e gasolina, simulando composição diferente na combustão dos motores automotivos.

## Referências

AMBROZIN, Alessandra Regina Pepe; KURI, Sebastião Elias e MONTEIRO, Marcos Roberto. Corrosão Metálica associada ao uso de combustíveis Minerais e Biocombustíveis, **Quim. Nova**, v. 32, n 7, p. 1910-1916 , 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **ASTM E- 1823**. Standard terminology relating to fatigue and fracture testing, 1996. 6p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **E 466-96**; “Standard Practice for Conducting Force Controlled Constant Amplitude Axial Fatigue Test of Metallic Materials”, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **E-8M** - Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials, revised in October 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **A 240/A 240M - 08**: Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **E468 [1998]** “Standard Practice for Presentation of Constant Amplitude Fatigue Test Results for Metallic Materials”, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **G 39-99**. “Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens”, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **G-46 - 94**. Stander Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, 2005.

ANNA, de P.L. The effects of water and chloride ions the electrochemical behaviour of iron and 304l stainless steel in alcohols. **Corrosion Science** .V 25, p 43-53, 1985.

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK, **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**, volume 13A, p. 165, 171,172, 2003,

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 6742**, “Utilização da distribuição de Weibull para interpretação dos ensaios de durabilidade por fadiga”, 18p, 1987.

BABOIAN, R. “Corrosion Resistant High Strength Clad Metal System for hydraulic Brake Line Tubing”. **SAE preprint n° 740290**, Detroit, MI, 1972.

BIN, J. V. “Efeito dos contaminantes do álcool e motores Otto”. In: **Nota técnica STI/MIC**, Brasília, 1986.

BHOLA, Shaily M.; BHOLA, Rahul.; JAIN, Luke.; MISHRA, Brajendra and OLSON, David L. Corrosion Behavior of mild carbon steel in ethanolic solutions. **Journal of materials engineering and performance**. v. 20, p. 410, 2010

CALLISTER, W.D.JR. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: **uma abordagem integrada**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC Ed., p 235, 2006.

CALLISTER, William D. Materials Science and Engineering: “**An Introduction**”; contributions by David G. Rethwisch The University of Iowa, p 638, 2007.

CAHAN B.D. e CHEN C.T. The Nature of the Passive Film on Iron. *J. Electrochem. Soc.*, v.129, p. 17–26, 1982.

CARMEZIM M.J., SIMOES, A.M, MONTEMOR M.F., *Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel*, **Corrosion Science** n.47, p 581-591, 2005

CODARO. E.N et al. “An image processing method for morphology characterization and pitting corrosion e evolution”, **Material Science and Engineering**, v.334, n 1-2, p.298, 2002.

CODARO. E.N. et al “An image analysis of pit formation on Ti-Al-4V” **Material Science and Engineering**, v. 341, P. 1-2002, 2003.

COLLINS, J.A. Failure of materials in mechanical design: **analysis, prediction, prevention**. 2 ed. New York: Jhon wiley, p 654, 1993.

ECKENROD, J.; KOVACK, C.W., **ASTM.STP**, Philadelphia, v. 679, p.17, 1977.

FARINA C.A., GRASSINI., U. Stress Corrosion Cracking in Non Aqueous **Media.Eletrochim. Acta**. 32, p. 977-980, 1987.

FRANKEL, G.S.; Pitting Corrosion, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*,v. 13A.ASM Handbook. ASM International, p 236–241, 2003.

FROMHOLD, A.T., FRANKENTHAL, R.P. and KRUGER, J. *Passivity of Metals*. Ed. Electrochemical Society, p 59–81, 1978.

GALVELE, J.R; TORRESI, R.M.; CARRANZA, RM,. Passivity breakdown, its relation to pitting and stress-corrosion-cracking processes.*Corrosion. Science.*,V. 31, p 563-571, 1990.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Ed. LTC, p.68, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**, Ed. LTC, p 149, 2006.

HASHIMOTO, K.; ASAMI K. and TERAMOTO. K. An X-ray photo-electron spectroscopic study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl. *Corrosion Science*,v. 19, p 3-14, 1970.

HOAR, T. P., MEARS, D. C. and ROTHWELL, G. P. The relationships between anodic passivity, brightening and pitting. *Corrosion. Science.*, v.5 p.279-289, 1965.

ISO 11463; Corrosion of Metals and Alloy; **Evaluation of Pitting Corrosion**, p 1-10, 1995.

JORGENSEN B et.al. Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: efficient routes to acetic acid and ethyl acetate. **Journal of Catalysis** ; v.7 p. 232 -251, 2007.

KANE, R.D.; MALDONADO J.G., Stress Corrosion Cracking in fuel Ethanol: A Newly Recognized Phenomenon. **Corrosion; NACE**, n 04543, 2004.

KANE, R.D.; SRIDHAR, N.; BRONGERS, M.P.; BEAVERS,J.A.; AGRAWAL, A.K.; KLEIN,L.J. Stress Corrosion Cracking in fuel Ethanol: A Recently Recognized Phenomenon, **Materias Performance**, v.44, n.12,pg 50-55, 2005.

KRIAA, A et.al. Corrosion of iron in highly acidic hydro-organic solutions, **Corrosion Science**, vol. 51, p. 668-676, 2009.

LOU, XIAOYUAN, and SINGH, PREET, M., Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behavior of carbon steel in fuel-grade ethanol, **Corrosion Science**, V.52, p 2303-3215, 2010.

LU, Y. C. et al. **J. Electrochem. Soc.** v.130, 1983, p.1774,

MALDONADO, J .G., SRIDHAR, N. “ SCC of carbon Steel in Fuel Ethanol Service : Effect of Corrosion Potencial and Ethanol Processing source” .**Corrosion.** n 07574, 2007.

MARCUS, P, A; MAURICE, V.; STREHBLOW, H,-H.; A, B. Localized corrosion (pitting): a model of passivity breakdown including the role of the oxide layer nanostructure. **Corrosion Science**, v. 50 n. 9. p 2698–2704, 2008

MARINOV, N.M. Detailed Chemical Kinetic model for ethanol oxidation. **International of Journal of Chemical kinetics**, V 31, n.3, p 183-220, 1999

MATSUKURA, K; SATO, K. Stress corrosion cracking in non-aqueous media- Elsevier.**Trans. Iron Steel Inst. Japan**, v. 18, p 554-563, 1978.

MATWEB MATERIAL PROPERTY DATA. Disponível:  
[www.matweb.com/search/datasheet.aspx](http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx) Acessado em 20/08/2011.

MEGUID, E.A. Abd El A.; MAHMOUD, N.A. A.; REHIM, S.S. Abd El b. The effect of some sulphur compounds on the pitting corrosion of type 304 stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 63, p 67-64, 2000.

NEWMAN, R.C. Review and Hypothesis for the Stress Corrosion Mechanism of Carbon Steel in Alcohols. **Corrosion**. v. 64, n 11, 2008.

NISHIMURA, Rokuro. Caracterização e perspectivas da quebra por corrosão sob tensão (SCC) de aços austeníticos (tipo 304 e 316) em solução ácida usando o método de carga constante. **Corrosion Science**. V.49, p.81-91, 2007.

NOGUEIRA, L. A. H.; et al. Bioetanol de cana-de-açúcar. **Energia para o desenvolvimento sustentável**, 1ª edição, BNDES. Rio de Janeiro, p 67-101, 2008.

OSOZAWA, K.; OKATO, N. Passivity and its Breakdow on iron and iron based alloys, USA-Japan Seminar.National. **Association of corrosion Engineers**. Houston. p. 135, 1976.

OLIVEIRA, P. C. A., BERTAZZOLI, R. Determinação da densidade de corrente de corrosão em meios de baixa condutividade: uso de microeletrodos para minimizar a queda ôhmica, **Química Nova**, vol. XY, n 00, p 1-5, 2010.

PADILHA, A. F; GUEDES, L.C. **Aços inoxidáveis austeníticos, Microestrutura e Propriedades**. São Paulo, Editora Hemus, Universidade de São Paulo, 1994.

PARK, I.J.; YOO, Y.H.; KIM, J.G.; KWAK, D.H.; JI, W.S. Corrosion characteristics of aluminum alloy in bio-ethanol blended gasoline fuel: Part 2: The effects of dissolved oxygen in the fuel. **Fuel**. V.90. n. 2, p. 633-639, 2011

PATHAK, B.R. Testing in Fresh Waters, *Handbook on Corrosion Testing and Evaluation*, W.H. Ailor, Ed., John Wiley & Sons. p. 553, 1971

PLETCHER, D. "A First Course in Electrode Process, **Ed. The Electrochemical Consultancy**, Romsey, 1991.

PLETCHER, D. Electrosynthesis at oxide coated electrodes .2. The oxidation of alcohols and amines at spinel anodes in aqueous base. **Journal of applied electrochemistry**, v.21, n.1, p.11-13, 1991.

PORTARIA N° 2. AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. (DADOS DE PESQUISA). Disponível em: <http://www.fecombustiveis.org.br/juridico-portarias/anp/portaria-anp-n-2-de-16.1.2002-dou-17.1.2002.html>, acesso em 4 de junho de 2009.

RIBEIRO, R.B.; CODARO, E. N.; HEIN, L.R. de O. Study of Pitting Morphological Characteristics for Heat Treated AISI 304 Stainless Steel, **XIX CSBMM**, 2003.

RIBEIRO, R.B.; CODARO, E. N. HEIN, L.R. de O. Morphological analysis of pitting in ABNT 310S stainless steel after corrosion testing – Salt Spray, **III Encontro da Sociedade Brasileira para Pesquisa de Materiais – SB Mat – Foz do Iguaçu**, 2004.

RISSON, E., MAGNIN, T., KEFFERSTEIN, R., BAYLE, B., “Factors Influencing Stress Corrosion Cracking of Mild Steels in Methanol”, in hydrogen Effects on Materials Behavior and Corrosion Deformation Interactions (Warrendale, PA: The Mineral, Metals, and Materials Society [TMS]; Littleton, CO: **American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers [AIME]**), p. 663-671, 2003.

RUSCO, F. F. **Desgaste e corrosão de bombas de combustível com misturas de álcool e gasohol**. . Dissertação ( Mestrado). – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005, 117 p

RUSSEL, K., D.; et al Leigh J. Stress Corrosion Cracking in fuel Ethanol: A recently Recognized Phenomenon. **Materials Performance**.2005.

RYAN, M.P., et al. *Passivity of Metals and Semiconductors*, Ed., Proc., **Electrochemical Society**. V. 99-42, p 173–177, 2001.

SANSOVINI, F., FRILLI, C.I. & GIMIGNANO, S.; Fuel Alcohol Dehydration by Molecular Sieves. **Anais do IX International Symposium on Alcohol Fuels**, Firenze; Itália, p 235-239,1991.

SASTRI V. S.; GHALI, E., and ELBOUJDAINI; M., Corrosion Prevention and Protection, Practical Solutions, Wiley, Chic ester, England, p. 224-227, 2007.

SATO N. and OKAMOTO G., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, J.O'M. Bockris et al., Ed., Plenum Press, v. 4, p. 193–306, 1981.

SCHNEIDER,H. **and Claimx Mollybdenum** Co. Foundry Trade jornal 108, 562, 1960

SCHWEITZER,P. A. **Fundamentals of Metallic and Media Corrosion of Metals**, P. E. Consultant York, Pennsylvania, Second Edition., p. 3,4, 2007.

SEABRA, J. E. A. *Análise de opções tecnológicas para uso integral da biomassa no setor de cana de açúcar e suas implicações*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2008.

SHIBATA, Toshio. Passivity breakdown an stress corrosion cracking of stainless steel. **Corrosion Science**, p 20-30, 2007.

SHIPILOV, S. A. Solving some Key failure analyses problems using advanced methods for materials testing. **Engineering Failure Analysis**. v. 14, n.8, p. 1550 – 1573, 2007.

SHREIR, L.L. Corrosion science Control; Newnes-Butterwords., 2rd. Ed., London, UK, 1978.

SRIDHAR, et al. Stress Corrosion Cracking of Carbon Steel in Ethanol. *Corrosion*, v. 62, n 8, 2006.

SUGIMOTO, K. and SAWADA. The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions. **Corrosion. Science.** v. 17, p 425-445, 1977.

SUMMESON, T.J.; PRYOL, M.J.; KEIR, D.S.; and HOLGAN, R.J. "Pit Depth Measurements as a Mean of Evaluating the Corrosion Resistance of Aluminium in Sea Water," *Metals*, ASTM STP 196, ASTM, p.157, 1957.

SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting Corrosion of Aluminum. **Corrosion Science.** v. 41, n 9, p1743-1767, 1999.

TANAKA, D. K.; et al. Efeito de contaminantes sobre a corrosão de aço carbono pelo álcool carburante. 8º. Seminário Nacional de Corrosão, Rio de Janeiro, Anais : **Associação Brasileira de Corrosão**, Rio de Janeiro, p. 59-69, 1981.

TRUMAN J.E., COLEMAN, M.J. and PIRT, K.R., **Corrosion Journal**, v.12, p. 236, 1977.

TOSTA. Forecast of production of flex fuel cars and ethanol demand in Brazil in 2014. *Future Studies Research Journal*, São Paulo, v.2 , n. 1, p 85-98, jan/jun 2010.

UHLIG, H.H.; REVIE, R.; Winston. **Corrosion and Corrosion Control**; New Jersey and Canada; FOURTH EDITION, p. 92, 86, 2008.

UHLIG, H.H.; **Corrosion and Corrosion Control**; New York; John Willey & Sons, 865p, 1967.

VETTER K.J. A General Thermodynamic Theory of the Potential of Passive Electrodes and Influence on Passive Corrosion. *J. Electrochem. Soc.*, v. 110, p. 597–605, 1963.

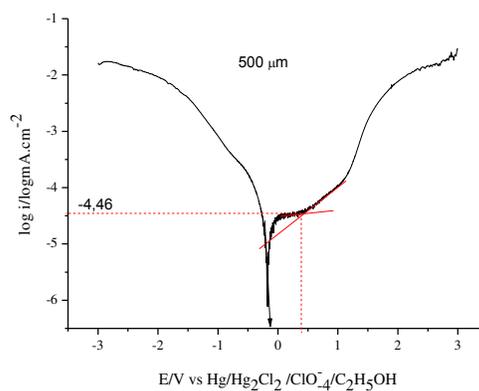
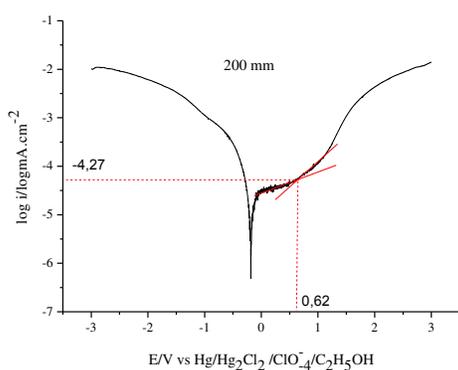
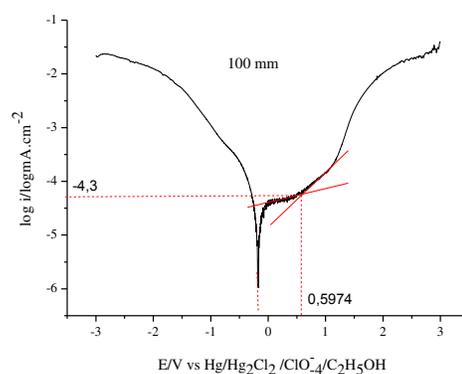
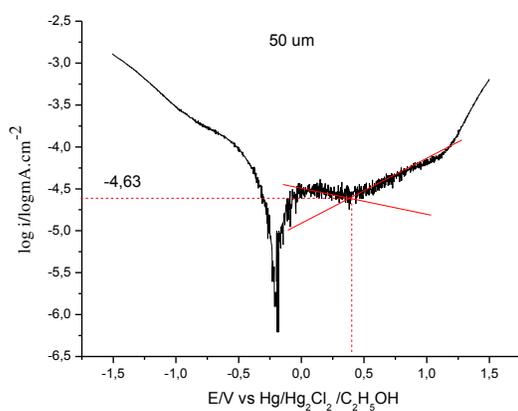
WENDLER-KALSCH, E.; "Corrosion and stress Corrosion Cracking of Iron Materials I Methanol Under Practical Conditions", EUROPEAN CONGRESS ON CORROSION, vol. 1, p 56.1-56.6, 1986.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Edusp. p. 147, 2003.

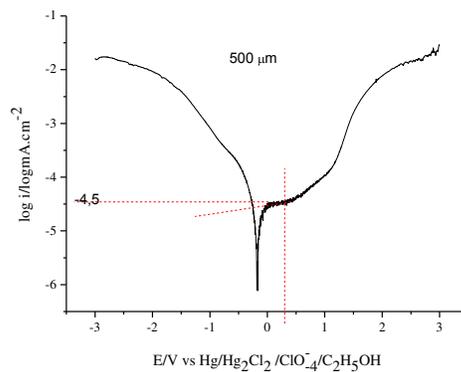
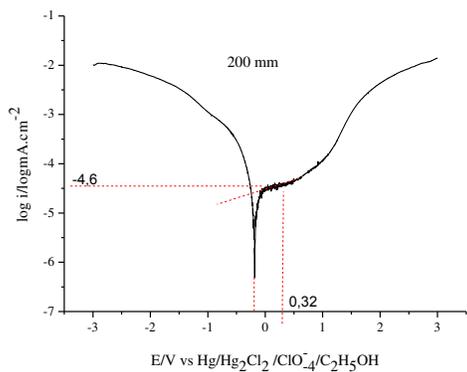
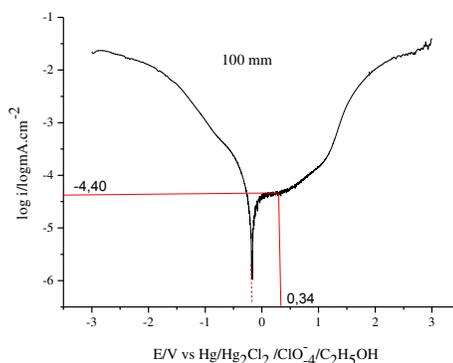
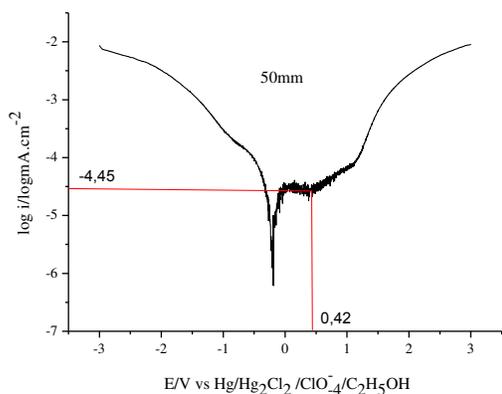
## ANEXOS

### ANEXO A- FIGURAS

ANEXO A.1- Curvas voltamétricas com linearização de Tafel para determinação o potencial e corrente de pite dos eletrodos de 50, 100, 200 e 500  $\mu\text{m}$ .



ANEXO A.2- Curvas voltamétricas com linearização de Tafel para determinação o potencial e corrente de corrosão dos eletrodos de 50, 100, 200 e 500  $\mu\text{m}$ .



## ANEXO B - TABELAS

ANEXO B.1 - Variação de massa das amostras que foram submetidas à imersão.

TEMPO DE COLETA(h)	Variação de Massa(g)	
	Com tensão/6,48cm <sup>2</sup>	Sem tensão/3,14 cm <sup>2</sup>
336	0,00000	-0,00001
672	0,00000	0,00002
1008	0,00000	0,00001
1344	-0,00002	-0,00001
1680	0,00001	-0,00005
2016	-0,00001	-0,00001
2496	0,00001	0,00000
2976	0,00001	-0,00001
3456	0,00000	0,00000
3936	0,00035	0,00032
4416	0,00033	0,00035
4896	0,00034	0,00034
5376	0,00031	0,00032
5856	0,00033	0,00030
6336	0,00033	0,00032
6816	0,00033	0,00032
7296	0,00036	0,00033
7968	0,00034	0,00032
8688	0,00035	0,00034
9408	0,00039	0,00046

ANEXO B.2- Parâmetros das propriedades mecânicas

<b>Corpo de prova</b>	<b>Tempo de imersão(H)</b>	<b>Limite de resistência à tração (MPa)</b>	<b>Limite de escoamento (MPa)</b>	<b>Alongamento específico (%)</b>
<i>Inox304-0</i>	0	661,62	<b>335,5</b>	<b>59,12</b>
<i>Inox304-1</i>	336	662,7		<b>76,8</b>
<i>Inox304-2</i>	672	665,84		<b>72</b>
<i>Inox304-3</i>	1008	638,4	<b>314,7</b>	<b>76</b>
<i>Inox304-4</i>	1344	660,21	<b>306,16</b>	<b>76,4</b>
<i>Inox304-5</i>	1680	653,88	<b>323,43</b>	<b>71,2</b>
<i>Inox304-6</i>	2016	643,68	<b>336,07</b>	<b>71,6</b>
<i>Inox304-7</i>	2496	651,41	<b>494,84</b>	<b>70,8</b>
<i>Inox304-8</i>	2976	645,08		<b>74,8</b>
<i>Inox304-9</i>	3456	639,81	<b>321,31</b>	<b>70</b>
<i>Inox304-10</i>	3936	640,86	<b>314,92</b>	<b>76</b>
<i>Inox304-11</i>	4410	651,06	<b>356,78</b>	<b>72,4</b>
<i>Inox304-12</i>	4896	651,77	<b>335,11</b>	<b>74,4</b>
<i>Inox304-13</i>	5376	642,62	<b>320,96</b>	<b>68,8</b>
<i>Inox304-14</i>	5856	647,19	<b>322,95</b>	<b>72</b>
<i>Inox304-15</i>	6336	642,62	<b>315,43</b>	<b>68,4</b>
<i>Inox304-16</i>	6816	649,66	<b>315,96</b>	<b>70,4</b>
<i>Inox304-17</i>	7296	-	<b>314,81</b>	<b>71,2</b>
<i>Inox304-18</i>	7968	649,66	<b>308,96</b>	<b>70</b>
<i>Inox304-19</i>	8688	648,95		<b>71,6</b>
<i>Inox304-20</i>	9408	649,66		<b>72,4</b>

ANEXO B.3- Durabilidade específica ( $\theta$ ) para cada tempo de imersão

Valores de $\theta$ (Durabilidade Característica) em função do tempo		
Amostra	Tempo(H)	$\theta$ (Ciclos)
0	0	<b>207088</b>
1	336	<b>131755</b>
2	672	<b>136448</b>
3	1008	<b>140084</b>
4	1344	<b>124008</b>
5	1680	<b>148257</b>
6	2016	<b>113664</b>
7	2496	<b>158197</b>
8	2976	<b>93668</b>
9	3456	<b>148598</b>
10	3936	<b>148257</b>
11	4416	<b>131623</b>
12	4896	<b>135374</b>
13	5376	<b>120994</b>
14	5856	<b>112050</b>
15	6336	<b>114817</b>
16	6816	<b>119288</b>
17	7296	<b>106223</b>
18	7968	<b>109710</b>
19	8688	<b>120090</b>
20	9408	<b>95798</b>