UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

**APARÊNCIAS METALOGRÁFICAS E CORROSÃO SELETIVA
DE FASES DE AÇOS INOXIDÁVEIS FUNDIDOS
AUSTENÍTICO E MARTENSÍTICO ATACADOS
POTENCIOSTATICAMENTE**

SOLANGE DE SOUZA

Dissertação apresentada à Área Interunidades IFSC-IQSC-EESC, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**ORIENTADOR: Prof. Dr. João Manuel Domingos
de Almeida Rollo**

São Carlos

1997

Class.	1870 1870
Curr.	5774
Tombo	1870 1870

5/5 942 451

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP**

S729a Souza, Solange de
Aparências metalográficas e corrosão
seletiva de fases de aços inoxidáveis fundidos
austenítico e martensítico atacados
potenciostaticamente / Solange de Souza. -- São
Carlos, 1997.

Dissertação (Mestrado) - Área Interunidades:
Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto
de Física de São Carlos, Instituto de Química
de São Carlos-Universidade de São Paulo, 1997.
Orientador: Prof. Dr. João Manuel Domingos
de Almeida Rollo

1. Aços inoxidáveis fundidos. 2. Curva de
polarização. 3. Ataque potenciostático.
4. Aparência metalográfica. 5. Corrosão
seletiva de fases. I. Título.

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369
CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil
Tel/Fax: (016) 274-9285

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
SOLANGE DE SOUZA APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO
PAULO, EM 01/10/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo (SMT/EESC/USP)

Prof. Dr. Eduvaldo Paulo Sichieri (SAP/EESC/USP)

Prof. Dr. Romeu Cardoso Rocha Filho (DQ/UFSCar)

Ao meu Pai, Lauro, à minha Mãe, Maria Inês e às minhas Irmãs, Valquíria e Cybelle, que, com sua simplicidade, me ensinaram que sem luta não pode haver vitória. Se não existissem as dificuldades, os esforços seriam inúteis; se não houvesse sofrimento e provações, não existiriam a paciência e a resignação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente ao Prof. Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo, pela orientação e confiança que recebi durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luís Otávio S. Bulhões, pela inestimável ajuda nos ensaios eletroquímicos, realizados no Departamento de Química/UFSCar - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica.

Ao Prof. Dr. Artur J. Motheo, do Instituto de Química de São Carlos/USP, pela contribuição nos ensaios eletroquímicos, realizados no Laboratório de Eletroquímica.

Ao Prof. Dr. Douglas Wagner Franco, do Instituto de Química de São Carlos/USP, pela contribuição nos ensaios de Espectrometria por Absorção Atômica, realizados no Laboratório de Química Inorgânica e Analítica.

Ao Prof. Dr. Antônio C. Guastaldi, do Instituto de Química de Araraquara/UNESP, pelo interesse e pela ajuda na realização dos ensaios eletroquímicos, realizados no Laboratório de Físico-Química.

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho, do Instituto de Química de São Carlos/USP, pelas valiosas discussões sobre as técnicas eletroquímicas.

Ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha-Filho, do Departamento de Química/UFSCar, por toda a atenção com que me atendeu até mesmo nas menores solicitações.

Ao Eng. Ms. Sérgio Mazzer Rossitti, da FUNDINOX Indústria e Comércio de Metais LTDA., pelas valiosas sugestões para a realização deste trabalho.

Às amadas Tias, Anna (Anita) e Édna, por ensinarem-me que o Amor é o mais Puro e Sagrado dos Sentimentos Humanos. (E, também, o único que vale a pena ser cultivado.)

A todos os colegas, professores, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC/USP, pela colaboração direta ou indireta prestada na elaboração deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida - Processo nº 134219/94-5.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte para a realização da parte experimental - Processo nº 96/0871-4.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xxi
RESUMO.....	xxiii
ABSTRACT.....	xxiv
1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1- Breve Histórico do Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis.....	4
2.2- Aços Inoxidáveis Fundidos.....	6
2.3- Classes dos Aços Inoxidáveis Fundidos Resistentes à Corrosão.....	10
2.3.1- Aços Inoxidáveis Austeníticos Fundidos.....	10
2.3.2- Aços Inoxidáveis Martensíticos Fundidos.....	13
2.3.3- Aços Inoxidáveis Ferríticos Fundidos.....	16
2.3.4- Aços Inoxidáveis Fundidos Endurecidos por Precipitação...	17
2.4- Curvas de Polarização Catódico-Anódica.....	17
2.5- Ataque Potenciostático de Ligas Multifásicas.....	25
2.6- Corrosão de Aços Inoxidáveis Fundidos em Solução de Ácido Sulfúrico.....	29
2.7- Passividade.....	33
2.8- Corrosão por Pite de Aços Inoxidáveis.....	36
2.8.1- Nucleação de Pites.....	38
2.8.2- Crescimento de Pites.....	39

2.9- Influência da Composição Química.....	42
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1- Materiais.....	52
3.2- Caracterização dos Materiais.....	52
3.2.1- Composição Química.....	52
3.2.2- Tratamento Térmico.....	54
3.2.3- Microestrutura.....	55
3.2.4- Análise Quantitativa de Imagem.....	60
3.2.5- Propriedades Mecânicas (Dureza e Microdureza das Fases).....	61
3.3- Confecção dos Corpos de Prova.....	62
3.3.1- Ataque Químico.....	62
3.3.2- Ataque Eletroquímico.....	63
3.4- Preparação Superficial dos Corpos de Prova.....	64
3.5- Procedimento Adotado para a Realização dos Ensaios Eletroquímicos.....	65
3.6- Obtenção das Curvas de Polarização Catódico-Anódica.....	66
3.6.1- Método Potenciodinâmico.....	67
3.6.2- Método Potenciostático.....	68
3.7- Potencial de Corrosão.....	69
3.8- Obtenção das Curvas de Densidade de Corrente em Função do Tempo.....	69
3.9- Procedimento Adotado para a Obtenção das Aparências Metalográficas.....	70
3.9.1- Método Utilizado para a Obtenção das Aparências Metalográficas de Corpos de Prova Atacados Quimicamente.....	70
3.9.2- Método Utilizado para a Obtenção das Aparências Metalográficas de Corpos de Prova Atacados Eletroquimicamente.....	72

3.10- Sistemas de Microscopias Utilizados para a Obtenção das Aparências Metalográficas.....	74
3.11- Análise por Microsonda Eletrônica.....	75
3.12- Análise Química Quantitativa da Solução Eletrolítica após o Ensaio de Corrosão.....	75
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	77
4.1- Caracterização dos Materiais.....	78
4.1.1- Microestrutura.....	78
4.1.2- Análise Quantitativa de Imagem.....	84
4.1.3- Propriedades Mecânicas (Dureza e Microdureza das Fases).....	85
4.2- Curvas de Polarização Catódico-Anódica.....	86
4.3- Aparências Metalográficas dos Aços Inoxidáveis Fundidos Austenítico (ACI CF-3M) e Martensítico (ACI CA-6NM) Submetidos ao Ataque Potenciostático.....	95
4.3.1- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potenciostaticamente.....	99
4.3.1.1- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potenciostaticamente na Região Catódica.....	99
4.3.1.2- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potenciostaticamente na Região Ativa.....	102
4.3.1.3- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potenciostaticamente na Região Passiva.....	105
4.3.1.4- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potenciostaticamente na Região Transpassiva..	109
4.3.2- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico	

Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potencialmente.....	117
4.3.2.1- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potencialmente na Região Catódica.....	117
4.3.2.2- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potencialmente na Região Ativa.....	120
4.3.2.3- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potencialmente na Região Passiva.....	123
4.3.2.4- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potencialmente na Região Transpassiva..	126
4.4- Composição Química das Fases Presentes nos Aços Inoxidáveis Fundidos Austenítico (ACI CF-3M) e Martensítico (ACI CA-6NM).....	135
4.5- Curvas de Densidade de Corrente em Função do Tempo.....	139
4.6- Porcentagem de Íons em Solução.....	147
5- CONCLUSÕES.....	155
6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	157
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	158

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1- Variação dos elementos químicos cromo e níquel em classes padrões de aços inoxidáveis fundidos resistentes à corrosão e a altas temperaturas. O ponto (a) indica os teores de cromo e níquel para o aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M, que contém 19Cr-11Ni-2,5Mo. O ponto (b) indica os teores de cromo e níquel para o aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM, que contém 12Cr-4Ni-0,7Mo..... 9
- FIGURA 2- Liga fundida do tipo ACI CF-3M, tratada termicamente por 1 h a 1120 °C (2050 °F) e temperada em água. A liga apresenta microestrutura formada por fase ferrítica e por algumas inclusões dispersas aleatoriamente na matriz austenítica, segundo AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995). Reagente: Kalling. Aumento: 400X..... 13
- FIGURA 3- A liga fundida do tipo ACI CA-6NM apresenta microestrutura formada por fase ferrítica e por inclusões dispersas aleatoriamente na matriz martensítica de baixo conteúdo de carbono, segundo AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995). Reagente: Vilella. Aumento: 200X..... 15
- FIGURA 4- Representação esquemática de uma curva de polarização-padrão para um material metálico que sofre uma dissolução ativo-passiva, indicando as diferentes regiões que formam a curva de polarização e os parâmetros eletroquímicos de

	interesse, segundo SEDRIKS (1979).....	20
FIGURA 5-	Esquema do comportamento das correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) estabelecidas na interface metal/solução eletrolítica.....	22
FIGURA 6-	Representação esquemática de uma curva de polarização anódica na ausência (curva ABCFG) e na presença de íons cloreto (curva ABCDE), segundo SCHORCHELLETTI (1976).....	24
FIGURA 7-	Aparência metalográfica do aço inoxidável austenítico fundido ACI CF-3M (revenido e reaquecido por 1 h a 650 °C) atacado potenciostaticamente ao se impor um potencial igual a 50 mV _(ECS) , segundo VOORT (1986).....	26
FIGURA 8-	Representação esquemática de uma curva de densidade de corrente <i>versus</i> potencial para uma liga multifásica G - X6CrNiMoCuN 24 8, que ilustra a corrosão seletiva das fases dependendo do potencial aplicado, segundo SCHLAPFER & WEBER (1986).....	27
FIGURA 9-	Curvas de polarização de um aço inoxidável austenítico indicando as variações de potencial para o ataque seletivo das fases austenítica e ferrítica, segundo CIHAL & PRAZAK (1959).....	28
FIGURA 10-	Velocidade de corrosão, determinada por ensaio de perda de massa, em função do teor de cromo em ligas ferro-cromo, em soluções diluídas de ácido sulfúrico (curva 1) e ácido nítrico (curva 2), segundo MANSON Jr. (1968).....	30
FIGURA 11-	Perda de massa em função do teor de cromo para ligas ferro-cromo. Resultado obtido após imersão por 15 minutos numa solução de ácido sulfúrico a 5% (curva 1) e, após 24 horas, numa solução de	

	ácido sulfúrico contendo sulfato férrico (curva 2), segundo STREICHER (1973).....	31
FIGURA 12-	Curvas de polarização anódica para ligas ferro- cromo em 0,5M H ₂ SO ₄ à temperatura ambiente, de acordo com COWAN II & TEDMON Jr. (1973).....	32
FIGURA 13-	Curvas de polarização anódica para ligas ferro- cromo (Fe-3%Cr, Fe-14%Cr, Fe-18%Cr) obtidas num meio que contém ácido sulfúrico diluído, segundo WEST (1965).....	33
FIGURA 14-	Variação esquemática do potencial elétrico ao longo da película passiva, segundo BÉRANGER & LEMAITRE (1988). E _m = potencial elétrico do metal E _f = potencial elétrico da película E _s = potencial elétrico da solução e = campo elétrico L = espessura da película.....	36
FIGURA 15-	Representação esquemática do processo autocatalítico que ocorre no interior do pite, segundo GALVELE (1976a); GALVELE (1976b); RAMANATHAN (198?); GENTIL (1982) e SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986).....	41
FIGURA 16-	Representação esquemática do efeito de vários elementos de liga no comportamento da curva de polarização anódica de um aço inoxidável, segundo PADILHA & GUEDES (1994).....	43
FIGURA 17-	Efeito do molibdênio sobre a densidade de corrente crítica de passivação para ligas Fe-18%Cr em H ₂ SO ₄ 0,5M a 25 °C, segundo ROCKEL (1973).....	46
FIGURA 18-	Potencial de corrosão em função do teor de molibdênio para ligas Fe-18%Cr em H ₂ SO ₄ 0,5M a 25 °C, segundo ROCKEL (1973).....	47

FIGURA 19-	Curvas de polarização anódica para liga Fe-20%Cr-25%Ni contendo de 0% a 5% de molibdênio em solução com íons cloreto a 25 °C, segundo SUGIMOTO & SAWADA (1975).....	49
FIGURA 20-	Representação esquemática da formação e propagação do pite em um material metálico contendo inclusões de sulfeto de manganês, segundo JANIK-CZACHOR (1980).....	51
FIGURA 21-	Aparência metalográfica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M obtida por microscopia óptica. Observa-se a fase ferrítica distribuída aleatoriamente na matriz austenítica. Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 µm. Reagente químico: Água-régia. Aumento: 200X.....	56/80
FIGURA 22-	Aparência metalográfica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica. Observa-se a fase ferrítica distribuída aleatoriamente na matriz martensítica. Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 µm. Reagente químico: Vilella. Aumento: 200X.....	57/81
FIGURA 23-	Aparência metalográfica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M obtida por microscopia óptica. Observam-se algumas inclusões distribuídas aleatoriamente na matriz austenítica. Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 µm. Sem ataque químico.....	58/82
FIGURA 24-	Aparência metalográfica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica. Observam-se várias inclusões distribuídas aleatoriamente na matriz martensítica.	

	Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 μm . Sem ataque químico.....	59/83
FIGURA 25-	Representação esquemática do sistema modular de análise de imagem. (1)- Impressora de vídeo (2)- Fotômetro (3)- Câmera CCD/RGB (4)- Câmera fotográfica (5)- Microscópio óptico (6)- Monitor de vídeo (7)- Placa digitalizadora (8)- Impressora (9)- Microcomputador 486 DX4.....	61
FIGURA 26-	Representação esquemática do formato dos corpos de prova utilizados nos ataques químicos.....	63
FIGURA 27-	(a)- Representação esquemática do formato das amostras metálicas utilizadas nos ensaios eletroquímicos, que exibem uma área útil de 1,0cm ² . (b)- Representação esquemática do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.....	64
FIGURA 28-	Diagrama esquemático da célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	66
FIGURA 29-	Representação esquemática do sistema modular de microscopia óptica. (1)- Impressora de vídeo (2)- Fotômetro (3)- Câmera CCD/RGB (4)- Câmera fotográfica (5)- Microscópio óptico (6)- Monitor de vídeo.....	74
FIGURA 30-	Curva potenciodinâmica de polarização catódico- anódica do aço inoxidável austenítico fundido do	

	tipo ACl CF-3M obtida em meio arejado, contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, pH 0,35, à temperatura ambiente.....	87
FIGURA 31-	Curva potenciodinâmica de polarização catódico-anódica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACl CA-6NM obtida em meio arejado, contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, pH 0,35, à temperatura ambiente.....	88
FIGURA 32-	Curva potencioestática de polarização catódico-anódica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACl CF-3M obtida em meio arejado, contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, pH 0,35, à temperatura ambiente.....	89
FIGURA 33-	Curva potencioestática de polarização catódico-anódica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACl CA-6NM obtida em meio arejado, contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, pH 0,35, à temperatura ambiente.....	90
FIGURA 34-	Pontos que representam a relação potencial em função da densidade de corrente, distribuídos ao longo da curva de polarização catódico-anódica do aço inoxidável austenítico fundido.....	97
FIGURA 35-	Pontos que representam a relação potencial em função da densidade de corrente, distribuídos ao longo da curva de polarização catódico-anódica do aço inoxidável martensítico fundido.....	98
FIGURA 36-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CF-3M atacado potencioestaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(1)} = -650\text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia	

óptica, apresentando algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica..... 100

FIGURA 37- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(2)} = -400\text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando uma discreta visualização da fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica..... 101

Figura 38- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(3)} = -250\text{ mV}_{(ECS)}$ em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica..... 103

FIGURA 39- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser

mantido a um potencial fixo igual a $E_{(4)} = -100 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica..... 104

FIGURA 40- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(5)} = 50 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica..... 106

FIGURA 41- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(6)} = 400 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica..... 107

FIGURA 42- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI

CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(7)} = 600 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica..... 108

FIGURA 43-

Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(8)} = 700 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica..... 110

FIGURA 44-

Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(9)} = 750 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (ver flecha), algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase escura).

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas

	inclusões dispersas na matriz austenítica.....	111
FIGURA 45-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(10)} = 800 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase escura). (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.....	112
FIGURA 46-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(11)} = 900 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase escura). (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.....	113
FIGURA 47-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(12)} = 1100 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica, algumas	

inclusões e a matriz austenítica corroída (fase escura).

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase clara)..... 114

FIGURA 48- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(13)} = 1150 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase escura).

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase clara)..... 115

FIGURA 49- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(14)} = 1200 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase escura).

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase clara)..... 116

FIGURA 50-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(15)} = -650 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica.....	118
FIGURA 51-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(16)} = -550 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica.....	119
FIGURA 52-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(17)} = -500 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia	

	eletrônica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica.....	121
FIGURA 53-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(18)} = -450 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e as inclusões dispersas na matriz martensítica.....	122
FIGURA 54-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(19)} = -400 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e as inclusões dispersas na matriz martensítica.....	124
FIGURA 55-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(20)} = -350 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica.	

	(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica dispersa na matriz martensítica.....	125
FIGURA 56-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(21)} = -300 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica dispersa na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica.....	128
FIGURA 57-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(22)} = -250 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica.....	129
FIGURA 58-	Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(23)} = -100 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e vários pites	

dispersos na matriz martensítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica..... 130

FIGURA 59- Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(24)} = 50 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica..... 131

FIGURA 60- Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(25)} = 200 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica..... 132

FIGURA 61- Aparências metalográficas da superfície do aço ACl CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(26)} = 450 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

(a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia

óptica, apresentando a fase ferrítica e a presença de pites grandes dispersos na matriz martensítica totalmente corroída.

(b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e a presença de pites grandes dispersos na matriz martensítica totalmente corroída..... 133

FIGURA 62- Curva potencioestática a $-250\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CF-3M..... 140

FIGURA 63- Curva potencioestática a $50\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CF-3M..... 140

FIGURA 64- Curva potencioestática a $200\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CF-3M..... 141

FIGURA 65- Curva potencioestática a $700\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CF-3M..... 141

FIGURA 66- Curva potencioestática a $1000\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CF-3M..... 142

FIGURA 67- Curva potencioestática a $-400\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM..... 143

FIGURA 68- Curva potencioestática a $-250\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM..... 144

FIGURA 69- Curva potencioestática a $-100\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM..... 144

FIGURA 70- Curva potencioestática a $200\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM..... 145

FIGURA 71- Curva potencioestática a $450\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM..... 145

FIGURA 72- Representação esquemática da variação da corrente em função do tempo para vários potenciais: (a) Uma amostra para cada potencial, sem ativação inicial; (b) Uma amostra para cada potencial, com ativação inicial, segundo SZKLARSKA-

	SMIALOWSKA (1974).....	147
FIGURA 73-	Aparência metalográfica da superfície do aço ACI CF-3M obtida por microscopia óptica após ataque potencioestático, ao ser ele mantido a um potencial fixo igual a 600 mV _(ECS) , em meio arejado contendo H ₂ SO ₄ 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. Aumento: 200X.....	151
FIGURA 74-	Aparência metalográfica da superfície do aço ACI CF-3M obtida por microscopia óptica após ataque potencioestático, ao ser ele mantido a um potencial fixo igual a 900 mV _(ECS) , em meio arejado contendo H ₂ SO ₄ 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. Aumento: 200X.....	152
FIGURA 75-	Aparência metalográfica da superfície do aço ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica após ataque potencioestático, ao ser ele mantido a um potencial fixo igual a -350 mV _(ECS) , em meio arejado contendo H ₂ SO ₄ 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. Aumento: 200X.....	153
FIGURA 76-	Aparência metalográfica da superfície do aço ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica após ataque potencioestático, ao ser ele mantido a um potencial fixo igual a 50 mV _(ECS) , em meio arejado contendo H ₂ SO ₄ 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. Aumento: 200X.....	154

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Composição química (em % em peso) dos aços inoxidáveis austeníticos fundidos resistentes à corrosão, de acordo com SEDRIKS (1979) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996)..... 11

TABELA 2- Composição química (em % em peso) dos aços inoxidáveis martensíticos fundidos resistentes à corrosão, de acordo com SEDRIKS (1979) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996)..... 14

TABELA 3- Composição química (em % em peso) dos aços inoxidáveis ferríticos fundidos resistentes à corrosão, de acordo com SEDRIKS (1979) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996)..... 16

TABELA 4- Composição química (em % em peso) dos aços inoxidáveis fundidos endurecidos por precipitação resistentes à corrosão, de acordo com SEDRIKS (1979) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996)..... 17

TABELA 5- Efeito dos elementos de liga sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis, segundo FONTANA & GREENE (1978)..... 44

TABELA 6- Efeito do molibdênio sobre a velocidade de corrosão (V_{CORR}), densidade de corrente crítica de passivação (i_{CRIT}) e tempo de quebra da película passiva ($t_{RUPTURA}$) para ligas Fe-17%Cr, ensaiadas em soluções de ácido sulfúrico, segundo LIZLOVS (1966)..... 45

TABELA 07-	Composição química, em % em peso, do aço inoxidável austenítico fundido estudado do tipo ACI CF-3M e composição química da especificação ACI CF-3M, conforme a Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).....	53
TABELA 08-	Composição química, em % em peso, do aço inoxidável martensítico fundido estudado do tipo ACI CA-6NM e composição química da especificação ACI CA-6NM, conforme a Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).....	54
TABELA 09-	Potenciais selecionados para a obtenção das curvas de densidade de corrente em função do tempo para os aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM).....	70
TABELA 10-	Reagentes utilizados na identificação seletiva das fases presentes nos aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM).....	71
TABELA 11-	Valores de potencial selecionados em cada região das curvas de polarização catódico-anódica para os aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM).....	73
TABELA 12-	Resultados da análise quantitativa de imagem do aço inoxidável austenítico fundido (ACI CF-3M) e do aço inoxidável martensítico fundido (ACI CA-6NM), indicando a porcentagem média das fases presentes nestes aços.....	84
TABELA 13-	Valores de dureza Vickers (carga de 10 kg) obtidos para os aços inoxidáveis fundidos austenítico do tipo ACI CF-3M e martensítico do tipo ACI	

	CA-6NM.....	85
TABELA 14-	Valores de microdureza Vickers obtidos para os aços inoxidáveis fundidos austenítico do tipo ACI CF-3M (carga de 50 g) e martensítico do tipo ACI CA-6NM (carga de 20 g).....	85
TABELA 15-	Parâmetros eletroquímicos característicos obtidos das curvas de polarização catódico-anódica para os aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM) submetidos a um meio arejado contendo H ₂ SO ₄ 1M e NaCl 1M, pH 0,35, à temperatura ambiente (Figuras 30 e 31).....	93
TABELA 16-	Composição química, em % em peso, de elementos químicos presentes nas fases e nas inclusões do aço inoxidável austenítico fundido (ACI CF-3M).....	136
TABELA 17-	Composição química, em % em peso, de elementos químicos presentes nas fases e nas inclusões do aço inoxidável martensítico fundido (ACI CA-6NM).....	137
TABELA 18-	Resultados da concentração de íons (ppm) no eletrólito, após o ataque potencioestático das amostras de aço inoxidável austenítico fundido (ACI CF-3M).....	148
TABELA 19-	Resultados da concentração de íons (ppm) no eletrólito, após o ataque potencioestático de amostras de aço inoxidável martensítico fundido (ACI CA-6NM).....	148

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

α	fase ferrítica
γ	fase austenítica
a	altura
ACI	<i>Alloy Casting Institute</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
al.	outros
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
D	diâmetro
e	campo elétrico
E	potencial
E _{CORR}	potencial de corrosão
E _{CRIT}	potencial crítico de passivação
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
E _f	potencial elétrico da película
E _{fs}	potencial elétrico da interface película/solução
EH	Eletrodo de Hidrogênio
E _m	potencial elétrico do metal
E _{mf}	potencial elétrico da interface metal/película
E _P	potencial de pite
E _{PASS}	potencial de passivação
E _s	potencial elétrico da solução
f _{α}	fração volumétrica da fase ferrítica
f _{γ}	fração volumétrica da fase austenítica
HV	dureza Vickers
i _{α}	densidade de corrente da fase ferrítica
i _{γ}	densidade de corrente da fase austenítica
i _a	corrente anódica
i _c	corrente catódica
i _{CORR}	densidade de corrente de corrosão

i_{CRIT}	densidade de corrente crítica de passivação
i_{liga}	densidade de corrente da liga
i_{PASS}	densidade de corrente de passivação
L	espessura da película de óxido
M	molar
máx.	máximo
n.	número
p.	página
R_P	resistência à polarização
t	tempo

RESUMO

SOUZA, S. (1997). *Aparências metalográficas e corrosão seletiva de fases de aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico atacados potenciostaticamente*. São Carlos. 166p. Dissertação (Mestrado) - Área de Interunidades IFSC - IQSC - EESC, Universidade de São Paulo.

A corrosão seletiva de fases de dois tipos de aços inoxidáveis fundidos foi analisada, ao serem submetidos a vários valores constantes de potencial, a partir da região catódica para a anódica da curva de polarização. Os aços estudados foram: austenítico (ACI CF-3M) solubilizado e martensítico (ACI CA-6NM) normalizado e revenido. As curvas de polarização foram traçadas potenciodinamicamente, a uma velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV.s}^{-1}$ em solução aerada contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, pH 0,35, à temperatura ambiente. Vários valores de potencial foram selecionados, previamente localizados nas regiões catódica, ativa, passiva e transpassiva da curva de polarização. Potenciostaticamente, foram atingidos os valores de potencial selecionados, sendo eles mantidos fixos por 1800 s. Após o ataque potencioestático, as aparências metalográficas dos aços foram verificadas, desde a região catódica até a anódica. Por microsonda eletrônica, foram quantificados os elementos químicos presentes nas fases dos aços. Para melhor avaliar o início de propagação de pite, foi determinada a porcentagem de íons liberados para o eletrólito, após a imposição de valores de potencial críticos de pite predeterminados pelas curvas de polarização, pelas aparências metalográficas e pelas curvas de densidade de corrente em função do tempo.

Palavras-chave: aços inoxidáveis fundidos; curva de polarização; ataque potencioestático; aparência metalográfica; corrosão seletiva de fases.

ABSTRACT

SOUZA, S. (1997). *Metallographic appearances and selective corrosion of phases of austenitic and martensitic cast stainless steels potentiostatically etched*. São Carlos. 166p. Dissertação (Mestrado) - Área de Interunidades IFSC - IQSC - EESC, Universidade de São Paulo.

The selective corrosion of phases present in two types of cast stainless steels was analyzed, when submitted to several constant values of potential, starting from the cathodic to the anodic regions of the polarization curve. The cast stainless steels were: austenitic (ACI CF-3M) solubilized and martensitic (ACI CA-6NM) normalized and tempered. The polarization curves were obtained at a scanning rate of 0.16 mV.s^{-1} in 1M H_2SO_4 and 1M NaCl solution, pH 0.35 and at room temperature. Several potential values were selected, previously located in the cathodic, active, passive and transpassive regions of the polarization curve. The values of the selected potential were maintained fixed for 1800 s. After the potentiostatic etching, the metallographic appearances of the steels were verified, from the cathodic to the anodic region. Through electronic microprobe analysis, the present chemical elements were quantified in the phases of the steels. For better evaluating the beginning of pitting propagation in the studied steels, liberated ion percentage for the solution was determined, after the imposition of critic pitting potential values predetermined from the polarization curves, through the metallographic appearances obtained after potentiostatic etching of the samples and the current density curves as a function of time.

Keywords: cast stainless steels; polarization curves; potentiostatic etching; metallography; selective corrosion of phases.

1- INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis fundidos se encontram no estado bruto de fundição e são constituídos basicamente de ferro, cromo e certos elementos de liga como níquel, molibdênio, manganês e outros, que são adicionados com o propósito de melhorar as propriedades mecânicas e conferir sua principal característica, que é a resistência à corrosão em diversos meios agressivos. Daí advém o termo “inoxidável”.

A expressão “inoxidável” pode dar a idéia de um material que não se destrói mesmo quando submetido aos mais violentos meios corrosivos. Na verdade, os aços inoxidáveis fundidos resistentes à corrosão não são eternos e sim apresentam, em geral, maior resistência à corrosão, quando submetidos a um determinado meio ou agente agressivo bem definido.

A elevada resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos fundidos está diretamente relacionada ao alto teor de cromo presente na sua composição química. O cromo proporciona a esta classe de aços o surgimento do processo de passivação, favorecendo o aumento da resistência à corrosão em um determinado meio agressivo definido. Estes aços são utilizados em meio contendo ácido sulfúrico ou ácido acético diluído. Devido à sua elevada resistência à corrosão em um determinado meio corrosivo, apresentam grande aplicação prática, como por exemplo: em partes de misturadores, carcaças de bombas, bombas propulsoras, tubos, corpos de válvulas e em partes que requerem campo para soldagem onde o tratamento térmico pós-solda é inconveniente ou impossível.

Os aços inoxidáveis martensíticos fundidos apresentam inferior resistência à corrosão por pite em meio ácido contendo íons cloreto, ao serem comparados com os austeníticos fundidos, devido, principalmente, ao menor teor de cromo contido em sua composição química. Contrariamente, os aços inoxidáveis martensíticos fundidos apresentam características superiores de resistência mecânica, o que os torna adequados na fabricação de componentes estruturais de geradores de potência, turbinas a gás e a vapor, turbinas hidráulicas, hélices, bombas de impulsão, componentes de válvulas, também em indústrias petroquímicas, em indústrias de cutelaria e de ferramentas.

Na análise da susceptibilidade à corrosão localizada em aços inoxidáveis, as polarizações potenciocinética e potencioestática são os métodos mais adequados, permitindo a determinação de parâmetros eletroquímicos ao estudo da corrosão por pite. A maioria dos métodos eletroquímicos desenvolvidos é auxiliada por instrumentos que facilitam e expandem as aplicações de técnicas e análises eletroquímicas.

Existem várias maneiras para se avaliar a susceptibilidade de um metal ou liga à corrosão por pite. Por exemplo, os valores de potencial de pite podem ser avaliados por meio de métodos eletroquímicos e os pites formados podem ser observados pelas aparências metalográficas dos materiais metálicos atacados eletroquimicamente.

Em ligas metálicas, a intensidade de ataque potencioestático em função do potencial aplicado pode diferenciar significativamente as fases presentes e outros detalhes microestruturais, tal como a fase ferrítica. Assim, a correlação estabelecida entre o potencial, o meio eletrolítico e a seletividade de ataque potencioestático em microconstituintes corresponde a uma ferramenta adicional para a revelação da morfologia da liga e, subsequente, para a observação do princípio da propagação de pites.

Os potenciais aplicados e os valores de densidade de corrente estabelecem a intensidade de ataque potencioestático em amostras de aços inoxidáveis fundidos austeníticos e martensíticos, definindo a microestrutura bifásica destes aços. A fase mais eletropositiva (anódica), que corresponde à fase menos rica em elementos de liga, é atacada; enquanto que a fase eletronegativa (catódica) é atacada superficialmente ou, mesmo, não é atacada.

Infelizmente, metais que se passivam podem ter seu campo de utilização limitado devido ao drástico fenômeno da corrosão por pite. A corrosão por pite se desenvolve quando a agressividade supera o efeito protetor. Conseqüentemente, o potencial de pite acaba sendo determinado quando são estabelecidas as condições críticas de espessura da película passiva e de teor de íons cloreto adsorvidos, o que implica na nucleação e, posteriormente, no crescimento do pite.

As falhas de componentes metálicos que ocorrem devido à corrosão por pite acarretam, normalmente, grandes prejuízos para as indústrias. Isto decorre das características próprias da corrosão por pite que são, basicamente, a dissolução do material metálico com uma velocidade muito alta numa região extremamente pequena, muitas vezes de difícil acesso. Isto dificulta a detecção do processo corrosivo antes que os pites formados prejudiquem visivelmente o funcionamento do componente metálico, ou seja, a falha normalmente ocorre nos momentos menos esperados, implicando custos elevados na sua reparação.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Breve Histórico do Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis

A descoberta e o desenvolvimento dos aços inoxidáveis ocorreram simultaneamente em diversos países como França, Alemanha, Canadá, Inglaterra e Estados Unidos, entre 1910 e 1917.

A produção comercial e o uso em grande escala dos aços inoxidáveis começaram nos Estados Unidos, por volta de 1920, com os fabricantes: Allegheny, Armco, Carpenter, Crucible, Ludlum, Republic, Jenop e U.S. Steel, segundo a AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

Há muita controvérsia sobre quem foi responsável por evidenciar a elevada resistência à corrosão de aços inoxidáveis, porém PECKNER & BERNSTEIN (1977) e LULA (1986) relatam que, já na Alemanha, em 1911, Monnartz evidenciou a resistência à corrosão de aços inoxidáveis ao introduzir neste grupo de aços a porcentagem de 12% de cromo.

PECKNER & BERNSTEIN (1977), FONTANA & GREENE (1978) e LULA (1986) relatam que a porcentagem mínima de 12% de cromo, coadjuvada com a influência favorável de outros elementos químicos, tais como, molibdênio, níquel e silício (o silício somente diminui a susceptibilidade à corrosão na presença de molibdênio), promovem a passividade em aços inoxidáveis.

PADILHA & GUEDES (1994) relatam que a principal característica dos aços inoxidáveis, que é a resistência à corrosão, começou a ser solucionada por Harry Brearley, no início do século XX. Harry Brearley realizou experiências em ligas resistentes à corrosão, contendo 12,8% de cromo, 0,24% de carbono e ferro balanceado. Estava descoberta, a partir daí, uma importante classe de aços inoxidáveis, os martensíticos.

PECKNER & BERNSTEIN (1977) citam que, no período de 1909 a 1912, os aços inoxidáveis austeníticos, incluindo-se as ligas fundamentais denominadas de 18Cr-8Ni, foram patenteados e produzidos comercialmente.

Após a descoberta dos aços inoxidáveis martensíticos, Christiam Dantsizen iniciava suas experiências com ligas contendo 14% a 16% de cromo e com baixo teor de carbono, na faixa de 0,007% a 0,015%. Estas ligas foram preparadas utilizando-se cromo metálico e ferro-cromo obtidos por aluminotermia. Estava descoberta outra classe de aços inoxidáveis, os ferríticos, de acordo com PADILHA & GUEDES (1994).

Segundo PECKNER & BERNSTEIN (1977), no período de 1917 a 1918, Chevenard foi o investigador original de ligas resistentes a altas temperaturas, que apresentaram alto conteúdo de cromo e de níquel.

Em 1920, metalurgistas aplicaram métodos de difração de raios X para o estudo das propriedades microestruturais e assim suplementaram as técnicas até então convencionais de microscopia, de acordo com LULA (1986).

PECKNER & BERNSTEIN (1977) relatam que, na França, no período de 1931 a 1934, os aços inoxidáveis austeníticos apresentaram alta resistência à corrosão intergranular, devido ao baixo conteúdo de carbono. Neste mesmo período, foram produzidos e comercializados os aços inoxidáveis duplex.

Segundo PADILHA & GUEDES (1994), a ampla utilização dos aços inoxidáveis deve-se a uma combinação favorável de propriedades. Não é somente a matriz ou fase-mãe que determina as propriedades destes aços inoxidáveis. Numerosas outras fases, tais como ferrita delta, carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos, boretos e martensita induzida por deformação, podem estar presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis. Quantidade, tamanho, distribuição e forma destas fases têm influência marcante nas propriedades dos materiais metálicos.

Excelentes propriedades conjugam-se nos aços inoxidáveis para permitir sua utilização nas mais diversas aplicações. Os aços inoxidáveis constituem-se numa importante classe de materiais utilizados em engenharia, oferecendo uma combinação altamente atraente de boa conformabilidade, larga faixa de resistência mecânica, resistência à corrosão e resistência à oxidação, com uma relação custo/benefício inatingível pela maioria das demais ligas existentes.

Se todas as propriedades dos aços inoxidáveis parecem extraordinárias, uma das particularidades é a sua verdadeira razão de ser: apresentam elevada resistência à corrosão.

2.2- Aços Inoxidáveis Fundidos

Os aços inoxidáveis fundidos são constituídos basicamente de ferro, cromo e certos elementos de liga como níquel, molibdênio, manganês e outros, que são adicionados com o propósito de melhorar as propriedades mecânicas e conferir sua principal característica, que é a resistência à corrosão em diversos meios agressivos, associados ou não ao efeito da temperatura. Dessa propriedade resultou o termo "inoxidável", conforme explicado por ROLLO (1986).

Para facilitar a seleção e para adequar o material ao tipo de aplicação exigida, os aços inoxidáveis fundidos foram categorizados em dois grandes grupos: os aços inoxidáveis fundidos resistentes à corrosão, que são designados pelo prefixo C, e os aços inoxidáveis fundidos resistentes a altas temperaturas, que são designados pelo prefixo H. Estes dois grandes grupos foram categorizados de acordo com a composição química, características metalúrgicas de produção, propriedades mecânicas e resistência à corrosão e à oxidação, segundo SEDRIKS (1979) e AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995).

Os sistemas de designações "*Alloy Casting Institute*" (ACI) e "*American Iron and Steel Institute*" (AISI), respectivamente, classificam as variações existentes entre os aços inoxidáveis fundidos tratados termicamente e conformados, quanto à composição química, às propriedades mecânicas e às propriedades físicas.

Os aços inoxidáveis fundidos resistentes à corrosão se dividem em quatro classes: austeníticos, martensíticos, ferríticos e endurecidos por precipitação. Todos os que são resistentes à corrosão contêm mais do que 12% de cromo e de 1 a 30% de níquel (alguns possuem menos do que 1% de níquel). O conteúdo de carbono é essencialmente importante na influência à resistência à corrosão; usualmente a quantidade de carbono é menor do que 0,20% e algumas vezes é mais baixa do que 0,03%. Os aços inoxidáveis fundidos resistentes à corrosão apresentam vários elementos de liga importantes, mas o cromo é o principal elemento químico presente neste grupo, conforme relatam SEDRIKS (1979) e ROLLO (1986).

Os resistentes a altas temperaturas são extremamente capazes de suportar temperaturas acima de 1095 °C (2000 °F). Por apresentarem maior resistência à oxidação a altas temperaturas em relação às outras classes de aços, recebem a denominação particular de aços refratários. Novamente, o fator mais importante relacionado com a resistência à oxidação a altas

temperaturas é a presença de um certo conteúdo de cromo nesta categoria de aços, segundo AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1987).

A expressão “inoxidável” pode dar a idéia de um material que não se destrói mesmo quando submetido aos mais violentos meios corrosivos. Na verdade, os aços inoxidáveis fundidos resistentes à corrosão e a altas temperaturas não são eternos e sim apresentam, em geral, maior resistência à corrosão e à oxidação, respectivamente, quando submetidos a um determinado meio ou agente agressivo bem definido. A partir de um determinado teor de cromo e em contato com um determinado meio ou agente agressivo bem definido, ocorre a formação de um filme de óxido protetor sobre a superfície de materiais metálicos, que, subsequente, proporciona a qualidade inoxidável ao aço, segundo SEDRIKS (1979), OLEFJORD & ELFSTROM (1982) e ROLLO (1986).

Segundo PECKNER & BERNSTEIN (1977) e LULA (1986), a variação de ferro, cromo e níquel nas ligas fundidas é identificada por uma sigla, que varia de A até Z, de acordo com os conteúdos de cromo e níquel presentes na sua composição. Isto é, quanto mais próxima uma sigla qualquer estiver da letra A, menor é a quantidade de níquel encontrada na liga, como se observa na Figura 1.

FIGURA 1- Variação dos elementos químicos cromo e níquel em classes-padrão de aços inoxidáveis fundidos resistentes à corrosão e a altas temperaturas. O ponto (a) indica os teores de cromo e níquel para o aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M, que contém 19Cr-11Ni-2,5Mo. O ponto (b) indica os teores de cromo e níquel para o aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM, que contém 12Cr-4Ni-0,7Mo.

O numeral que acompanha as letras indica o conteúdo máximo de carbono nas ligas resistentes à corrosão e a altas temperaturas. Subseqüentemente, se elementos especiais estão incluídos na composição destas ligas, eles são indicados pela adição de uma letra. Assim, como exemplo, observa-se na Figura 1 que:

- O ponto (a) indica os teores dos elementos químicos, cromo e níquel, para o aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M. O aço ACI CF-3M, nominalmente 19Cr-11Ni-2,5Mo, apresenta um conteúdo máximo de carbono igual a 0,03% e também, apresenta um certo teor de molibdênio adicionado à sua composição química.
- O ponto (b) indica os teores dos elementos químicos cromo e níquel para o aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM. O aço

ACI CA-6NM, nominalmente 12Cr-4Ni-0,7Mo, apresenta um conteúdo máximo de carbono igual a 0,06% e também, apresenta certos teores de níquel e molibdênio adicionados à sua composição química.

2.3- Classes dos Aços Inoxidáveis Fundidos Resistentes à Corrosão

2.3.1- Aços Inoxidáveis Austeníticos Fundidos

Desde o desenvolvimento inicial dos aços inoxidáveis fundidos resistentes à corrosão, os austeníticos fundidos são os que mais se destacam. Sua popularidade tem crescido gradualmente e sua produção excede a produção combinada das demais classes de aços. A maioria das pesquisas e desenvolvimentos concentrou-se, portanto, nos aços inoxidáveis austeníticos, conforme mencionam GNANAMOORTHY (1986) e AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995).

Conforme discutido por PICKERING (1979) e SEDRIKS (1979), existem boas razões para o extenso uso da classe austenítica. Os aços inoxidáveis austeníticos fundidos são facilmente fabricados e soldados, apresentam boas propriedades mecânicas numa certa faixa de temperatura e, boa resistência à oxidação a altas temperaturas e não possuem transição dúctil-frágil (tornando-os utilizáveis em ambientes criogênicos).

Sua elevada resistência à corrosão satisfaz a maioria das aplicações industriais; geralmente, eles apresentam resistência superior à corrosão que as classes martensíticas, ferríticas e endurecidas por precipitação.

A composição química (em % em peso) de ligas inoxidáveis fundidas Fe-Cr-Ni resistentes à corrosão, principalmente, de ligas do tipo CF, está apresentada na Tabela 1.

TABELA 1- Composição química (em % em peso) dos aços inoxidáveis austeníticos fundidos resistentes à corrosão, de acordo com SEDRIKS (1979) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).

DESIGNAÇÃO		COMPOSIÇÃO ^A , (%)					
ACI	AISI	Cr	Ni	C	Mn	Si	OUTROS
CF-3	304L	18-21	8-11	0,03	1,5	2,0	_____
CF-8	304	18-21	8-11	0,08	1,5	2,0	_____
CF-20	302	18-21	8-11	0,20	1,5	2,0	_____
CF-3M	316L	18-21	9-12	0,03	1,5	1,5	Mo 2,0-3,0
CF-8M	316	18-21	9-12	0,08	1,5	1,5	Mo 2,0-3,0
CF-8C	347	18-21	9-12	0,08	1,5	2,0	Nb
CF-16F	303	18-21	9-12	0,16	1,5	2,0	Mo 1,5 Se 0,2-0,35
CG-8M	317	18-21	8-11	0,08	1,5	1,5	Mo 3,0(min.)
CH-20	309	22-26	12-15	0,20	1,5	2,0	_____
CK-20	310	23-27	19-22	0,20	1,5	2,0	_____
CN-7M	20Nb-3	18-22	21-31	0,07	1,5	^B	Cu 3,0/Mo 2,0

^A Os aços inoxidáveis austeníticos fundidos apresentam ferro-balanceado e outros elementos de liga em porcentagem máxima.

^B Composição química variável.

A elevada resistência à corrosão do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M está diretamente relacionada ao alto teor de cromo presente na sua composição química. O cromo proporciona a este aço a realização do processo de passivação, favorecendo o aumento da resistência à corrosão em um determinado meio ou agente agressivo definido. Segundo SEDRIKS (1979), GNANAMOORTHY (1986) e AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990), esta liga é utilizada em meio contendo ácido sulfúrico ou ácido acético diluído. Devido à sua elevada resistência à corrosão em um

determinado meio corrosivo específico, apresenta grande aplicação prática, como, por exemplo: em partes de misturadores, carcaças de bombas, bombas propulsoras, tubos, corpos de válvulas e em partes que requerem campo para soldagem onde o tratamento térmico pós-solda é inconveniente ou impossível.

As microestruturas dos aços inoxidáveis austeníticos fundidos dependem fundamentalmente da composição química. Os elementos austenitizantes (ou gamagênicos) e ferritizantes (ou alfa-gênicos) mais elementares estão em competição, proporcionando, respectivamente, a formação das fases austenítica e ferrítica nos aços inoxidáveis austeníticos fundidos. Os elementos gamagênicos, carbono, níquel, nitrogênio e manganês, aumentam o campo da fase gama, proporcionando a estabilização da austenita (fase não magnética). Os elementos alfa-gênicos, cromo, molibdênio e silício, aumentam o campo da fase alfa, proporcionando a estabilização da fase ferrítica (fase magnética). Os teores de cromo e níquel, principalmente, de maneira combinada, possuem a função de formar microestruturas variadas em aços inoxidáveis fundidos.

O AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995) apresenta várias microestruturas de aços inoxidáveis austeníticos fundidos e uma delas pode ser observada na Figura 2.

FIGURA 2- Liga fundida do tipo ACI CF-3M, tratada termicamente por 1 h a 1120 °C (2050 °F) e temperada em água. A liga apresenta microestrutura formada por fase ferrítica e por algumas inclusões dispersas aleatoriamente na matriz austenítica. Segundo o AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995).

Reagente: Kalling.

Aumento: 400X.

A Figura 2 exibe a aparência metalográfica de um aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M atacado quimicamente. A microestrutura deste aço constitui-se tipicamente de fase ferrítica e algumas inclusões dispersas aleatoriamente na matriz austenítica.

2.3.2- Aços Inoxidáveis Martensíticos Fundidos

Os aços inoxidáveis martensíticos fundidos apresentam resistência inferior à corrosão por pite em meio ácido contendo íons cloreto, se comparados com os austeníticos fundidos, devido, principalmente, ao menor teor de cromo em sua composição química. Contrariamente, os aços

inoxidáveis martensíticos fundidos apresentam características superiores de resistência mecânica, o que os torna adequados à fabricação de componentes estruturais de geradores de potência, turbinas a gás e a vapor, turbinas hidráulicas, hélices, bombas de impulsão, componentes de válvulas, também em indústrias petroquímicas, em indústrias de cutelaria e de ferramentas, segundo SEDRIKS (1979) e AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1990).

As ligas incluídas no grupo dos aços inoxidáveis martensíticos fundidos são dos tipos ACI CA-15, CA-40, CA-6NM e CA-6N e a sua composição química está apresentada na Tabela 2.

TABELA 2- Composição química (em % em peso) dos aços inoxidáveis martensíticos fundidos resistentes à corrosão, de acordo com SEDRIKS (1979) e AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERALS A 743/A 743M (1996).

DESIGNAÇÃO		COMPOSIÇÃO ^A , (%)					
ACI	AISI	Cr	Ni	C	Mn	Si	OUTROS
CA-15	410	11,5-14	1,0	0,15	1,0	1,5	Mo 0,5
CA-40	420	11,5-14	1,0	0,40	1,0	1,5	Mo 0,5
CA-6NM	—	11,5-14	4,0	0,06	1,0	1,5	Mo 0,7
CA-6N	—	11,5-14	7,0	0,06	1,0	1,5	Al, Ti

^A Os aços inoxidáveis martensíticos fundidos apresentam ferro-balanceado e outros elementos de liga em porcentagem máxima.

O AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1987) relata que a liga do tipo ACI CA-6NM contém Fe-Cr-Ni-Mo e baixo conteúdo de carbono em sua composição química. A adição de níquel na sua composição química compensa o efeito

ferritizante e, devido ao baixo conteúdo de carbono, essa liga apresenta ótima resistência ao desgaste e boa resistência ao impacto.

Segundo SUGIMOTO & SAWADA (1975), a adição de molibdênio na composição química da liga ACI CA-6NM proporciona um aumento na resistência à corrosão em solução eletrolítica contendo ácido sulfúrico diluído.

A microestrutura do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM depende da quantidade do conteúdo de carbono (0,06% máximo) e de níquel (média de 4%).

FIGURA 3- A liga fundida do tipo ACI CA-6NM apresenta microestrutura formada por fase ferrítica e por inclusões dispersas aleatoriamente na matriz martensítica de baixo conteúdo de carbono. Segundo o AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995).

Reagente: Vilella.

Aumento: 200X.

Na Figura 3, observa-se a microestrutura de um aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM atacado quimicamente. A aparência metalográfica do aço ACI CA-6NM revela a fase ferrítica e várias inclusões dispersas aleatoriamente na matriz martensítica, segundo o AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995).

2.3.3- Aços Inoxidáveis Ferríticos Fundidos

Os aços inoxidáveis ferríticos fundidos estão representados, principalmente, pelas ligas do tipo ACI CB-30 e CC-50, cuja composição química está apresentada na Tabela 3.

TABELA 3- Composição química (em % em peso) dos aços inoxidáveis ferríticos fundidos resistentes à corrosão, de acordo com SEDRIKS (1979) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).

DESIGNAÇÃO		COMPOSIÇÃO ^A , (%)					
ACI	AISI	Cr	Ni	C	Mn	Si	OUTROS
CB-30	442	18-22	2,0	0,30	1,0	1,0	—
CC-50	446	26-30	4,0	0,50	1,0	1,0	—

^A Os aços inoxidáveis ferríticos fundidos apresentam ferro-balanceado e outros elementos de liga em porcentagem máxima.

2.3.4- Aços Inoxidáveis Fundidos Endurecidos por Precipitação

Os aços inoxidáveis fundidos dos tipos ACI CB-7Cu e ACI CD-4MCu pertencem ao grupo dos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação e as suas composições químicas estão apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4- Composição química (em % em peso) dos aços inoxidáveis fundidos endurecidos por precipitação resistentes à corrosão, de acordo com SEDRIKS (1979) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).

DESIGNAÇÃO		COMPOSIÇÃO ^A , (%)					
ACI	AISI	Cr	Ni	C	Mn	Si	OUTROS
CB-7Cu ^C	15-5 PH	15	5,0	0,07	—	—	Cu 3,0, Nb
CD-4MCu ^{C, D}	329	26	5,0	0,04	1,0	1,0	Mo 2,0/Cu 3,0

^A Os aços inoxidáveis fundidos endurecidos por precipitação apresentam ferro-balanceado e outros elementos de liga em percentagem máxima.

^C Composições típicas.

^D Aço inoxidável duplex, predominantemente ferrítico.

2.4- Curvas de Polarização Catódico-Anódica

A corrosão metálica está relacionada ao desgaste químico que um determinado metal sofre durante o período em que está submetido a um meio agressivo. WEST (1971), SCHREIR (1976), MANSFELD (1979), GENTIL (1982), SCULLY (1983), UHLIG & REVIE (1985), JONES (1992) e BOCKRIS & KHAN (1993) relatam que o método eletroquímico é uma maneira conveniente e precisa de avaliar a susceptibilidade de um metal à corrosão metálica.

TACUSSEL & FOMBON (s.d.) relatam que a maioria dos métodos eletroquímicos desenvolvidos é auxiliada por instrumentos que facilitam e expandem as aplicações de técnicas e análises eletroquímicas.

O potenciostato eletrônico situa-se entre os aparelhos que maior uso e desenvolvimento vem recebendo. Através dele, é possível obter curvas de polarização e características eletroquímicas dos materiais metálicos nos mais diversos meios e com reprodutibilidade satisfatória. Na análise da susceptibilidade à corrosão localizada em aços inoxidáveis, as polarizações potenciodinâmica e potenciostática são os métodos mais adequados, permitindo a determinação de parâmetros eletroquímicos para o estudo da corrosão por pite.

Existem várias maneiras para se avaliar a susceptibilidade de um metal ou liga à corrosão por pite. Por exemplo, segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986), os valores de potencial de pite podem ser avaliados por meio de métodos eletroquímicos e os pites formados podem ser observados pelas aparências metalográficas dos materiais metálicos atacados eletroquimicamente.

Em 1934, Brennert foi quem primeiro chamou atenção para o potencial de pite (E_P), que corresponde a um importante parâmetro eletroquímico, segundo BRENNERT (1937).

Os métodos eletroquímicos de determinação dos potenciais de pite são:

- (1)- Curva de Polarização Anódica com o uso de um Recurso Potenciodinâmico.

As curvas de polarização anódica podem ser traçadas a uma velocidade constante, registrando-se o valor do potencial e, simultaneamente, a corrente.

(2)- Curva de Polarização Anódica com o uso de um Recurso Potenciostático.

Neste método, o potencial é variado, a uma certa velocidade, e a corrente é registrada após um certo intervalo de tempo. Com estes valores, potencial e corrente, constrói-se a curva de polarização anódica.

MORRIS (1976) estudou cuidadosamente as curvas de polarização anódica obtidas, principalmente no trecho de ocorrência do potencial de pite. Por meio das curvas de polarização anódica, pode-se distinguir facilmente qual é o material mais resistente à corrosão localizada. Portanto, segundo ele, não é necessário fazer a leitura do potencial de pite para constatar qual a liga mais resistente à corrosão por pite; basta observar o posicionamento relativo dos potenciais de pite nas curvas de polarização anódica obtidas.

Os métodos eletroquímicos consistem na realização de uma eletrólise onde se utiliza como eletrodo e eletrólito respectivamente, o metal e o meio cuja interação se deseja estudar. O ensaio é conduzido a potenciais de eletrodo controlado por meio de um potenciostato e um programador. Representando-se graficamente a relação $i = f(E)$, entre o potencial de eletrodo e a corrente de eletrólise, obtêm-se as curvas de polarização.

Segundo STANSBURY (1990), a curva de polarização é normalmente obtida pela varredura potenciodinâmica ou potenciostática do potencial, iniciando-se na região catódica ou no potencial de corrosão do material metálico.

FIGURA 4- Representação esquemática de uma curva de polarização padrão para um material metálico que sofre uma dissolução ativo-passiva, indicando as diferentes regiões que formam a curva de polarização e os parâmetros eletroquímicos de interesse, segundo SEDRIKS (1979).

A Figura 4, segundo SEDRIKS (1979), representa uma curva de polarização catódico-anódica para um material metálico que sofre uma dissolução ativo-passiva, indicando-se as diferentes regiões da curva de polarização e os parâmetros eletroquímicos de interesse.

Inicialmente, o eixo de potencial está dividido entre as regiões catódica e anódica. Portanto, a curva de polarização, representada pela Figura 4, é denominada de curva de polarização catódico-anódica.

Nos aços inoxidáveis, a curva de polarização anódica apresenta uma típica transição ativo-passiva e as regiões da curva são facilmente identificadas como: ativa, passiva e transpassiva, conforme se observa na Figura 4.

Na região catódica da curva de polarização (Figura 4), a intensidade de dissolução do metal pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico, isto dependendo do pH da solução eletrolítica, da composição química da liga e de outros fatores que influenciam o ataque eletroquímico, segundo o AMERICAN SOCIETY FOR INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995).

Nos aços inoxidáveis, as reações catódicas mais freqüentes são:

No estudo da corrosão pelo método eletroquímico, é vantajoso controlar os efeitos catódicos e anódicos separadamente. Isto é feito impondo a polarização no sentido de favorecer um dos processos. Na ocorrência simultânea de ambos, estabelecem-se as correntes catódica e anódica na superfície do metal, estabelecendo-se um potencial de equilíbrio, o potencial de corrosão (E_{CORR}), entre as regiões catódica e anódica, conforme se observa na Figura 4.

YANG et al. (1984) relatam que o potencial de corrosão pode ser definido como aquele em que a taxa de oxidação é exatamente igual à taxa de redução. Nele, as correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) são iguais em magnitude, compondo a corrente de corrosão (I_{CORR}).

O potencial de corrosão é também definido como o potencial no qual as velocidades das reações catódicas e anódicas são iguais, significando, assim, o potencial a partir do qual se inicia o processo de corrosão metálica.

Através da análise da Figura 5, pode-se observar esquematicamente o comportamento das correntes catódica e anódica, ao serem impostos potenciais menores, iguais e maiores em relação ao potencial de corrosão.

FIGURA 5- Esquema do comportamento das correntes catódica (i_c) e anódica (i_a) estabelecidas na interface metal/solução eletrolítica.

A partir do potencial de corrosão, observa-se na Figura 4 que, à medida que aumenta o potencial, a corrente também aumenta (a densidade de corrente é diretamente proporcional à taxa de corrosão) até serem atingidos o potencial crítico de passivação (E_{CRIT}) e a densidade de corrente crítica de passivação (i_{CRIT}), na qual a transição ativo-passiva ocorre.

O intervalo de potencial de E_{CORR} até E_{CRIT} representa a primeira divisão da região anódica, denominada de região de dissolução ativa, que é caracterizada pela adsorção ativa do oxigênio presente na solução. Há a formação de um óxido superficial, segundo uma reação do tipo:

Na segunda divisão da região anódica, a região passiva, a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução desta. Essa região inicia-se no potencial crítico de passivação e estende-se até ao potencial de pite (E_P), apresentando uma densidade de corrente mínima, a densidade de corrente de passivação (i_{PASS}).

Após atingir um determinado valor de potencial, o potencial de pite (E_P), esse equilíbrio deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido à ruptura da película passivadora superficial. Esta região é denominada de transpassiva e a reação que aí ocorre é do tipo:

Quanto menores os valores da densidade de corrente crítica de passivação e do potencial crítico de passivação, maior facilidade o material metálico terá para se passivar, em um determinado meio. Quanto menor a densidade de corrente de passivação, menor será a taxa de corrosão na passividade. É desejável também que a amplitude da região passiva ($E_P - E_{PASS}$) seja a maior possível.

PADILHA & GUEDES (1994) afirmam que a corrosão localizada do tipo pite ocorre, basicamente, em soluções aquosas contendo apreciáveis concentrações de íons halogênios, principalmente íons cloreto.

Teoricamente, o valor do potencial de pite tende a ser menor quando um determinado material metálico estiver em contato com soluções eletrolíticas contendo crescentes teores de íons cloreto. A penetração de íons cloreto através de poros e defeitos da película de óxido provoca a diminuição do tempo de passividade do material metálico. Então a película

de óxido enfraquecida sofre uma dissolução acentuada e, subseqüentemente, estabelece-se o ataque eletroquímico do material metálico, segundo DAYAL et al. (1980).

A Figura 6 esquematiza uma curva de polarização anódica para um metal na ausência de íons cloreto (curva ABCFG) e na presença de íons cloreto (curva ABCDE), de acordo com SCHORCHELLETTI (1976).

Sob o ponto de vista da resistência à corrosão, é evidente que uma curva de polarização anódica (curva ABCFG), obtida em meio que não contém íons cloreto, apresenta uma região de passividade maior e melhor definida do que a obtida em meio com íons cloreto (curva ABCDE).

FIGURA 6- Representação esquemática de uma curva de polarização anódica na ausência (curva ABCFG) e na presença de íons cloreto (curva ABCDE), segundo SCHORCHELLETTI (1976).

2.5- Ataque Potenciostático de Ligas Multifásicas

Segundo o AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995), o metal, em contato com um eletrólito adequado e sob um potencial controlado, sofre o ataque potenciostático, ocorrendo a corrosão seletiva de sua microestrutura.

As bases do método de ataque potenciostático de um material metálico determinam que os produtos das reações de dissolução eletroquímica e as taxas de formação destes produtos de corrosão (filmes de passivação) estejam diretamente relacionados com o potencial aplicado.

Em ligas metálicas, de acordo com GNANAMOORTHY (1986), a taxa de ataque potenciostático em função do potencial aplicado pode diferenciar significativamente as fases presentes e outros detalhes microestruturais, tal como a fase ferrítica. Assim, a correlação estabelecida entre o potencial, o meio eletrolítico e a seletividade de ataque potenciostático em microconstituintes corresponde a uma ferramenta adicional para revelação da morfologia da liga.

Segundo GNANAMOORTHY (1986), uma particularidade dos aços inoxidáveis austeníticos fundidos após ataque potenciostático é que, sua microestrutura apresenta fase ferrítica e fase austenítica, e os aços inoxidáveis martensíticos fundidos, após ataque potenciostático, apresentam fase ferrítica em uma matriz martensítica.

O desempenho do ataque potenciostático destes dois aços em um determinado eletrólito é determinado pelas características físicas e químicas das fases que compõem cada aço e pelo valor do potencial aplicado.

A aparência metalográfica obtida após ataque potenciostático é ilustrada na Figura 7, conforme relatou VOORT (1986). Ela corresponde a

um aço inoxidável austenítico fundido (19Cr-9Ni) do tipo ACI CF-3M, contendo por volta de 10% de fase ferrítica em uma matriz austenítica. Este aço foi temperado após 1 h a 1120 °C e recozido a 650 °C por 1 h. Por meio do ataque potencioestático, observa-se um ataque preferencial na interface ferrita/austenita, devido à sua maior reatividade química.

FIGURA 7- Aparência metalográfica do aço inoxidável austenítico fundido ACI CF-3M (revenido e reauecido por 1 h a 650 °C) atacado potencioestaticamente ao se impor um potencial igual a 50 mV_(ECS), segundo VOORT (1986).

A Figura 8, segundo SCHLAPFER & WEBER (1986), indica o complexo comportamento da corrosão de uma liga multifásica do tipo G - X6CrNiCuMoN 24 8, contendo fase austenítica (γ) e fase ferrítica (α) em sua microestrutura. A curva, densidade de corrente em função do potencial, traçada num meio que contém ácido sulfúrico e íons cloreto diluídos, indica vários pontos, nos quais após visualização da superfície por microscopia

eletrônica de varredura, pode-se descrever a corrosão seletiva das fases presentes neste aço duplex.

FIGURA 8- Representação esquemática de uma curva de densidade de corrente em função do potencial para uma liga multifásica G - X6CrNiMoCuN 24 8, que ilustra a corrosão seletiva das fases dependendo do potencial aplicado, segundo SCHLAPFER & WEBER (1986).

Segundo o AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995), as densidades de corrente da curva de polarização de uma liga multifásica é obtida pela soma da fração volumétrica (f) e densidade de corrente (i) de cada fase presente na liga correspondente

ao potencial aplicado. Por exemplo, um aço inoxidável bifásico, contendo fase ferrítica (α) e fase austenítica (γ), apresentará uma densidade de corrente correspondente à seguinte equação: $i_{\text{liga}} = f_{\alpha}i_{\alpha} + f_{\gamma}i_{\gamma}$, onde i_{α} e i_{γ} correspondem, respectivamente, às densidades de corrente das fases ferrítica e austenítica, que foram obtidas ao se traçarem as curvas de polarização para cada fase.

A versatilidade do potenciostato para o estudo da taxa de dissolução de diferentes fases presentes em um aço inoxidável austenítico foi reconhecida por EDELEANU (1957) e CIHAL & PRAZAK (1959). A curva de polarização para cada fase (ferrítica e austenítica) está apresentada na Figura 9.

FIGURA 9- Curvas de polarização de um aço inoxidável austenítico indicando as variações de potencial para o ataque seletivo das fases austenítica e ferrítica, segundo CIHAL & PRAZAK (1959).

2.6- Corrosão de Aços Inoxidáveis Fundidos em Soluções de Ácido Sulfúrico

Na constituição dos aços inoxidáveis fundidos austeníticos e martensíticos têm-se basicamente os elementos ferro e cromo. MANSON Jr. (1968) e STREICHER (1973) revelaram que o elemento cromo é quimicamente mais reativo do que o ferro. Por isso, espera-se que a adição de cromo ao ferro resulte numa liga menos resistente à corrosão do que o ferro puro. Realmente, para soluções redutoras, contendo ácido sulfúrico diluído, este é o comportamento observado, conforme representado pelas Figuras 10 e 11. Por outro lado, o alto grau de reatividade do cromo é o principal motivo de sua utilização como elemento de liga em materiais resistentes à corrosão. A resistência à corrosão dessas ligas é determinada pela sua capacidade de sofrer passivação por intermédio da formação, na superfície do metal, de uma película aderente e praticamente insolúvel, constituída basicamente por óxido de cromo.

A formação da película superficial é o fator responsável pelo bom desempenho das ligas ferro-cromo. Conseqüentemente, nas condições de uso, é necessário que o oxigênio ou outros agentes oxidantes tenham acesso até o material. Em condições onde há falta desses elementos oxidantes, como em frestas ou poros, pode ocorrer a destruição local da película e, em conseqüência, uma corrosão localizada do metal, segundo RAMANATHAN (198?), GENTIL (1982), OLEFJORD & ELFSTROM (1982) e SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986).

A constituição da película de óxido protetora de uma série de ligas (Fe-10%Cr, Fe-12,5%Cr, Fe-15%Cr, Fe-20%Cr, Fe-80%Cr) passivadas em solução de H_2SO_4 1M foi estudada por ASAMI et al. (1978), utilizando-se espectrometria fotoeletrônica de raios X. Eles verificaram que a composição da película passiva tem uma forte dependência com a composição da liga. Para as ligas com menos de 13% de cromo, a película passiva é constituída

principalmente de um oxihidróxido de ferro. Quando o teor de cromo excede 13%, a constituição da película passiva muda repentinamente, passando a um oxihidróxido de cromo hidratado. A elevada resistência à corrosão das ligas ferro-cromo com alto teor de cromo é atribuída à natureza protetora desse oxihidróxido de cromo hidratado, o principal constituinte da película passiva das ligas que contêm mais de 13% de cromo.

FIGURA 10- Velocidade de corrosão, determinada por ensaio de perda de massa, em função do teor de cromo em ligas ferro-cromo, em soluções diluídas de ácido sulfúrico (curva 1) e ácido nítrico (curva 2), segundo MANSOON Jr. (1968).

FIGURA 11- Perda de massa em função do teor de cromo para ligas ferro-cromo. Resultado obtido após imersão por 15 minutos numa solução de ácido sulfúrico a 5% (curva 1) e, após 24 horas, numa solução de ácido sulfúrico contendo sulfato férrico (curva 2), segundo STREICHER (1973).

Quanto às propriedades eletroquímicas, COWAN II & TEDMON Jr. (1973) destacaram que, com a adição de cromo ao ferro em ligas ferro-cromo, as curvas de polarização anódica resultantes para essas ligas (Figura 12) assumem características do cromo nos valores de potencial menos nobres (mais ativos) e características do ferro nos valores de potencial mais nobres.

FIGURA 12- Curvas de polarização anódica para ligas ferro-cromo em H_2SO_4 0,5M à temperatura ambiente, de acordo com COWAN II & TEDMON Jr. (1973).

Para WEST (1965), as curvas de polarização anódica, representadas pela Figura 13, indicam que a adição de teores crescentes de cromo ao ferro diminui tanto a densidade de corrente crítica de passivação, como a densidade de corrente passiva, as quais estão associadas à facilidade de formação da película passiva e à estabilidade e capacidade protetora dessa película, respectivamente.

Embora as Figuras 10 e 11 apresentem que a adição de cromo ao ferro aumenta a dissolução das ligas em soluções diluídas de ácido sulfúrico, isto é, acelera a corrosão ativa, a obtenção de trechos ativos cada vez menores nas curvas de polarização indica a capacidade de passivação dessas ligas.

FIGURA 13- Curvas de polarização anódica para ligas ferro-cromo (Fe-3%Cr, Fe-14%Cr, Fe-18%Cr) obtidas num meio que contém ácido sulfúrico diluído, segundo WEST (1965).

2.7- Passividade

UHLIG (1979) relatou que o termo “passivado” deve-se ao suíço C. T. Schömbien, que em 1836 tomou por base os experimentos de Michel Faraday sobre corrosão no ferro, explicando que a resistência à corrosão observada era devida à formação de uma película protetora de óxido, resultante de reações entre metal e meio passivante.

RAMANATHAN (198?) apresentou dois pontos de vista importantes em relação à natureza da película passiva sobre metais:

- A película passiva é uma camada de produtos de reação, tais como óxidos, que separam os reagentes e, portanto, atrasam a reação. A teoria baseada neste ponto de vista é chamada de “teoria da película de óxido”.
- Metais passivos são cobertos por uma película quimissorvida de oxigênio ou íons passivantes. Estes íons desalojam moléculas de água adsorvidas e necessárias para a dissolução anódica e, portanto, retardam a reação. De acordo com este ponto de vista, mesmo uma monocamada de espécies adsorvidas sobre a superfície pode ter um efeito passivante. A teoria baseada nesta idéia é chamada de “teoria de adsorção”.

Conforme mencionado acima, o confronto destas duas e outras teorias, tais como a modificação alotrópica da superfície metálica, modificação eletrônica da película passiva e a adsorção iônica sobre a superfície, tem sido objeto de debate há aproximadamente dois séculos.

Pode-se estabelecer que uma película de óxido superficial é completamente passivante quando apresenta as seguintes características, segundo RAMANATHAN (198?):

- baixa condutividade iônica;
- apreciável condutividade eletrônica;
- solubilidade muito baixa;
- uma larga faixa de potencial na qual permanece termodinamicamente estável;
- boa adesão ao metal e alta resistência à compressão.

Nem todos os metais formam óxidos que impedem a transferência de íons por sua interface. Os metais onde a transferência é mínima ou nula, e em que o óxido atua como uma barreira à posterior corrosão, são considerados como passivos.

A manutenção do estado passivo depende das características elétricas e eletrônicas do filme e de sua estabilidade no meio. No fenômeno de dissolução, devem ser considerados tanto os estados superficiais quanto as características internas do óxido, principalmente quando apresentam defeitos estruturais, como poros, posições vacantes ou íons intersticiais.

Nas condições em que um material metálico se torna passivo, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre. Assim, segundo GENTIL (1982),

- um metal ativo na tabela de potenciais ou liga composta de tais metais é considerado passivo quando seu comportamento eletroquímico é semelhante ao de um metal menos ativo ou nobre;
- um metal ou liga é considerado passivo quando resiste satisfatoriamente à corrosão num meio em que, termodinamicamente, há um decréscimo acentuado de energia livre, associado com a transformação do metal para produtos de corrosão.

Convém ressaltar que o fator que possibilita o crescimento da película passiva é, principalmente, a diferença de potencial que existe entre as interfaces metal/película (E_{mf}) e película/solução (E_{fs}), de acordo com BÉRANGER & LEMAITRE (1988). BAROUX (1988) apresenta a maneira como varia este potencial elétrico (E_f) ao longo da película passiva (Figura 14). Segundo BAROUX (1988), a espessura (L) da película passiva é, conforme o caso, da ordem de $10 \text{ \AA}$ a $100 \text{ \AA}$, sendo que nesta película existe um forte campo elétrico (e), o qual é da ordem de 10^6 V/cm . BAROUX (1988) lembra ainda que o perfil do potencial, tal como apresentado na Figura 14, varia com o tempo, pois a película é susceptível ao envelhecimento.

FIGURA 14- Variação esquemática do potencial elétrico ao longo da película passiva, segundo BÉRANGER & LEMAITRE (1988).

E_m = potencial elétrico do metal

E_f = potencial elétrico da película

E_s = potencial elétrico da solução

e = campo elétrico

L = espessura da película

2.8- Corrosão por Pite de Aços Inoxidáveis Fundidos

Metais ou ligas que se passivam podem ter seu campo de utilização limitado devido ao drástico fenômeno da corrosão por pite.

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada, com diâmetro variando desde alguns micrometros até alguns milímetros, que pode perfurar o material metálico num espaço de tempo relativamente curto, segundo TANAKA (1983).

As perfurações formadas em componentes metálicos, através da corrosão por pite, acarretam, normalmente, um forte prejuízo para as

indústrias. Isto decorre das características próprias da corrosão por pite, que são, basicamente, a dissolução do material metálico com uma velocidade muito alta numa região extremamente pequena, muitas vezes de difícil acesso. Estas características da corrosão por pite dificultam a detecção do processo corrosivo antes que os pites formados prejudiquem visivelmente o funcionamento do componente metálico, ou seja, a falha normalmente ocorre nos momentos menos esperados, implicando custos elevados na sua reparação.

MALIK et al. (1992) afirmaram que a corrosão localizada do tipo pite ocorre, basicamente, em soluções aquosas que contêm apreciáveis concentrações de íons halogênios, principalmente íons cloreto. Teoricamente, estes penetram na película de óxido através de poros e de defeitos mais facilmente do que os outros íons, por exemplo, os íons SO_4^{2-} . Então, com a película de óxido enfraquecida, o metal sofre uma corrosão acentuada.

Conforme relataram SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1972) e SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986), outra importante característica da corrosão por pite, para um dado sistema metal-eletrólito, é a existência de um potencial anódico limite, abaixo do qual não ocorre a corrosão por pite, mas acima deste, sim. Portanto, para se dar o desenvolvimento do pite, necessita-se de determinadas condições, isto é, de um agente agressivo específico e de potenciais maiores do que um certo valor crítico.

De acordo com FONTANA & GREENE (1978), o processo de desenvolvimento da corrosão por pite tem duas etapas: a nucleação e o crescimento do pite.

2.8.1- Nucleação de Pites

Teorias para explicar a nucleação de pite em superfícies que não contêm defeitos superficiais (inclusões, riscos, rugosidade da película passiva etc.) e nem defeitos químicos levam em consideração certas interações entre íons halogênios, como, por exemplo, íons cloreto, e a superfície passiva. Estas teorias explicam que a quebra da passividade ocorre, principalmente, pela adsorção competitiva entre os íons cloreto e o oxigênio, segundo SEDRIKS (1983), SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986) e MALIK et al. (1992).

Segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986), a resistência de um metal à nucleação de pites é maior quando a superfície é homogênea. Relatou, também, que, se a superfície for heterogênea, poderá existir uma diferença de comportamento quando a heterogeneidade for física ou química.

De acordo com SCHORCHELLETTI (1976) e PADILHA & GUEDES (1994), os íons cloreto prejudicam apenas levemente a cinética de dissolução anódica dos metais na região ativa. Por outro lado, na região passiva até certo potencial crítico, estes ânions são os precursores para o rompimento localizado da película passiva e para o desenvolvimento de pites.

Na presença de íons cloreto, existe o potencial de pite (E_P), no qual a corrente aumenta praticamente sem variação do potencial. Quanto mais estável for a passividade do metal, mais positivo é o valor do potencial de pite e maior é a variação do potencial na região passiva, conforme se observa na Figura 6. SCHORCHELLETTI (1976) afirmou que, nos intervalos de potencial, $\Delta E'$ e $\Delta E''$, representados pela Figura 6, é onde ocorre a reação de adsorção do oxigênio e o metal torna-se passivo. Nesta condição, os íons cloreto não inibem a passivação e uma camada de óxido protetora

permanece na superfície do metal. Mas, no potencial de pite, a adsorção dos ânions halogênios aumenta consideravelmente. E em alguns sítios especiais, onde a superfície do metal é mais ativa e onde a velocidade de dissolução é maior do que a velocidade média da superfície total, a adsorção dos ânions halogênios desloca o oxigênio dando origem à nucleação do pite. Um aumento do número destes pontos ativos (pites) leva ao aumento acentuado da corrente praticamente para um potencial constante.

2.8.2- Crescimento de Pites

O crescimento do pite se dá pela dissolução do metal.

No início, a formação do pite é lenta, mas uma vez formado, há um processo autocatalítico que produz condições para seu contínuo crescimento. Admitindo-se o material metálico em presença de água aerada contendo íons 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 ferro:

Há uma produção em excesso de cargas positivas nesta área e ocasiona-se a migração, para dentro do pite, de íons cloreto para manter a compensação de cargas, com o conseqüente aumento da concentração do sal FeCl_2 . Este sal sofre hidrólise, formando ácido clorídrico, HCl .

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 de $FeCl_2$, que voltará a sofrer a hidrólise conforme a reação já exposta, mantendo a continuidade do processo corrosivo.

Além das diferenças de pH encontradas dentro e fora do pite, GALVELE (1976a) e GALVELE (1976b) salientaram a importância de mudanças de potencial entre as duas regiões citadas. OLEFJORD & ELFSTROM (1982) e BAROUX (1988) afirmaram que a película passiva é destruída, ocorrendo, portanto, a formação de um par galvânico entre a região anódica, representada pelo pite, e a região catódica, representada pelo restante da superfície passiva. Porém, como a área da superfície do pite é muito menor do que a superfície total, cria-se uma forte densidade de corrente para a região anódica, ou seja, para seu interior. Com isso, ocorre localmente uma diminuição do pH, favorecendo num processo autocatalítico de crescimento de pite.

O mecanismo de formação de íons H^+ no interior do pite, abaixando localmente o pH da solução, é ilustrado na Figura 15.

FIGURA 15- Representação esquemática do processo autocatalítico que ocorre no interior do pite, segundo GALVELE (1976a), GALVELE (1976b), RAMANATHAN (198?), GENTIL (1982) e SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986).

A manutenção do processo autocatalítico só é possível caso não ocorra repassivação da superfície dos pites, segundo GALVELE (1976a), GALVELE (1976b), DAWSON & FERREIRA (1986) e SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986). Isto é conseguido através de uma acidificação crítica, ou seja, de um pH crítico, de acordo com GALVELE (1976a) e SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986). Esta acidificação depende do produto da densidade de corrente no pite pela profundidade do mesmo, conforme relatou SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986). Quanto mais profundo o pite, maiores

serão as variações de composição bem como do pH da solução contida no interior do mesmo.

DAWSON & FERREIRA (1986) consideraram, portanto, que a propagação do pite pode ser entendida como um processo onde há uma competição entre espécies passivas e espécies agressivas adsorvidas no metal.

2.9- Influência da Composição Química

A resistência à corrosão de aços inoxidáveis fundidos é diretamente influenciada pelos elementos de liga. Estes elementos têm sido a motivação de várias pesquisas, segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986). Normalmente, a correlação entre a composição química de aços inoxidáveis fundidos e a resistência à corrosão é estabelecida a partir dos parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização catódico-anódica, de acordo com FONTANA & GREENE (1978), SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986) e PADILHA & GUEDES (1994).

Pode-se observar, como primeira aproximação, a Figura 16, em que há uma visão geral da influência de vários elementos de liga sobre o comportamento da resistência à corrosão de aços inoxidáveis, segundo PADILHA & GUEDES (1994). Deve-se destacar que esta visão geral não considera se o elemento está em solução sólida ou em forma de precipitados.

FIGURA 16- Representação esquemática do efeito de vários elementos de liga no comportamento da curva de polarização anódica de um aço inoxidável, segundo PADILHA & GUEDES (1994).

FONTANA & GREENE (1978) resumem o efeito dos elementos de liga conforme apresentado na Tabela 5. Contribuem para aumentar a resistência à corrosão por pite os elementos, cromo, níquel, molibdênio, nitrogênio e silício, este último quando na presença de molibdênio; e contribuem para diminuir, silício, enxofre e carbono, principalmente se o aço estiver sensibilizado.

TABELA 5- Efeito dos elementos de liga sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis, segundo FONTANA & GREENE (1978).

ELEMENTO	EFEITO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE
Cr	Aumenta
Ni	Aumenta
Mo	Aumenta
Si	Diminui*
S	Diminui
C	Diminui
N	Aumenta

* Aumenta na presença de molibdênio.

Os elementos de liga que melhoram a resistência à corrosão proporcionam as seguintes características eletroquímicas:

- diminuição dos valores de densidade de corrente crítica de passivação e potencial crítico de passivação, dando ao material metálico uma maior facilidade em se passivar em um determinado meio;
- diminuição da densidade de corrente de passivação e da densidade de corrente de corrosão;
- aumento da amplitude da região de passividade;
- aumento do potencial de pite.

Teoricamente, além dos elementos de liga, o potencial de pite é influenciado pela penetração de íons cloreto através dos possíveis poros e defeitos contidos na película de óxido. Então, a película de óxido desprotegida sofre uma dissolução acentuada e, subseqüentemente,

compromete o material metálico sob ataque eletroquímico. Segundo PADILHA & GUEDES (1994), quanto maior a concentração de íons cloreto na solução, menor o valor do potencial de pite (E_p), conforme se observa na Figura 16.

(1)- Molibdênio

Por sua vez, considerando-se mais especificadamente a influência dos elementos de liga na resistência à corrosão, tem-se que, em soluções redutoras, o efeito favorável do cromo e molibdênio parece ser uma consequência direta da elevada resistência à corrosão do metal nessas soluções, de acordo com OLEFJORD & ELFSTROM (1982).

A Tabela 6, apresentada por LIZLOVS (1966), indica os valores obtidos para a velocidade de corrosão, densidade de corrente crítica de passivação e tempo necessário para a quebra da película passiva de óxido das ligas Fe-17%Cr, contendo 0%, 1% e 3% de molibdênio.

TABELA 6- Efeito do molibdênio sobre a velocidade de corrosão (V_{CORR}), densidade de corrente crítica de passivação (i_{CRIT}) e tempo de ruptura da película passiva ($t_{RUPTURA}$) para ligas Fe-17%Cr, ensaiadas em soluções de ácido sulfúrico, segundo LIZLOVS (1966).

Teor de Mo (%)	V_{CORR} (mA/cm ²)	i_{CRIT} (mA/cm ²)	$T_{RUPTURA}(s)$
0	2,5	31,7	176
1	0,40	8,78	715
3	0,22	2,50	2374

Observa-se na Tabela 6 que o molibdênio melhora a resistência à corrosão da liga Fe-17%Cr, tanto no estado ativo como no estado passivo.

Para teores crescentes de molibdênio têm-se menor velocidade de corrosão, menor densidade de corrente crítica de passivação e uma película passiva mais estável.

ROCKEL (1973) traçou as curvas de polarização anódica para ligas Fe-18%Cr, contendo 0%, 2%, 4%, 6% e 8% de molibdênio, em H_2SO_4 0,5M a 25 °C e, posteriormente, verificou que adição de molibdênio torna o aço inoxidável mais resistente à corrosão. Observa-se esta importante característica através dos resultados representados nas Figuras 17 e 18. A Figura 17 mostra uma diminuição da densidade de corrente crítica de passivação e a Figura 18 um aumento do potencial de corrosão com o aumento do teor de molibdênio nas ligas Fe-18%Cr.

FIGURA 17- Efeito do molibdênio sobre a densidade de corrente crítica de passivação para ligas Fe-18%Cr em H_2SO_4 0,5M a 25 °C, segundo ROCKEL (1973).

FIGURA 18- Potencial de corrosão em função do teor de molibdênio para ligas Fe-18%Cr em H_2SO_4 0,5M a 25 °C, segundo ROCKEL (1973).

KODAMA & AMBROSE (1977) ressaltaram que existem duas explicações possíveis para o efeito benéfico do molibdênio, quanto à resistência à corrosão por pite: uma é que ele dificultaria a nucleação do pite devido à sua participação na película passiva; e outra é que ele, se presente no eletrólito, por causa do processo de dissolução do aço, teria uma ação de inibir o crescimento do pite. Através de ensaios em solução naturalmente arejada contendo NaCl e $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}$, os autores propuseram que os íons Fe^{2+} , resultantes da dissolução da superfície do pite, reagem com os íons MoO_4^{2-} do eletrólito, formando um composto sólido FeMoO_4 , que inibe a propagação subsequente do pite.

SUGIMOTO & SAWADA (1975) estudaram a liga Fe-20%Cr-25%Ni e também observaram que o molibdênio é o responsável por um aumento significativo da resistência à corrosão mesmo em teores baixos ($\cong 5\%$), conforme se observa na Figura 19. Assim, concluíram que existe uma interação entre o molibdênio e o cromo, onde a resistência é aumentada para um certo teor de cromo, abaixo do qual ela tende a diminuir.

Para afirmar com maior confiança a função do molibdênio na resistência à corrosão, SUGIMOTO & SAWADA (1975) fizeram vários ensaios a fim de caracterizar a película passiva e concluíram que:

- A película passiva é um oxihidróxido complexo que contém Fe^{3+} , Mo^{6+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} e pode apresentar íons cloreto incrustados nos seus poros e defeitos. Devido à sua constituição, a película passiva muitas vezes pode ser compacta (praticamente isenta de poros e defeitos), sendo, portanto, estável sob ataque de íons cloreto do eletrólito. Esta estabilidade é aumentada com a quantidade de Mo^{6+} presente. Em particular, quanto maior o teor de molibdênio na liga, maior será seu teor na película passiva e maior será a resistência à corrosão.
- A espessura da película é tanto maior quanto maior o teor de molibdênio e, portanto, maior será o tempo de indução para a nucleação do pite.

Quanto à influência do molibdênio na película passiva, BERNERON et al. (1980), atacando potenciostaticamente as ligas Fe-17%Cr e Fe-17%Cr-4%Mo, passivadas em solução H_2SO_4 0,1M a 25 °C, por uma hora a +200 mV_(EH) e a +600 mV_(EH), concluíram que o molibdênio está presente na película passiva, mas localizado preferencialmente na superfície da camada passiva.

CLARK & GUHA (1983) e GUHA & CLARK (1983) visaram combinar as vantagens do molibdênio em ambas as fases austenítica e ferrítica de aços inoxidáveis bifásicos. Verificaram que teores entre 2% e 3% de molibdênio aumentam a resistência à corrosão por pite nestes aços bifásicos estudados.

FIGURA 19- Curvas de polarização anódica para liga Fe-20%Cr-25%Ni contendo de 0% a 5% de molibdênio em solução com íons cloreto a 25°C, segundo SUGIMOTO & SAWADA (1975).

(2)- Cobre

Uma das constatações experimentais, a de que o cobre tende a aumentar a resistência à corrosão por pite em solução de ácido sulfúrico, foi registrada por TARUTANI et al. (s.d.), ao estudarem aços inoxidáveis bifásicos, contendo as fases austenítica e ferrítica presentes na sua microestrutura.

O efeito benéfico do cobre foi mencionado também por GUHA & CLARK (1983), ao ensaiarem aços inoxidáveis bifásicos

(microestrutura contendo a fase ferrítica dispersa aleatoriamente pela matriz austenítica). Adições de até 3,5% de cobre nestes aços melhoraram a resistência à corrosão tanto por pite quanto generalizada.

(3)- Níquel

O níquel intensifica o efeito do cromo aumentando a resistência à corrosão de ligas Fe-Cr-Ni, de acordo com MANSON Jr. (1976).

A maior resistência à corrosão por pite é conseguida com um teor de níquel tal que a microestrutura final de aços inoxidáveis bifásicos seja formada por 50% de fase austenítica e 50% de fase ferrítica, segundo CLARK & GUHA (1983) e GUHA & CLARK (1983). Assim, o níquel atua mais no sentido de controlar a microestrutura do que no de alterar a resistência à corrosão destes aços.

(4)- Silício

Na corrosão por pite, tem-se a informação, já citada por FONTANA & GREENE (1978), de que o silício tem um efeito benéfico quando está na presença de molibdênio; quando isolado, possui um efeito prejudicial.

A mesma informação foi relatada por RHODIN (1956), além da, de que o silício aumenta a resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis que contêm menor teor de carbono e maior grau de pureza.

(5)- Enxofre

O efeito do elemento enxofre aparece, principalmente, associado à formação de inclusões. As inclusões de sulfeto podem sofrer processos de dissolução gerando produtos agressivos que não permitem a repassivação

do metal e originam, por fim, os pites, conforme se observa na Figura 20. Este efeito maléfico do enxofre foi relatado nos trabalhos publicados por TARUTANI et al. (s.d.), MANSON Jr. (1976) e JANIĆ-CZACHOR (1980).

FIGURA 20- Representação esquemática da formação e propagação do pite em um material metálico contendo inclusões de sulfeto de manganês, segundo JANIĆ-CZACHOR (1980).

(6)- Fósforo

TAKAMURA et al. (1972) constataram que o aço inoxidável austenítico, submetido a uma solução de H_2SO_4 5%, apresentou um aumento da velocidade de corrosão generalizada com um aumento do teor de fósforo. Eventualmente, pode-se esperar um efeito prejudicial deste elemento na resistência à corrosão por pite.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais

Foram estudados dois tipos de aço inoxidável no estado bruto de fundição e de procedência comercial, elaborados por fusão sob vácuo. Na linguagem usual, um dos aços inoxidáveis fundidos estudados é denominado austenítico e classificado como sendo do tipo ACI CF-3M. O outro é denominado martensítico e classificado como sendo do tipo ACI CA-6NM. Os dois e os demais pertencentes às suas classes estão especificados segundo a Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).

3.2- Caracterização dos Materiais

3.2.1- Composição Química

As análises químicas dos materiais foram realizadas em duas etapas, utilizando-se um espectrômetro de emissão óptica marca BAIRD de 23 canais. A primeira etapa consta de uma análise química preliminar, realizada logo após a fusão industrial da carga. A segunda etapa consta de uma análise química final, após as eventuais correções necessárias, até se obter a composição química especificada pela Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).

As composições químicas (em % em peso) do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M e do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM estão representadas, respectivamente, pelas Tabelas 7 e 8. Para fins de comparação, as Tabelas 7 e 8 apresentam os teores da especificação ACI CF-3M e ACI CA-6NM, conforme a Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).

TABELA 7- Composição química, em % em peso, do aço inoxidável austenítico fundido estudado do tipo ACI CF-3M e composição química da especificação ACI CF-3M, conforme a Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).

ELEMENTO QUÍMICO	AÇO ESTUDADO, ACI CF-3M	ESPECIFICAÇÃO, ACI CF-3M
Fe	66,23	Fe Balanceado
C	0,025	0,03 máx.
Cr	18,72	17,0-21,0
Ni	10,59	9,0-13,0
Mn	0,81	1,50 máx.
Si	0,86	1,50 máx.
Mo	2,14	2,0-3,0
S	0,011	0,04 máx.
P	0,035	0,04 máx.

TABELA 8- Composição química, em % em peso, do aço inoxidável martensítico fundido estudado do tipo ACI CA-6NM e composição química da especificação ACI CA-6NM, conforme a Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).

ELEMENTO QUÍMICO	AÇO ESTUDADO, ACI CA-6NM	ESPECIFICAÇÃO, ACI CA-6NM
Fe	80,23	Fe Balanceado
C	0,021	0,06 máx.
Cr	13,09	11,5-14,0
Ni	4,19	3,5-4,5
Mn	0,65	1,0 máx.
Si	0,76	1,0 máx.
Mo	0,64	0,40-1,0
S	0,015	0,03 máx.
P	0,030	0,04 máx.

3.2.2- Tratamento Térmico

A fusão industrial das ligas estudadas foi feita em forno de indução sob vácuo, com frequência de 60 Hz, a partir de sucata de chapas de aço inoxidável austenítico do tipo AISI 304 ou AISI 316, para a obtenção do aço tipo ACI CF-3M, e a partir do aço inoxidável martensítico do tipo AISI 430, para a obtenção do aço tipo ACI CA-6NM.

O acerto da composição química foi obtido pela adição de ferro liga e elementos metálicos, tais como, níquel, cromo, molibdênio etc. O baixo teor de carbono destas ligas foi obtido através da descarbonação sob vácuo, possibilitando a remoção deste elemento químico na forma de monóxido de carbono.

Posteriormente, o aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M foi aquecido até 1100 °C por 40 min e resfriado em ar forçado. O tratamento térmico de solubilização realizado neste aço obedeceu à Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 743/A 743M (1996).

O aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM foi aquecido até a sua temperatura “mínima” de austenitização (1010 °C) e mantido por 3 horas nesta temperatura, sendo posteriormente normalizado (resfriado em ar calmo). Finalmente, foi efetuado o tratamento térmico de revenimento, quando o aço foi novamente aquecido até a temperatura de 620 °C, por 3 h, e resfriado em ar calmo. Os tratamentos térmicos realizados no aço inoxidável martensítico fundido obedeceram à Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS A 487/A 487M (1993).

3.2.3- Microestrutura

As microestruturas dos aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico tratados termicamente estão representadas, respectivamente, pelas Figuras 21 e 22.

A metodologia experimental (item 3.9) para a realização do ataque químico dos aços inoxidáveis fundidos estudados está de acordo com a Norma AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS E 407-70 (1982) e com as literaturas consultadas, AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995) e VOORT (1986).

Especial atenção foi dada às inclusões, sendo observadas por microscopia óptica quanto à quantidade, ao tamanho e forma.

As aparências metalográficas obtidas por microscopia óptica representadas pelas Figuras 23 e 24, respectivamente, ilustram a distribuição, a quantidade e o tamanho das inclusões contidas nos aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico.

FIGURA 21- Aparência metalográfica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M obtida por microscopia óptica. Observa-se a fase ferrítica distribuída aleatoriamente na matriz austenítica.

Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 μm .

Reagente químico: Água-régia.

FIGURA 22- Aparência metalográfica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica. Observa-se a fase ferrítica distribuída aleatoriamente na matriz martensítica.

Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 μm.

Reagente químico: Vilella.

FIGURA 23- Aparência metalográfica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M obtida por microscopia óptica. Observam-se algumas inclusões distribuídas aleatoriamente na matriz austenítica.

Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 μm.

Sem ataque químico.

FIGURA 24- Aparência metalográfica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica. Observam-se várias inclusões distribuídas aleatoriamente na matriz martensítica.

Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 μm.

Sem ataque químico.

3.2.4- Análise Quantitativa de Imagem

O corpo de prova de cada aço inoxidável fundido utilizado nas análises quantitativas de imagem foi atacado quimicamente, utilizando-se o reagente Beraha (Tabela 10). VOORT (1986) afirmou que o reagente Beraha, ao atacar quimicamente aços inoxidáveis fundidos, proporciona a cor azulada nas ferritas que estão dispersas aleatoriamente pela matriz. Desta forma ocorre melhor definição entre as fases presentes nos aços.

Foram observadas a distribuição e a porcentagem das fases presentes por unidade de área dos aços inoxidáveis fundidos estudados, utilizando-se os recursos de análise quantitativa de imagem. O sistema de análise de imagem consistiu basicamente de um microscópio óptico LEICA, modelo LEITZ-DMRX, com acoplamento simultâneo de câmara fotográfica automática WILD MPS 28 e sistemas de polarização e filtros de luz, conforme representado pela Figura 25.

Para cada aço inoxidável fundido estudado, foram feitas 10 análises quantitativas de imagem em regiões diferentes de um mesmo corpo de prova. Primeiramente, foram obtidas 10 fotomicrografias correspondentes às regiões analisadas. O método experimental adotado para a análise de imagem foi pintar a fase ferrítica em transparência, utilizando-se nanquim. Conseqüentemente, obteve-se uma distinção maior entre a fase ferrítica (azul), a matriz e as inclusões. As transparências foram digitalizadas, utilizando-se um SCAN JET 3c da marca HEWLETT PACKARD por meio de um programa de computador.

As imagens digitalizadas sofreram modificação na intensidade de brilho e de contraste. Isto resultou na otimização da definição de algumas características microestruturais da imagem, possibilitando a remoção de possíveis ruídos, melhor contraste e brilho e maior definição dos contornos

dos objetos, sendo este tratamento realizado pelo programa aplicativo de análise de imagem “MOCHA”.

FIGURA 25- Representação esquemática do sistema modular de análise de imagem.

- (1)- Impressora de vídeo
- (2)- Fotômetro
- (3)- Câmera CCD/RGB
- (4)- Câmera fotográfica
- (5)- Microscópio óptico
- (6)- Monitor de vídeo
- (7)- Placa digitalizadora
- (8)- Impressora
- (9)- Microcomputador 486 DX4

3.2.5- Propriedades Mecânicas (Dureza e Microdureza das Fases)

Os ensaios de dureza e microdureza das fases realizados nos aços inoxidáveis no estado bruto de fundição, respectivamente, obedeceram às Normas AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS E 92-82 e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS E 384-89.

Utilizou-se um durômetro VICKERS LTDA., com ponta de diamante piramidal, objetiva 2/3" e carga de 10,0 Kg. Posteriormente, as determinações de microdureza foram realizadas utilizando-se um durômetro modelo M 41 e cargas de 20 g e 50 g.

O formato dos corpos de prova utilizados nestes ensaios está representado pela Figura 27(a). Os corpos de prova foram lixados e polidos; somente os submetidos aos ensaios de microdureza foram atacados quimicamente.

Todos os ensaios foram realizados com a obtenção da média de seis determinações de dureza e de microdureza e manutenção da carga durante 30 s.

3.3- Confecção dos Corpos de Prova

3.3.1- Ataque Químico

Foram extraídas amostras metálicas da secção transversal de barras de formato cilíndrico.

As amostras metálicas utilizadas nos ataques químicos foram embutidas em resina acrílica, conforme a prática metalográfica padrão.

O formato final dos corpos de prova utilizados nos ataques químicos está ilustrado pela Figura 26.

FIGURA 26- Representação esquemática do formato dos corpos de prova utilizados nos ataques químicos.

3.3.2- Ataque Eletroquímico

As amostras metálicas utilizadas nos ensaios eletroquímicos tinham as seguintes dimensões: 1,50 cm de diâmetro (D) e 0,70 cm de altura (a), como ilustra mais claramente a Figura 27(a).

A Figura 27(b) representa esquematicamente o eletrodo de trabalho completo, após a conexão da amostra metálica [Figura 27(a)].

FIGURA 27- (a)- Representação esquemática do formato das amostras metálicas utilizadas nos ensaios eletroquímicos, que exibem uma área útil de $1,0 \text{ cm}^2$. (b)- Representação esquemática do eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.

3.4- Preparação Superficial dos Corpos de Prova

Resumidamente, a sequência adotada de polimento deu-se a partir da lixa de número 220 até a 600; posteriormente o acabamento foi prosseguido utilizando-se óxido de cromo de granulação $10 \text{ }\mu\text{m}$ e aluminas de granulações $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ e $0,05 \text{ }\mu\text{m}$, de acordo com as técnicas convencionais de preparação metalográfica.

No intervalo de um polimento para outro, os corpos de prova foram mantidos por 10 min no ultra-som para serem retiradas as eventuais impurezas deixadas na superfície dos corpos de prova.

3.5- Procedimento Adotado para a Realização dos Ensaios Eletroquímicos

Por meio dos ensaios eletroquímicos, as amostras metálicas sofreram um ataque superficial ao serem acopladas a uma célula eletroquímica e após acionar o sistema eletroquímico.

Os métodos eletroquímicos foram classificados como uma maneira conveniente e precisa de avaliar a susceptibilidade de as amostras metálicas sofrerem corrosão metálica quando mergulhadas em um eletrólito, cuja composição é H_2SO_4 1M + NaCl 1M, com pH 0,35, em meio arejado e à temperatura ambiente. Parte deste eletrólito foi utilizado para a limpeza da célula eletroquímica.

A célula eletroquímica de capacidade volumétrica igual a 250 ml é composta por três eletrodos: o contra-eletrodo de platina, o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho, que corresponde à amostra metálica (Figura 27). O capilar de Luggin, que contém KCl saturado, foi mantido aproximadamente a 2 mm de distância da amostra metálica (eletrodo de trabalho), ambos mergulhados num único eletrólito (solução eletrolítica).

A Figura 28 representa esquematicamente a célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.

FIGURA 28- Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.

3.6- Obtenção das Curvas de Polarização Catódico-Anódica

O procedimento experimental, para a obtenção das curvas de polarização catódico-anódica dos aços inoxidáveis fundidos estudados, consistiu primeiramente na montagem da célula eletroquímica (Figura 28) e, a partir de um valor de potencial catódico preestabelecido igual a $-700 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, na obtenção das curvas de polarização catódico-anódica. A obtenção dessas curvas obedeceu às Normas AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS G3-74 (1994) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS G5- (1994). Assim, foram determinados os

principais parâmetros eletroquímicos de interesse, a partir das polarizações potenciodinâmicas dos aços estudados.

Considerou-se, de acordo com FONTANA & GREENE (1978), SEDRIKS (1979) e PADILHA & GUEDES (1994), que as melhores características de resistência à corrosão correspondem ao material metálico que apresenta as seguintes combinações:

- menores valores de densidade de corrente crítica de passivação e potencial crítico de passivação, que conferem ao material metálico uma maior facilidade em se passivar em um determinado meio;
- menor densidade de corrente de passivação e menor densidade de corrente de corrosão;
- maior amplitude da região de passividade;
- maior potencial de pite.

3.6.1- Método Potenciodinâmico

Por meio de um potenciostato-galvanostato eletrônico foi possível obter satisfatoriamente as curvas de polarização catódico-anódica potenciodinâmicas e os parâmetros eletroquímicos dos aços inoxidáveis fundidos estudados.

O equipamento utilizado foi um potenciostato-galvanostato EG & G PAR, modelo 273, acoplado a um microcomputador AT 386/40 MHz, para aquisição e tratamento dos dados por meio do programa M 342 Corrosion Measurements da EG & G PAR.

A partir de um valor de potencial catódico preestabelecido igual a $-700 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, foram traçadas as curvas de polarização com uma velocidade de varredura igual a $0,16 \text{ mV/s}$. Para os aços inoxidáveis fundidos, os valores de potencial iniciais e finais adotados para a obtenção da curva de polarização total foram: $E_{\text{INICIAL}} = -700 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, $E_{\text{FINAL}} = 1200 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ (para o aço austenítico do tipo ACI CF-3M) e $E_{\text{FINAL}} = 600 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ (para o aço martensítico do tipo ACI CA-6NM).

A obtenção das curvas de polarização catódico-anódica potenciodinâmicas está de acordo com as Normas AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS G3-74 (1994) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS G5-78 (1994).

3.6.2- Método Potenciostático

As curvas de polarização catódico-anódica traçadas potenciostaticamente foram obtidas, utilizando-se um potenciostato-galvanostato da marca TACUSSEL Électronique. Para obter estas curvas de polarização, foi fixado o potencial no valor $-700 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, durante 5 min, conforme as Normas AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS G3-74 (1994) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS G5-78 (1994). Após este intervalo de tempo, a corrente foi registrada e o valor de potencial foi aumentado de 50 mV a cada 300 s , até atingir os potenciais finais, $1200 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ e $600 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para os aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico, respectivamente.

3.7- Potencial de Corrosão

Foram realizadas várias medidas do potencial de corrosão, com a finalidade de melhor caracterizar o potencial no qual se iniciam o processo de corrosão metálica e a curva de polarização anódica.

O método experimental consistiu basicamente na imersão do eletrodo completo [Figura 27(b)] em meio ácido contendo íons cloreto e no acionamento de um potenciostato-galvanostato da marca TACUSSEL Électronique, que registrou E_{CORR} em função do tempo de imersão, até atingir um valor estável após determinado intervalo de tempo.

3.8- Obtenção das Curvas de Densidade de Corrente em Função do Tempo

Foram obtidas as curvas cronoamperométricas ou curvas de densidade de corrente em função do tempo, utilizando-se o método potenciostático. Primeiramente, foram selecionados alguns valores de potencial representados pela Tabela 9, tanto para o aço inoxidável austenítico fundido (ACI CF-3M) quanto para o martensítico (ACI CA-6NM). Subseqüentemente, foi feita a montagem da célula eletroquímica como descrita no item 3.5. A amostra metálica foi imersa no eletrólito (H_2SO_4 1M + NaCl 1M) e imediatamente foi acionado o potenciostato. A partir de um valor de potencial catódico inicial, $-700\text{ mV}_{(ECS)}$, e a uma velocidade de varredura de $0,16\text{ mV/s}$ foi atingido o valor de potencial selecionado (Tabela 9). Foi cessada a varredura, ao atingir o valor do potencial selecionado. Neste instante, o potencial foi mantido constante por 1800 s, registrando-se a densidade de corrente em função do tempo.

TABELA 9- Potenciais selecionados para a obtenção das curvas de densidade de corrente em função do tempo para os aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM).

AÇO	POTENCIAIS SELECIONADOS [mV _(ECS)]
ACI CF-3M	-250 / 50 / 200 / 700 / 1000
ACI CA-6NM	-400 / -250 / -100 / 200 / 450

3.9- Procedimentos Adotados para a Obtenção das Aparências Metalográficas

Os métodos metalográficos, óptico e eletrônico, tiveram a finalidade de analisar a superfície dos corpos de prova atacados química e eletroquimicamente.

3.9.1- Método Utilizado para a Obtenção das Aparências Metalográficas de Corpos de Prova Atacados Quimicamente

A preparação das amostras para a análise microestrutural dos aços estudados foi realizada através do ataque químico, representado pela Tabela 10, levando-se em conta a adequada composição química dos reagentes utilizados, segundo AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS E 407-70 (1982), AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995) e VOORT (1986).

TABELA 10- Reagentes utilizados na identificação seletiva das fases presentes nos aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM).

REAGENTE	COMPOSIÇÃO DO REAGENTE	AÇO ATACADO	MÉTODO DE ATAQUE
Água-régia	20 ml ácido nítrico 60 ml ácido clorídrico	ACI CF-3M	O ataque foi feito por fricção, aproximadamente por 30 s.
Vilella	5 ml ácido clorídrico 1 g ácido pícrico 100 ml metanol 95% ou 100 ml etanol 95%	ACI CA-6NM	O ataque foi feito por imersão e o tempo de ataque foi de aproximadamente 300 s.
Beraha	25 ml ácido clorídrico 3 g bifluoreto de amônia 125 ml água destilada 1 g metabissulfito de potássio	ACI CF-3M ACI CA-6NM	Os ataques foram realizados por imersão e seus tempos determinados visualmente (empiricamente).

3.9.2- Método Utilizado para a Obtenção das Aparências Metalográficas de Corpos de Prova Atacados Eletroquimicamente

Foi observada a evolução do ataque potencioestático na superfície dos aços inoxidáveis fundidos, de acordo com o aumento do valor de potencial, em função da densidade de corrente, em um meio ácido contendo apreciável concentração de íons cloreto.

Com a determinação das curvas potenciodinâmicas de polarização catódico-anódica, podê-se selecionar 14 valores de potencial para o aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M e 12 para o martensítico do tipo ACI CA-6NM, que estão representados pela Tabela 11.

Os pontos que representam a relação potencial [$mV_{(ECS)}$] em função da densidade de corrente ($\mu A/cm^2$) estão distribuídos ao longo das curvas de polarização catódico-anódica. Cada um destes pontos corresponde a um corpo de prova específico, que, ao ser submetido ao ataque potencioestático, exibiu sua estrutura metalográfica característica.

Ao iniciar cada ensaio eletroquímico, o potencial catódico igual a $-700 mV_{(ECS)}$ foi mantido constante durante 300 s, conforme as Normas AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS G3-74 (1994) e AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS G5-78 (1994). Potencioestaticamente, o potencial foi aumentado de 50 mV a cada 300 s até atingir o valor de potencial selecionado (Tabela 11), onde foi mantido por 1800 s.

O método experimental para a realização do ataque potencioestático possibilitou a verificação do comportamento dos aços inoxidáveis fundidos estudados, em relação à resistência à corrosão por pite. Este método também possibilitou a verificação das características microestruturais dos

aços em relação às regiões catódica, ativa, passiva e transpassiva das curvas de polarização catódico-anódica.

TABELA 11- Valores de potencial selecionados em cada região das curvas de polarização catódico-anódica para os aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM).

VALOR DE POTENCIAL [mV _(ECS)]	
AÇO ACI CF-3M	AÇO ACI CA-6NM
(1) -650	(15) -650
(2) -400	(16) -550
(3) -250	(17) -500
(4) -100	(18) -450
(5) 50	(19) -400
(6) 400	(20) -350
(7) 600	(21) -300
(8) 700	(22) -250
(9) 750	(23) -100
(10) 800	(24) 50
(11) 900	(25) 200
(12) 1100	(26) 450
(13) 1150	
(14) 1200	

NOTA: os números entre parênteses representam a identificação do valor de potencial selecionado para os aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico.

3.10- Sistemas de Microscopias Utilizados para a Obtenção das Aparências Metalográficas

As amostras atacadas química e eletroquimicamente foram analisadas e fotografadas, utilizando-se um microscópio óptico LEICA, modelo LEITZ-DMRX, com fotômetro automático WILD MPS 28 e sistemas de polarização e filtros de luz, representado pela Figura 29.

FIGURA 29- Representação esquemática do sistema modular de microscopia óptica.

- (1)- Impressora de vídeo
- (2)- Fotômetro
- (3)- Câmera CCD/RGB
- (4)- Câmera fotográfica
- (5)- Microscópio óptico
- (6)- Monitor de vídeo

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca ZEISS, modelo DSM 960, com aplicação de 20 kW de potência e 0,72 mA de corrente, foi utilizado para a análise das microestruturas via imagem de elétrons secundários ("*back scattering*"), após ataque potencioestático das amostras metálicas em temperatura ambiente num meio contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M.

As etapas de preparação metalográfica e de obtenção das fotomicrografias obedeceram aos procedimentos recomendados pela prática metalográfica padrão.

3.11- Análise por Microsonda Eletrônica

As análises por microsonda eletrônica foram realizadas através de um sistema de microanálise por energia dispersiva de raio X (EDX), modelo Link Analytical QX 2000, operando-se com janela de berílio e fator de correção ZAF, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca ZEISS, modelo DSM 960, com aplicação de 20 kW de potência e 0,72 mA de corrente. O objetivo destas análises foi a obtenção de informações quantitativas sobre a composição química das fases e das inclusões presentes nos dois aços inoxidáveis fundidos estudados.

3.12- Análise Química Quantitativa da Solução Eletrolítica após o Ensaio de Corrosão

A espectrofotometria de absorção atômica visou a análise da quantidade dos íons contidos no eletrólito, após o ataque potencioestático das amostras dos aços inoxidáveis fundidos estudados, ao manter constante os valores de potencial abaixo e acima do suposto potencial de pite predeterminado pelas curvas de polarização anódica, pelas aparências

metalográficas obtidas após ataque potencioestático dos corpos de prova e pelas curvas de densidade de corrente em função do tempo. Essas análises foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Hitachi, modelo Z-8100.

Por meio da sistemática experimental, foram relacionadas a porcentagem de íons liberados para o eletrólito, as aparências metalográficas dos corpos de prova atacados potencioestaticamente e as curvas de densidade de corrente em função do tempo com o suposto potencial de pite dos aços inoxidáveis fundidos em estudo.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, estão apresentados os resultados e as discussões da caracterização dos aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM), quanto às microestruturas e propriedades mecânicas (dureza e microdureza das fases).

Ainda, no que se refere à caracterização microestrutural, foram obtidas as aparências metalográficas dos materiais metálicos atacados química e eletroquimicamente. Foram obtidos os resultados das análises quantitativas de imagens e também foi determinada a composição química de cada fase microestrutural presente nos aços estudados.

Estão apresentados os resultados obtidos com os ensaios eletroquímicos, em solução aerada contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, pH 0,35, à temperatura ambiente. Os ensaios eletroquímicos se dividem em dois grupos: os ensaios potenciodinâmicos e os potencioestáticos. No primeiro caso, estão apresentados os resultados e as discussões relacionados com as curvas de polarização catódico-anódica traçadas potenciodinamicamente. Os ensaios potencioestáticos foram realizados da seguinte maneira:

- com a obtenção das curvas de polarização catódico-anódica potencioestáticas;
- com o ataque potencioestático das amostras metálicas estudadas ao se impor valores de potencial nas regiões catódica, ativa, passiva e transpassiva da curva de polarização catódico-anódica;

- com a obtenção das curvas cronoamperométricas ou curvas de densidade de corrente em função do tempo.

Para melhor avaliar o início de propagação de pite em cada aço estudado, foi determinada a porcentagem de íons liberados para o eletrólito, após a imposição de valores de potencial crítico de pite predeterminados pelas curvas de polarização anódica, pelas aparências metalográficas obtidas após ataque potencioestático das amostras e pelas curvas de densidade de corrente em função do tempo.

4.1- Caracterização dos Materiais

4.1.1- Microestrutura

A realização do ataque químico proporcionou a caracterização microestrutural dos aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM).

As microestruturas dos aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico tratados termicamente estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 21 e 22. A aparência metalográfica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M (Figura 21) apresenta a fase ferrítica distribuída aleatoriamente na matriz austenítica. A aparência metalográfica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM (Figura 22) revela também a presença da fase ferrítica, mas distribuída aleatoriamente na matriz martensítica.

As aparências metalográficas obtidas por microscopia óptica apresentadas nas Figuras 23 e 24 ilustram a distribuição, a quantidade e o tamanho das inclusões contidas nos aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico, respectivamente. O aço inoxidável austenítico fundido do tipo

ACI CF-3M (Figura 23) apresenta um grau de pureza maior do que o aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM (Figura 24).

O efeito das inclusões como sítios favoráveis à nucleação de pites em aços inoxidáveis é fato reconhecido há longo tempo, segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986). A nucleação do pite é favorecida nas inclusões devido à sua maior reatividade química comparativamente à matriz metálica, o que leva a sua dissolução preferencial, segundo MANSON Jr. (1976) e JANIK-CZACHOR (1980). Entretanto, na prática, sabe-se que o aço do tipo ACI CA-6NM apresenta uma quantidade maior de sítios ativos, conforme se observa na aparência metalográfica representada pela Figura 24, que permitem o processo de nucleação e crescimento de pites com maior probabilidade e reprodutibilidade, conseqüentemente com maior susceptibilidade ao ataque eletroquímico em meio ácido contendo íons cloreto. Realmente, segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986), a resistência de um metal à nucleação de pites é menor quando a superfície é heterogênea.

FIGURA 21- Aparência metalográfica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M obtida por microscopia óptica. Observa-se a fase ferrítica distribuída aleatoriamente na matriz austenítica.

Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 μm.

Reagente químico: Água-régia.

FIGURA 22- Aparência metalográfica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica. Observa-se a fase ferrítica distribuída aleatoriamente na matriz martensítica.

Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 μm.

Reagente químico: Vilella.

FIGURA 23- Aparência metalográfica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M obtida por microscopia óptica. Observam-se algumas inclusões distribuídas aleatoriamente na matriz austenítica.

Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 μm .

Sem ataque químico.

FIGURA 24- Aparência metalográfica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica. Observam-se várias inclusões distribuídas aleatoriamente na matriz martensítica.

Acabamento superficial: lixa 220 até alumina 0,05 μm.

Sem ataque químico.

4.1.2- Análise Quantitativa de Imagem

Ainda, no que se refere à caracterização microestrutural, foram realizadas as análises quantitativas de imagem com o intuito de determinar a porcentagem média das fases presentes nos materiais metálicos estudados. Os resultados, que estão representados pela Tabela 12, revelam que o aço do tipo ACI CF-3M atacado quimicamente, conforme se observa na Figura 21, apresenta uma quantidade maior de fase ferrítica contida em sua microestrutura do que o aço do tipo ACI CA-6NM atacado quimicamente, cuja aparência metalográfica está representada pela Figura 22.

TABELA 12- Resultados da análise quantitativa de imagem do aço inoxidável austenítico fundido (ACI CF-3M) e do aço inoxidável martensítico fundido (ACI CA-6NM) atacados quimicamente, indicando a porcentagem média das fases presentes nestes aços.

ANÁLISE DE IMAGEM	ACI CF-3M	ACI CA-6NM
Número total de imagens examinadas	10	10
Área total de cada imagem examinada (µm ²)	165268	168070
Porcentagem média da fase ferrítica	11,0	2,5
Porcentagem média da fase austenítica	88,5	—
Porcentagem média da fase martensítica	—	96,0

4.1.3- Propriedades Mecânicas (Dureza e Microdureza das Fases)

Os valores de dureza e microdureza dos dois aços estudados estão indicados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

TABELA 13- Valores de dureza Vickers (carga de 10 kg) obtidos para os aços inoxidáveis fundidos austenítico do tipo ACI CF-3M e martensítico do tipo ACI CA-6NM.

AÇO	DUREZA (HV)	DUREZA MÉDIA (HV)
ACI CF-3M	153 / 156 / 159 / 161 / 147 / 154	154
ACI CA-6NM	351 / 354 / 360 / 354 / 357 / 360	350

TABELA 14- Valores de microdureza Vickers obtidos para os aços inoxidáveis fundidos austenítico do tipo ACI CF-3M (carga de 50 g) e martensítico do tipo ACI CA-6NM (carga de 20 g).

AÇO	MICRODUREZA (HV)		MICRODUREZA MÉDIA (HV)	
	MATRIZ	FASE FERRÍTICA	MATRIZ	FASE FERRÍTICA
ACI CF-3M	248 - 266	333 - 344	252	342
	248 - 251	339 - 368		
	248 - 251	328 - 339		
ACI CA-6NM	772 - 802	620 - 561	773	537
	743 - 715	479 - 509		
	802 - 802	561 - 494		

4.2- Curvas de Polarização Catódico-Anódica

As curvas de polarização catódico-anódica potenciodinâmicas estão representadas pelas Figuras 30 e 31, respectivamente. As curvas de polarização catódico-anódica obtidas potenciostaticamente estão representadas pelas Figuras 32 e 33.

O objetivo imediato ao se obter essas curvas foi observar a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis fundidos estudados quando submetidos a uma velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV.s}^{-1}$ e em contato com um meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M.

Por meio do levantamento das curvas de polarização catódico-anódica dos aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico (Figuras 30 e 31), pôde-se distinguir facilmente qual é o material mais resistente à corrosão localizada. MORRIS (1976), em seus experimentos, também pôde determinar a região de potencial de ocorrência do potencial de pite, ao estudar cuidadosamente as curvas de polarização anódica obtidas. Assim, MORRIS (1976) relatou que não é necessário fazer a leitura do potencial de pite para constatar qual a liga mais resistente à corrosão localizada; basta observar o posicionamento relativo do potencial de pite nas curvas de polarização anódica obtidas.

FIGURA 30- Curva potenciodinâmica de polarização catódico-anódica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M obtida em meio arejado, contendo H₂SO₄ 1M e NaCl 1M, pH 0,35 e à temperatura ambiente.

FIGURA 31- Curva potenciodinâmica de polarização catódico-anódica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM obtida em meio arejado, contendo H₂SO₄ 1M e NaCl 1M, pH 0,35 e à temperatura ambiente.

FIGURA 32- Curva potencioestática de polarização catódico-anódica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M obtida em meio arejado, contendo H₂SO₄ 1M e NaCl 1M, pH 0,35 e à temperatura ambiente.

FIGURA 33- Curva potencioestática de polarização catódico-anódica do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM obtida em meio arejado, contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, pH 0,35 e à temperatura ambiente.

As curvas de polarização catódico-anódica do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M, representadas pelas Figuras 30 e 32, apresentam uma correspondência direta com as curvas de polarização obtidas por TRUMAN (1976), principalmente porque exibem uma região passiva bem definida. O aço ACI CF-3M (Figuras 30 e 32) apresenta uma variação maior de potencial na região passiva que o aço ACI CA-6NM (Figuras 31 e 33), significando, principalmente, uma maior estabilidade da película passiva sobre o aço ACI CF-3M. Notoriamente, a região de maior estabilidade da camada de óxido sobre o aço ACI CF-3M (Figuras 30 e 32) apresenta um valor mínimo de densidade de corrente de passivação (i_{PASS}), a partir do qual a densidade de corrente começa a subir, primeiro gradualmente e depois rapidamente, entrando na região transpassiva.

Observou-se, subseqüentemente, que nem todas as curvas de polarização anódica traçadas permitiam a obtenção do valor do potencial de pite. Algumas, ao invés de apresentarem um aumento brusco de densidade de corrente, definindo assim um valor bem característico para o potencial de pite, como nas Figuras 30 e 32, apresentaram um aumento gradativo da densidade de corrente com o aumento do potencial. Isto deu origem, conforme pode ser notado nas Figuras 31 e 33, a um arredondamento das curvas de polarização anódica para o aço do tipo ACI CA-6NM no local onde se deveria ter uma melhor definição do potencial de pite, dificultando ou, ainda, impedindo sua determinação.

A presença de impurezas e menores teores de cromo e molibdênio na constituição da liga prejudicam a resistência à corrosão, segundo FONTANA & GREENE (1978), BERNERON et al. (1980) e CLARK & GUHA (1983). Conforme se observa na Figura 24 e na Tabela 8, o aço ACI CA-6NM possui uma película passiva menos resistente ou até mesmo de maior afinidade com íons cloreto, eventualmente traduzida em maior quantidade de sítios ativos para a adsorção destes íons. Neste caso, o processo de dissolução acompanharia de forma gradativa o aumento do potencial, resultando em um

aumento também gradativo da densidade de corrente. Isto justificaria, então, o formato da curva de polarização anódica em função do tipo de aço, segundo MORRIS (1976).

Curvas de polarização anódica que apresentam um aumento gradativo de densidade de corrente com o aumento do potencial, conforme se visualiza nas Figuras 31 e 33, traduzem-se num formato arredondado, isto dependendo do crescimento da película passiva e da adsorção dos íons cloreto. A presença de menores teores de elementos de liga que proporcionam melhor resistência à corrosão (Tabela 08) no aço inoxidável martensítico fundido explica a formação e crescimento de uma película passiva menos resistente ao ataque por íons cloreto. Segundo GALVELE et al. (1978) e SCHORCHELLETTI (1976), quando os potenciais mais elevados são atingidos, ocorre a adsorção do íon cloreto. Esta adsorção, conforme apresentado por SCHORCHELLETTI (1976), começa com baixos teores de íons cloreto adsorvidos e aumenta gradativamente com o potencial aplicado. Provavelmente, este fato contribui, portanto, para a dissolução do metal, fazendo com que a densidade de corrente de passivação também aumente de forma gradativa com o aumento do potencial. Isto também explicaria a forma das curvas de polarização anódica arredondadas para o aço ACI CA-6NM, conforme se observa nas Figuras 31 e 33.

Ao comparar as curvas de polarização catódico-anódica traçadas potenciodinamicamente, representadas pelas Figuras 30 e 31, nota-se que o aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M, submetido a um meio arejado, contendo ácido sulfúrico e íons cloreto, apresentou um comportamento de maior resistência à corrosão, quando comparado com o aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM submetido às mesmas condições de ensaio eletroquímico. Realmente, as melhores características de resistência à corrosão correspondem ao aço do tipo ACI CF-3M, que apresenta as seguintes características eletroquímicas:

- menores valores de densidade de corrente crítica de passivação e de potencial crítico de passivação, que conferem ao aço inoxidável austenítico fundido ACI CF-3M uma maior facilidade em se passivar em um meio contendo ácido sulfúrico e íons cloreto diluídos;
- menor densidade de corrente de passivação e menor densidade de corrente de corrosão, as quais, respectivamente, estão associadas à facilidade de formação da película passiva e à estabilidade e capacidade protetora dessa película;
- maior amplitude da região de passividade e maior estabilidade da película de óxido;
- maior potencial de pite.

As melhores características de resistência à corrosão também são observadas comparando-se outros parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão (E_{CORR}), densidade de corrente de corrosão (I_{CORR}), velocidade de corrosão (V_{CORR}) e resistência à polarização (R_p), que estão apresentados na Tabela 15.

TABELA 15- Parâmetros eletroquímicos característicos obtidos das curvas potenciodinâmicas de polarização catódico-anódica para os aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM) submetidos a um meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, pH 0,35, à temperatura ambiente (Figuras 30 e 31).

AÇO	E_{CORR} (mV)	I_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	V_{CORR} (MPY)	R_p ($k\Omega\ cm^2$)
ACI CF-3M	-328	48	20	0,446
ACI CA-6NM	-480	239	88	0,123

YANG et al. (1984) relataram que o potencial de corrosão (E_{CORR}) é definido como o potencial em que as velocidades das reações catódicas e anódicas são iguais, significando assim, o início do processo de corrosão metálica. Também pode ser definido como o potencial em que a taxa de oxidação é exatamente igual à de redução. Nele, as correntes catódica e anódica são iguais em magnitude, compondo a corrente de corrosão (I_{CORR}).

A partir do potencial de corrosão dos aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico, imersos na solução H_2SO_4 1M e NaCl 1M, têm início reações superficiais, que consistem, provavelmente, na passivação por reação de oxidação (crescimento da película de óxido) e/ou pela adsorção dos ânions OH^- , moléculas de água e oxigênio. É nesta condição de reações superficiais em andamento que se inicia a polarização anódica. É viável, portanto, que as características da película passiva que se forma com a polarização anódica sejam dependentes da composição química destes aços e, conseqüentemente, determinantes da forma da curva anódica obtida e do valor de E_p .

Lembrando-se que, durante a polarização anódica, ocorre também a adsorção de íons cloreto [inclusive, conforme apresentado por SCHORCHELLETTI (1976), com teores crescentes, na medida em que o potencial anódico aumenta], tem-se, então, que, no início, a curva de polarização anódica dependerá das reações de passivação e adsorção de ânions, por exemplo OH^- , e no final, da adsorção de Cl^- , quando potenciais mais elevados são atingidos. Como os fenômenos de adsorção estão diretamente relacionados com a existência ou não de sítios ativos, a curva de polarização anódica obtida e o valor do E_p serão igualmente dependentes destes sítios ativos. No entanto, segundo GNANAMOORTHY (1986), a aplicação de potencial anódico determina também a cinética de crescimento da película passiva, pois permite o estabelecimento de fluxo de cargas elétricas, além de alterar sua composição química. Ou seja, a qualidade da

película passiva é modificada na medida em que se altera o potencial aplicado.

A solução H_2SO_4 1M e NaCl 1M contém O_2 e Cl^- . Estas duas espécies podem se adsorver. No entanto, as adsorções de O_2 leva à formação de películas passivas resistentes à corrosão por pite, enquanto que a adsorção de Cl^- leva à ruptura da película passiva e propagação do pite.

4.3- Aparências Metalográficas dos Aços Inoxidáveis Fundidos Austenítico (ACI CF-3M) e Martensítico (ACI CA-6NM) Submetidos ao Ataque Potenciostático

Apresenta-se, neste item, as aparências metalográficas obtidas por microscopias óptica e eletrônica dos aços inoxidáveis fundidos estudados, quando submetidos ao ataque potenciostático em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, pH 0,35, à temperatura ambiente.

O procedimento adotado, para a realização do ataque potenciostático, obedeceu ao método experimental citado no item 3.9.2.

As curvas de polarização catódico-anódico aço inoxidável martensítico fundido (ACI CA-6NM), Figuras 31 e 33, revelaram que, de fato, nem sempre os métodos potenciodinâmico e potenciostático para o traçado das curvas de polarização permitem a determinação do potencial de pite (E_P), tornando-se necessário o uso de outros métodos.

Em ligas metálicas, de acordo com GNANAMOORTHY (1986), a intensidade de ataque potenciostático em função do potencial aplicado pode diferenciar significativamente as fases presentes e outros detalhes microestruturais, tal como a fase ferrítica. Assim, a correlação estabelecida entre o potencial, o meio eletrolítico e a seletividade de ataque

potenciostático em microconstituintes corresponde a uma ferramenta adicional para a revelação da morfologia da liga e também para observar o início da nucleação de pites ao se impor um determinado potencial. Portanto, ao submeter várias amostras metálicas, cujo formato está representado pela Figura 27, ao ataque potenciostático, pode-se apontar aproximadamente os potenciais nos quais os pites se iniciam e crescem, pode-se classificar a morfologia de ataque por corrosão em cada aço estudado e, além do mais, pode-se apontar a região da curva de polarização que melhor define a aparência microestrutural dos aços estudados.

As aparências metalográficas obtidas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, apresentadas nas Figuras 36 a 61, estão distribuídas em regiões, que correspondem às curvas de polarização catódico-anódica e são denominadas de: região catódica, ativa, passiva e transpassiva.

Os pontos que representam a relação potencial em função da densidade de corrente (Tabela 11) estão distribuídos ao longo das curvas de polarização catódico-anódica, conforme se observa nas Figuras 34 e 35, e cada ponto corresponde a uma amostra metálica específica (Figura 27). Cada amostra metálica, ao ser atacada potenciostaticamente, exibe uma aparência metalográfica característica.

FIGURA 34- Pontos que representam a relação potencial em função da densidade de corrente, distribuídos ao longo da curva de polarização catódico-anódica do aço inoxidável austenítico fundido.

FIGURA 35- Pontos que representam a relação potencial em função da densidade de corrente, distribuídos ao longo da curva de polarização catódico-anódica do aço inoxidável martensítico fundido.

4.3.1- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potencialmente

4.3.1.1- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potencialmente na Região Catódica

Observa-se que, nos primeiros valores de potencial estudados, $E_{(1)} = -650 \text{ mV}$ e $E_{(2)} = -400 \text{ mV}$, extraídos da região catódica da curva de polarização representada pela Figura 34, os corpos de prova do aço inoxidável austenítico fundido não foram atacados potencialmente, conforme observa-se pelas aparências metalográficas obtidas por microscopias óptica [Figuras 36(a) e 37(a)] e eletrônica [Figuras 36(b) e 37(b)], as quais revelam apenas as inclusões dispersas pela matriz austenítica.

GENTIL (1982), UHLIG & REVIE (1985), JONES (1992) e BOCKRIS & KHAN (1993) relataram que as reações catódicas mais frequentes nos aços inoxidáveis são:

(a)

(b)

FIGURA 36- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(1)} = -650 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando algumas inclusões (pontos escuros) dispersas na matriz austenítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica (fase clara) e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(a)

(b)

FIGURA 37- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(2)} = -400 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando uma discreta visualização da fase ferrítica e algumas inclusões (pontos escuros) dispersas na matriz austenítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica (fase clara) e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

4.3.1.2- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potenciostaticamente na Região Ativa

Ao serem impostos valores de potencial na região ativa, $E_{(3)} = -250 \text{ mV}$ e $E_{(4)} = -100 \text{ mV}$, ocorreu um discreto ataque preferencial na interface ferrita/austenita, devido a sua maior reatividade química, conforme se observa nas aparências metalográficas representadas pelas Figuras 38 e 39. O mesmo foi verificado por VOORT (1986), ao atacar potenciostaticamente uma amostra de aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M, contendo por volta de 10% de fase ferrítica em uma matriz austenítica, conforme ilustra a Figura 7 (item 2.5).

A partir do potencial de corrosão [$E_{\text{CORR}} = -328 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$] do aço inoxidável austenítico fundido (Tabela 15), à medida que aumenta o potencial, a densidade de corrente anódica também aumenta, conforme se observa na Figura 34, até serem atingidos o potencial crítico de passivação e a densidade de corrente crítica de passivação, na qual a transição ativo-passiva ocorre. Portanto, o intervalo de potencial de E_{CORR} até E_{CRIT} representa a primeira divisão da região anódica, caracterizada pela adsorção ativa do oxigênio presente na solução. Há a formação de um óxido superficial, segundo uma reação do tipo: $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MeO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, segundo GENTIL (1982), UHLIG & REVIE (1985), JONES (1992) e BOCKRIS & KHAN (1993).

(a)

(b)

Figura 38- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(3)} = -250 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(a)

(b)

FIGURA 39- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(4)} = -100 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões (pontos escuros) dispersas na matriz austenítica.

4.3.1.3- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potencialmente na Região Passiva

Os valores de potencial, $E_{(5)} = 50 \text{ mV}$, $E_{(6)} = 400 \text{ mV}$ e $E_{(7)} = 600 \text{ mV}$, todos pertencentes à segunda divisão da curva de polarização anódica, a região passiva, representada pela Figura 34. Essa região inicia-se no potencial crítico de passivação e estende-se até o potencial de pite, apresentando uma densidade de corrente mínima de passivação, conforme relatou SEDRIKS (1979).

Nessa região, o ataque potencialmente do aço inoxidável austenítico fundido provocou uma dissolução praticamente de mesma intensidade ao serem impostos os três potenciais selecionados. Sabe-se que, no intervalo passivo de potencial, a variação da densidade de corrente é irrelevante ($I_{PASS} \cong I_P$), conforme se observa na curva de polarização catódico-anódica (Figura 34). De um modo geral, as morfologias obtidas após ataque potencialmente, visualizadas nas Figuras 40 a 42, são muito semelhantes, justamente porque a variação de densidade de corrente nesta região da curva de polarização é muito pequena. Nesta segunda divisão da região anódica, a formação de uma película de óxido sobre a superfície do metal faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução desta, segundo GENTIL (1982), SCULLY (1983), JONES (1992) e BOCKRIS & KHAN (1993).

(a)

(b)

FIGURA 40- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(5)} = 50 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica (fase escura) e algumas inclusões (pontos pretos) dispersas na matriz austenítica.

(a)

(b)

FIGURA 41- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(6)} = 400 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(a)

(b)

FIGURA 42- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(7)} = 600 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

4.3.1.4- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Austenítico Fundido (ACI CF-3M) Atacado Potenciostaticamente na Região Transpassiva

Com a imposição de valores mais positivos de potencial, tais como: $E_{(8)} = 700 \text{ mV}$, $E_{(9)} = 750 \text{ mV}$, $E_{(10)} = 800 \text{ mV}$, $E_{(11)} = 900 \text{ mV}$, $E_{(12)} = 1100 \text{ mV}$, $E_{(13)} = 1150 \text{ mV}$ e $E_{(14)} = 1200 \text{ mV}$, que estão na região transpassiva da curva de polarização anódica (Figura 34), eles proporcionam uma dissolução ativa muito mais acentuada do que nos potenciais menos nobres. Na região transpassiva, as aparências metalográficas revelam um ataque potenciostático preferencial na interface ferrita/austenita, devido a sua maior reatividade química, e inclusive na matriz austenítica, conforme se observa nas aparências metalográficas apresentadas nas Figuras 43 a 49. A fase ferrítica permanece passiva, praticamente mantém-se não dissolvida. Poderá ocorrer alguma dissolução considerável da fase ferrítica durante longos períodos de exposição do aço inoxidável austenítico fundido (ACI CF-3M) e durante a imposição de potenciais muito altos, conforme relataram GNANAMOORTHY (1986) e VOORT (1986). A morfologia de ataque potenciostático, comparando-se as Figuras 43 a 49, revela uma crescente dissolução confinada, principalmente, na matriz austenítica da superfície metálica, correspondendo a uma corrosão seletiva de fases presentes nos aços inoxidáveis bifásicos, segundo PADILHA (1997).

DAYAL et al. (1980), SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986) e PADILHA & GUEDES (1994) afirmaram que, após atingir um determinado valor de potencial, o potencial de pite, o equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido à ruptura da película passiva superficial. Na região da curva de polarização anódica, denominada de transpassiva, ocorre a seguinte reação: $\text{MeO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

(a)

(b)

FIGURA 43- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(8)} = 700 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica (fase escura) e algumas inclusões (pontos pretos) dispersas na matriz austenítica.

(a)

(b)

FIGURA 44- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M, atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(g)} = 750 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a região da matriz austenítica corroída (fase escura). (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(a)

(b)

FIGURA 45- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(10)} = 800 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a região da matriz austenítica corroída (fase escura). (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(a)

(b)

FIGURA 46- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(11)} = 900 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando fase ferrítica, algumas inclusões e algumas regiões da matriz austenítica corroída (fase escura). (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e algumas inclusões dispersas na matriz austenítica.

(a)

(b)

FIGURA 47- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(12)} = 1100 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando fase ferrítica, algumas inclusões e várias regiões da matriz austenítica corroída (fase escura). (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase clara).

(a)

(b)

FIGURA 48- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(13)} = 1150 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando fase ferrítica, algumas inclusões e uma grande região da matriz austenítica corroída (fase escura). (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase clara).

(a)

(b)

FIGURA 49- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CF-3M atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(14)} = 1200 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e uma grande região da matriz austenítica corroída (fase escura). (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica, algumas inclusões e a matriz austenítica corroída (fase clara).

4.3.2- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potenciostaticamente

A sequência de aparências metalográficas apresentadas nas Figuras 50 a 61 revela um ataque potenciostático crescente na matriz martensítica do aço inoxidável martensítico fundido (ACI CA-6NM). O aspecto geral da microestrutura deste aço revela a fase ferrítica e várias inclusões dispersas aleatoriamente na matriz martensítica. As inclusões exercem uma influência negativa no comportamento dos aços inoxidáveis martensíticos fundidos frente à corrosão em meio arejado contendo íons cloreto, segundo JANIK-CZACHOR (1980) e SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986).

4.3.2.1- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potenciostaticamente na Região Catódica

Observa-se que, nos primeiros valores de potencial da curva de polarização catódico-anódica (Figura 35), $E_{(15)} = -650$ mV e $E_{(16)} = -550$ mV, os corpos de prova do aço inoxidável martensítico fundido já apresentaram uma certa dissolução. As aparências metalográficas obtidas por microscopias óptica e eletrônica revelam um ataque potenciostático preferencial na interface ferrita/martensita e ao redor das inclusões, provocando um discreto manchamento, conforme se observa nas aparências metalográficas apresentadas nas Figuras 50 e 51. O AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE (1995) afirmou que, inclusive na região catódica, a razão de dissolução pode ser lenta com pequeno ataque eletroquímico do material metálico, dependendo do pH da solução eletrolítica, da composição química do metal e de outros fatores que influenciam na resistência ao ataque eletroquímico.

(a)

(b)

FIGURA 50- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(15)} = -650 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões (pontos escuros) dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e as inclusões dispersas na matriz martensítica.

(a)

(b)

FIGURA 51- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(16)} = -550 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e as inclusões dispersas na matriz martensítica.

4.3.2.2- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potenciostaticamente na Região Ativa

Ao serem impostos os valores de potencial $E_{(17)} = -500$ mV e $E_{(18)} = -450$ mV, ocorre uma dissolução preferencial das inclusões, devido à sua maior reatividade química comparativamente ao restante da superfície metálica, e da interface ferrita/martensita, como se observa nas aparências metalográficas representadas pelas Figuras 52 e 53.

(a)

(b)

FIGURA 52- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(17)} = -500 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica e as inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e várias inclusões dispersas na matriz martensítica.

(a)

(b)

FIGURA 53- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(18)} = -450 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e várias inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica (fase escura) e as inclusões dispersas na matriz martensítica.

4.3.2.3- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potencialmente na Região Passiva

Segue-se um aumento sucessivo dos valores de potencial, $E_{(19)} = -400\text{mV}$, $E_{(20)} = -350\text{mV}$, pertencentes à região passiva da curva de polarização catódico-anódica (Figura 35). Nesta região o ataque potencioestático já não proporciona para o aço inoxidável martensítico fundido (ACI CA-6NM) uma dissolução praticamente de mesma intensidade como que a apresentada pelo aço inoxidável austenítico fundido (ACI CF-3M) nesta mesma região (Figuras 40 a 43). Observa-se que na região passiva da curva de polarização catódico-anódica representada pela Figura 35, o aço inoxidável martensítico fundido ACI CA-6NM apresenta uma variação da densidade de corrente relevante ($I_{\text{PASS}} \neq I_{\text{P}}$) no intervalo passivo de potencial; conseqüentemente, obteve-se uma diferenciação de dissolução considerável das amostras atacadas potencioestaticamente, conforme se observa nas aparências metalográficas representadas pelas Figuras 54 e 55.

Nesta segunda divisão da região anódica, as diferenças morfológicas visualizadas nas aparências metalográficas, representadas pelas Figuras 54 e 55, e as diferenças entre densidade de corrente mínima de passivação (I_{PASS}) e densidade de corrente de pite (I_{P}) revelam um desequilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva não é praticamente igual à velocidade de dissolução desta, segundo GENTIL (1982), SCULLY (1983), JONES (1992) e BOCKRIS & KHAN (1993). Realmente, ao serem comparadas as aparências metalográficas representadas pelas Figuras 54 e 55, observa-se uma maior dissolução da amostra com a imposição do potencial de $-350\text{ mV}_{(\text{ECS})}$ do que com a do potencial $-400\text{ mV}_{(\text{ECS})}$.

(a)

(b)

FIGURA 54- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(19)} = -400 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e várias inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica (fase mais escura) e as inclusões dispersas na matriz martensítica.

(a)

(b)

FIGURA 55- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(20)} = -350 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e várias inclusões dispersas na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica (fase escura) dispersa na matriz martensítica.

4.3.2.4- Aparências Metalográficas do Aço Inoxidável Martensítico Fundido (ACI CA-6NM) Atacado Potencialmente na Região Transpassiva

Com a imposição dos valores mais positivos de potencial, tais como: $E_{(21)} = -300 \text{ mV}$, $E_{(22)} = -250 \text{ mV}$, $E_{(23)} = -100 \text{ mV}$, $E_{(24)} = 50 \text{ mV}$, $E_{(25)} = 200 \text{ mV}$, $E_{(26)} = 450 \text{ mV}$, que pertencem à região transpassiva da curva de polarização (Figura 35), eles proporcionam uma dissolução ativa mais acentuada do que nos potenciais menos positivos. Na região transpassiva, as aparências metalográficas, apresentadas nas Figuras 56 à 61, revelam um ataque eletrolítico preferencial na matriz martensítica, ocorrendo o aparecimento de inúmeros pites espalhados sobre ela. O número e o tamanho deles aumentaram com o aumento do valor de potencial.

Quanto ao crescimento do pite, este se dá pela dissolução do metal, segundo GENTIL (1982). No início, a formação do pite é lenta, mas, uma vez formado, há um processo autocatalítico que produz condições para seu contínuo crescimento, segundo GALVELE (1976a), GALVELE (1976b), GENTIL (1982) e SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986). Dentro dele, ocorre a oxidação do ferro; portanto, há a produção em excesso de cargas positivas nesta área, o que ocasiona a migração, para seu interior, de íons cloreto para manter a compensação de cargas, com o conseqüente aumento da concentração de íons H^+ , isto é, o decréscimo de pH, acelerando o processo corrosivo, conforme GALVELE (1976a) e SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986).

No potencial $E_{(26)} = 450 \text{ mV}$, a superfície do metal apresenta muitas irregularidades, comprometendo quase que totalmente sua microestrutura, conforme se observa na aparência metalográfica (Figura 61). A fase ferrítica permanece passiva, praticamente se mantém não dissolvida. Poderá ocorrer dissolução da fase ferrítica durante longos períodos de exposição do aço

inoxidável martensítico fundido e durante a imposição de potenciais mais altos, conforme relataram GNANAMOORTHY (1986) e VOORT (1986). De um modo geral, as morfologias de ataque por corrosão podem ser classificadas como corrosão seletiva de fases. A partir da Figura 56 até a Figura 61, as aparências metalográficas revelam uma perda de material de forma relativamente uniforme, ao longo de toda a superfície exposta do material metálico, como também uma dissolução intensa na matriz martensítica e em regiões confinadas muitas vezes extremamente localizadas, como, por exemplo, a corrosão por pite. Ou seja, é verificada, visualmente, a redução da espessura original do corpo de prova do aço inoxidável martensítico fundido estudado.

(a)

(b)

FIGURA 56- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(21)} = -300 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) dispersa na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e alguns pites dispersos na matriz martensítica.

(a)

(b)

FIGURA 57- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(22)} = -250 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e alguns pites dispersos na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica.

(a)

(b)

FIGURA 58- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(23)} = -100 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e vários pites dispersos na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica.

(a)

(b)

FIGURA 59- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(24)} = 50 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e os pites dispersos na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica.

(a)

(b)

FIGURA 60- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(25)} = 200 \text{ mV}_{(ECS)}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e vários pites dispersos na matriz martensítica. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e vários pites dispersos na matriz martensítica.

(a)

(b)

FIGURA 61- Aparências metalográficas da superfície do aço ACI CA-6NM atacado potenciostaticamente, ao ser mantido a um potencial fixo igual a $E_{(26)} = 450 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente. (a)- Aparência metalográfica obtida por microscopia óptica, apresentando a fase ferrítica (fase mais clara) e a presença de pites grandes dispersos na matriz martensítica totalmente corroída. (b)- Aparência metalográfica obtida por microscopia eletrônica, apresentando a fase ferrítica e a presença de pites grandes dispersos na matriz martensítica totalmente corroída.

Notoriamente, os ataques potencioestáticos provocaram uma dissolução seletiva das matrizes austenítica e martensítica pertencentes aos respectivos aços ACI CF-3M e ACI CA-6NM, através do contato direto com ácido sulfúrico e íons cloreto, impondo potenciais controlados a partir de, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os potenciais aplicados e os de corrente estabelecem a intensidade do ataque potencioestático e a dissolução preferencial das interfaces (ferrita/austenita e ferrita/martensita) e das matrizes (austenítica e martensítica), promovendo a definição microestrutural dos materiais metálicos estudados.

A intensidade de corrosão das fases ferrítica e austenítica do aço ACI CF-3M e a intensidade de corrosão das fases ferrítica e martensítica do aço ACI CA-6NM diferenciam-se significativamente entre uma fase e outra de cada aço, principalmente devido aos elementos de liga que compõem cada uma destas fases. A fase mais eletropositiva (anódica), que corresponde à fase menos rica em elementos de liga, como se observa nas Tabelas 16 e 17, apresenta menor resistência à corrosão, conseqüentemente é atacada; enquanto que a fase eletronegativa (catódica) é atacada superficialmente ou mesmo não é atacada.

A adsorção das espécies protetoras e o crescimento da película passiva contribuem para aumentar a resistência à corrosão por pite. Esta contribuição será tanto maior quanto mais elevada a concentração de cromo coadjuvada com a influência favorável de outros elementos de liga, tais como, molibdênio e silício (o silício somente diminui a susceptibilidade à corrosão na presença de molibdênio), de acordo com PECKNER & BERNSTEIN (1977), FONTANA & GREENE (1978) e LULA (1986). A adsorção de íons cloreto também deve ficar prejudicada com a formação de uma película de óxido praticamente insolúvel e impermeável.

Infelizmente, metais que se passivam podem ter seu campo de utilização limitado devido ao drástico fenômeno da corrosão por pite. Essa

se desenvolve quando a agressividade supera o efeito protetor. Conseqüentemente, o potencial de pite acaba sendo determinado quando são estabelecidas as condições críticas de espessura da película passiva e o teor de íons cloreto adsorvidos, o que implica na nucleação e, posteriormente no crescimento do pite. Uma importante característica da corrosão por pite, para um dado sistema metal-eletrólito, é a existência de um potencial anódico limite, abaixo do qual não ocorre esta corrosão e, acima deste, sim, conforme relatou SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1986).

4.4- Composição Química em cada Fase Presente nos Aços Inoxidáveis Fundidos Austenítico (ACI CF-3M) e Martensítico (ACI CA-6NM)

Os resultados da composição química encontrada em cada fase presente (fase ferrítica, fase austenítica e fase martensítica) e nas inclusões contidas nos aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM) estão apresentados nas Tabelas 16 e 17, respectivamente.

Os 26 corpos de prova submetidos ao ataque potencioestático foram utilizados na quantificação de elementos químicos presentes nas fases e nas inclusões dos aços inoxidáveis fundidos estudados. Além de os elementos de liga terem um efeito em solução sólida, eles exercem uma influência marcante nas fases presentes nos aços e na forma de compostos, tais como inclusões.

TABELA 16- Composição química, em % em peso, de elementos químicos presentes nas fases e nas inclusões do aço inoxidável austenítico fundido (ACI CF-3M).

ELEMENTO QUÍMICO	FASE FERRÍTICA	FASE AUSTENÍTICA	INCLUSÃO
Fe	62,94	65,21	24,25
Cr	26,53	20,85	12,61
Mo	1,84	1,28	3,02
Ni	5,67	9,64	3,32
Mn	0,63	0,77	4,31
Cu	0,26	0,36	0,17
Si	2,09	1,92	47,67

Os resultados das análises por microsonda eletrônica realizadas no aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M indicaram que a fase ferrítica é mais rica em cromo, molibdênio e silício do que a fase austenítica, como se observa na Tabela 16. Portanto, este fato proporciona à fase ferrítica (fase eletronegativa) uma maior resistência à corrosão em meio altamente ácido contendo íons cloreto. De acordo com os resultados da análise expostos na Tabela 16, a matriz austenítica (fase eletropositiva) apresenta uma porcentagem em peso de ferro, níquel, cobre e manganês maior do que a fase ferrítica. Observa-se, também, que as inclusões dispersas pela matriz austenítica podem ser inclusões compostas por óxido de silício, óxido de cromo e óxido de manganês.

TABELA 17- Composição química, em % em peso, de elementos químicos presentes nas fases e nas inclusões do aço inoxidável martensítico fundido (ACI CA-6NM).

ELEMENTO QUÍMICO	FASE FERRÍTICA	FASE MARTENSÍTICA	INCLUSÃO
Fe	77,24	79,38	78,50
Cr	17,76	14,52	16,00
Mo	0,90	0,38	—
Ni	1,53	3,48	2,46
Mn	0,37	0,61	0,81
Cu	0,22	0,16	—
Si	1,95	1,75	0,70

Conforme os resultados apresentados na Tabela 17, o aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM, também apresentou uma porcentagem de cromo, molibdênio e silício maior na fase ferrítica do que na fase martensítica. Novamente, a fase ferrítica (fase eletronegativa) apresenta uma maior resistência à corrosão do que a fase martensítica (fase eletropositiva). Os elementos químicos ferro, níquel e manganês, tendem a teores maiores na matriz martensítica do que na fase ferrítica. As várias inclusões, distribuídas pela matriz martensítica, contêm cromo, ferro, manganês e níquel, provavelmente na forma de óxidos destes elementos.

Os resultados das análises por microsonda eletrônica (Tabelas 16 e 17), juntamente com as aparências metalográficas obtidas após ataque potencioestático (Figuras 36 a 61), permitem concluir que a fase ferrítica de cada aço estudado apresenta uma maior resistência à corrosão.

A elevada concentração de cromo e a influência favorável de outros elementos de liga, tais como molibdênio e silício (o silício somente diminui a

susceptibilidade à corrosão na presença de molibdênio), promovem a passividade da fase ferrítica de cada aço inoxidável fundido estudado, de acordo com PECKNER & BERNSTEIN (1977), FONTANA & GREENE (1978) e LULA (1986).

Por sua vez, a composição química menos refinada das matrizes austenítica e martensítica origina uma maior susceptibilidade à corrosão por pite em meio altamente ácido (pH 0,35) contendo íons cloreto.

Segundo MANSON Jr. (1968) e STREICHER (1973), o alto grau de reatividade do cromo é o principal motivo de sua utilização como elemento de liga em materiais resistentes à corrosão. A resistência à corrosão dessas ligas é determinada pela sua capacidade de sofrer passivação por intermédio da formação na superfície do metal de uma película aderente, constituída basicamente por óxido de cromo.

Quanto às propriedades eletroquímicas, COWAN II & TEDMON Jr. (1973) destacaram que, em ligas ferro-cromo contendo maior teor de cromo e outros elementos que aumentam a resistência à corrosão, as curvas de polarização anódica resultantes das ligas apresentam menores i_{CRIT} e i_{PASS} e maior amplitude de passivação. Estas características eletroquímicas estão associadas à facilidade de formação da película passiva e à estabilidade e capacidade protetora dessa película. Por sua vez, a composição química mais refinada do aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M origina uma maior resistência à corrosão por pite em meio altamente ácido (pH 0,35) contendo íons cloreto.

Potenciostaticamente, convém ressaltar que, devido à diferença entre a composição química da fase ferrítica e a composição química da matriz austenítica (para o aço ACI CF-3M), e entre a composição química da fase ferrítica e a composição química da matriz martensítica (para o aço ACI CA-6NM), é estabelecida uma corrosão seletiva entre a área anódica

(matrizes) e a área catódica (fase ferrítica), segundo PADILHA (1997). A grande diferença entre as áreas destas superfícies catódica e anódica conduz ao estabelecimento de uma forte corrente de íons para a região anódica, o que gera uma maior susceptibilidade ao ataque eletroquímico, conforme relataram OLEFJORD & ELFSTROM (1982) e BAROUX (1988).

4.5- Curvas de Densidade de Corrente em Função do Tempo

Pode-se constatar uma dependência entre a composição química, a microestrutura e a forma das curvas densidade de corrente em função do tempo obtidas.

Para o aço de maior grau de pureza (ACI CF-3M), observou-se um comportamento regular da densidade de corrente com o tempo, ou seja, não ocorreram oscilações da densidade de corrente para todos os potenciais aplicados. Isto pode ser ilustrado pelas Figuras 62 a 66, relativas ao aço ACI CF-3M. Nota-se que ao se aplicarem os valores de potencial, $-250 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ e $50 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, a densidade de corrente inicial é de cerca de $2,88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $0,90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, tendendo a diminuir com o tempo. As oscilações de densidade de corrente que existem são desprezíveis, permanecendo sempre em valores passivos.

Finalmente, para potenciais iguais a $700 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ e $1000 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ a densidade de corrente aumenta de forma contínua e com velocidade crescente com o aumento do potencial aplicado, conforme se observa nas Figuras 65 e 66.

FIGURA 62- Curva potencioestática a -250 mV_(ECS), para o aço ACI CF-3M.

FIGURA 63- Curva potencioestática a 50 mV_(ECS), para o aço ACI CF-3M.

FIGURA 64- Curva potencioestática a 200 mV_(ECS), para o aço ACI CF-3M.

FIGURA 65- Curva potencioestática a 700 mV_(ECS), para o aço ACI CF-3M.

FIGURA 66- Curva potenciostática a $1000\text{mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CF-3M.

Analogamente, para o aço ACI CA-6NM, nota-se que até o potencial aplicado de $-100\text{mV}_{(\text{ECS})}$, a densidade de corrente inicial é de aproximadamente $40\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, tendendo a diminuir com o tempo. As oscilações de densidade de corrente que existem são desprezíveis.

Ao se manter constante o potencial $-250\text{mV}_{(\text{ECS})}$, observa-se também que a densidade de corrente tende a diminuir com o tempo (Figura 68), com algumas oscilações de densidade de corrente.

Para o potencial aplicado igual a $200\text{mV}_{(\text{ECS})}$ (Figura 70), a densidade de corrente aumenta instantaneamente, observando-se um aumento da velocidade de dissolução da amostra metálica com o aumento do potencial aplicado.

Por fim, para o potencial igual a $450\text{mV}_{(\text{ECS})}$ (Figura 71), a densidade de corrente aumenta gradualmente, ou seja, observa-se na curva, após um

certo intervalo de tempo, uma pequena diminuição da densidade de corrente.

FIGURA 67- Curva potencioestática a $-400\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM.

FIGURA 68- Curva potencioestática a $-250\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM.

FIGURA 69- Curva potencioestática a $-100\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM.

FIGURA 70- Curva potencioestática a $200\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM.

FIGURA 71- Curva potencioestática a $450\text{ mV}_{(\text{ECS})}$, para o aço ACI CA-6NM.

Como já mencionado oportunamente, o potencial de nucleação de pite obtido pelo método potenciodinâmico pode ser melhor compreendido e até mesmo desmembrado em outros potenciais críticos de pite. Para a determinação desses potenciais críticos, tornou-se necessária a observação da presença ou não de pites após o término de cada ensaio. Os resultados das observações a olho nu e ao microscópio óptico (com aumentos de 200 X a 1000 X) dos corpos de prova, após a execução dos ensaios, estão de acordo com as aparências metalográficas apresentadas no item 4.3.

Primeiramente, observa-se que, nos aços inoxidáveis ACI CF-3M e ACI CA-6NM, os pites ocorreram naqueles potenciais onde houve aumento contínuo da densidade de corrente. Pôde-se associar, então, este aumento da densidade de corrente com a nucleação e o conseqüente crescimento dos pites. Segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1974), o potencial de nucleação de pite pode ser determinado ao serem traçadas as curvas de densidade de corrente em função do tempo para vários potenciais, conforme se observa na Figura 72. Os potenciais correspondentes à nucleação e ao crescimento de pites caracterizam-se pela ocorrência de fortes oscilações da densidade de corrente com o tempo; ou melhor, a densidade de corrente aumenta no decorrer do tempo.

FIGURA 72- Representação esquemática da variação da corrente em função do tempo para vários potenciais: (a) Uma amostra para cada potencial, sem ativação inicial; (b) Uma amostra para cada potencial, com ativação inicial, segundo SZKLARSKA-SMIALOWSKA (1974).

4.6- Porcentagem de Íons em Solução

A análise química quantitativa da solução H_2SO_4 1M e NaCl 1M foi realizada para os aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico para determinar quais são os elementos dissolvidos preferencialmente após ataque potencioestático das amostras de cada tipo de aço em estudo.

O procedimento experimental está descrito no item 3.12 e as Tabelas 18 e 19 apresentam a concentração de íons (ppm) no eletrólito.

TABELA 18- Concentração de íons (ppm) no eletrólito, após ataque potencioestático das amostras de aço inoxidável austenítico fundido (ACI CF-3M).

POTENCIAL APLICADO	Fe	Cr	Mn	Ni
600 mV _(ECS)	0,92	0	0,11	0
900 mV _(ECS)	18,80	5,04	0,19	7,15

TABELA 19- Concentração de íons (ppm) no eletrólito, após ataque potencioestático de amostras de aço inoxidável martensítico fundido (ACI CA-6NM).

POTENCIAL APLICADO	Fe	Cr	Mn	Ni
-350 mV _(ECS)	1,34	0,18	0,11	0
50 mV _(ECS)	34,37	12,31	0,32	8,34

Na região passiva, o ataque potencioestático do aço inoxidável austenítico fundido provocou uma dissolução praticamente de mesma intensidade ao impor os potenciais selecionados (Figura 40 a 43). Sabe-se que, no intervalo passivo de potencial, a variação da densidade de corrente é irrelevante ($I_{PASS} \cong I_P$), conforme se observa na curva de polarização catódico-anódica (Figura 34). Nesta segunda divisão da região anódica, a formação da película de óxido sobre a superfície do metal faz com que ocorra um equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva é praticamente igual à velocidade de dissolução desta. Tais resultados estão de acordo com GENTIL (1982), SCULLY (1983), JONES (1992) e BOCKRIS & KHAN (1993). Portanto, para o aço ACI CF-3M, nota-se que ao se aplicar

o valor de potencial passivo, 600 mV_(ECS), a concentração de íons ferro, cromo, manganês e níquel (ppm) no eletrólito é desprezível (Tabela 18).

Para os aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico, ao serem mantidos constantes os valores de potencial, 900 mV_(ECS) e 50 mV_(ECS), pertencentes à região transpassiva, respectivamente, observa-se uma concentração considerável de íons ferro, cromo, manganês, níquel no eletrólito (Tabelas 18 e 19).

DAYAL et al. (1980), SZKLARSKA-AMIALOWSKA (1986) e PADILHA & GUEDES (1994) afirmaram que, após atingir um determinado valor de potencial, o potencial de pite, o equilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução deixa de existir e o material metálico volta a apresentar dissolução devido à ruptura da película passiva superficial, que corresponde a um oxihidróxido complexo contendo Fe³⁺, Mo⁶⁺, Cr³⁺ e Ni²⁺. A reação que ocorre é do tipo: $\text{MeO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

Observa-se que, na região passiva da curva de polarização catódico-anódica representada pela Figura 35, o aço inoxidável martensítico fundido ACI CA-6NM apresentou uma variação da densidade de corrente relevante ($I_{\text{PASS}} \neq I_{\text{P}}$) no intervalo passivo de potencial; conseqüentemente, obteve-se uma diferenciação de dissolução considerável das amostras atacadas potenciostaticamente, conforme se observa pelas aparências metalográficas apresentadas nas Figuras 54 e 55. Portanto, para o aço ACI CA-6NM, nota-se que ao se aplicar o valor de potencial, -350 mV_(ECS), pertencente à região passiva da curva de polarização catódico-anódica (Figura 35), a concentração de íons ferro, cromo, manganês e níquel (ppm) no eletrólito é tão insignificante quanto para o aço ACI CF-3M, ao se impor um potencial passivo igual a 600 mV_(ECS).

Na região passiva, as diferenças morfológicas visualizadas pelas aparências metalográficas e apresentadas nas Figuras 54 e 55, as

diferenças entre densidade de corrente mínima de passivação (I_{PASS}) e densidade de corrente de pite (I_P) revelam um desequilíbrio dinâmico entre a superfície metálica e os íons em solução, ou seja, a velocidade de formação da película passiva não é praticamente igual à velocidade de dissolução desta, segundo GENTIL (1982), SCULLY (1983), JONES (1992) e BOCKRIS & KHAN (1993). Este fato justifica a presença de íons ferro, cromo e níquel no eletrólito, ao se impor um potencial passivo igual a $-350 \text{ mV}_{(ECS)}$.

O aço inoxidável martensítico fundido, por apresentar teores menores de elementos de liga que contribuem para melhorar a resistência à corrosão (Tabela 17), provavelmente apresenta a formação e crescimento de uma película passiva menos resistente ao ataque por íons cloreto. Segundo GALVELE et al. (1978) e SCHORCHELLETTI (1976), quando os potenciais mais elevados são atingidos, ocorre a adsorção dos íons cloreto. Esta adsorção, conforme apresentado por SCHORCHELLETTI (1976), começa com baixos teores de íons cloreto adsorvidos e aumenta gradativamente com o potencial aplicado. Provavelmente, este fato contribui para a dissolução do metal, fazendo com que a concentração de íons ferro, cromo, manganês e níquel contido no eletrólito também aumente de forma gradativa, com o aumento do potencial.

Após a imposição dos valores de potencial, $600 \text{ mV}_{(ECS)}$ e $900 \text{ mV}_{(ECS)}$ (para o aço ACI CF-3M) e $-350 \text{ mV}_{(ECS)}$ e $50 \text{ mV}_{(ECS)}$ (para o aço ACI CA-6NM), tornou-se necessária a observação das aparências metalográficas quanto à presença ou não de pites após o término de cada ensaio.

Os resultados das observações a olho nu e ao microscópio óptico (com aumento de 200 X) dos corpos de prova após a execução dos ensaios estão de acordo com as aparências metalográficas apresentadas no item 4.3, sendo que as aparências metalográficas são apresentadas nas Figuras 73 a 76. Conforme se observa nessas figuras, os pites ocorreram naqueles potenciais onde foi encontrada alta concentração de íons em solução. Pode-

se associar, então, este aumento da concentração de íons, ferro, cromo, manganês e níquel, com a nucleação e conseqüente crescimento dos pites nos respectivos aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico.

FIGURA 73- Aparência metalográfica da superfície do aço ACI CF-3M obtida por microscopia óptica após ataque potencioestático, ao ser ele mantido a um potencial fixo igual a $600 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

FIGURA 74- Aparência metalográfica da superfície do aço ACI CF-3M obtida por microscopia óptica após ataque potencioestático, ao ser ele mantido a um potencial fixo igual a $900 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

FIGURA 75- Aparência metalográfica da superfície do aço ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica após ataque potencioestático, ao ser ele mantido a um potencial fixo igual a $-350 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

FIGURA 76- Aparência metalográfica da superfície do aço ACI CA-6NM obtida por microscopia óptica após ataque potencioestático, ao ser ele mantido a um potencial fixo igual a $50 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$, em meio arejado contendo H_2SO_4 1M e NaCl 1M, à temperatura ambiente.

5- CONCLUSÕES

As principais conclusões do presente trabalho são as seguintes:

1. Os aços inoxidáveis fundidos estudados, austenítico e martensítico, que apresentam estrutura bifásica, sofreram corrosão seletiva de fases.
2. É possível obter uma correspondência biunívoca entre aparência metalográfica e as regiões catódica, ativa, passiva e transpassiva da curva de polarização catódico-anódica.
3. Nos aços inoxidáveis fundidos austenítico e martensítico, o ataque potencioestático, dependendo do potencial aplicado, diferenciou significativamente as fases presentes em cada aço estudado. Assim, a correlação estabelecida entre o potencial, o meio eletrolítico e a seletividade de ataque potencioestático corresponde a uma ferramenta adicional para a revelação da morfologia da liga e também para observar o início da propagação e crescimento de pites, ao se impor um determinado potencial e, além do mais, pode-se apontar a região passiva da curva de polarização anódica que melhor define a aparência microestrutural dos aços estudados.
4. A intensidade de corrosão entre as fases presentes nos aços inoxidáveis fundidos estudados diferencia-se significativamente de uma fase para outra de cada aço, devido aos elementos de liga que compõem cada fase.

5. O método potenciodinâmico não permite a determinação do potencial de pite do aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM em solução H_2SO_4 1M e NaCl 1M, devido à forma da curva de polarização anódica obtida. Para o aço ACI CA-6NM, a região passiva da curva de polarização anódica apresenta um aumento gradativo da densidade de corrente com o aumento do potencial na região onde deveria ocorrer o potencial de pite, originando um arredondamento da curva anódica, que dificulta sua leitura.
6. Ao serem comparadas as curvas de polarização catódico-anódica traçadas potenciodinamicamente, observou-se que o aço inoxidável austenítico fundido do tipo ACI CF-3M submetido a um meio arejado, contendo ácido sulfúrico e íons cloreto, apresentou um comportamento de maior resistência à corrosão por pite do que o aço inoxidável martensítico fundido do tipo ACI CA-6NM. Realmente, as melhores características de resistência à corrosão correspondem ao aço ACI CF-3M, que apresenta as seguintes características eletroquímicas: maior potencial de corrosão, menor densidade de corrente de corrosão, menor velocidade de corrosão e maior resistência de polarização.
7. Na região passiva da curva de polarização anódica, o ataque potencioestático do aço inoxidável austenítico fundido provocou uma dissolução praticamente de mesma intensidade ao serem impostos os potenciais passivos selecionados. Sabe-se que, no intervalo passivo de potencial, a variação de densidade de corrente é irrelevante ($I_{\text{PASS}} \cong I_P$). De um modo geral, as morfologias obtidas após ataque potencioestático visualizadas pelas aparências metalográficas são muito semelhantes. Para o martensítico, no intervalo passivo, a variação de densidade de corrente é relevante, acarretando modificações metalográficas.
8. A concentração de íons no eletrólito, ao se impor valores de potenciais passivos e transpassivos, varia significativamente.

6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Verificar a aplicabilidade do método potencioestático para a obtenção das aparências metalográficas utilizado neste trabalho para materiais metálicos que apresentam mais do que duas fases, ou ligas que apresentam menor resistência à corrosão, como por exemplo, aços ao carbono comum e aços-liga.
2. Analisar a relação “aparência metalográfica e potencial aplicado” para os mesmos tipos de aços utilizados neste trabalho, mas com condições superficiais diferentes.
3. Analisar a relação “aparência metalográfica e potencial aplicado”, utilizando-se outros tipos de eletrólito; ou mesmo, variando a concentração de íons cloreto ou de ácido sulfúrico.
4. Estudar a cinética de formação dos filmes formados nos aços inoxidáveis fundidos austenítico (ACI CF-3M) e martensítico (ACI CA-6NM), baseando-se na imposição gradativa dos potenciais aplicados.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN society for metals international handbook committee (1987). In:
AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. 9 ed. Metals
Park, Ohio, v.13.

AMERICAN society for metals international handbook committee (1990). In:
AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. 10 ed.
Metals Park, Ohio, v.3.

AMERICAN society for metals international handbook committee (1995). In:
AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook*. 6 ed. Metals
Park, Ohio, v.9.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1982). ASTM
E407/70 - Standard methods for microetching metals and alloy. (CD
ROM). Philadelphia.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1989). ASTM E
384/89 - Standard test method for microhardness of materials¹. (CD
ROM). Philadelphia.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1992). ASTM E
92/82 - standard test method for Vickers hardness of metallic materials¹.
(CD ROM). Philadelphia.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1993). *ASTM A 487/A 487M - 93 - Standard specification for steel casting suitable for pressure service*¹. (CD ROM). Philadelphia.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1994). *ASTM G3/94 - Standard recommended practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing*¹. (CD ROM). Philadelphia.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1994). *ASTM G5/94 - Standard. recommended practice for standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements*¹. (CD ROM). Philadelphia.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1996). *ASTM A 743/A 743M-93a - Standard specification for casting iron-chromium, iron-chromium-nickel, corrosion resistant, for general application*¹. (CD ROM). Philadelphia.

ASAMI, K. et al. (1978). An XPS study of the passivity of a series of iron-chromium alloys in sulphuric acid. *Corrosion Science*, v.18, n.2, p.151-160.

BAROUX, B. (1988). La corrosion par piqûre des aciers inoxydables: développements récents et approche stochastique. *Mémoires et Etudes Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, v.85, n.12, p.683-695, Dec.

BÉRANGER, G.; LEMAITRE, C. (1988). La passivité des aciers inoxydables. *Mémoires et Etudes Scientifiques de la Revue de Métallurgie*, v.85, n.12, p.675-681, Dec.

BERNERON, R. et al. (1980). A study of passive films formed on pure ferritic steels. *Corrosion Science*, v.20, p.899-907.

BOCKRIS, J.O'M.; KHAN, S.U.M. (1993). Surface electrochemistry: a molecular level approach. New York, Plenum Press.

BRENNERT, S. (1937). Local corrodibility of stainless. *Metal Process*, v.31, n.6, p.641-642, June.

CIHAL, V.; PRAZAK, M. (1959). Corrosion and metallographic study of stainless steels using potentiostatic techniques. *Journal of the Iron Steel Institute*, v.193, p.360-367, Dec.

CLARK, C.A.; GUHA, P. (1983). Improvements in corrosion resistance, mechanical properties, and weldability of duplex stainless steels. *Werkstoffe und Korrosion*, v.34, n.1, p.27-31, Jan.

COWAN II, R.L.; TEDMON Jr., C.S. (1973). Intergranular corrosion of iron-nickel-chromium alloys. In: FONTANA, M.G.; STAEHLE, R.W., ed. *Corrosion science and technology*. New York, Plenum Press. v.3, p.293-400.

DAWSON, J.L.; FERREIRA, M.G.S. (1986). Electrochemical studies of the pitting of austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, v.26, n.12, p.1009-1026.

DAYAL, R.K.; PARVATHAVARTHINI, N.; GNANAMOORTHY, J.B. (1980). A study of various critical pitting potentials for type 316 stainless steel in sulfuric acid containing chloride ions. *Corrosion-Nace*, v.36, n.8, p.433-436, Aug.

EDELEANU, M.A. (1957). The potentiostat as a metallographic tool. *J. Iron Steel Inst.*, v.185, p.482-487, Apr.

FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. (1978). *Corrosion Engineering*. 2 ed. Auckland: McGraw-Hill.

GALVELE, J.R. (1976a). Mechanism of passivity breakdown of pure iron as compared to other metals. In: PASSIVITY and its breakdown on iron and iron base alloys. Houston, NACE, p.118-20.

GALVELE, J.R. (1976b). Transport process and the mechanism of pitting of metals. *Journal of the Electrochemical Society*, v.123, n.4, p.464-474, Apr.

GENTIL, V. (1982). *Corrosão*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois.

GNANAMOORTHY, J.B. (1986). Corrosion of austenitic stainless steels in aqueous environments. *Proceedings. Indian Academic. Science*, v.97, n.3/4, p.495-511, Oct.

GUHA, P.; CLARK, C.A. (1983). Properties and applications of high chromium duplex stainless steels. In: DUPLEX STAINLESS STEEL, St. Louis, 1982. *Proceedings*. Metals Park, ASM, p.355-369.

JANIK-CZACHOR, M. (1980). On the determination of pitting resistance of iron alloys from measurements of characteristic potentials. *Werkstoffe und Korrosion*, v.31, n.8, p.606-610, Aug.

JONES, D.A. (1992). *Principles and prevention of corrosion*. New York, Maxwell Maximillian International.

- KODAMA, T.; AMBROSE, J.R. (1977). Effect of molybdate ion on the repassivation kinetics of iron in solutions containing chloride ions. *Corrosion*, v.33, n.5, p.155-161, May.
- LIZLOVS, E.A. (1966). Effects of Mo, Cu, Si and P on anodic behavior of 17Cr steels. *Corrosion*, v.22, n.11, p.297-308, Nov.
- LULA, R.A. (1986). Stainless steel. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals handbook. Metals Park, Ohio.
- MALIK, A.U. et al. (1992). The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions. *Corrosion Science*, v.33, n.11, p.1809-1827, Sept.
- MANSFELD, F. (1979). Electrochemical corrosion testing. (ASTM STP 727).
- MANSON Jr., J.F. (1968). Corrosion resistance of stainless steels in aqueous solutions. *Metals Engineering Quarterly*, v.8, n.2, p.67-80, May.
- MANSON Jr., J.F. (1976). Corrosion resistance of stainless steels in aqueous solutions. In: SOURCE BOOK ON STAINLESS STEEL. ASM engineering bookshelf. Ohio, ASM. Seção III, p.107-120.
- MORRIS, P.E. (1976). Use of rapid-scan potentiodynamic techniques to evaluate pitting and crevice corrosion resistance of iron-chromium-nickel alloys. In: BABOIAN, Robert et alii, ed. Galvanic and pitting corrosion - field and laboratory studies. Philadelphia, p.261-275, (ASTM - STP 567).

- OLEFJORD, I; ELFSTROM, B-O. (1982). The composition of the surface during passivation of stainless steels. *Corrosion-Nace*, v.38, n.1, p.46-52, Jan.
- PADILHA, A.F. (1997). *Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades*. São Paulo, Hemus.
- PADILHA, A.F.; GUEDES, L.C. (1994). *Aços inoxidáveis austeníticos: microestruturas e propriedades*. São Paulo, Hemus.
- PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. (1977). *Handbook of stainless steels*. New York, McGraw-Hill.
- PICKERING, F.B. (1979). The metallurgical evolution of stainless steels: a metals science source book. London, *The Metals Society*, American Society for Metals.
- RAMANATHAN, L.V. (198?). *Corrosão e seu controle*. São Paulo, Hemus.
- ROCKEL, M.B. (1973). The effect of molybdenum on the corrosion behavior of iron-chromium alloys. *Corrosion*, v.29, n.10, p.393-396, Oct.
- ROLLO, J.M.D.A. (1986). *Emprego do nióbio em ligas não preciosas*. São Carlos. p.116. Tese (Livre-Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SCHLAPFER, H.W.; WEBER, J. Austenitic-ferritic duplex steels. Winterthur, Sulzer Brothers, 1986. 10p.
- SCHORCHELLETTI, V.V. (1976). Theory of metal corrosion. Trad. por KONDOR, R. Jerusalem, Keter Publishing House Jerusalem. cap. 6, p.220-222 e 224.

- SCHREIR, L.L. (1976). *Corrosion*. Newnes-Butterworths. v.1/2.
- SCULLY, J.C., ed. (1983). *Treatise on materials science and technology*. London, Academic Press, v.23.
- SEDRIKS, A.J. (1979). *Corrosion of stainless steels*. New York, John Wiley.
- SEDRIKS, A.J. (1983). Role of sulfide inclusions in pitting and crevice corrosion of stainless steels. *International Metals Reviews*, v.28, n.5, p.295-307.
- STANSBURY, E.E. (1990). Potentiostatic etching. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. 9 ed. Metals Park, ASM. v.9, p.143-147.
- STREICHER, M.A. (1973). The role of carbon, nitrogen, and heat treatment in the dissolution of iron-chromium alloys in acids. *Corrosion*, v.29, n.9, p.337-360, Sept.
- SUGIMOTO, K.; SAWADA, Y. (1975). The role of alloyed molybdenum of austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 6., Sidney, 1975. *Proceedings*. Victoria, Australasian Corrosion Association, v.1, p.323-340.
- SUGIMOTO, K.; SAWADA, Y. (1975). The role of alloyed molybdenum of austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 6., Sidney, 1975. *Proceedings*. Victoria, Australasian Corrosion Association, v.1, p.323-340.

- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. (1972). Influence of sulfide inclusions on the pitting corrosion of steels. *Corrosion*, v.28, n.10, p.388-396, Oct.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. (1986). *Pitting corrosion of metals*. Houston, NACE.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.; JANIV-CZACHOR, M. (1971). The analysis of electrochemical methods for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion. *Corrosion Science*, v.11, n.12, p.901-914.
- TACUSSEL, J.; FOMBON, J.J. (1987). *Recent instrumental developments in the determination of corrosion rates by the measurement of polarization resistance*. Villeurbanne, Centre de Recherches CERAC. 10p.
- TAKAMURA, A.; SHIMOGORI, K.; ARAKAWA, K. (1972). Effect of small amounts of elements on the corrosion resistance of steel. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 4., Houston, 1969. *Proceedings*. Houston, NACE. p.466-472.
- TANAKA, D., coord. (1983). *Corrosão e proteção contra corrosão de metais*. São Paulo, IPT, cap.3, p.46-47: Corrosão eletroquímica.
- TARUTANI, Y. et al. (s.d.). *Corrosion characteristics of Nb and Cu containing 17%Cr ferritic stainless steels*. Ino prelo/.
- TRUMAN, J.E. (1976). Stainless steels. In: SHREIR, L. L. *Corrosion*. 2.ed. London, Newnes-Butterworths. v.1, cap.3, p.3:42-3:48.
- UHLIG, H.H. (1979). *Corrosion y control de corrosion*. Trad. por Eduardo Aguilar. Bilbao, Urmo. p.69-91.

UHLIG, H.H.; REVIE, R.W. (1985). *Corrosion and corrosion control*. 3.ed. New York, John Wiley.

VOORT, G.F.V. (1986). *Applied metallography*. New York, D. Van Nostrand Reinhold.

WEST, J.M. (1965). *Electrodeposition and corrosion processes*. London, D. Van Nostrand Reinhold, p.83.

WEST, J.M. (1971). *Electrodeposition and corrosion process*. London, Van D. Nostrand Reinhold.

YANG, W. et al. (1984). The behaviour of chromium and molybdenum in the propagation process of localized corrosion of steels. *Corrosion Science*, v.24, n.8, p.691-707.