

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

HUGO VERGILIO CURTO NETTO

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ENSAIO E DE TRATAMENTO
TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DOS AÇOS
INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS AISI 304 E AISI 316**

VITÓRIA
2009

HUGO VERGILIO CURTO NETTO

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ENSAIO E DE TRATAMENTO
TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DOS AÇOS
INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS AISI 304 E AISI 316**

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Camargo Severo de Macêdo.

VITÓRIA
2009

HUGO VERGILIO CURTO NETTO

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ENSAIO E DE TRATAMENTO
TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DOS AÇOS
INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS AISI 304 E AISI 316**

Projeto de graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

Aprovado em 30 de junho de 2009.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Severo Camargo de Macêdo
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Flávio José da Silva
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Cherlio Scandian
Universidade Federal do Espírito Santo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por guiar meus caminhos em uma boa direção, concedendo-me paz, saúde e perseverança para alcançar meus objetivos.

Ao meu orientador Marcelo Camargo Severo de Macêdo, pela paciência e assistência prestada, colaborando para o meu enriquecimento científico.

Aos meus pais Roberto César Vidal e Delzita dos Santos Curto Vidal, pelo incentivo, conselhos e principalmente por orarem por mim durante todos estes anos de curso.

Aos meus tios Antônio Mário Avelino Pereira e Dulce Maria Curto Pereira por me acolherem com carinho, permitindo-me ter uma base sólida para continuar meus estudos.

Aos parentes e amigos que torceram pela minha conquista, prestando apoio nos momentos difíceis.

Aos professores Cherlio Scandian, Flávio José da Silva e Antônio Cesar Bozzi pela colaboração ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao técnico Carlos Alberto Zampieri pelo auxílio prestado nas atividades em laboratório.

À ANP – Agência Nacional do Petróleo - pelo suporte financeiro indispensável a execução do projeto.



“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

José de Alencar

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da temperatura do eletrólito no processo de corrosão por pite nos aços inoxidáveis austeníticos. Para isso foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica de amostras de aços AISI 304 e AISI 316 em solução 0,6M de cloreto de sódio (NaCl). Nesta pesquisa foi observado que o aumento da temperatura na realização dos ensaios altera consideravelmente o potencial de pite (E_{pite}). Foi também verificado que a morfologia dos pites se apresenta mais desenvolvida em amostras com menor resistência ao pite. Com o aumento da temperatura, as amostras se mostraram mais susceptíveis à formação de corrosão localizada e verificou-se que as amostras de aço AISI 316 se mostraram menos susceptíveis a formação de pites quando comparadas as de aço AISI 304.

Palavras-chave: Corrosão por pite. Polarização potenciodinâmica. AISI 304. AISI 316

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 – Modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico 304, visando propriedades especiais. (PADILHA, 2004).....	15
Figura 3-2 - Diagrama de fases para liga Fe -18% Cr- C. (a) 4% Ni e (b) 8% Ni. (SEDRIKS, 1996)	16
Figura 3-3 - Aço inox tipo 304 (austenítico) recozimento contínuo 5 minutos a 1065 °C e resfriado ao ar. A estrutura consiste de grãos de austenita equiaxiais, apresentando maclas de recozimento. (OLIVEIRA, 2003).....	17
Figura 3-4 - Estrutura do aço inox austenítico após 2h a 1060 °C e temperado em água. Nota-se a ausência de carbeto precipitados nos contornos de grão. (OLIVEIRA, 2003)	18
Figura 3-5 - Estrutura do aço inox austenítico tipo 304 após 2 horas a 1060 °C, temperado em água, seguido de 2 horas a 600 °C e temperado em água. Nota-se a quase contínua precipitação de carbeto ao longo do contorno de grão. (OLIVEIRA, 2003)	18
Figura 3-6 – Diagrama Temperatura-Tempo-Precipitação da liga 316 contendo 0,066% de carbono. (SEDRIKS, 1996)	19
Figura 3-7 - Relação entre a sensitação e o teor de carbono no aço 304. Efeito devido à precipitação de $M_{23}C_6$. (PADILHA, 2004)	20
Figura 3-8 - Distinção das regiões anódica e catódica sobre a superfície metálica, sendo a região anódica a de coloração azul (localizada no centro da gota) e a região catódica a de coloração rosa (localizada na periferia da gota). Experimento realizado com a solução 3% em massa de NaCl. (BARBOSA, 2004)	22
Figura 3-9 - Curva de polarização cíclica em solução contendo íons cloreto. (ASTM G61-86, 1986).	23
Figura 3-10 – Esquema de medição de um potenciostato. (GENTIL, 1996).	23
Figura 3-11 – Representação do potencial de pite (SEDRIKS, 1996).....	24
Figura 3-12 - Modelo de película passiva e repassivação (SEDRIKS, 1996).....	25
Figura 3-13 - Quebra da película passiva pela ação dos íons cloreto (SEDRIKS, 1996)	25
Figura 3-14 – Arranjo experimental típico para impedância eletroquímica. (Wolyneec, 2003)	26
Figura 3-15 – Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. (Wolyneec, 2003)	27
Figura 3-16 - Representação dos principais tipos de pite. (ASTM G46-97, 1999)	28
Figura 4-1 – Amostra utilizada no ensaio de polarização	33
Figura 4-2 – Amostras utilizadas para metalografia	33
Figura 4-3 – Microscópio ótico utilizado na metalografia.....	34
Figura 4-4 – Potenciostato utilizado nos ensaios de polarização	35
Figura 4-5 – (a) Conjunto de célula de três eletrodos; (b) Ampliação mostrando o contra eletrodo (à esquerda), capilar (centro) e eletrodo de trabalho (à direita)	35
Figura 4-6 – Curva de polarização potenciodinâmica para o aço 316 solubilizado. ...	36
Figura 5-1 – Espectro da liga 304 obtido por EDS	37
Figura 5-2 – Espectro da liga 316 obtido por EDS	37
Figura 5-3 – Microestrutura da amostra de 304 “como recebida”. (a) Ataque com Reagente Vilela. (b) Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.....	38

Figura 5-4 – Microestrutura da amostra de 304 tratada. (a) Ataque com Reagente Vilela. (b) Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.	39
Figura 5-5 – Microestrutura da amostra de 316 “como recebida”. (a) Ataque com Reagente Vilela. (b) Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.	39
Figura 5-6 – Microestrutura da amostra de 316 tratada. (a) Ataque com Reagente Vilela. (b) Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.	40
Figura 5-7 – Microestrutura da amostra de 304 “como recebida”. Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.	41
Figura 5-8 – Microestrutura da amostra de 304 tratada. Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.	42
Figura 5-9 – Microestrutura da amostra de 316 “como recebida”. Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.	43
Figura 5-10 – Microestrutura da amostra de 316 tratada. Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.	44
Figura 5-11 – Curvas de polarização à 25°C.	45
Figura 5-12 – Curvas de polarização à 60°C.	46
Figura 5-13 – Curvas de polarização à 80°C.	46
Figura 5-14 – Curvas de polarização para o aço 304 “como recebido”.	47
Figura 5-15 – Curvas de polarização para o aço 304 tratado.	47
Figura 5-16 – Curvas de polarização para o aço 316 “como recebido”.	48
Figura 5-17 – Curvas de polarização para o aço 316 tratado.	48
Figura 5-18 – Efeito da temperatura sobre o potencial de formação de Pite.	49
Figura 5-19 – Potencial de Pite versus temperatura para os aços inoxidáveis 304, 316 e 904L em solução 1M NaCl, com superfície lixada à 220 mesh (LAYCOCK e NEWMAN, 1998).	50
Figura 5-20 – Deslocamento do potencial de pite versus concentração de NaCl para o aço inoxidável 316L à 80°C. (SEDRIKS, 1996).	50
Figura 5-21 – Efeito da temperatura no potencial de pite para vários aços inoxidáveis em meio contendo 3% NaCl. (SEDRIKS, 1996).	51
Figura 5-22 – Fotos em microscópio ótico do aço 304 “como recebido”: (a) após lixamento 1200 mesh; (b) após ensaio eletroquímico.	52
Figura 5-23 – Fotos em microscópio ótico do aço 304 tratado: (a) e (b) após ensaio eletroquímico.	53
Figura 5-24 – Fotos em microscópio ótico do aço 316 “como recebido”: (a) e (b) após ensaio eletroquímico à 25°C.	53
Figura 5-25 – Fotos em microscópio ótico do aço 316 tratado: (a) e (b) após ensaio eletroquímico à 25°C.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 – Composições químicas e aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316. (<i>Padilha</i> , 2004)	14
Tabela 3-2 - Efeito da adição de alguns elementos em ligas de aço inoxidável (<i>Gentil</i> , 1996).....	30
Tabela 4-1 – Tratamento realizado nas amostras estudadas.....	32
Tabela 5-1 – Composição química das amostras	38
Tabela 5-2 – Composição das Regiões mostradas na Figura 5-7 (a)	41
Tabela 5-3 – Composição das Regiões mostradas na Figura 5-9 (b)	42
Tabela 5-4 – Composição das Regiões mostradas na Figura 5-10 (a)	44
Tabela 5-5 – Variação do potencial de formação de pite com a temperatura	49

SUMÁRIO

1	Objetivos	10
2	Introdução	11
3	Revisão Bibliográfica	13
3.1	Aços Inoxidáveis Austeníticos	13
3.1.1	Composição e Aplicações Típicas	13
3.1.2	Microestrutura	16
3.2	Reações Eletroquímicas	20
3.3	Técnica de Polarização Potenciodinâmica	22
3.4	Técnica de Impedância Eletroquímica	26
3.5	Corrosão por Pite	27
4	Materiais e Métodos.....	32
4.1	Materiais.....	32
4.2	Preparação dos Corpos de Prova e Caracterização Microestrutural	33
4.3	Ensaio de Polarização Potenciodinâmica.....	34
5	Resultados e Discussões.....	37
6	Considerações Finais.....	55
7	Sugestão de Trabalhos Futuros	56
8	Referências	57

1 Objetivos

O objetivo deste projeto é determinar a influência da temperatura de ensaio na resistência à corrosão por pite em amostras de aços AISI 304 e AISI 316, através de técnica eletroquímica.

Outro ponto estudado foi o efeito do tratamento térmico nas amostras. Foram avaliadas amostras na condição “como recebida” e tratadas a 800 °C por 1 hora com posterior resfriamento em água.

2 Introdução

A pesquisa relacionada à ruína dos materiais tem como fundamento avaliar a capacidade dos diversos materiais em determinadas condições de aplicação. A seleção das melhores ligas é avaliada levando-se em conta sua resistência à degradação e principalmente o custo associado.

A corrosão é uma área bem definida dentre os ramos que tratam da ruína dos materiais. Os custos associados à corrosão nos diversos equipamentos justificam um intenso estudo de seus mecanismos.

Este trabalho avaliou um tipo específico de corrosão, denominado corrosão por pite, empregando técnica eletroquímica. A avaliação foi limitada aos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316.

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas com teores de cromo livre na matriz superiores a 11%, e por isso tem a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passivadora; tal película protege o aço da ação de agentes corrosivos, conferindo grande resistência à corrosão. Já os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura CFC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à ambiente. (Sedriks, 1996)

A corrosão por pite, também chamada de puntiforme, se processa em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que seu diâmetro. O pite é extremamente prejudicial aos equipamentos, pois embora a perda de massa seja pequena, as perfurações ou fraturas podem ocorrer em pequeno período de utilização do equipamento. A presença de pites pode não só provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão. (Gentil, 1996).

A corrosão por pite pode ser avaliada por ensaios de polarização, normalmente conduzidos sob taxa de varredura de potencial próxima de 6 V/h como sugerem as

normas mais utilizadas para realização destes ensaios (ASTM G45-94 e G61-86), onde também se encontra um tempo mínimo de imersão das amostras de 5 a 55 minutos.

Segundo GENTIL, a alteração da temperatura do eletrólito acarreta diversos efeitos, dentre os quais podemos citar:

- Usualmente as reações químicas são mais rápidas em temperaturas elevadas;
- A mudança de temperatura pode afetar a solubilidade dos produtos de corrosão;
- Os gases são menos solúveis com a elevação da temperatura;

No capítulo 3 deste texto serão abordados aspectos básicos sobre os aços inoxidáveis austeníticos, reações eletroquímicas, ensaios de polarização e corrosão por pite, possibilitando a compreensão global do tema abordado.

Nos capítulos 4 e 5 serão descritos os procedimentos experimentais adotados, resultados obtidos bem como a comparação com as referências adotadas.

No capítulo 6 serão apresentadas as principais considerações sobre o estudo realizado, sendo possível concluir sobre diversos aspectos dos ensaios realizados.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

3.1.1 Composição e Aplicações Típicas

Os aços inoxidáveis são selecionados como materiais de engenharia principalmente por sua excelente resistência a corrosão, atribuído principalmente ao alto teor de cromo. Pequenas quantias de cromo, por volta de 5% fazem com que o ferro tenha resistência à corrosão, mas para se ter um aço inoxidável é necessário que a liga possua no mínimo 11% de cromo. De acordo com a teoria clássica, o cromo torna a superfície do ferro “inerte” devido à formação de uma camada de filme de óxido, o qual protege o metal da corrosão. (SEDRIKS, 1996)

A adição de níquel nos aços inoxidáveis melhora a resistência a corrosão em meio oxidante neutro ou fraco, mas aumenta consideravelmente seu custo. Níquel em quantidade suficiente possibilita a estrutura austenítica (CFC) ser retida à temperatura ambiente. O molibdênio quando adicionado aos aços inoxidáveis melhora a resistência a corrosão na presença de íons cloretos. (OLIVEIRA, 2003)

O aço inoxidável austenítico é assim denominado, uma vez que sua estrutura CFC (cúbica de face centrada) se mantém em todas as temperaturas usuais de tratamentos térmicos. São essencialmente ligas ternárias de Ferro-Cromo-Níquel, contendo de 16 a 25 % de Cr e 7 a 20 % de Ni. Pode-se substituir parte do conteúdo de Ni por Mn, sem que ocorra alteração da estrutura austenítica. (PADILHA, 2004)

Estão listadas na Tabela 3-1 as composições químicas e principais aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316.

Tabela 3-1 – Composições químicas e aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316. (Padilha, 2004)

COMPOSIÇÕES QUÍMICAS (% peso)							Aplicações Típicas
TIPO AISI	Cr	Ni	C (máx)	Mn (máx)	Mo	Si (máx)	
304	18-20	8-10,5	0,08	2,0		1,0	Tanques, equipamentos para refino de óleo, equipamentos para processamento de alimentos e produtos químicos, vasos criogênicos
316	16-18	10-14	0,08	2,0	2,0-3,0	1,0	Maior resistência a corrosão que a liga 304 e elevada resistência à fluência. Utilizado como solução em casos onde o 304 sofre corrosão por pite

De toda a produção de aços inoxidáveis dos EUA, de 65 a 70 % consiste em austeníticos. Essa predominância se deve ao fato deste tipo de aço inox possuir propriedades altamente desejáveis em aplicações na engenharia, devido à sua elevada resistência à corrosão e formabilidade. Ligas com teores de Cr mais elevados (23 a 25 %), como por exemplo, os tipos 309 e 310, são usadas principalmente em aplicações sob elevadas temperaturas. Os tipos 302 e 304 são mais largamente utilizados, pois podem ser aplicados em elevadas temperaturas bem como à temperatura ambiente. O tipo 316 tem basicamente a mesma base que o 304, com aproximadamente 2,5 % Mo, apresentando maior resistência à corrosão por pite. (SEDRIKS, 1996)

A Figura 3-1 mostra diversas variações aplicáveis à liga 304 bem como o efeito esperado.

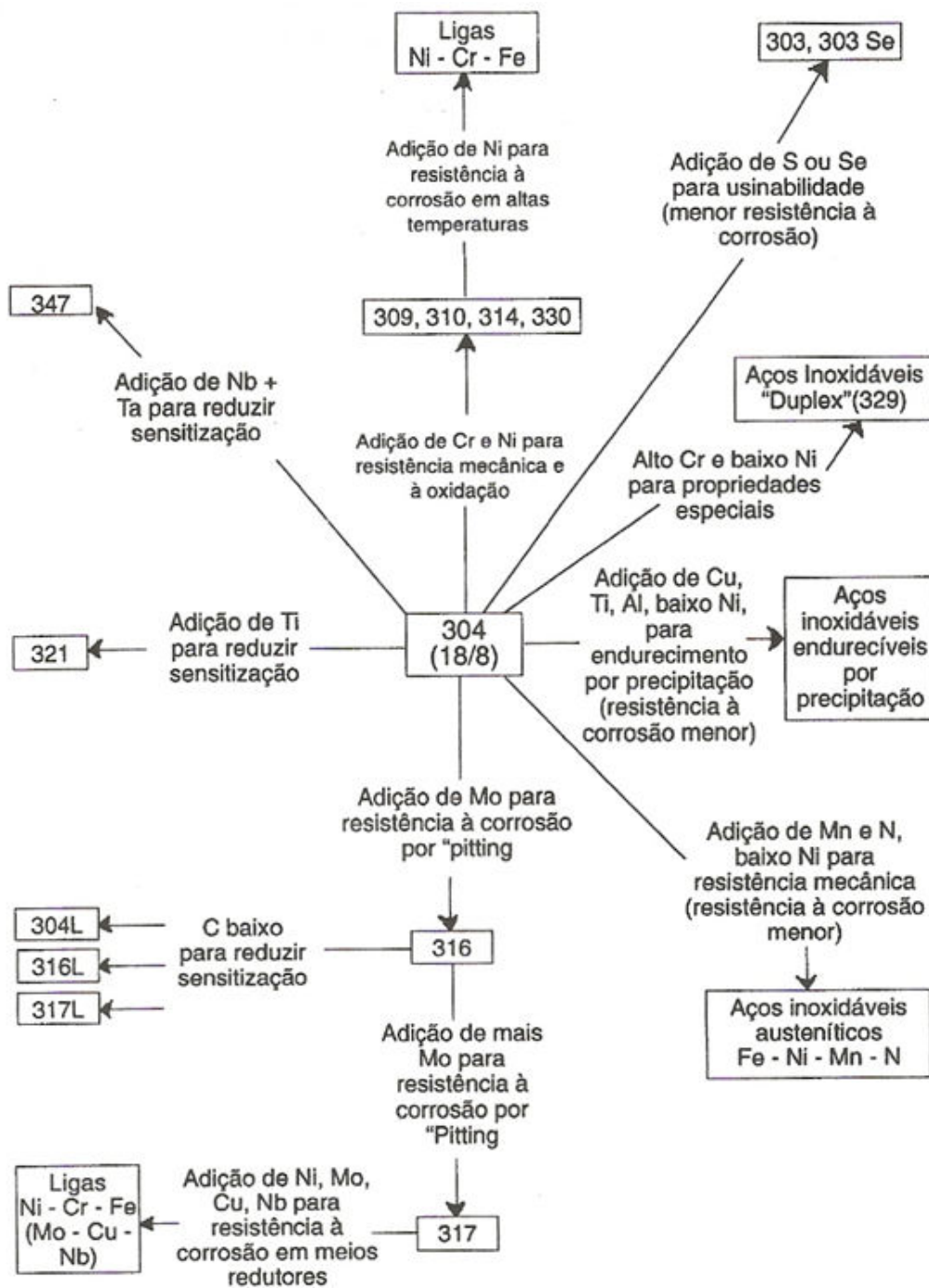


Figura 3-1 – Modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico 304, visando propriedades especiais. (PADILHA, 2004)

3.1.2 Microestrutura

Os elevados teores de Ni na composição dos aços inox austeníticos são o fator responsável pela estabilidade da estrutura austenítica (CFC) à temperatura ambiente, após recozimento a alta temperatura. Além do Ni, o Mn, o C e o N também contribuem para a estabilização dos inox austeníticos. A adição de Ni às ligas Fe-Cr ampliam a região no diagrama de fase onde a austenita é estável (Figura 3-2), além de diminuir a temperatura M_s .

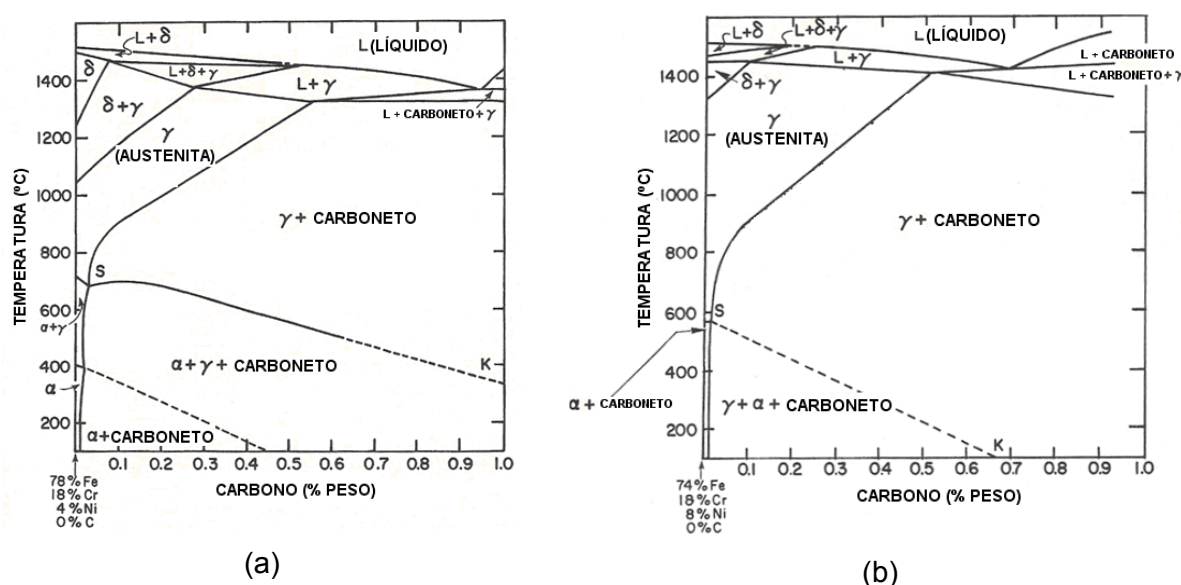


Figura 3-2 - Diagrama de fases para liga Fe -18% Cr- C. (a) 4% Ni e (b) 8% Ni. (SEDRIKS, 1996)

Em uma liga com 18 % Cr – 8 % Ni, pode haver austenita retida, à temperatura ambiente, após o resfriamento a partir da temperatura de recozimentos (por exemplo, 1050 °C). No entanto, em algumas ligas de Fe-Cr-Ni com teores de Cr menores que 18% e de Ni menores que 8 % a fase austenita já não é termodinamicamente estável à temperatura ambiente (Figura 3-2 - a). Desta forma, se ligas deste tipo forem deformadas plasticamente, à temperatura ambiente ou menor, uma parte da austenita pode ser transformada em martensita. (OLIVEIRA, 2003)

A maior parte das ligas Fe-Cr-Ni, apresentam teores significativos de carbono, tais como 0,1 % C em ligas 302 e aproximadamente 0,06 % C em ligas do tipo 304. Já que em ligas deste tipo, contendo 18 % Cr e 8 % Ni, a solubilidade do carbono

diminui rapidamente em função da diminuição da temperatura, se essas ligas forem resfriadas lentamente, carbonetos de cromo podem precipitar (Figura 3-2 - b). Por exemplo, se uma liga 304 for lentamente resfriada, ocorrerá precipitação nos contornos de grão, na faixa entre 400 a 850 °C.

Durante a precipitação, os átomos de C “roubam” átomos de Cr dos contornos de grão. Assim, átomos da matriz do grão devem difundir para esta região para repor aqueles que formaram carbonetos, deixando as regiões adjacentes aos contornos de grão pobres em Cr. Como é necessário um teor mínimo de 11% de Cr para a resistência à corrosão, e as regiões próximas aos contornos de grão estão com seu teor de Cr reduzido, a liga fica então, suscetível à corrosão intergranular. Aços inoxidáveis austeníticos nesta condição são denominados sensitizados. Para desfazer o estado sensitizado, a liga deve ser recozida a uma temperatura elevada o suficiente para que os carbonetos de Cr fiquem em solução sólida, mas não tão alta a ponto de ocorrer o crescimento excessivo do grão. A faixa de recozimento, normalmente, é de 1050 a 1120 °C. Após o recozimento, o resfriamento deve ser rápido para evitar a precipitação de carbonetos de Cr. A seguir são mostrados exemplos de diferentes microestruturas da liga 304. (OLIVEIRA, 2003)

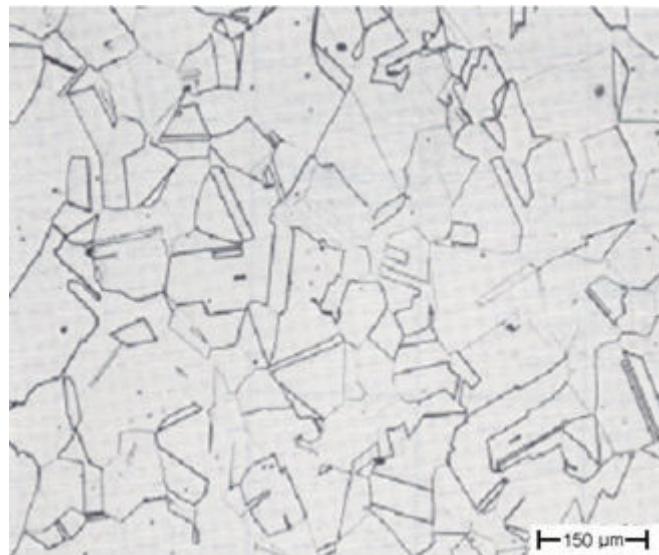


Figura 3-3 - Aço inox tipo 304 (austenítico) recozimento contínuo 5 minutos a 1065 °C e resfriado ao ar. A estrutura consiste de grãos de austenita equiaxiais, apresentando maclas de recozimento. (OLIVEIRA, 2003)

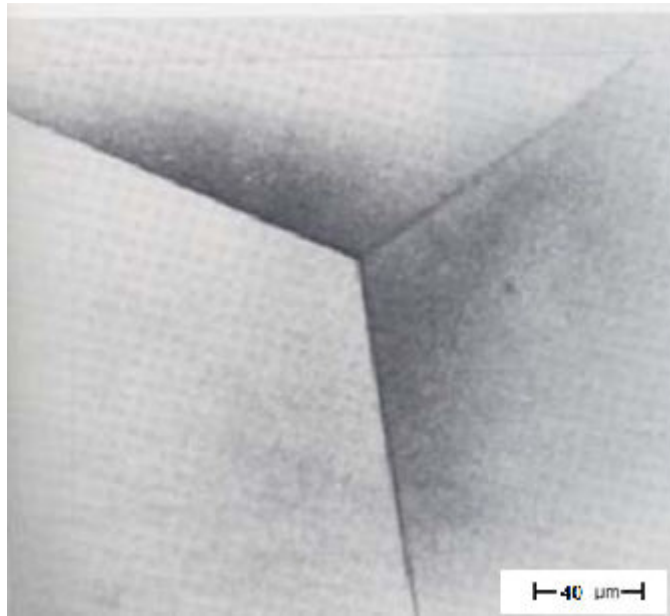


Figura 3-4 - Estrutura do aço inox austenítico após 2h a 1060 °C e temperado em água. Nota-se a ausência de carbeto precipitados nos contornos de grão. (OLIVEIRA, 2003)

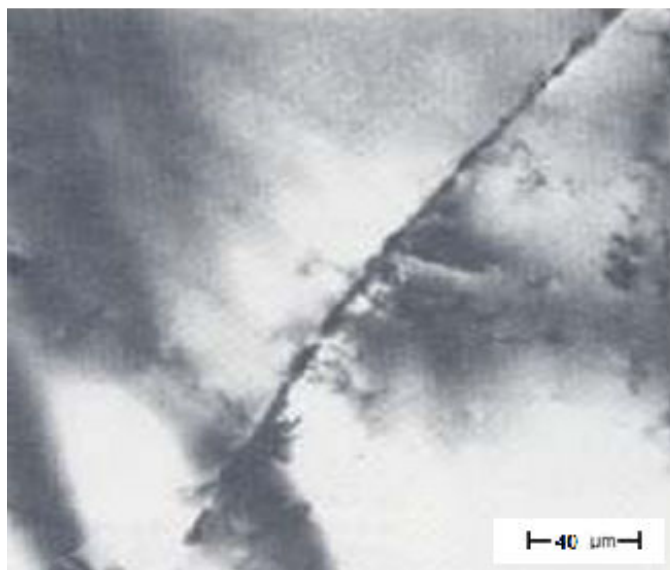


Figura 3-5 - Estrutura do aço inox austenítico tipo 304 após 2 horas a 1060 °C, temperado em água, seguido de 2 horas a 600 °C e temperado em água. Nota-se a quase contínua precipitação de carbeto ao longo do contorno de grão. (OLIVEIRA, 2003)

Existem alguns casos nos quais não se pode promover um resfriamento rápido após o recozimento em altas temperaturas, o que pode causar problemas de corrosão. Para prevenir a precipitação intergranular causada por resfriamento lento, a composição química é alterada para que o carbono combine com outros elementos, prevenindo a sensitização da liga. Um exemplo destes é a liga 321, onde se adiciona

Ti em um teor de 5 vezes o teor de C. Quando a liga é aquecida a 870 °C, por um período suficiente, o Ti combina com o C formando carbeto de Ti (TiC). Este tipo de tratamento é chamado estabilizante, pois previne a formação de carbeto de Cr em tratamento térmico subsequente onde ocorrerá um resfriamento lento através da faixa de temperatura crítica. Uma variação desse método é o exemplo da liga 347, onde, ao invés de se adicionar Ti, é adicionado Nb (10 x % C). A estabilização ocorre da mesma maneira que na liga 321, à mesma temperatura, porém com a formação de NbC. (OLIVEIRA, 2003)

Outro método de prevenção da sensitização de aços inoxidáveis é a redução do teor de carbono. São exemplos as ligas 304L e 316L, onde é permitido um teor máximo de 0,03%C. Estas ligas são usadas preferencialmente, em relação àquelas com Ti ou Nb, em temperaturas abaixo de 425 °C. O tipo de prevenção da sensitização para essas ligas é ditado pelos custos e pela aplicação do material. (SEDRIKS, 1996)

A Figura 3-6 apresenta o efeito de precipitação de Cr_{23}C_6 , afetado pela temperatura e tempo de exposição. A Figura 3-7 apresenta a influência do teor de carbono na precipitação de Cr_{23}C_6 .

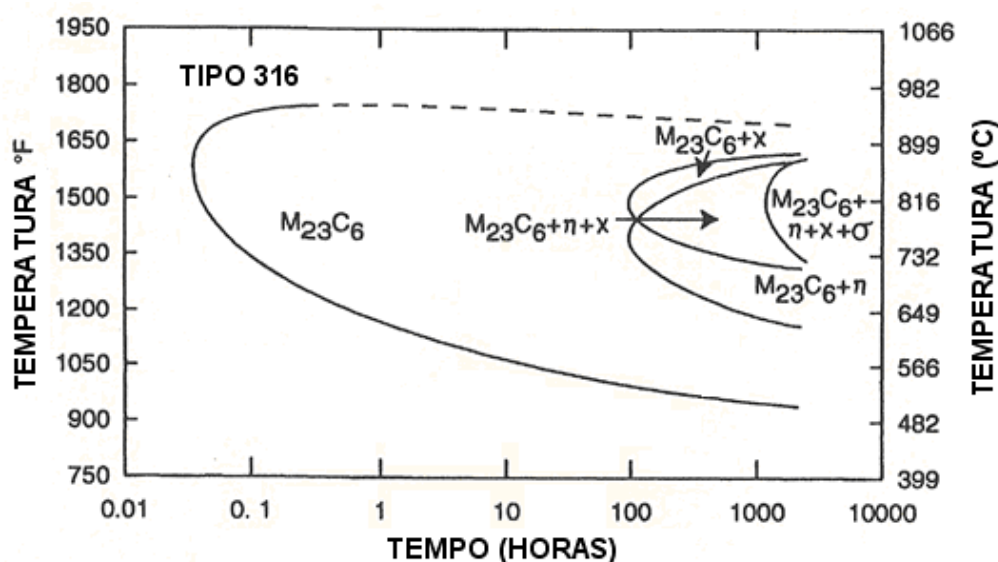


Figura 3-6 – Diagrama Temperatura-Tempo-Precipitação da liga 316 contendo 0,066% de carbono. (SEDRIKS, 1996)

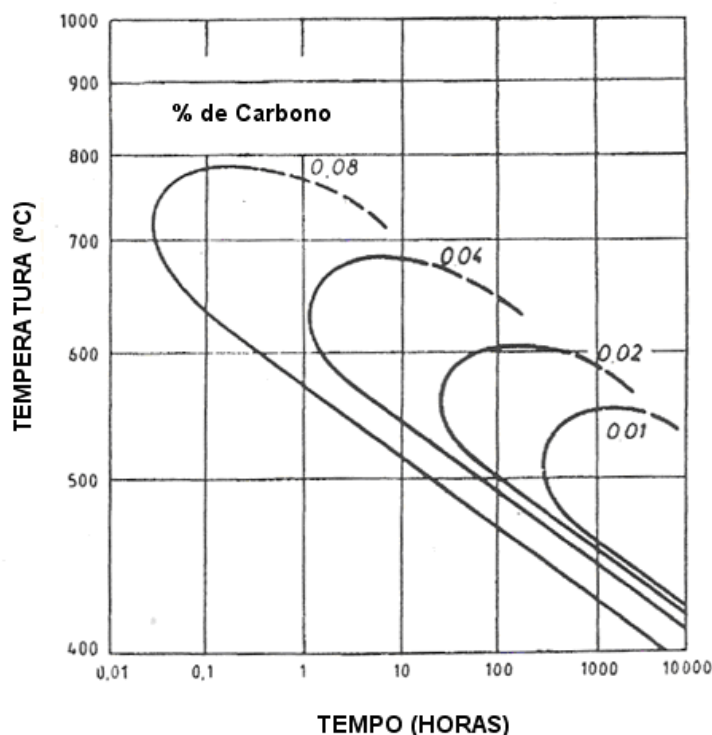


Figura 3-7 - Relação entre a sensitização e o teor de carbono no aço 304. Efeito devido à precipitação de $M_{23}C_6$. (PADILHA, 2004)

3.2 Reações Eletroquímicas

A corrosão é um fenômeno de interface que afeta materiais orgânicos e principalmente materiais inorgânicos. Manifesta-se através de reações químicas irreversíveis acompanhadas da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da dissolução de uma espécie química do meio no material (GEMELLI, 2001).

Segundo Gentil (1996), quando um elemento químico perde ou cede um ou mais elétrons, o mesmo oxida. Se esse mecanismo ocorrer de forma inversa, de tal forma que o elemento receba elétrons, ele reduz. Portanto redução ou oxidação são processos que envolvem a transferência de elétrons. Do mesmo modo, um elemento que já sofreu oxidação pode se tornar mais oxidado, se ceder mais elétrons, ou diminuir o grau de oxidação caso receba elétrons.

Para se obter a corrosão, por mais simples que ela seja, é necessário haver transferência de elétrons entre um elemento químico do material e outro do meio. Essa transferência pode ocorrer de duas formas: através de um mecanismo químico

(corrosão química) ou através de um mecanismo eletroquímico (corrosão eletroquímica).

Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons, ou ambos. Dessa forma, na maioria das reações que se manifestam em presença de uma superfície metálica, ocorre esta passagem de corrente através do metal, e a reação é eletroquímica em sua natureza. Como na corrosão de um metal a superfície metálica está sempre presente, as reações básicas responsáveis pela corrosão são eletroquímicas. (WOLYNEC, 2003).

Na maioria das reações eletroquímicas, os íons se movimentam através de eletrólito líquido, normalmente aquoso. Evans (1920) pôde confirmar de forma clara as reações eletroquímicas envolvidas num processo corrosivo. Na experiência da gota salina, uma gota de uma solução de 3% de NaCl é colocada sobre uma superfície de ferro. Foram utilizados indicadores de ferrocianeto de potássio, que se torna azul na presença de íons ferrosos, e do indicador fenolftaleína, que se torna rosa em presença de OH⁻. O aparecimento da área azul (Figura 3-8) deve-se à formação de íons ferrosos segundo a reação:



Trata-se de uma reação anódica, que é uma reação de oxidação, visto que a liberação de elétrons.

O aparecimento da área rosa na Figura 3-8, por sua vez, é devido à formação do íon hidroxila a partir do oxigênio dissolvido na solução segundo a reação:



Trata-se de uma reação catódica, isto é, uma reação de redução, uma vez que os elétrons são reagentes na reação. Esta reação ocorre graças aos elétrons que são gerados pela reação anódica e que se deslocam através do metal da região azul para a região rosa, isto é, da região anódica para a região catódica. (WOLYNEC, 2003)

Assim, as reações (1) e (2) ocorrem simultaneamente graças à passagem, através do metal, de corrente elétrica da região em que ocorre a dissolução do metal (região anódica) para a região em que ocorre a redução do oxigênio (região catódica). Estas reações, de natureza eletroquímica, são reações básicas do processo corrosivo que ocorrem quando se atinge o potencial de corrosão, onde há um aumento na taxa da corrente que passa pelo metal. (BARBOSA, 2004)

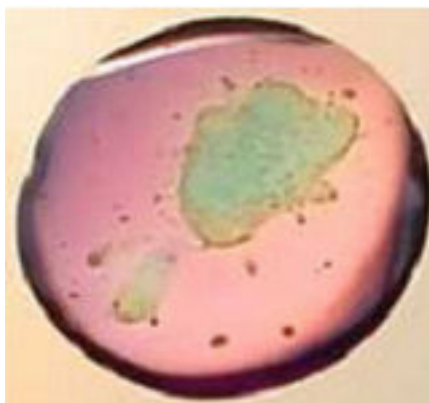


Figura 3-8 - Distinção das regiões anódica e catódica sobre a superfície metálica, sendo a região anódica a de coloração azul (localizada no centro da gota) e a região catódica a de coloração rosa (localizada na periferia da gota). Experimento realizado com a solução 3% em massa de NaCl. (BARBOSA, 2004)

3.3 Técnica de Polarização Potenciodinâmica

Na técnica potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio (para o estudo da corrosão por pite de aços inoxidáveis, normalmente uma solução aquosa contendo 3,5 % a 4% de NaCl), na direção anódica, a partir de um certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão) e com uma velocidade de varredura padronizada.

Segundo norma ASTM G61-86, a concentração indicada de NaCl é de 3,56%. Os ensaios são realizados preferencialmente a uma taxa de 6 V/h e as amostras são imersas na solução cerca de 5 minutos. Também se encontram valores de imersão de 55 minutos na norma ASTM G45-94.

Por se tratar de metal passivo, a densidade de corrente é inicialmente bastante pequena e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de

corrente. Este aumento deve-se a quebra da película passiva, que por não ser condutora de corrente elétrica, impedia a corrosão e conseqüentemente impedia a ocorrência de um valor significativo de densidade de corrente. (WOLYNEC, 2003).

Estas curvas de polarização são representadas por diagramas de potencial de eletrodo (E) em função da densidade de corrente (i/cm^2), como mostra a Figura 3-9, e são obtidas através de um potenciostato. O esquema de medição do potenciostato pode ser visto na Figura 3-10, este equipamento impõe ao eletrodo de trabalho (1) o potencial desejado em relação a um eletrodo de referência (2), medindo simultaneamente a corrente que atravessa o contra eletrodo (3).

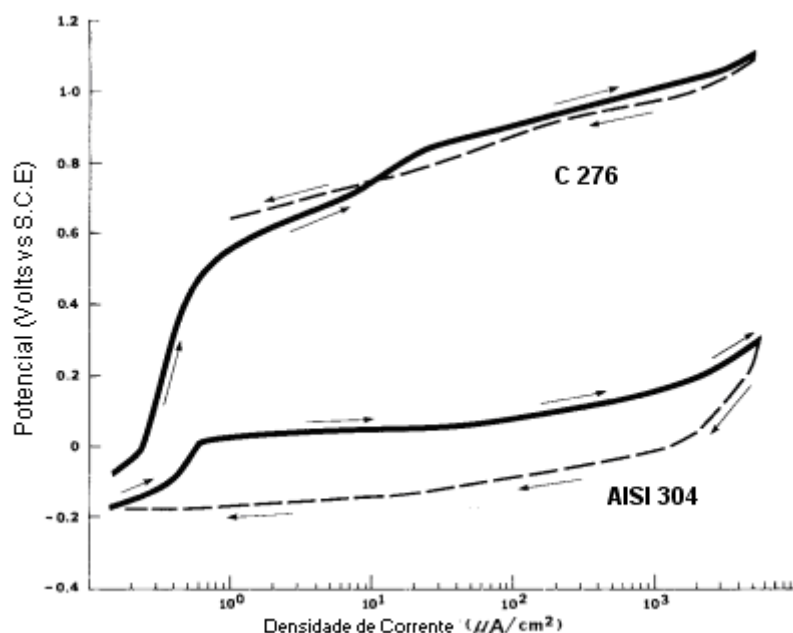


Figura 3-9 - Curva de polarização cíclica em solução contendo íons cloreto. (ASTM G61-86, 1986).

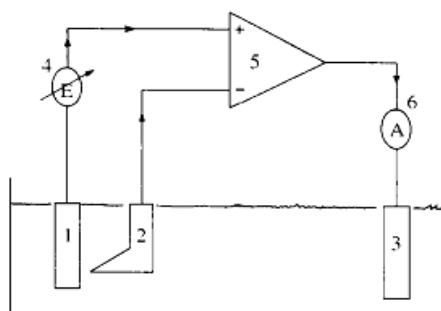


Figura 3-10 – Esquema de medição de um potenciostato. (GENTIL, 1996).

Na Figura 3-9, a curva de polarização teve seu início no potencial de corrosão (E_{ca}) que também é chamado de potencial de circuito aberto; no entanto, a polarização pode ser iniciada também em potenciais menores que o potencial de corrosão, situados em regiões onde predominam as reações catódicas.

Com o progresso da polarização na direção anódica, atinge-se o chamado potencial de pite, que indica a resistência do material à formação de pites, ou seja, quanto maior o potencial, maior a resistência do material na condição de ensaio.

O potencial de pite é marcado por um aumento na densidade de corrente, ocasionada pela quebra da película passiva (Figura 3-11). Nessa etapa os pites estão se formando, portanto pode-se dizer que há um crescimento dos diâmetros (ou da profundidade) dos mesmos até atingir uma corrente crítica que normalmente assume valor de 10^{-3} A/cm^2 . (ASTM G61-86).

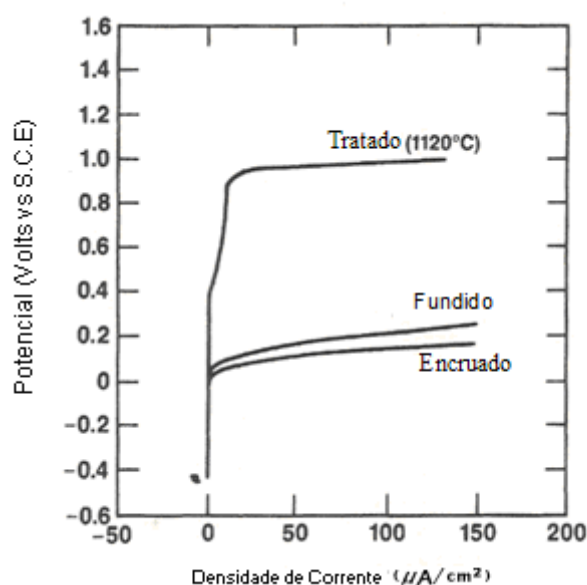


Figura 3-11 – Representação do potencial de pite (SEDRIKS, 1996).

Um modelo de película passiva é apresentado na Figura 3-12. Esta figura apresenta a formação de um filme de óxidos hidratados com estrutura parecida com um gel, que protege o material do contato com o meio corrosivo. Se esta película for quebrada poderá haver a formação de íons metálicos do tipo MOH^+ , que substituem as moléculas de água da película liberando cátions H^+ , que marcam a regeneração da mesma.

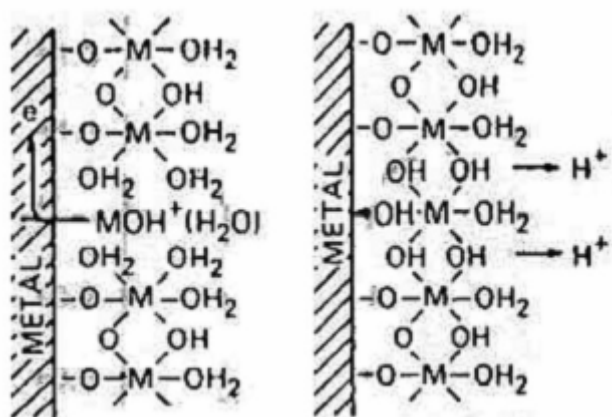


Figura 3-12 - Modelo de película passiva e repassivação (SEDRIKS, 1996).

A quebra dessa película pode ser ocasionada por ataques químicos, na maioria das vezes por íons agressivos como os haletos. Estes íons podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película passiva, por exemplo, a ponte de hidrogênio $\text{MOH} + (\text{H}_2\text{O})$ mostrada na Figura 3-12. Sendo assim ocorre a formação de cloretos metálicos, os quais são solúveis em água, o que facilita a remoção dos mesmos da película passiva. Esta remoção causa a exposição do metal base ao meio corrosivo, e devido à liberação dos íons cloreto, o processo torna-se autocatalítico. Isto origina, por exemplo, os pites (MAGNABOSCO, 2001). Esta quebra é representada pela Figura 3-13.

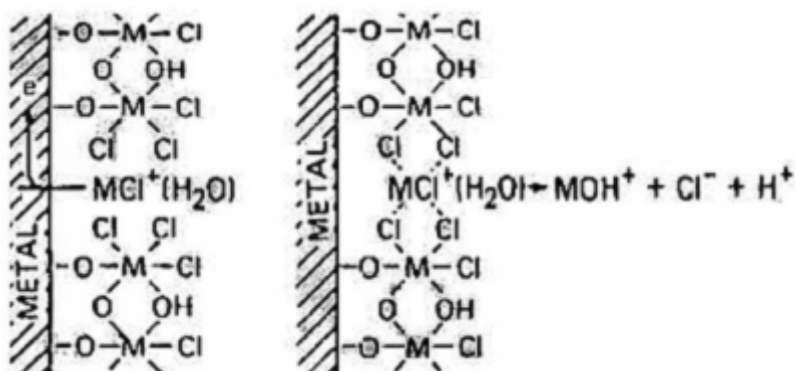


Figura 3-13 - Quebra da película passiva pela ação dos íons cloreto (SEDRIKS, 1996)

3.4 Técnica de Impedância Eletroquímica

Nesta técnica eletroquímica, em lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, como vista na polarização eletroquímica, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Este método é conhecido como método de impedância eletroquímica ou método de impedância AC ou ainda espectroscopia de impedância eletroquímica.

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Uma das limitações do método é a de que ele determina somente a resistência de polarização. Os declives de Tafel têm que ser determinado por outro método.

As medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na figura abaixo. Conforme se pode observar, a aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita por um potenciostato.

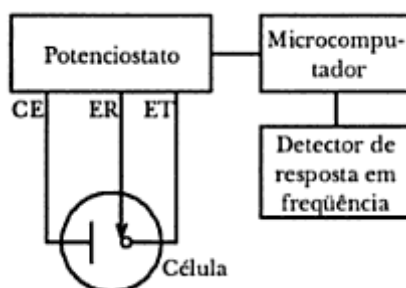


Figura 3-14 – Arranjo experimental típico para impedância eletroquímica. (Woly nec, 2003)

Nos testes de impedância supõe-se que as reações envolvidas são de natureza simples, sendo possível representar a interface metal-eletrólito de um eletrodo conforme a Figura 3-15, através de um circuito elétrico RC equivalente.

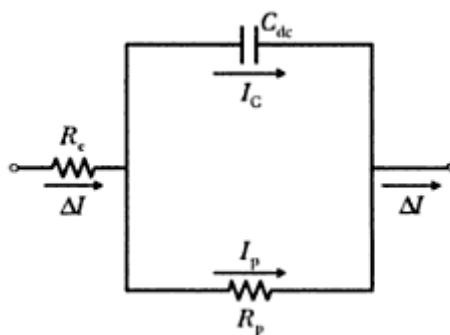


Figura 3-15 – Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. (Wolyneq, 2003)

3.5 Corrosão por Pite

Segundo Gentil (1996) a corrosão por pite é tida como uma corrosão localizada produzindo perfurações no material com tamanho não muito definido, podendo variar de uma pequena a razoável profundidade. Nem sempre se pode identificar a corrosão por pite por meios visuais, o que a torna um dos tipos de corrosão mais temidos, por não ser previsível e sua localização, distribuição e tamanho dependerem da estrutura metálica e das condições ambiente.

Na Figura 3-16 descrevem-se os tipos de pite normalmente encontrados. Podem apresentar-se de maneira estreita na superfície e com grande profundidade (profundo, subsuperficial e horizontal) ou de forma larga na superfície e profundidade rasa, ainda encontram-se pites com grande abertura superficial e grande profundidade; irregular e vertical.

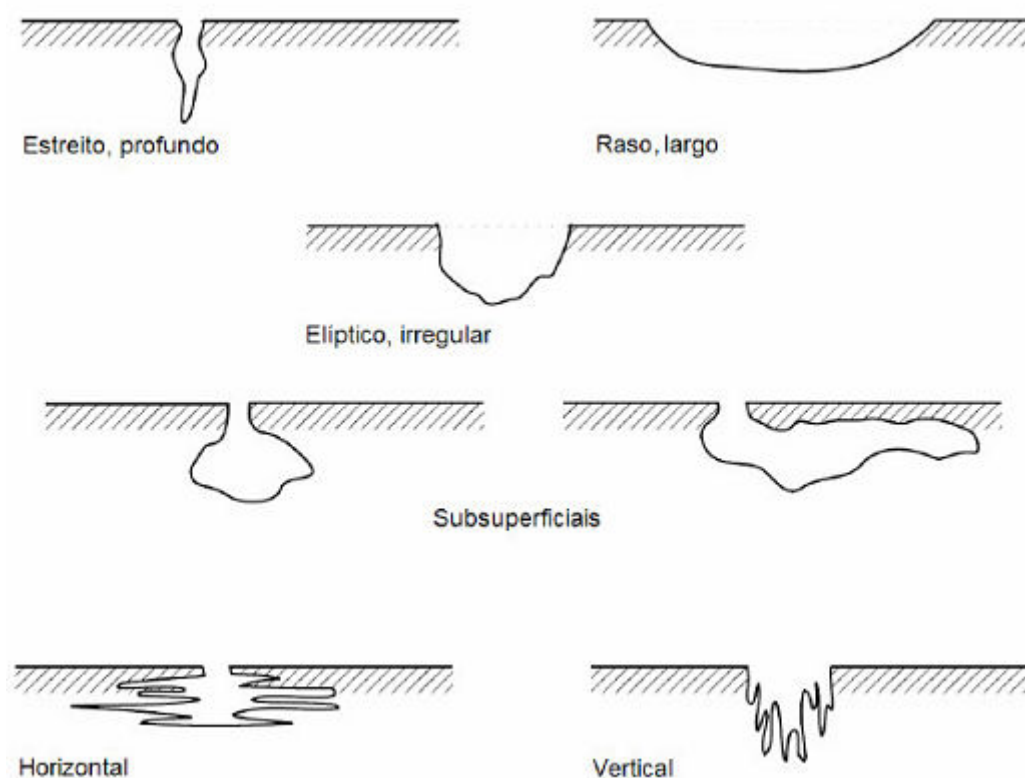


Figura 3-16 - Representação dos principais tipos de pite. (ASTM G46-97, 1999)

Segundo Gentil (1996) as formas de corrosão localizada — por exemplo: alveolar, puntiforme, intergranular e intragranular — são mais prejudiciais aos equipamentos, pois embora a perda de massa seja pequena, as perfurações ou fraturas podem ocorrer em pequeno período de utilização do equipamento.

Entre os fatores que mais freqüentemente estão envolvidos em casos de ataque localizado devem ser citados: relação entre áreas catódica e anódica, aeração diferencial, variação de pH e produtos de corrosão (óxidos por exemplo) presentes na superfície metálica ou formados durante o processo corrosivo. (GENTIL, 1996)

Entre as heterogeneidades que podem originar ataque localizado podem ser citadas aquelas relacionadas com:

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

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

Para evidenciar a importância de considerar essas heterogeneidades, pode-se exemplificar com o pite, que é uma das formas de corrosão mais prejudiciais, pois, embora afete somente pequenas partes da superfície metálica, pode causar rápida perda de espessura do material metálico originando perfurações e pontos de concentração de tensões, ocasionando a diminuição de resistência mecânica do material e conseqüente possibilidade de fratura.

Áreas de estagnação do meio corrosivo possibilitam o ataque por pite, pois favorecem a presença de depósitos e permanência de solução em frestas. Muitas vezes o aumento da velocidade do fluido faz decrescer o ataque por pite, pois diminui a possibilidade da existência de áreas de estagnação ou deposição. (GENTIL, 1996)

A composição química do meio corrosivo ou do material metálico pode influenciar bastante no ataque por pite. Assim, a presença de cloreto no meio corrosivo acelera a formação de pites no aço inoxidável, e as inclusões de sulfetos são responsáveis pelo início do ataque por pite em aço carbono e aço inoxidável. (GENTIL, 1996)

A Tabela 3-2 apresenta o efeito esperado na resistência à corrosão por pite, da adição de alguns elementos em ligas de aço inoxidável.

Tabela 3-2 - Efeito da adição de alguns elementos em ligas de aço inoxidável (Gentil, 1996)

Elemento	Resistência à Formação de Pite
Carbono	Diminui, especialmente em aço sensitizado
Cromo	Aumenta
Enxofre e selênio	Diminui
Molibdênio	Aumenta
Níquel	Aumenta
Nitrogênio	Aumenta
Silício	Diminui: aumenta quando presente com molibdênio
Titânio e nióbio	Diminui em FeCl ₃ ; sem efeito em outros meios

Os mecanismos propostos para explicar o início da formação do pite admitem:

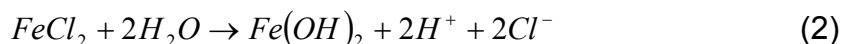
- O íon, como por exemplo, cloreto, penetrando na película de passivação, como a rede cristalina de óxido, existente na superfície do material metálico, aumenta a condutividade iônica da película e ocasiona ataque anódico localizado com formação de pite;
- O íon é adsorvido na interface "película de passivação (óxido)-solução", baixando a energia interfacial, ocorrendo fraturas da película ou deslocamento da mesma.

No início, a formação do pite é lenta, mas, uma vez formado, há um processo autocatalítico que produz condições para um contínuo crescimento do pite. Admitindo-se aço em presença de água aerada contendo cloreto, a ação autocatalítica pode ser explicada considerando-se as possíveis reações no interior do pite:

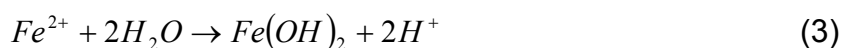
- Na área anódica, dentro do pite, ocorre a oxidação do aço com formação dos íons Fe²⁺, Cr²⁺ e Ni²⁺, e exemplificando com o ferro tem-se



produzindo um excesso de carga positiva nessa área e ocasionando a migração, para dentro do pite, de íons cloreto que têm maior mobilidade do que íons OH^- , para manter a compensação de cargas, com o conseqüente aumento da concentração do sal, $FeCl_2$. Este sal sofre hidrólise, formando ácido clorídrico, HCl ($H^+ + Cl^-$)



ou



- O aumento da concentração de íons H^+ , isto é, decréscimo de pH, acelera o processo corrosivo, pois tem-se o ataque do material metálico pelo HCl formado



ou



com conseqüente formação do $FeCl_2$, que voltará a sofrer a hidrólise conforme reação (2), mantendo a continuidade do processo corrosivo;

- Como o oxigênio tem solubilidade praticamente nula em soluções aquosas concentradas de sais, não se tem no interior do pite a redução do oxigênio segundo a reação



e sim a reação



- As inclusões de sulfeto no aço aceleram a formação de pites e a razão está no fato de que decréscimo do pH, no interior do pite, ocasiona a solubilização de inclusões como MnS:



e o H₂S pode se dissociar nos íons S²⁻ ou HS⁻, que aceleram o ataque corrosivo.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os materiais foram obtidos como barras redondas de ¼ pol. E cortadas com comprimento de aproximadamente 1 centímetro para posterior confecção dos corpos de prova.

Foi realizado tratamento conforme Tabela 4-1 com conseqüente resfriamento brusco em água.

Tabela 4-1 – Tratamento realizado nas amostras estudadas

Tempo de Permanência em Forno (Horas)		
Temperatura (°C)	AISI 304	AISI 316
800	1	1

Para a realização dos ensaios foram preparadas quatro amostras em condições distintas, a citá-las:

- Aço 304 tratado à 800°C por 1 hora, resfriado em água;
- Aço 304 “como recebido”;
- Aço 316 tratado à 800°C por 1 hora, resfriado em água;
- Aço 316 “como recebido”;

O estado “como recebido” refere-se à amostra sem alteração, estando na mesma condição como foi comprada, ou seja, laminada.

A fim de confirmar o tipo de material das amostras, foi realizada análise da composição com auxílio do EDS¹.

4.2 Preparação dos Corpos de Prova e Caracterização Microestrutural

As amostras foram embutidas com resina acrílica, gerando corpos de prova com áreas de 0,25 cm² (Figura 4-1) que foram usadas nos ensaios de polarização.

Para a análise metalográfica, as amostras foram embutidas em baquelite (Figura 4-2).



Figura 4-1 – Amostra utilizada no ensaio de polarização



Figura 4-2 – Amostras utilizadas para metalografia

¹EDS - ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X

Os corpos de prova foram lixados progressivamente de 220 à 1200 mesh para posterior teste eletroquímico.

Para a revelação microestrutural, foi feito ataque químico com reagente Vilela, que não se mostrou eficaz. Foi testado um reagente composto de 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5 ml de glicerina. Após o ataque, as amostras foram lavadas com água e álcool etílico absoluto, sendo então secas com jato de ar quente. A análise metalográfica foi feita com o auxílio de microscópio óptico *Olympus*, mostrado na Figura 4-3. Posteriormente foi refeita a análise utilizando o MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) e análise da composição com auxílio do EDS.



Figura 4-3 – Microscópio óptico utilizado na metalografia

4.3 Ensaios de Polarização Potenciodinâmica

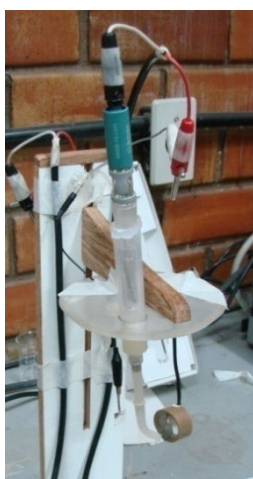
Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram conduzidos em solução 0,6M (3,56% em peso) de cloreto de sódio (NaCl), naturalmente aerada. Cada solução foi usada para 4 ensaios e depois descartada, evitando assim contaminações.

Com o auxílio do potenciostato PG39 do Laboratório de Materiais da UFES (DEM-CT), mostrado na Figura 4-4, foi realizada a polarização potenciodinâmica das amostras.

Foram utilizados o eletrodo de Ag/AgCl como referência e uma lâmina de platina de 1cm² como contra-eletrodo (Figura 4-5). O eletrodo de trabalho foi constituído pelas amostras lixadas até obtenção do acabamento descrito anteriormente.



Figura 4-4 – Potenciostato utilizado nos ensaios de polarização



(a)



(b)

Figura 4-5 – (a) Conjunto de célula de três eletrodos; (b) Ampliação mostrando o contra eletrodo (à esquerda), capilar (centro) e eletrodo de trabalho (à direita)

Após o lixamento, as amostras foram limpas com água destilada e secas com ar quente; em seguida foram imersas na solução 0,6 M de NaCl, naturalmente aerada, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão, partindo do potencial de circuito aberto (E_{ca}) e realizando uma varredura contínua e ascendente do potencial com taxa de 1mV/s. A interrupção do ensaio ocorre quando a densidade de corrente anódica atinge 10 mA/cm².

Foram estudadas três temperaturas de eletrólito: 25°C, 60°C e 80°C. Ao final da polarização, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada, sendo então

secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação no microscópio óptico.

O aquecimento da solução foi possível através de uma chapa de aquecimento do Laboratório de Materiais da Ufes (DEM-CT), possuindo resistência de aquecimento com controle de temperatura.

Os ensaios foram repetidos 2 vezes, e a partir deles foram determinados os potenciais de pite (E_{pite}) para avaliação da resistência a corrosão localizada, comparando-se os resultados obtidos em diferentes temperaturas de eletrólito. A morfologia de pites foi avaliada por microscopia óptica, comprovando a formação dos mesmos, bem como o resultado visual das diversas amostras.

Tem-se um exemplo de como os potenciais foram obtidos na Figura 4-6.

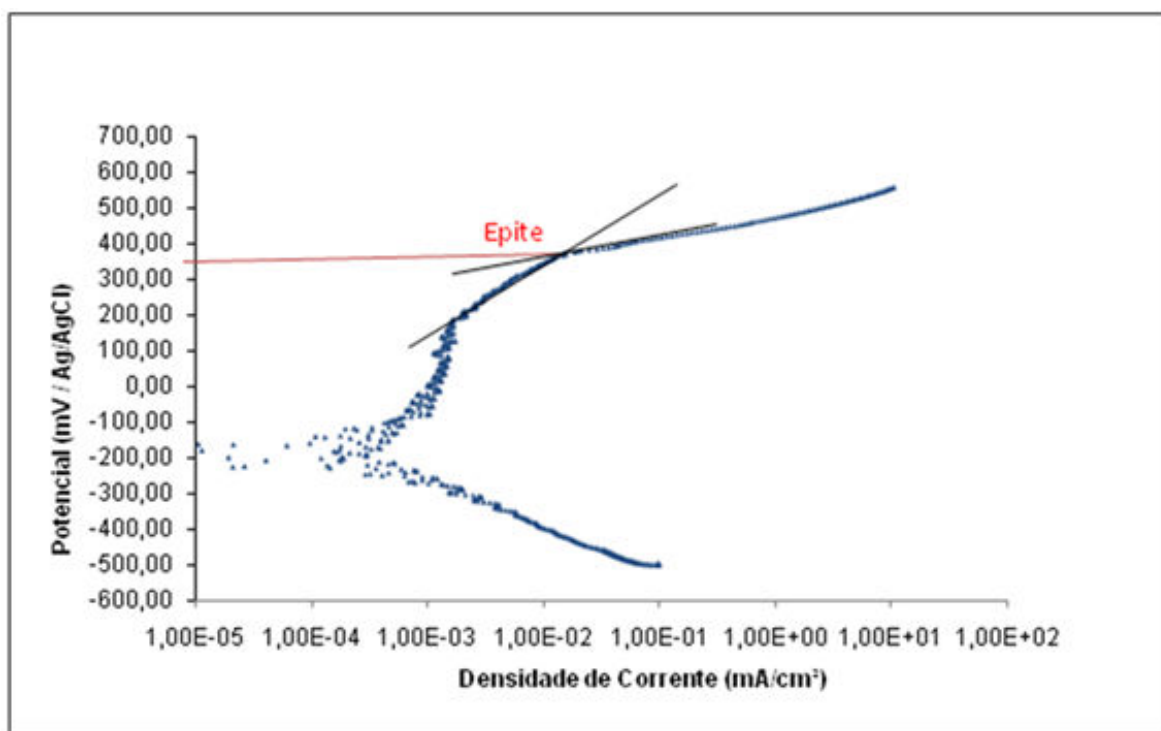


Figura 4-6 – Curva de polarização potenciodinâmica para o aço 316 solubilizado.

5 Resultados e Discussões

Os resultados da composição das amostras podem ser observados a seguir.

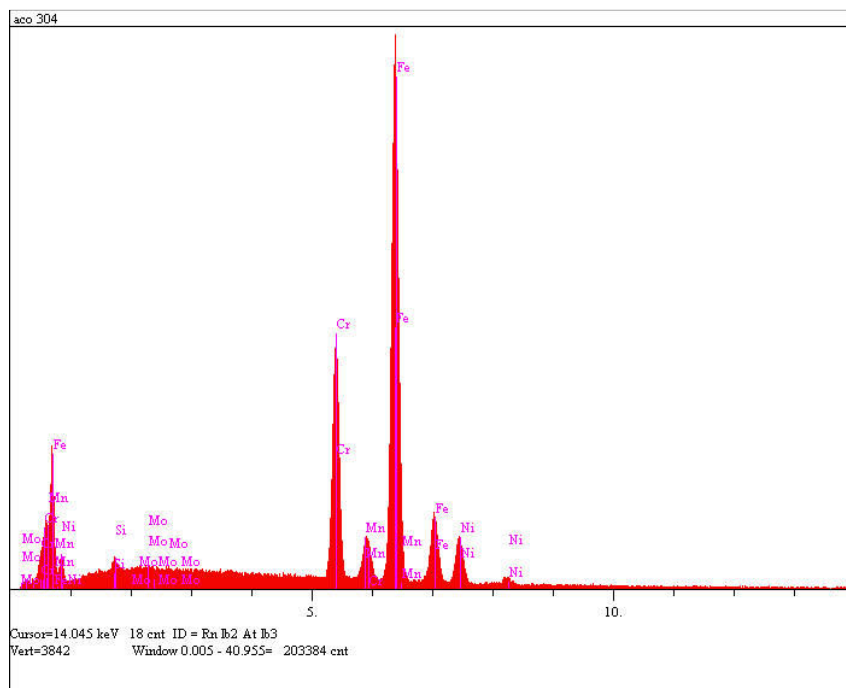


Figura 5-1 – Espectro da liga 304 obtido por EDS

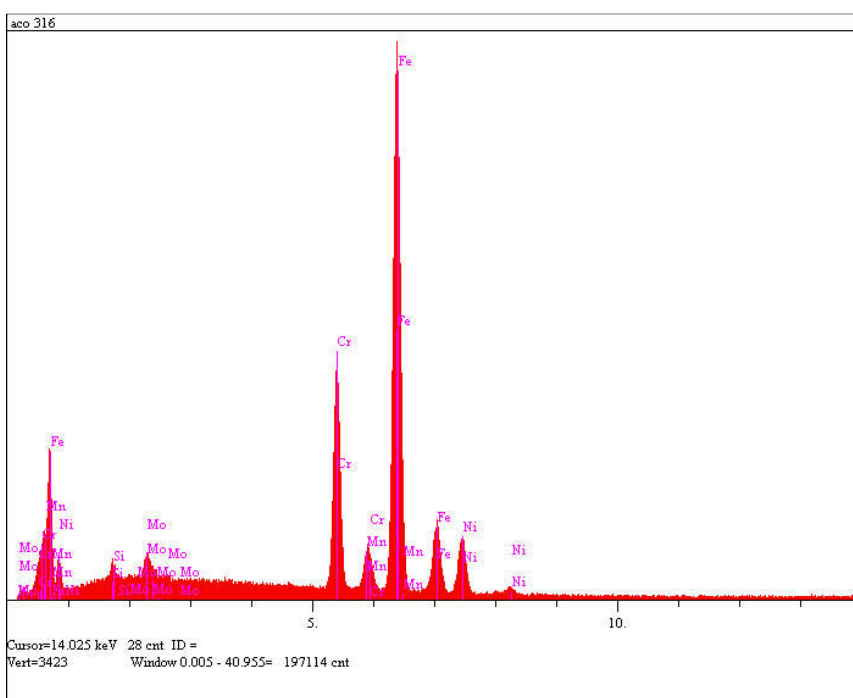


Figura 5-2 – Espectro da liga 316 obtido por EDS

Tabela 5-1 – Composição química das amostras

Composição (% em peso)					
Tipo AISI	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
304	18,509	8,829	0,354	1,573	0,746
316	16,493	10,248	3,427	1,535	0,903

Comparação os resultados apresentados na Tabela 5-1 com a Tabela 3-1, é possível verificar que as amostras possuem composição química conforme esperado para as referidas ligas.

A microestrutura obtida por microscópio ótico é apresentada nas Figura 5-3 à Figura 5-6. Nota-se nas amostras “como recebidas” a presença de marcas características de trabalho à frio ou laminação. As amostras tratadas apresentaram maclas de recozimento, característico em aços inoxidáveis.

O reagente Vilela não foi eficaz no ataque das amostras, desta forma foram realizados vários testes para obtenção de um reagente capaz de revelar a microestrutura.

Os ataques foram satisfatórios com o reagente contendo: 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml de glicerina. O tempo de exposição ao reagente foi de 60 segundos.

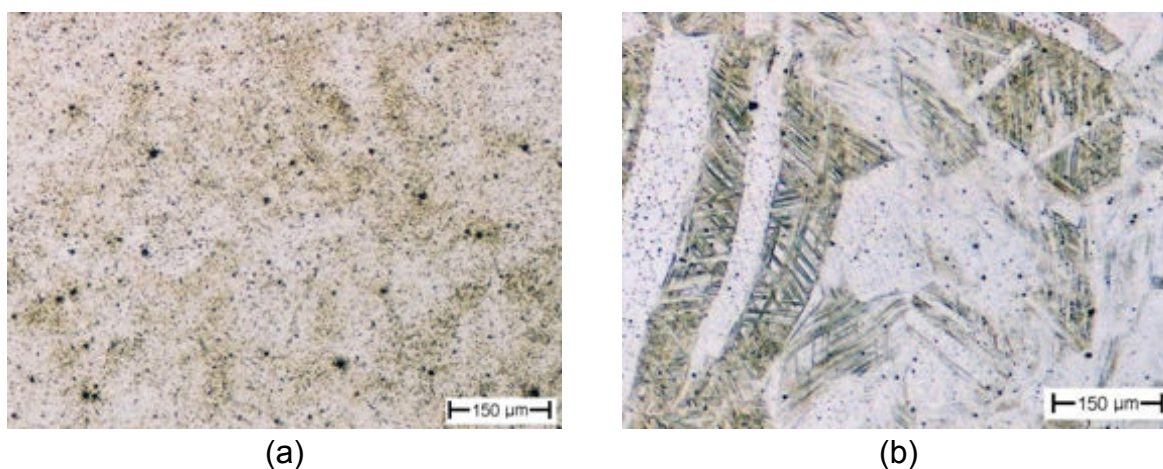


Figura 5-3 – Microestrutura da amostra de 304 “como recebida”. (a) Ataque com Reagente Vilela. (b) Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.

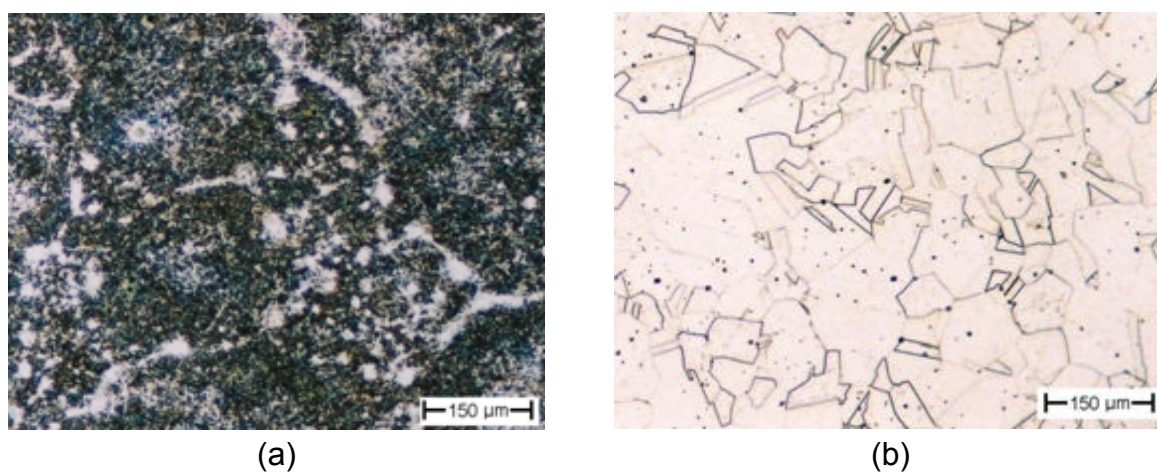


Figura 5-4 – Microestrutura da amostra de 304 tratada. (a) Ataque com Reagente Vilela. (b) Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.

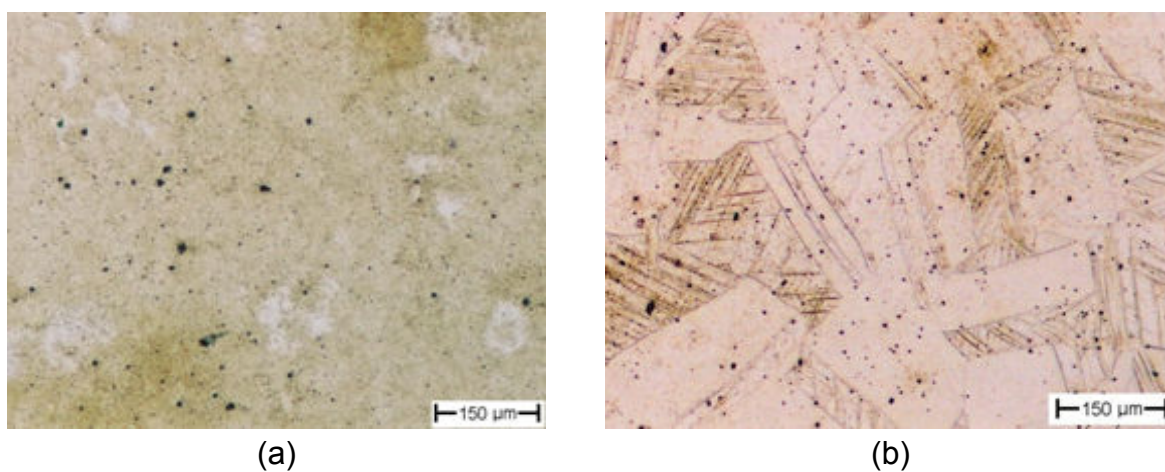


Figura 5-5 – Microestrutura da amostra de 316 “como recebida”. (a) Ataque com Reagente Vilela. (b) Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.

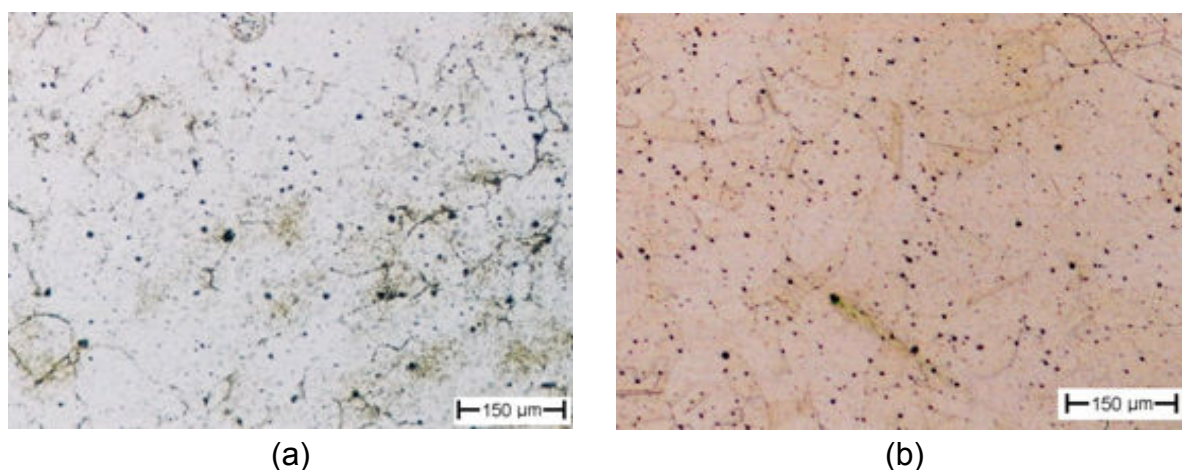


Figura 5-6 – Microestrutura da amostra de 316 tratada. (a) Ataque com Reagente Vilela. (b) Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.

A fim de observar com maiores detalhes a microestrutura das amostras, foi realizado análise em MEV e composição com EDS. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

A Figura 5-7 apresenta a microestrutura para a amostra de aço 316 no estado “como recebido”.

Conforme apresentado na Figura 5-7-(a) e na Tabela 5-2, podemos verificar que a região 1 apresenta formação de óxido de cromo (Cr_2O_3), óxido de manganês (Mn_3O_4) e provavelmente espinélios de manganês-cromo (Cr_2MnO_4), além da presença de Ti e Ca.

A região 2 apresenta composição normal para o aço 304, com presença de Ti, Co e O. As “riscas” observadas são marcas de trabalho a frio, característica das bandas de deslizamento.

A região 3 apresentou composição normal para o aço 304 com presença de S provavelmente presente na forma de sulfeto de manganês (MnS).

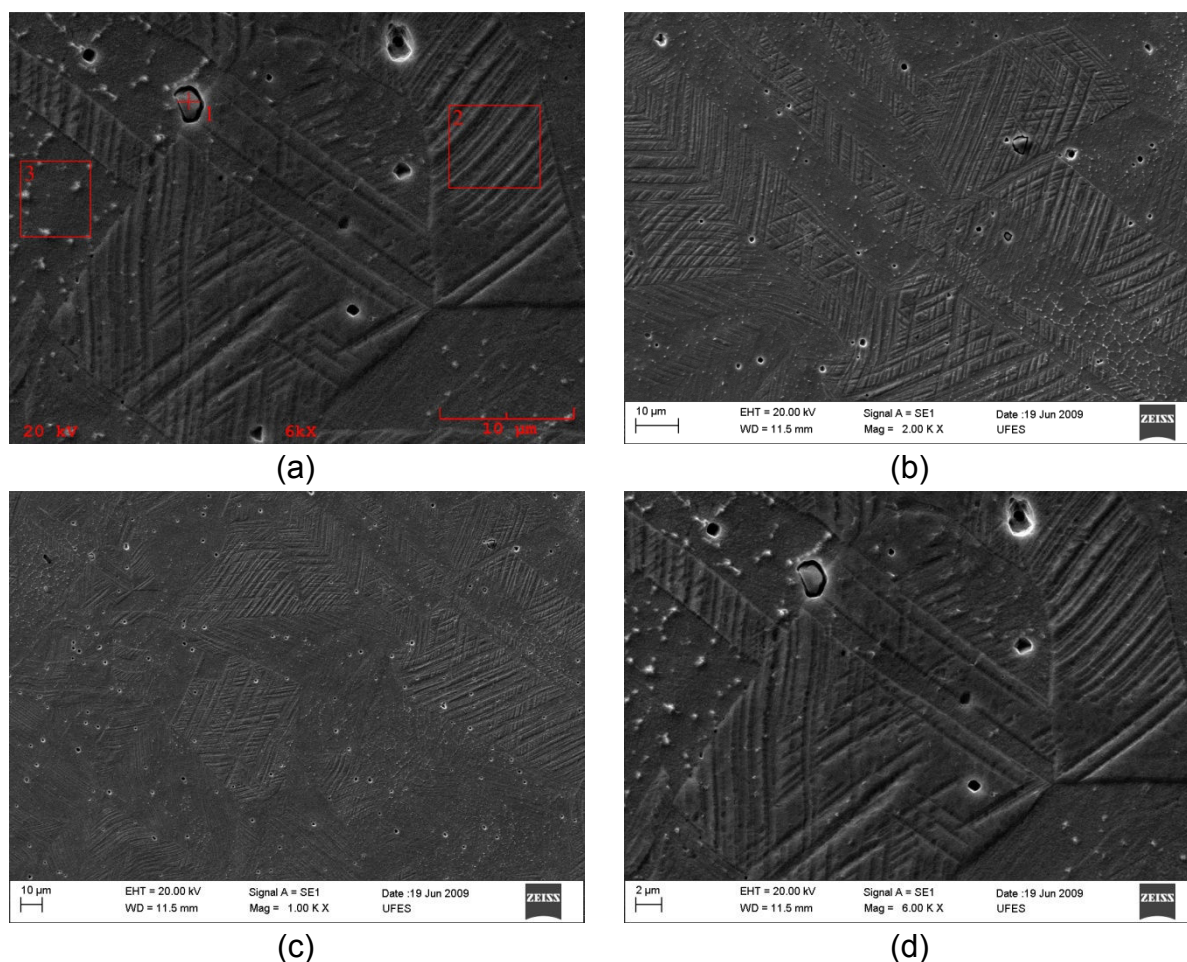


Figura 5-7 – Microestrutura da amostra de 304 “como recebida”. Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.

Tabela 5-2 – Composição das Regiões mostradas na Figura 5-7 (a)

Composição (% Peso)												
Região	C	O	Si	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
1	0,51	30,687	1,716	-	0,342	1,102	33,162	18,602	10,646	0,251	1,098	0,183
2	1,800	2,244	0,685	0,031	-	0,131	18,693	1,713	65,652	0,978	8,887	0,371
3	0,91	-	0,588	0,065	-	-	18,962	1,577	68,165	1,103	8,784	0,275

A Figura 5-8 (a) apresenta a microestrutura para a amostra de aço 304 aquecida à 800°C por 1 hora e resfriada em água. É possível observar as maclas de recozimento e grãos equiaxiais. Na Figura 5-8 (b) é possível observar “pontos escuros” com contornos brancos, estes pontos caracterizam vazios, que são frutos

de corrosão seletiva. Provavelmente estas regiões continham carbonetos, em especial carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6) que foram atacados pelo reagente utilizado.

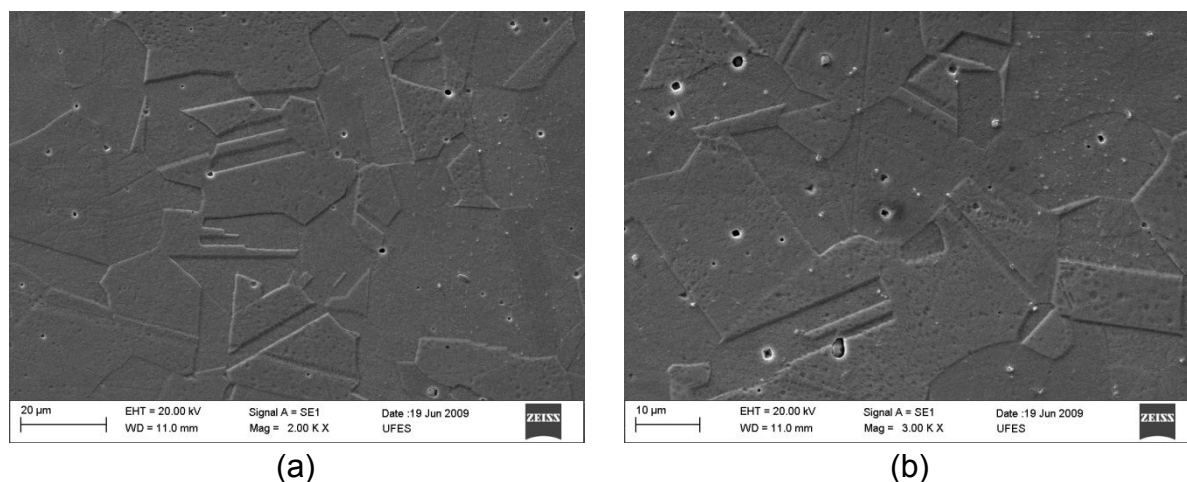


Figura 5-8 – Microestrutura da amostra de 304 tratada. Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.

A Figura 5-9 (a) apresenta a microestrutura para a amostra de aço 316 no estado “como recebido”. Como visto no caso do 304, é possível observar marcas de trabalho a frio ou laminação, caracterizadas pelas bandas de deslizamento.

Tabela 5-3 – Composição das Regiões mostradas na Figura 5-9 (b)

Composição (% Peso)												
Região	C	O	Si	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
1	-	2,542	0,817	-	-	-	16,768	1,745	63,086	1,114	10,441	3,224

Na Figura 5-9 (b) é observado a presença de vazios, que como visto anteriormente, podem ter ocorrido por meio de corrosão seletiva de carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6). Foi localizado um precipitado (região 1), que segundo composição na Tabela 5-3, caracteriza um óxido, provavelmente de molibdênio (MoO_3) ou cromo (Cr_2O_3).

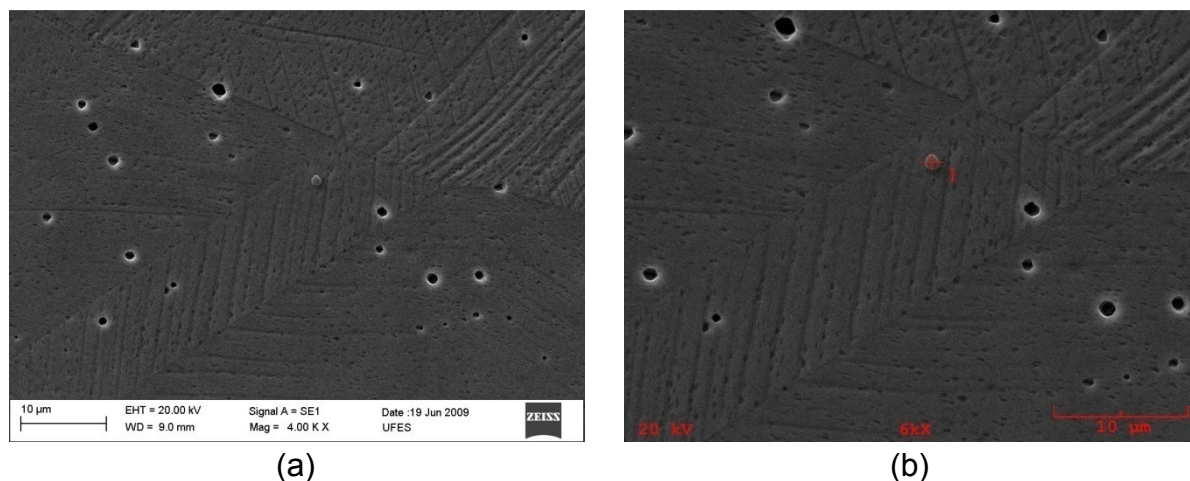


Figura 5-9 – Microestrutura da amostra de 316 “como recebida”. Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.

A Figura 5-10 apresenta a microestrutura da amostra de aço 316 aquecida à 800°C por 1 hora e resfriada em água. É possível notar maclas de recozimento, além de indicadores da formação de carbonetos como discutido anteriormente.

Conforme a

Tabela 5-4, podemos verificar que a região 1 apresenta formação de óxido de cromo (Cr_2O_3), óxido de manganês (Mn_3O_4) e provavelmente espinélio de manganês – cromo (Cr_2MnO_4), além da presença de Ti.

A região 2 apresenta composição normal para o aço 316, com presença Co e O.

A região 3 apresenta composição normal para o aço 316 com presença de Co.

A região 4 apresentou excesso de Si e Mn. Provavelmente é um Sulfeto de Manganês (MnS)

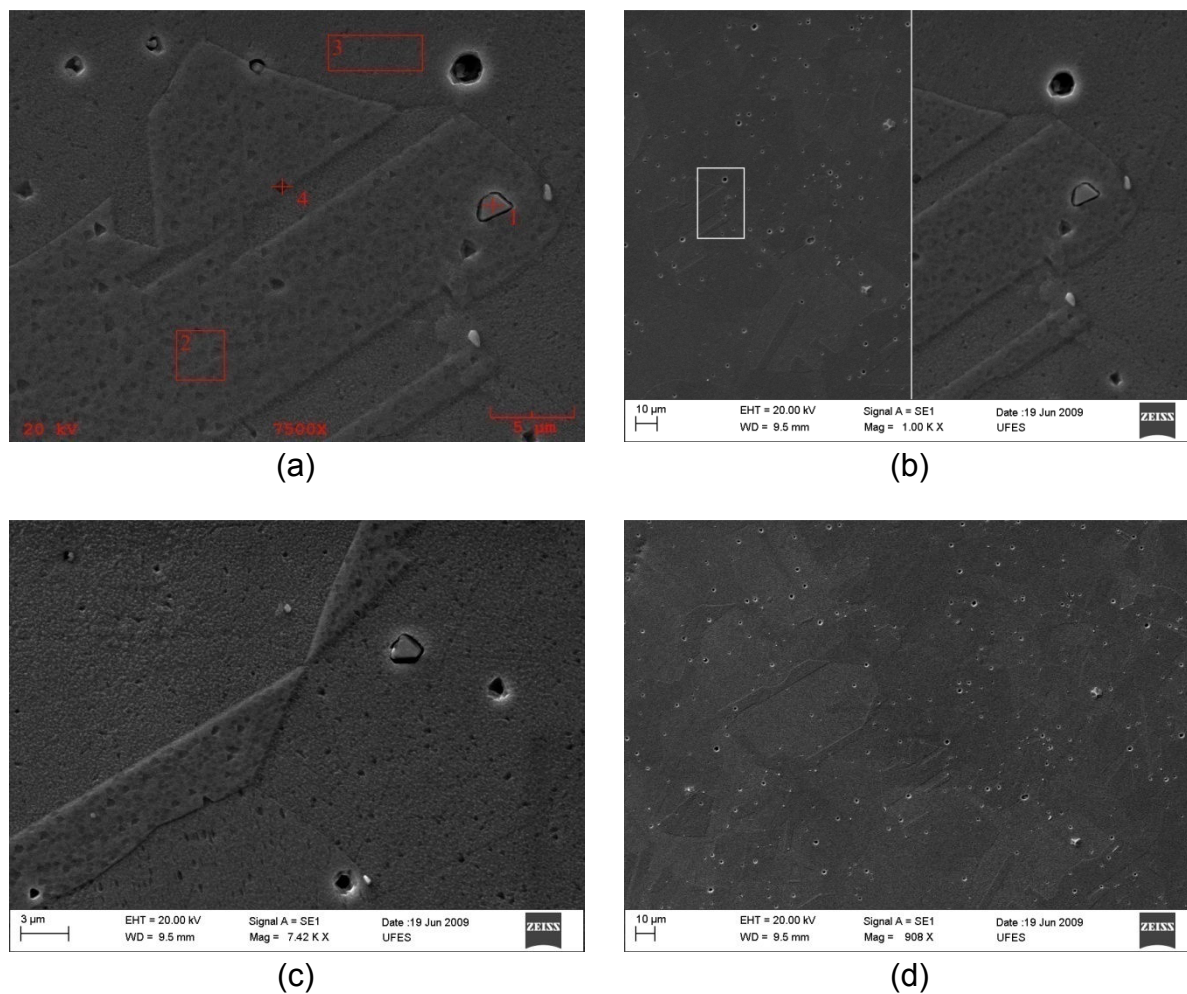


Figura 5-10 – Microestrutura da amostra de 316 tratada. Ataque com 10ml ácido acético, 10ml ácido nítrico, 15ml ácido clorídrico e 5ml glicerina.

Tabela 5-4 – Composição das Regiões mostradas na Figura 5-10 (a)

Região	Composição (% Peso)											
	C	O	Si	S	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
1	-	26,994	0,41	0	-	1,482	34,069	18,102	13,808	0,287	1,748	0,896
2	-	2,49	0,567	0,002	-	-	16,574	1,509	65,152	1,086	9,694	2,926
3	-	-	0,65	0	-	-	17,267	1,566	66,306	0,84	9,844	3,323
4	-	-	3,161	0,06	0,515	0,088	17,15	3,796	62,127	0,993	8,87	2,66

As curvas de polarização geradas nos ensaios eletroquímicos são mostradas a seguir, de forma a comparar os efeitos da temperatura de eletrólito e dos diferentes materiais utilizados nos ensaios.

As amostras foram fotografadas após os ensaios a fim de avaliar a formação de pites e comparar qualitativamente a resistência das amostras.

A Figura 5-11 à Figura 5-13 mostram o comportamento das diversas amostras, sendo possível identificar a formação do pite (aumento na densidade de corrente).

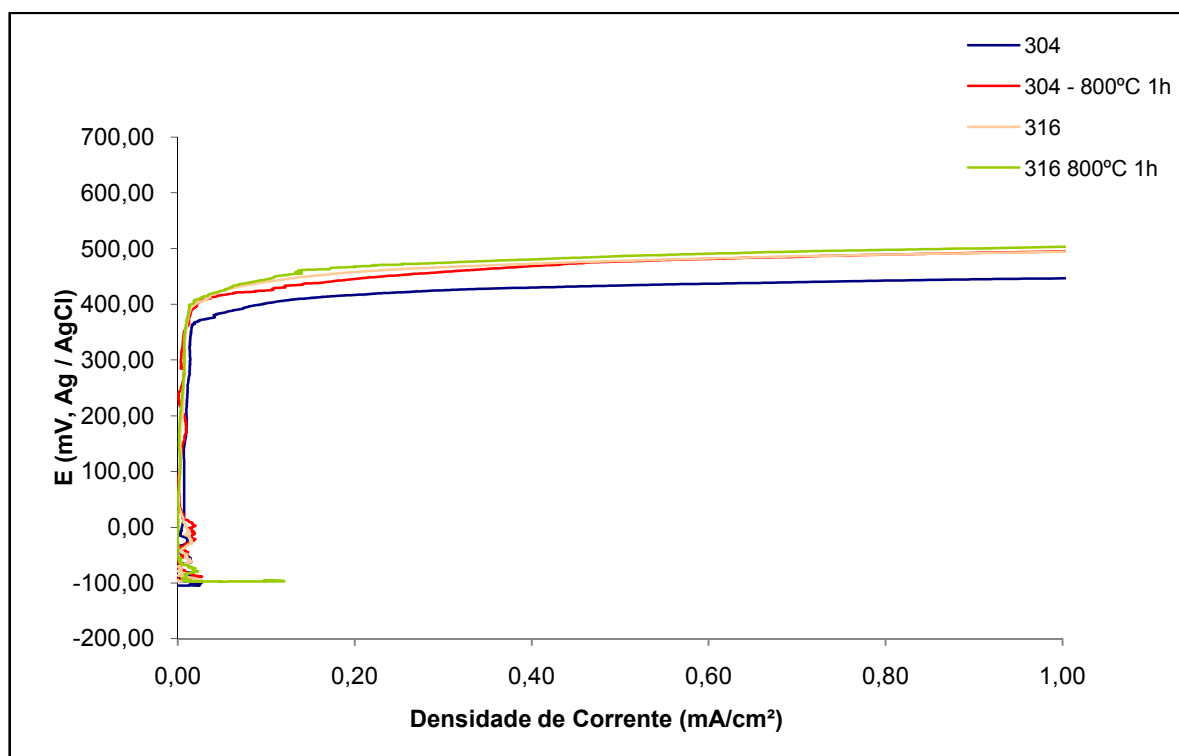


Figura 5-11 – Curvas de polarização à 25°C

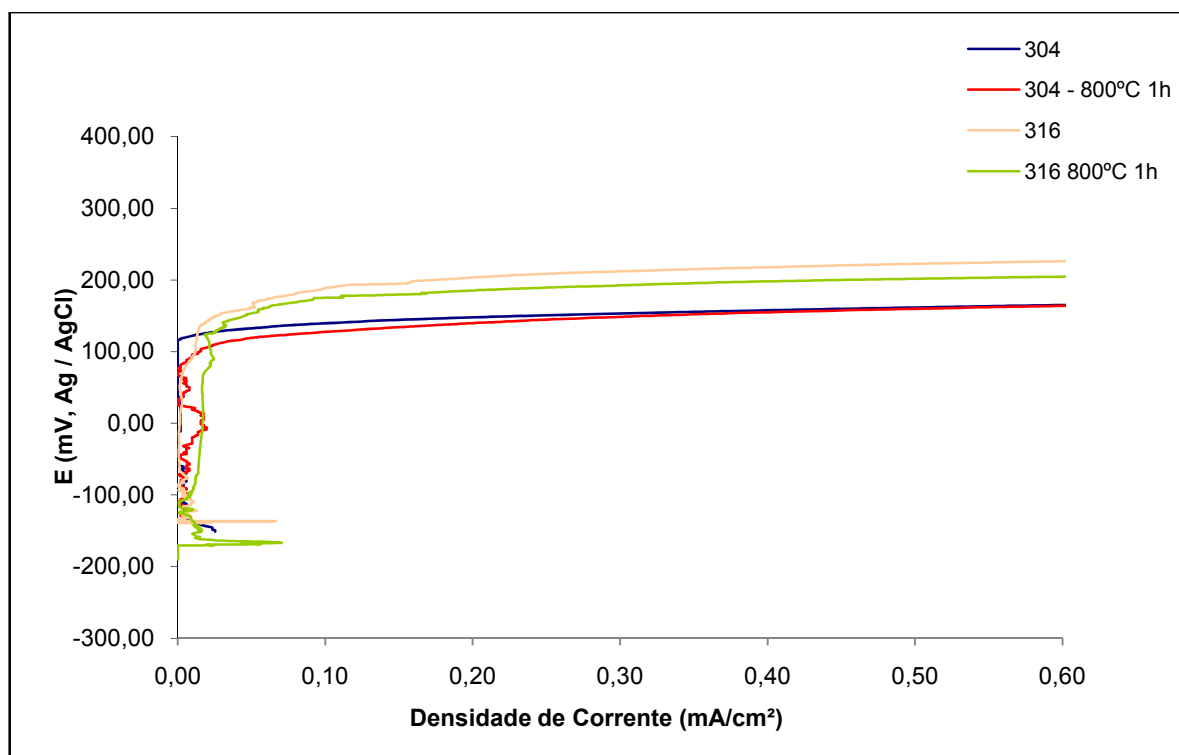


Figura 5-12 – Curvas de polarização à 60°C

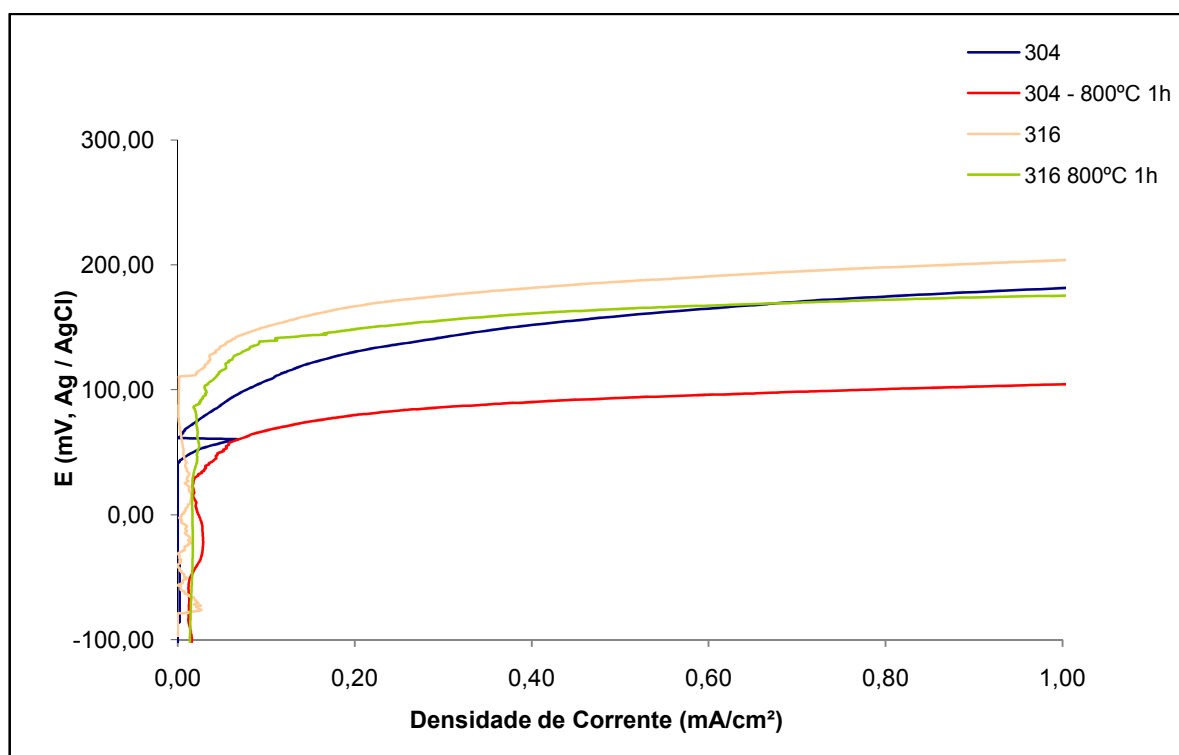


Figura 5-13 – Curvas de polarização à 80°C

A Figura 5-14 à Figura 5-17 mostram a influência da temperatura do eletrólito. Percebe-se a queda do potencial de formação de pite com o aumento da temperatura.

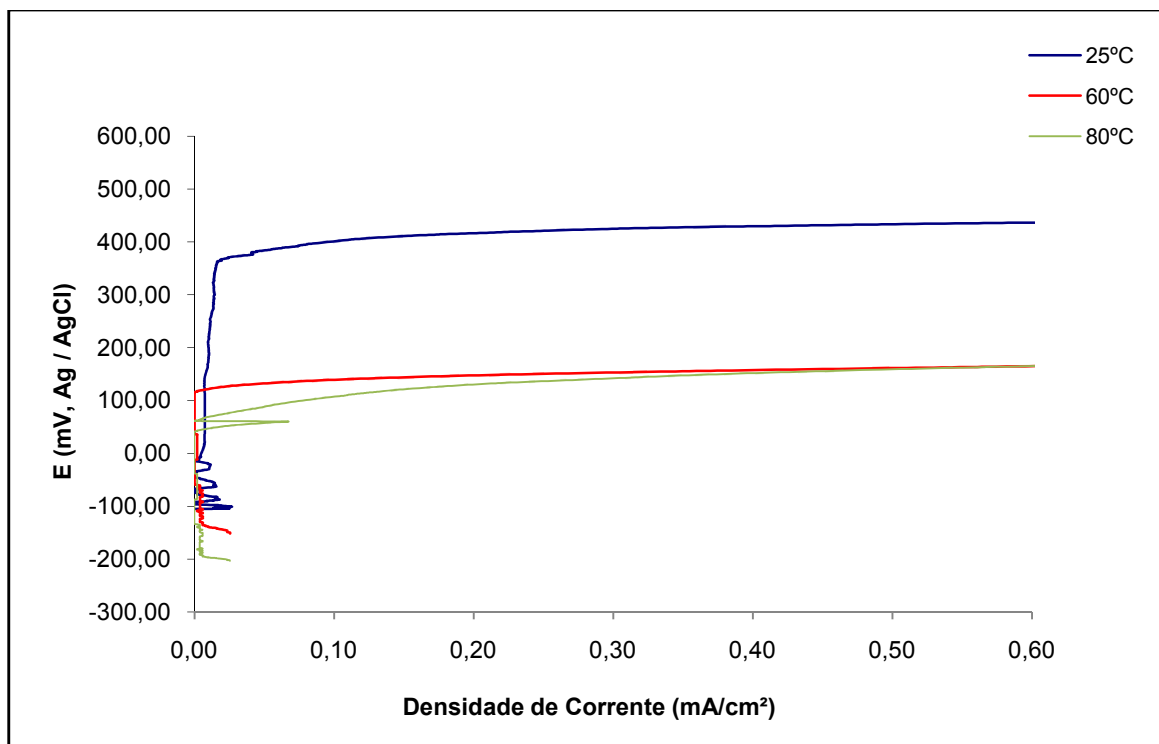


Figura 5-14 – Curvas de polarização para o aço 304 “como recebido”

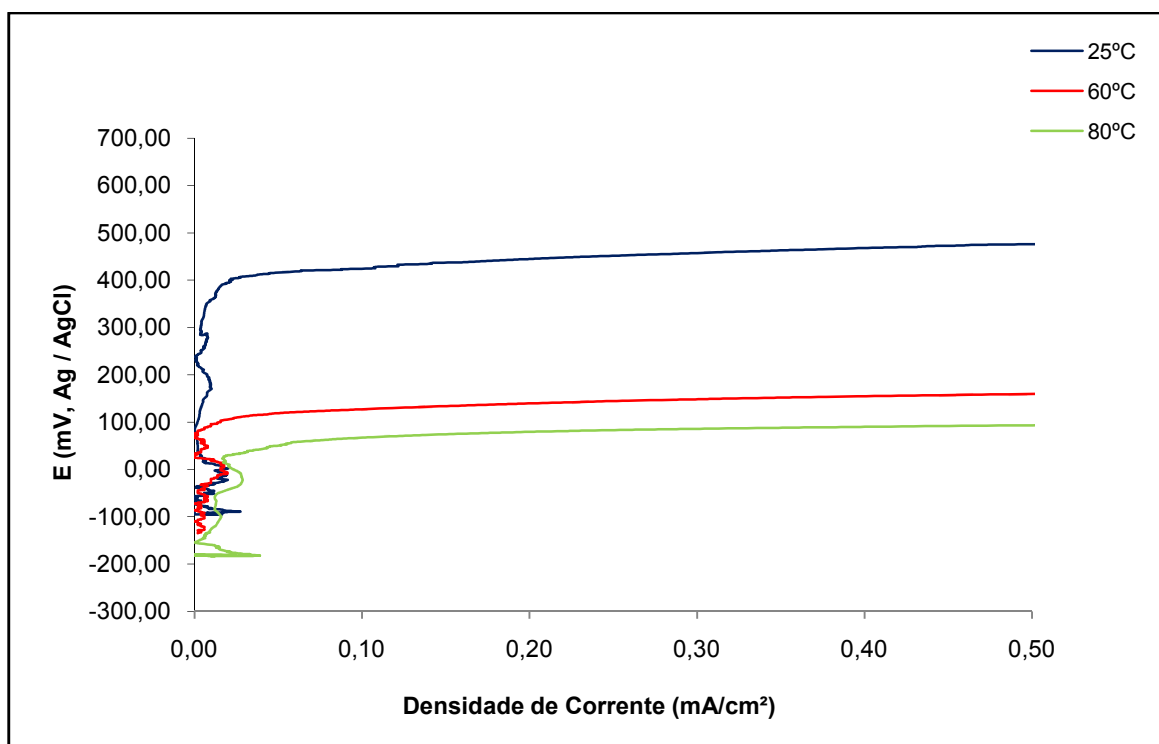


Figura 5-15 – Curvas de polarização para o aço 304 tratado

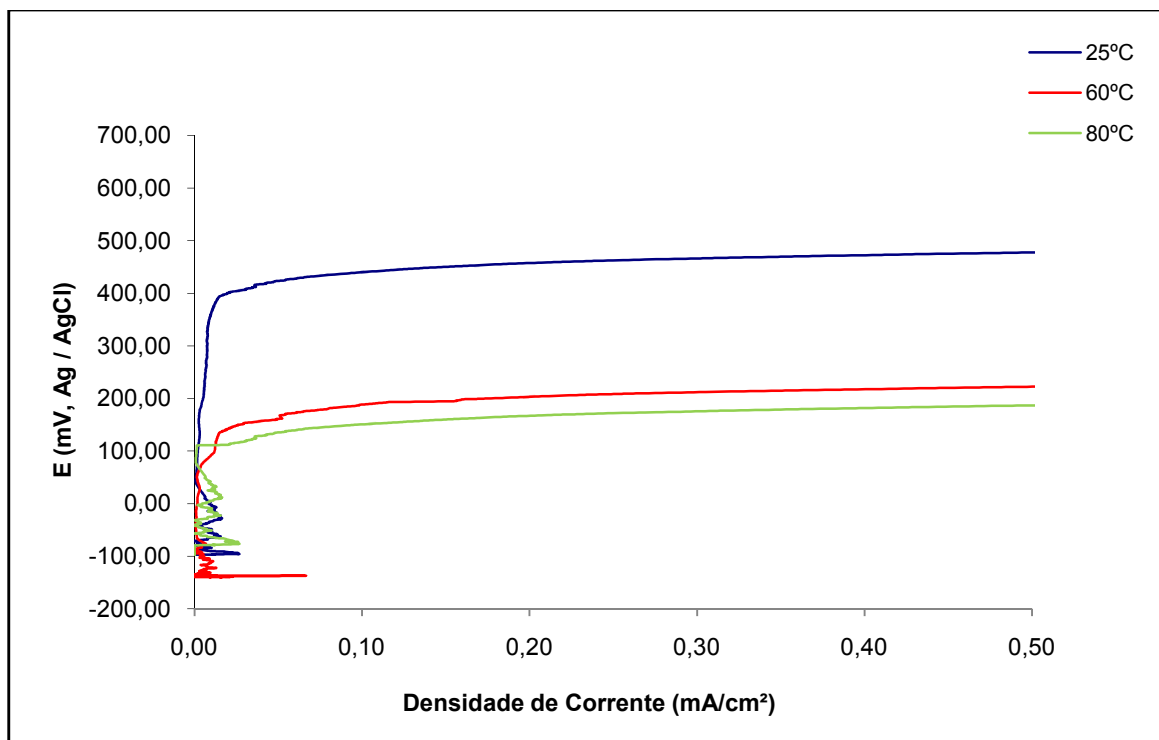


Figura 5-16 – Curvas de polarização para o aço 316 “como recebido”

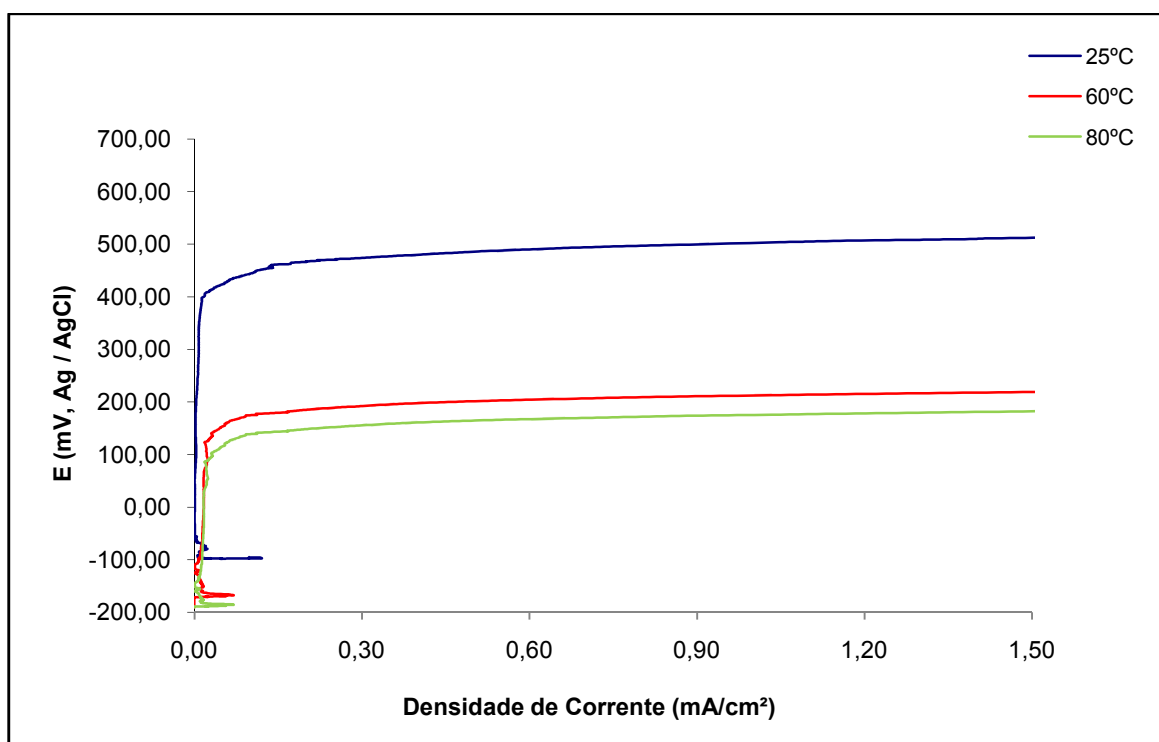
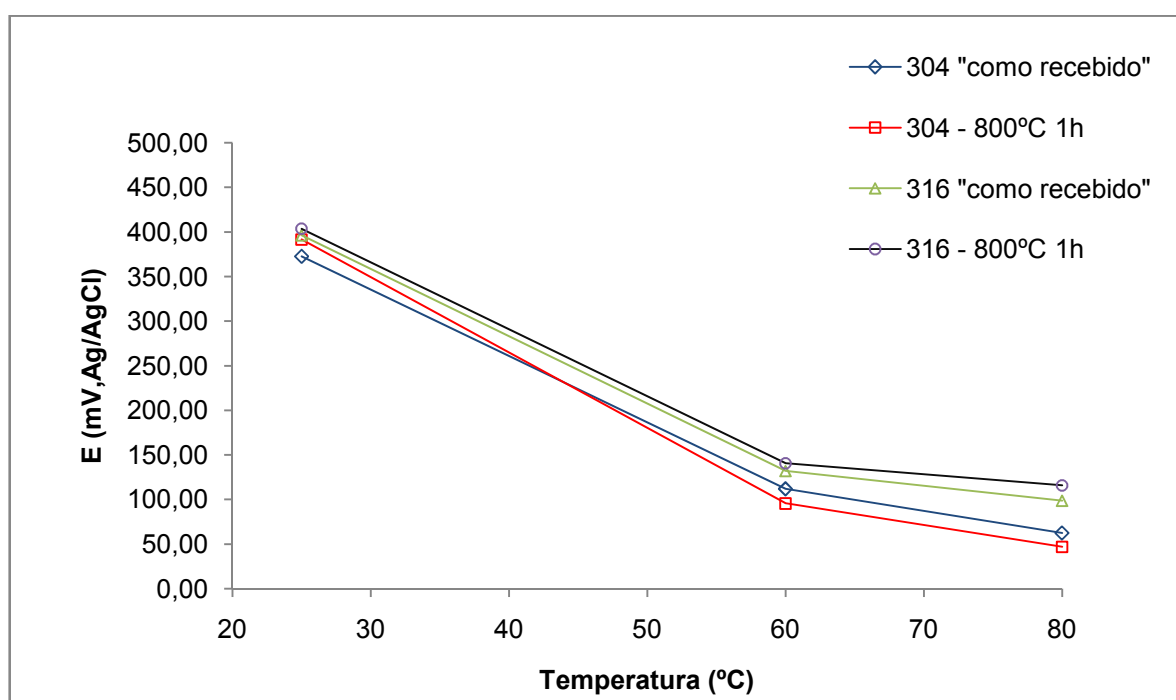


Figura 5-17 – Curvas de polarização para o aço 316 tratado

Tabela 5-5 – Variação do potencial de formação de pite com a temperatura

Amostra	Epite (mV)		
	25°C	60 °C	80 °C
304 "como recebido"	372,75	111,96	62,45
304 - 800°C 1h	391,55	95,70	47,07
316 "como recebido"	405,13	138,23	87,84
316 - 800°C 1h	403,66	140,53	87,17

O gráfico apresentado na Figura 5-18 mostra nitidamente que o aumento da temperatura provoca a diminuição do potencial de formação de pite (Epite). Este resultado também pode ser visto na Tabela 5-5.

**Figura 5-18 – Efeito da temperatura sobre o potencial de formação de Pite.**

Segundo Laycock e Newman (1998), a temperatura aumenta o coeficiente de difusão dos íons metálicos, favorecendo a cinética da corrosão. A nucleação do pite ocorre em regiões “defeituosas”, preferencialmente na presença de precipitados como, por exemplo, o MnS. O crescimento do pite depende da movimentação dos produtos das reações eletroquímicas, desta forma, deve-se haver um transporte de espécie, que pode ser equacionado segundo a Lei de Fick. O resultado observado por Laycock e Newman (1998) são apresentados na Figura 5-19, e são similar aos resultados apresentados neste trabalho (Figura 5-18).

A Figura 5-19 mostra uma tendência linear, o que não é visto na Figura 5-18, porém é possível observar variáveis que afetam a comparação direta dos resultados, entre elas, lixamento (220 mesh) e a concentração (1M NaCl) adotados por Laycock e Newman (1998) que diferem das adotadas nos ensaios apresentados neste trabalho, a saber, lixamento (1200 mesh) e concentração de 0,6M NaCl.

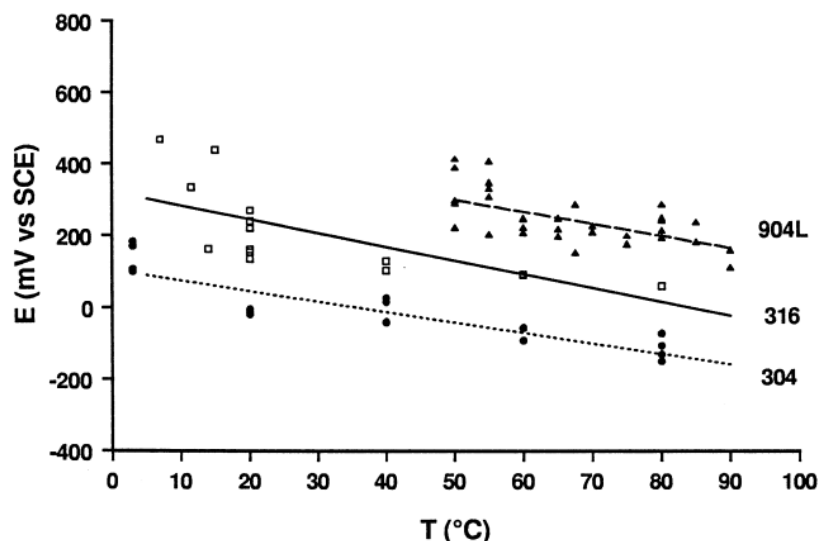


Figura 5-19 – Potencial de Pite versus temperatura para os aços inoxidáveis 304, 316 e 904L em solução 1M NaCl, com superfície lixada à 220 mesh (LAYCOCK e NEWMAN, 1998)

Sedriks (1996) apresenta a relação do Epite em relação a concentração molar de NaCl (Figura 5-20), sendo verificado a diminuição de Epite com o aumento da concentração devido a maior condutividade da solução.

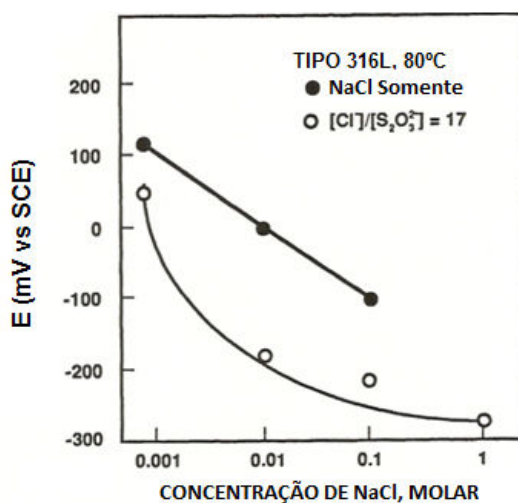


Figura 5-20 – Deslocamento do potencial de pite versus concentração de NaCl para o aço inoxidável 316L à 80°C. (SEDRIKS, 1996).

A Figura 5-21 apresenta o efeito da temperatura no Epite. Segundo Sedriks (1996), após 70°C o potencial de formação de pite na liga 316 se mantém aproximadamente constante, e o comportamento na liga 304 apresenta um declínio linear.

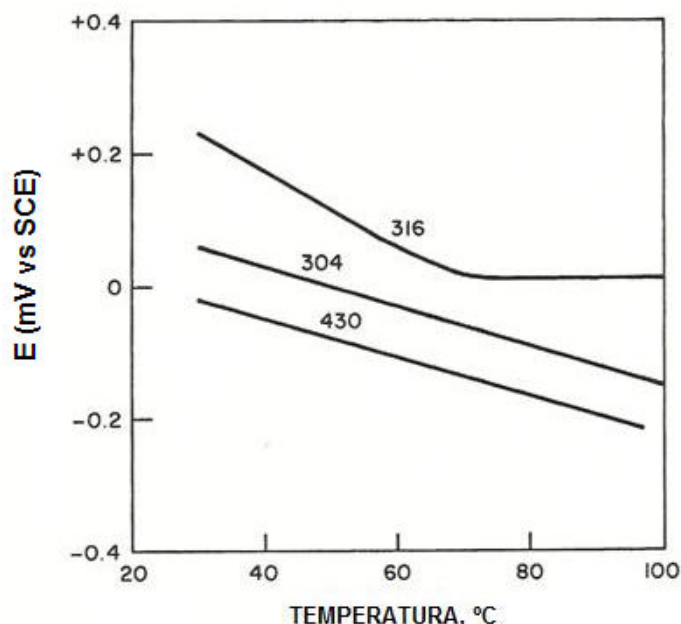


Figura 5-21 – Efeito da temperatura no potencial de pite para vários aços inoxidáveis em meio contendo 3% NaCl. (SEDRIKS, 1996).

Nos resultados apresentados na Figura 5-18, observa-se uma tendência a redução do declínio no Epite em função da temperatura, similar ao resultado apresentado por Sedriks (1996) na Figura 5-21.

O aumento da corrosão localizada ou propriamente a facilidade de sua ocorrência pode ser explicada devido o aumento da “mobilidade” dos íons envolvidos nas reações eletroquímicas. Em especial, o aumento da temperatura ocasiona o aumento da mobilidade dos íons cloreto, facilitando as reações na interface da película passivadora, o que permite a quebra desta “barreira” de forma facilitada. (LAYCOCK e NEWMAN, 1998)

Outro efeito esperado no aumento da temperatura é o da diminuição da solubilidade do oxigênio na solução, o que ocasionaria a “redução” da corrosão em aços comuns, porém, no caso de aços inoxidáveis, é esperado que a diminuição do teor de oxigênio ocasione o aumento da corrosão localizada, pois diminui a formação de Cr_2O_3 que tem por efeito “fechar” o pite, repassivando o material. (GENTIL, 1996)

Os gráficos apresentados na Figura 5-11 à Figura 5-13 mostram a resistências das diferentes amostras quanto à formação de pite. As amostras de aço inoxidável 316 apresentaram maior resistência à corrosão localizada que as amostras de 304. Este resultado também pode ser visto na Figura 5-18.

As ligas 316 são uma variação da liga 304, possuindo aproximadamente 2,5% de molibdênio em sua composição, o que torna esta liga “menos” susceptível a formação de pites.

Segundo Sugimoto e Sawada (1977), o papel do molibdênio é agir na camada passivadora, aumentando sua espessura e estabilizando a camada, desta forma as reações que envolvem a formação da corrosão localizada são dificultadas. O molibdênio possui maior afinidade com o oxigênio, formando óxidos (MnO_3) no início da formação do pite, caracterizando a tendência de repassivação.

As fotos mostradas da Figura 5-22 à Figura 5-25 comprovam os resultados obtidos nas curvas de polarização, sendo possível avaliar qualitativamente a menor presença de pites nas amostras de aço inoxidável 316.

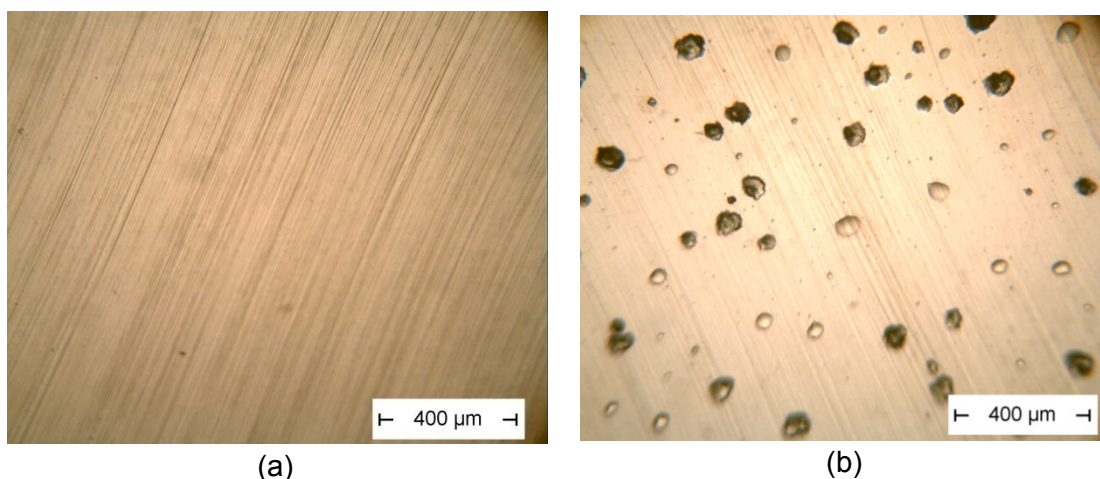


Figura 5-22 – Fotos em microscópio ótico do aço 304 “como recebido”: (a) após lixamento 1200 mesh; (b) após ensaio eletroquímico

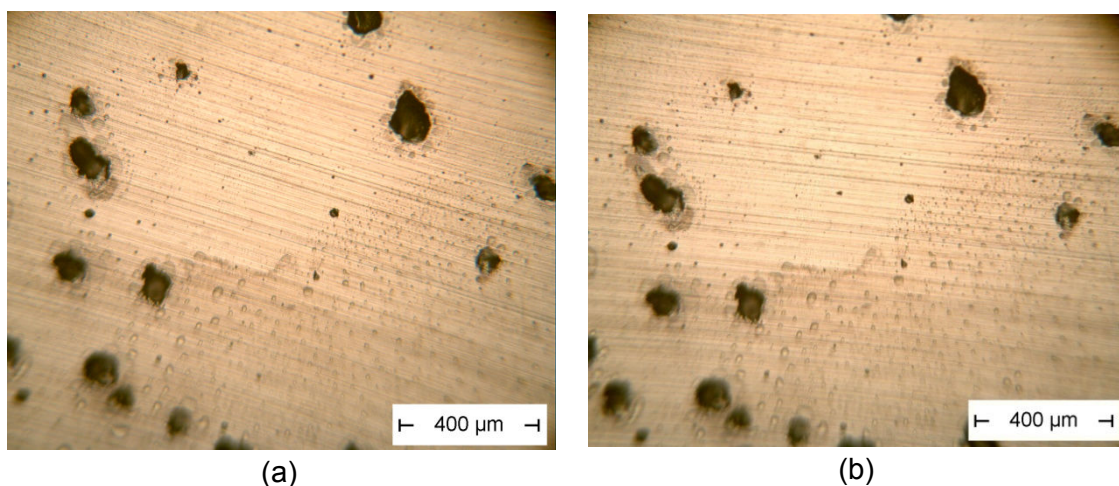


Figura 5-23 – Fotos em microscópio ótico do aço 304 tratado: (a) e (b) após ensaio eletroquímico

Foi possível verificar que nas amostras de 316 a corrosão se mostrou em uma fase inicial, possuindo um pite com área menor e morfologia rendilhada que pode ser observado na Figura 5-24 e Figura 5-25, desta forma interpreta-se que as condições de ensaio não foram suficientes para desenvolver completamente o pite nestas amostras.

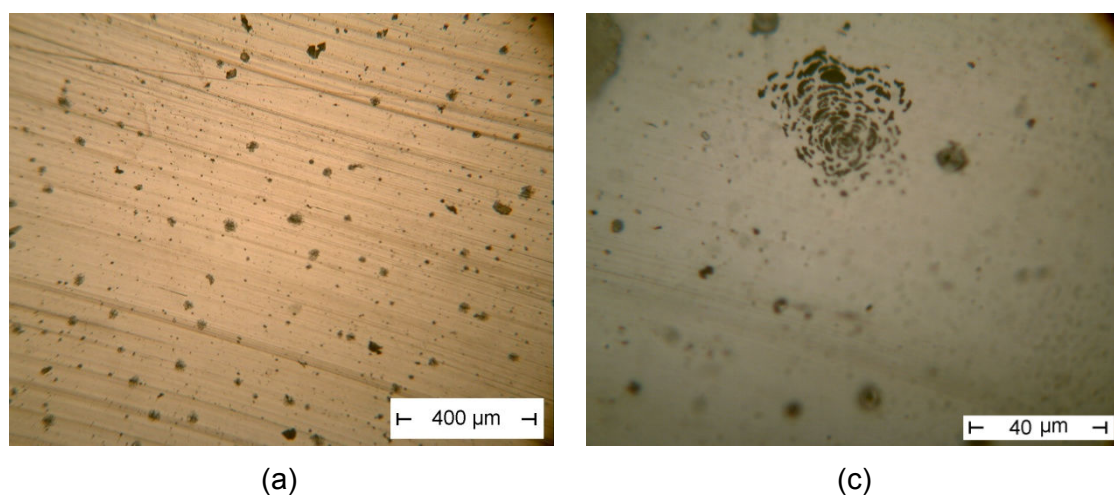


Figura 5-24 – Fotos em microscópio ótico do aço 316 “como recebido”: (a) e (b) após ensaio eletroquímico à 25°C

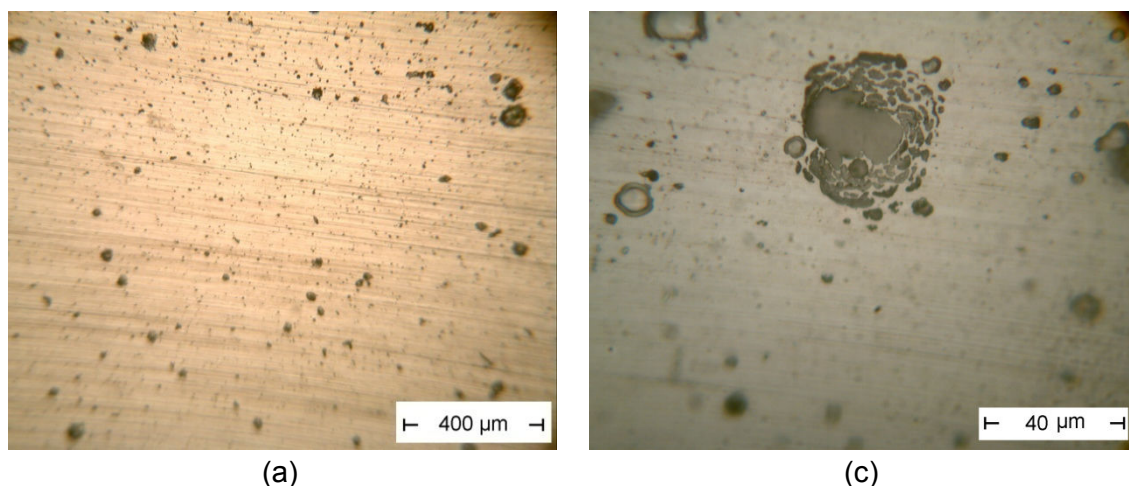


Figura 5-25 – Fotos em microscópio ótico do aço 316 tratado: (a) e (b) após ensaio eletroquímico à 25°C

Outro resultado observado foi que o tratamento térmico nas ligas 304 e 316 não provocou mudança significativa de Epite, apesar de esperarmos mudanças na estrutura como o crescimento de grão e formação de carbonetos (sensitização).

Segundo Magnabosco (2006), a corrosão por pite ocorre nos contornos de grão e contornos de macla, porém não há uma relação direta entre o potencial de pite e o tamanho de grão.

As amostras “como recebidas” foram interpretadas como sendo encruadas. O fenômeno de encruamento caracteriza o aumento da dureza devido o acúmulo de discordâncias nos contornos de grãos, além da possibilidade de formação da fase martensítica. Verifica-se desta forma que o encruamento contribui para o aumento da dureza.

Segundo Peguet et Al. (2007), o efeito do encruamento na formação do pite é bastante complexo, mas de acordo com os experimentos realizados, concluíram que o trabalho à frio aumenta ligeiramente a susceptibilidade ao pite.

6 Considerações Finais

Os ensaios de polarização mostraram que o aumento da temperatura ocasionou o aumento da formação de pites, caracterizado pela redução do potencial de formação de pite (E_{pite}).

O aço inoxidável 316 possuiu maior resistência à formação de pite quando comparado ao 304. Este fato é comprovado tanto pelas curvas de polarização quanto pela caracterização da superfície das amostras após os ensaios. Este resultado deve-se a presença de molibdênio.

A amostra de 316 tratada possuiu resistência à formação de pites ligeiramente maior que a amostra encruada, apesar da grande diferença microestrutural.

A amostra de 304 tratada aumentou a resistência a formação de pite à 25°C, porém os resultados à 60 e 80°C foram inferiores ao da amostra “como recebida”. Os valores observados foram bastante aproximados, não sendo possível concluir quanto a este aspecto.

A análise microestrutural comprova a presença de marcas de trabalho à frio nas amostras “como recebidas”. Após tratamento térmico as marcas são desfeitas, sendo observado maclas de recozimento. Não foi observada diferença apreciável na sensitização das amostras. Todas as amostras apresentaram indícios de presença de carbonetos em quantidades semelhantes sugerindo que o tratamento térmico realizado não foi eficaz do ponto de vista da sensitização.

7 Sugestão de Trabalhos Futuros

Existem inúmeros trabalhos neste ramo da corrosão, sendo possível encontrar uma vasta referência para os estudos. São sugeridos para estudos futuros, variações na norma ASTM G61-86 como:

1. Concentração de NaCl
2. Rugosidade das amostras - (HONG, T; NAGUMO, M; **Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion on type 301 stainless steel**, Corrosion Science, Vol 39, nº 9, p. 1665-1672, 1997)
3. Dimensão do corpo de prova - (BURSTEIN, G, T; ILEVBAR, G, O; **The effect of specimen size on the measured pitting of stainless steel**, Corrosion Science, Vol 38, nº 12, p. 2257-2265, 1996)
4. Estudo do efeito da maclagem sobre o potencial de formação de pite.
5. Estudo da influência da microestrutura - MAGNABOSCO, R. **Influência da Microestrutura no Comportamento Eletroquímico do Aço Inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. Tese. (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <<http://www.fei.edu.br/~rodrimagn/mestrado/teseRM.pdf>> Acesso em: 10 Jun. 2009.
6. Efeito do trabalho à frio - (PEGUET, L; MALKI, B; BAROUX, B. **Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels**, Corrosion Science, Vol 49, nº 4, p. 1933-1948, 2007)
7. Estudo do efeito de tratamentos térmicos - MAGNABOSCO, R.; BRUNO, D. **Influência do tamanho de grão na corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS S30100 em soluções de NaCl e NaBr**. In: 61º Congresso Anual da ABM, 2006, Rio de Janeiro. 61º Congresso Anual da ABM - anais. São Paulo: ABM, 2006. p. 244-251. Disponível em: <http://www.fei.edu.br/~rodrimagn/PROJETOS_IC/2005/DB.pdf> Acesso em: 10 Jun. 2009.

8 Referências

1. ASTM G61-86, "Standard Reference Test Method for Conducting Cyclic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys", ASTM – **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, USA, 2003, p.1-5.
2. BARBOSA, E. **Reprodução da experiência da gota Salina**. Disponível em: <http://www.fei.edu.br/~rodrumagn/PROJETOS_IC/rel04/evelin.pdf> Acesso em: 21 mai. 2009.
3. CALUSCIO, D. **Influência no grau de encruamento na resistência à corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS 30100**. Disponível em: <http://www.fei.edu.br/~rodrumagn/PROJETOS_IC/2007/IC2007_DCS.pdf> Acesso em: 21 mai. 2009.
4. GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001, p.57-60.
5. GENTIL, V. **CORROSÃO**. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
6. LAYCOCK, L. J.; NEWMAN, R. C. Temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels above their critical pitting temperature. **Corrosion Science**, Vol.40, no. 6, p. 887-902, 1998.
7. PEGUET, L.; MALKI, B.; BAROUX, B. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels. **Corrosion Science**, Vol.49, no. 4, p. 1933-1948, 2007.
8. MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. Tese. (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <<http://www.fei.edu.br/~rodrumagn/mestrado/teseRM.pdf>> Acesso em: 10 Jun. 2009.

9. MAGNABOSCO, R.; BRUNO, D. **Influência do tamanho de grão na corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS S30100 em soluções de NaCl e NaBr.** In: 61º Congresso Anual da ABM, 2006, Rio de Janeiro. 61º Congresso Anual da ABM - anais. São Paulo: ABM, 2006. p. 244-251. Disponível em: <http://www.fei.edu.br/~rodrmagm/PROJETOS_IC/2005/DB.pdf> Acesso em: 10 Jun. 2009.
10. OLIVEIRA, A. P. N. **Apostila: Fundamento de Engenharia de Materiais.** Florianópolis, Março de 2003. Disponível em: <<http://www.scribd.com/doc/921108/Microsoft-Word-Smith-cap7-A>> Acesso em: 21 mai. 2009.
11. PADILHA, A. F. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades.** Curitiba: Hemus, 2004.
12. SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels.** 2. ed. New York; Chichester; Brisbane: John Wiley, 1996.
13. SUGIMOTO, K.; SAWADA Y. The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions. **Corrosion Science**, Vol.17, no. 5, p. 425-445, 1977.
14. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão.** São Paulo: EDUSP, 2003 p.14-16