



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FASE FERRÍTICA SOBRE O COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

CRISTINA COSTA MACHADO LOMBARDI

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan**

**São Paulo
1993**

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DA FASE FERRÍTICA SOBRE O COMPORTAMENTO
DE CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS**

CRISTINA COSTA MACHADO LOMBARDI



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciência na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador: Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan

São Paulo

1993

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan pela orientação.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e à Coordenadoria para Projetos Especiais pela bolsa de estudos fornecida durante parte deste trabalho.

Ao Departamento de Metalurgia da Escola Politécnica pela concessão de uso do Ferritoscópio.

Ao Olandir Vercino Correa pelo apoio técnico e constante auxílio durante o desenvolvimento da parte experimental.

Ao Glauson Aparecido Ferreira Machado e ao Eliel Domingos de Oliveira pela execução do trabalho de fotoacabamento.

Ao Celso Vieira de Moraes pelo trabalho de microscopia eletrônica de varredura.

A Miriam Aparecida Cegalla pela colaboração na revisão.

Aos primos, Roberta e Roberto, pela revisão da redação.

Ao Flávio, meu marido, pela compreensão e incentivo nos instantes mais difíceis.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a
realização deste trabalho.

ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DA FASE FERRÍTICA SOBRE O COMPORTAMENTO DE CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Cristina Costa Machado Lombardi

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos AISI da série 300 têm sido amplamente utilizados nas indústrias devido principalmente às suas excelentes propriedades mecânicas e sua resistência à corrosão geral aquosa. Entretanto, esses aços são susceptíveis a várias formas de corrosão localizada. A adição de elementos estabilizadores da fase ferrítica, tais como Si, Mo e V, aos aços inoxidáveis austeníticos tem sido pesquisada e os resultados têm mostrado uma redução na susceptibilidade à corrosão por pite.

Neste trabalho foi avaliado o comportamento de corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos com diferentes teores de ferrita. A fase ferrítica foi introduzida através de adições de 0,6 a 4,7% de silício ao aço inoxidável AISI 304 e por meio de tratamentos térmicos. Os tratamentos térmicos consistiram de solubilização e de envelhecimento das ligas em diferentes temperaturas e intervalos de tempo. A quantidade de ferrita delta nas ligas aumentou com o teor de silício e com o aumento da temperatura de solubilização.

Avaliou-se a susceptibilidade à corrosão generalizada, à corrosão por pite, à corrosão em frestas e à corrosão intergranular das ligas, por meio de ensaios de corrosão localizada, medidas potenciodinâmicas e medidas potencioestáticas. De modo geral, foi observado um aumento na resistência à corrosão localizada com a adição de silício nas ligas, que pode ser atribuído à incorporação de silício na película superficial. O envelhecimento das ligas resultou em diminuição do teor de ferrita e aumento da susceptibilidade à corrosão por pite e à corrosão intergranular.

INFLUENCE OF FERRITE PHASE ON THE CORROSION BEHAVIOR OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS

Cristina Costa Machado Lombardi

ABSTRACT

Austenitic stainless steels of the AISI 300 series have been widely used in many industries. This has been due mainly to their excellent mechanical properties and resistance to general aqueous corrosion. These steels are however susceptible to various forms of localized corrosion. The addition of certain elements such as Si, Mo, V to austenitic stainless steels stabilizes the ferrite phase and it has been shown that these elements reduce pitting susceptibility.

In this investigation the corrosion behavior of *austenitic stainless steels* containing varying amounts of the ferrite phase has been studied. The ferrite phase was introduced by the addition of 0.6 to 4.7% Si to *AISI 304* and by heat treatments. The heat treatments consisted of solubilizing and tempering at various temperatures for varying lengths of time. The *delta ferrite* content of the alloys increased with the silicon content and with increasing solution heat treatment temperature.

The general, pitting, crevice and intergranular corrosion behavior of the various alloys in the different heat treated conditions has been studied. Both, immersion tests and electrochemical polarization measurements have been carried out to evaluate the corrosion behavior. In general, the resistance to localized corrosion increases with addition of silicon to the alloys. This has been attributed to the incorporation of silicon in the alloys surface oxide film. Tempering of the alloys resulted in decrease of the ferrite content and increase in their susceptibility to pitting and intergranular corrosion.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Aços inoxidáveis	3
1.1.1 Aços inoxidáveis austeníticos	4
1.1.2 Aços inoxidáveis duplex	6
1.1.2.1 Ferrita delta	8
1.2 Corrosão dos aços inoxidáveis	9
1.2.1 Considerações eletroquímicas	9
1.2.2 Corrosão generalizada	11
1.2.3 Corrosão localizada	11
1.2.3.1 Corrosão por pite	13
1.2.3.2 Corrosão em frestas	17
1.2.3.3 Corrosão intergranular	17
1.2.3.4 Corrosão sob tensão fraturante	20
1.2.4 Influência da microestrutura sobre o comportamento de corrosão	21
1.2.5 Influência dos elementos de liga sobre o comportamento de corrosão	24
1.2.6 Estudos eletroquímicos	27
1.2.6.1 Polarização potencioestática	28
1.2.6.2 Polarização potenciodinâmica	30
1.2.6.3 Curvas de polarização	30
1.2.6.4 Passividade	33
1.2.6.5 Transição ativa-passiva	36
1.2.6.6 Transpassividade	37
1.2.6.7 Influência dos elementos de liga na passividade	37

1.3	Tratamentos térmicos	39
1.3.1	Solubilização	40
1.3.2	Envelhecimento	42
1.4	Objetivos do trabalho	42
 CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS		44
2.1	Fusão das ligas	44
2.2	Composição química	44
2.3	Tratamentos térmicos	45
2.3.1	Solubilização	45
2.3.2	Envelhecimento	46
2.4	Teor de ferrita delta	46
2.5	Caracterização microestrutural	47
2.5.1	Preparação metalográfica	47
2.5.2	Microscopia óptica e eletrônica de varredura	49
2.6	Ensaio de corrosão localizada	49
2.6.1	Corrosão por pite	50
2.6.2	Corrosão intergranular	52
2.7	Ensaio eletroquímico	54
2.7.1	Medidas potenciodinâmicas	57
2.7.2	Medidas potencioestáticas	61
 CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO		63
3.1	Efeitos da adição de silício sobre a microestrutura do aço inoxidável austenítico	63
3.2	Efeitos dos tratamentos térmicos sobre a microestrutura dos aços inoxidáveis austenítico e duplex	70

3.3	Corrosão generalizada dos aços inoxidáveis	86
3.3.1	Curvas de polarização anódica em solução de ácido sulfúrico 0,5M	87
3.4	Corrosão por pite dos aços inoxidáveis	89
3.4.1	Ensaio de imersão prolongada em solução de cloreto férrico 10%	90
3.4.2	Curvas de polarização anódica	94
3.4.2.1	Solução de ácido clorídrico 0,1M	94
3.4.2.2	Solução de cloreto de sódio 3,5%	99
3.4.2.3	Soluções de cloreto de sódio com 10^2 , 10^3 e 10^4 ppm de Cl^-	105
3.4.3	Polarização potencioestática	105
3.4.3.1	Soluções de cloreto de sódio com 10^2 , 10^3 e 10^4 ppm de Cl^-	106
3.4.3.2	Solução de cloreto de sódio 3,5%	108
3.5	Corrosão em frestas dos aços inoxidáveis	110
3.5.1	Curvas de polarização anódica	111
3.6	Corrosão intergranular dos aços inoxidáveis	111
3.6.1	Ensaio de imersão prolongada em solução de ácido nítrico fervente	113
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES		120
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		125

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os problemas causados pela corrosão têm constituído uma grande fonte de prejuízos nas mais variadas atividades, como se pode observar, nas indústrias, na construção civil, nos meios de transporte e nos meios de comunicação. Com isso, o estudo do comportamento da corrosão assume um papel importante na atualidade.

O termo **corrosão** pode ser definido como a reação de um metal com seu meio, resultando na deterioração do primeiro. Quando isso ocorre, são alteradas as suas propriedades, tais como, resistência mecânica, ductilidade e elasticidade.

No início deste século, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis com a finalidade de se aumentar a resistência contra a corrosão dos metais à base de ferro⁽¹⁾. Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro, tendo o cromo como principal elemento da liga. O teor mínimo de cromo para que um aço seja inoxidável é 12%⁽²⁾. Outros elementos (como níquel, molibdênio, etc.) são adicionados para garantir maior resistência à corrosão, de acordo com a sua aplicação e o meio a que o aço será exposto. Em geral, os aços inoxidáveis mais resistentes contra a corrosão são os que contêm simultaneamente cromo e níquel.

A resistência contra a corrosão dos aços inoxidáveis está associada à formação de uma película de óxido dos elementos da liga sobre toda a superfície do metal. Esta

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os problemas causados pela corrosão têm constituído uma grande fonte de prejuízos nas mais variadas atividades, como se pode observar, nas indústrias, na construção civil, nos meios de transporte e nos meios de comunicação. Com isso, o estudo do comportamento da corrosão assume um papel importante na atualidade.

O termo **corrosão** pode ser definido como a reação de um metal com seu meio, resultando na deterioração do primeiro. Quando isso ocorre, são alteradas as suas propriedades, tais como, resistência mecânica, ductilidade e elasticidade.

No início deste século, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis com a finalidade de se aumentar a resistência contra a corrosão dos metais à base de ferro⁽¹⁾. Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro, tendo o cromo como principal elemento da liga. O teor mínimo de cromo para que um aço seja inoxidável é 12%⁽²⁾. Outros elementos (como níquel, molibdênio, etc.) são adicionados para garantir maior resistência à corrosão, de acordo com a sua aplicação e o meio a que o aço será exposto. Em geral, os aços inoxidáveis mais resistentes contra a corrosão são os que contêm simultaneamente cromo e níquel.

A resistência contra a corrosão dos aços inoxidáveis está associada à formação de uma película de óxido dos elementos da liga sobre toda a superfície do metal. Esta

película separa o metal do meio circunvizinho, evitando assim que este exerça sua ação corrosiva. Este fenômeno é conhecido como **passivação**. A resistência contra a corrosão é controlada pelas características dessa película, ou seja, pela sua composição química e sua velocidade de dissolução no meio corrosivo.

Deve-se ter cuidado na seleção de materiais metálicos para aplicações em meios corrosivos e a altas temperaturas, pois a escolha incorreta pode levar a grandes perdas econômicas. O custo dos aços inoxidáveis, de maneira geral, é mais elevado, mas isso é compensado vantajosamente por sua vida útil mais longa. A maior aplicação dos aços inoxidáveis se dá nos meios em que os metais menos nobres (aço carbono, ferro fundido) apresentam taxas de corrosão relativamente altas e o uso de metais ou ligas mais nobres (cobre, inconel, monel) é proibitivo pelo seu custo mais elevado⁽¹⁾. Em meios oxidantes, como o ácido nítrico, os aços inoxidáveis podem ser empregados, pois suas velocidades de corrosão são relativamente baixas. Já em meios redutores, como o ácido clorídrico e o ácido fluorídrico, não se recomenda o seu uso, pois suas velocidades de corrosão podem ser bem altas.

Os aços inoxidáveis são utilizados como material estrutural em quase todas as indústrias: químicas, petrolíferas, petroquímicas, de papel e celulose, de alimentos, nucleares, e muitas outras.

Na área nuclear, os aços inoxidáveis são amplamente utilizados: de modo geral, eles são empregados em

tubulações, braçadeiras, bombas, válvulas, invólucros do elemento combustível e seus suportes, tubos de drenagem, tanques de expansão, trocadores de calor, revestimento do vaso de contenção e ferramentas diversas. Os aços inoxidáveis de maior interesse nuclear são os designados pelo *American Iron and Steel Institute (AISI)* como *série 300*. Os mais utilizados são os *AISI 304, 316, 347, 304L e 316L*. Os aços inoxidáveis têm boa resistência à irradiação, embora haja uma diminuição de sua ductilidade⁽³⁾.

1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são agrupados em quatro classes, de acordo com as microestruturas que apresentam à temperatura ambiente, que são: *austenítica, ferrítica, martensítica e duplex*.

Os aços inoxidáveis *austeníticos* possuem como principais elementos ligantes ferro-cromo-níquel ou ferro-cromo-níquel-manganês-nitrogênio. Eles têm estrutura cúbica de face centrada, não são endurecíveis por tratamento térmico de têmpera e não são magnéticos^(4,5).

Os aços inoxidáveis *ferríticos* possuem como principais elementos ligantes ferro-cromo. Eles têm estrutura cúbica de corpo centrado, não são endurecíveis por tratamento térmico de têmpera e são magnéticos^(4,5).

Os aços inoxidáveis *martensíticos* possuem como principais elementos ligantes ferro-cromo. Eles têm

estrutura tetragonal de corpo centrado, são endurecíveis por tratamento térmico de têmpera e são magnéticos^(4,5).

Os aços inoxidáveis duplex têm sua composição balanceada de modo a se obter uma microestrutura mista de austenita e ferrita.

De modo geral, os aços inoxidáveis austeníticos são mais resistentes contra a corrosão que os ferríticos que, por sua vez, são mais resistentes que os martensíticos.

Serão abordados neste trabalho os aços inoxidáveis austeníticos e os aços inoxidáveis duplex (austenítico-ferríticos).

1.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços inoxidáveis austeníticos AISI da série 300 formam a categoria dos que têm maior produção no mundo⁽⁶⁾. Na **Tabela 1.1** são mostradas as composições de alguns aços AISI da série 300 e na **Tabela 1.2**, as suas propriedades mecânicas.

Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos por sua excelente resistência contra a corrosão generalizada em meios levemente agressivos, por boas propriedades mecânicas e boa soldabilidade, motivo pelos quais são amplamente utilizados, tanto a altas como a baixas temperaturas. Entretanto, esses aços apresentam reduzida resistência contra a corrosão localizada em meios contendo íons agressivos, tal como o íon cloreto (Cl^-), principalmente em condições estagnadas.

Tabela 1.1. Composição de alguns aços inoxidáveis austeníticos AISI da série 300⁽⁷⁾.

AISI	Composição química (% em peso)							
	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Outros
304	18-20	8-10,5	0,08	2,0	1,0	0,045	0,030	—
304L	18-20	8-12,0	0,03	2,0	1,0	0,045	0,030	—
316	16-18	10-14,0	0,08	2,0	1,0	0,045	0,045	Mo 2-3
316L	16-18	10-14,0	0,03	2,0	1,0	0,045	0,045	Mo 2-3
347	17-19	9-13,0	0,08	2,0	1,0	0,045	0,030	Nb+Ta 10xC ^a

^a: mínimo

Tabela 1.2. Propriedades mecânicas típicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos AISI da série 300^{a(7)}.

AISI	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao escoamento (desvio 0,2%) (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (Rockwell B)
304	586	241	55	80
304L	517	193	55	79
316	620	276	50	79
316L	517	220	50	79
347	655	276	45	85

^a: chapa solubilizada

Para se obter aços com menor custo, parte do teor de níquel é substituído por manganês e/ou nitrogênio (conhecidos como AISI da série 200). As composições de alguns desses aços são mostradas na Tabela 1.3, e as suas propriedades mecânicas, na Tabela 1.4.

Tabela 1.3. Composição de alguns aços inoxidáveis austeníticos AISI da série 200⁽⁷⁾.

AISI	Composição química (% em peso)								
	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	N	Mo
201	16,0-18	3,5-5,5	0,15	5,5-7,5	1	0,06	0,03	0,25	—
202	17,0-19	4,0-6,0	0,15	7,5-10	1	0,06	0,03	0,25	—
205	16,5-18	1-1,75	0,25	14-15,5	1	0,06	0,03	0,40	1-1,75

Tabela 1.4. Propriedades mecânicas típicas de alguns aços inoxidáveis austeníticos AISI da série 200^{a(7)}.

AISI	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao escoamento (desvio 0,2%) (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (Rockwell B)
201	758	379	55	90
202	689	379	55	90
205	862	482	58	98

^a: chapa solubilizada

1.1.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

A composição de um aço duplex é mostrada na **Tabela 1.5**, e as suas propriedades mecânicas, na **Tabela 1.6**.

Alguns elementos, como níquel, manganês, cobre, nitrogênio e cobalto, quando presentes no aço inoxidável, estabilizam a fase austenítica, enquanto outros elementos, como cromo, silício, molibdênio, vanádio, titânio e nióbio,

estabilizam a fase ferrítica. Os elementos estabilizadores da austenita aumentam a faixa de temperatura na qual a austenita é estável, e os elementos estabilizadores da ferrita aumentam a faixa de temperatura em que a ferrita é estável⁽⁸⁾.

Tabela 1.5. Composição de um aço inoxidável duplex⁽⁷⁾.

AISI	Composição química (% em peso)							
	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Mo
329	28	6,0	0,10	2,0	1,0	0,04	0,03	1,5

Tabela 1.6. Propriedades mecânicas típicas de um aço inoxidável duplex^{a(7)}.

AISI	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao escoamento (desvio 0,2%) (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (Rockwell B)
329	724	551	25	98

^a: solubilizado

Os aços inoxidáveis duplex apresentam um teor de cromo de aproximadamente 28% e um teor de níquel de 6%. O elevado teor de cromo (superior ao dos aços austeníticos) e a microestrutura duplex resultam em maior resistência à corrosão em diversos meios.

1.1.2.1 FERRITA DELTA

A formação da *ferrita delta* no aço inoxidável austenítico ocorre na presença de elementos estabilizadores da ferrita ou por meio de tratamentos térmicos. Esta última formação ocorre quando o aço é aquecido na faixa de temperatura de aproximadamente 1350° a 1500°C, seguido de têmpera⁽⁴⁾.

A *ferrita delta* é rica em cromo e outros elementos estabilizadores da ferrita, e pobre em níquel e elementos estabilizadores da austenita. A presença de *ferrita delta* em quantidades significantes aumenta a resistência à corrosão sob tensão fraturante, à corrosão por pite, e à corrosão intergranular^(9,10) (essas formas de corrosão serão discutidas posteriormente). Segundo Devine⁽¹¹⁾, a presença de 15% de ferrita em aços inoxidáveis austeníticos introduzida por meio de tratamento térmico resulta na melhoria da resistência à corrosão por pite e intergranular.

Longos períodos de exposição da *ferrita delta* a temperaturas elevadas pode levá-la a transformar-se em sigma, que representa uma fase dura e frágil, reduzindo a ductilidade do aço. A resistência ao desgaste do aço pode ser melhorada através de tratamentos térmicos, durante os quais a *ferrita delta* é propositalmente transformada na fase sigma⁽⁷⁾.

1.2 CORROSÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

A alta resistência dos aços inoxidáveis à corrosão está associada à formação de uma película superficial passivante na maioria dos meios a que são expostos. Um aço inoxidável pode ser definido como *passivo* quando seu comportamento eletroquímico é semelhante ao de um metal menos ativo ou mais nobre. Para garantir velocidades de corrosão baixas do aço inoxidável devem ser tomadas precauções com relação aos tratamentos térmicos, processos de soldagem, e a certos meios onde a passividade pode ser quebrada ou não ocorrer.

1.2.1 CONSIDERAÇÕES ELETROQUÍMICAS

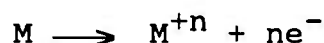
A **corrosão** ocorre por meio de um processo eletroquímico no qual se estabelece uma diferença de potencial elétrico entre dois metais ou entre diferentes partes de um mesmo metal, causando reações *anódicas* e *catódicas*⁽¹²⁾.

Neste momento, algumas definições são necessárias:

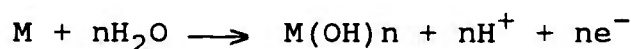
- a. **Ânodo:** metal ou região do metal que corrói, onde a corrente deixa o metal.
- b. **Cátodo:** metal ou região do metal para onde a corrente se dirige.
- c. **Eletrólito:** solução através da qual a corrente é conduzida na forma de íons.

As reações de oxidação ocorrem em locais anódicos, ou seja, no **ânodo** de uma célula eletroquímica e são as seguintes em meios aquosos:

- a. Dissolução do metal para formar cátions.

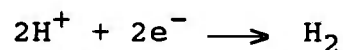


- b. Dissolução do metal para formar produtos de corrosão sólidos.

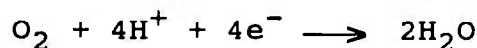


As reações de redução ocorrem em locais catódicos, ou seja, no **cátodo** de uma célula eletroquímica. As reações catódicas mais comuns em meios aquosos são as seguintes:

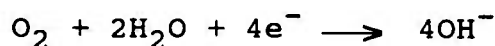
- a. Evolução do hidrogênio (importante em soluções ácidas).



- b. Redução do oxigênio (ocorre em soluções ácidas e aeradas).



- c. Redução do oxigênio (importante em soluções básicas ou neutras, aeradas).



- d. Redução do íon do metal.



- e. Deposição do metal.



1.2.2 CORROSÃO GENERALIZADA

Corrosão generalizada é um termo usado para descrever a corrosão que ataca uniformemente toda a extensão da superfície do metal. Em geral, os aços inoxidáveis apresentam excelente resistência à corrosão generalizada, mas em certos meios como em ácidos fortes ou álcalis podem sofrer esse tipo de corrosão.

Seo e co-autores⁽¹³⁾ estudaram a influência do nióbio, titânio, cobre e molibdênio na resistência à corrosão generalizada do aço inoxidável ferrítico em solução de ácido sulfúrico e concluíram que o molibdênio e o cobre enriquecem a película passiva aumentando a sua estabilidade. O nióbio também enriquece a película passiva, mas tanto ele como o titânio não são tão eficientes quanto os outros.

1.2.3 CORROSÃO LOCALIZADA

Corrosão localizada é o termo usado para descrever a corrosão que ocorre de uma maneira seletiva, atacando apenas pequenas áreas sobre a superfície do metal (grande parte da superfície metálica permanece intacta). Na **corrosão generalizada**, as *regiões anódicas* e *catódicas* são em geral fisicamente inseparáveis, mas, na **corrosão localizada**, as *regiões anódicas* e *catódicas* são bem distintas e separadas.

As pequenas áreas superficiais onde se processa a **corrosão localizada** contém ambas as regiões, *anódicas* e *catódicas*, em locais separados como mostrado na **Figura 1.1**. Essas pequenas áreas superficiais são formadas devido a

heterogeneidades no material metálico ou no meio corrosivo. No metal, essas heterogeneidades podem ser, por exemplo, um constituinte de segunda fase com um potencial de corrosão diferente comparado com aquele da solução sólida adjacente. No meio, as heterogeneidades podem ser devidas a diferenças na temperatura, grau de agitação ou concentração⁽¹⁴⁾.

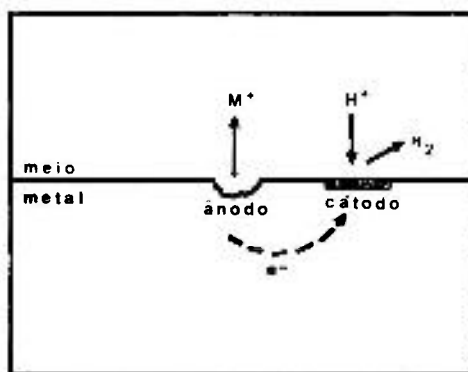


Figura 1.1. Diagrama esquemático de uma pequena área superficial, mostrando a direção do fluxo de elétrons e a migração dos íons.

Nos aços inoxidáveis, quando há o rompimento da película passiva em qualquer ponto da superfície metálica, há em ataque corrosivo localizado nesse ponto. Quanto maior for a área da região catódica em relação à área da região anódica, maior será a velocidade de corrosão.

Os aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis a diversas formas de corrosão localizada (como corrosão por pite, corrosão em frestas, corrosão intergranular e corrosão sob tensão fraturante). Os aços duplex apresentam maior passividade em certos meios onde os aços inoxidáveis

austeníticos mostram altas velocidades de corrosão (por exemplo, corrosão por pite em meios contendo cloreto).

1.2.3.1 CORROSÃO POR PITE

A **corrosão por pite** ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, formando cavidades. Os produtos de corrosão podem aparecer sobre as cavidades na forma de nódulos ou tubérculos.

A formação de pites em equipamento pode resultar no adiantamento da falha em serviço, porque estes podem prover pontos para início de trincas, podem diminuir a resistência total ou podem penetrar o metal completamente.

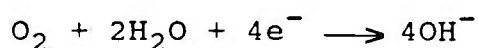
Os pites podem ser profundos e estreitos ou extensos e superficiais, sendo os primeiros mais prejudiciais em termos de aspectos mecânicos.

Um fator que afeta a corrosão por pite é a relação entre pequena área do ânodo e grande área do cátodo. Quanto maior o número de pites ou quanto maior os pites sobre a superfície, menor será a velocidade de penetração. Isto ocorre porque pites adjacentes têm que partilhar o mesmo cátodo disponível, reduzindo, portanto, a corrente disponível para o crescimento de cada pite.

O mecanismo da nucleação de pite em aços inoxidáveis em soluções neutras de cloreto e aeradas pode estar associado ao rompimento localizado da película passiva pela ação do ânion cloreto (Cl^-). Alguns modelos têm sido

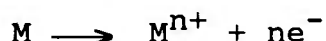
propostos para explicar esse fenômeno. Um deles é ilustrado esquematicamente na **Figura 1.2**. Esse modelo assume que a película passiva é um filme de óxido hidratado, como mostrado na **Figura 1.2 (a)**. Quando em situação passiva, em uma parte não desenvolvida do filme, o íon do metal é produzido pela dissolução anódica e forma MOH^+ . O íon MOH^+ é capturado pelas moléculas de H_2O que o rodeia e é formada uma ponte que une o filme com a liberação de íons de hidrogênio (**Figura 1.2 (a')**). Quando íons clóreto são introduzidos na solução, eles substituem as moléculas de água do filme, como mostrado na **Figura 1.2 (b)**. Com a introdução de íons clóreto na parte de filme onde foi formada a ponte, há a formação de clóreto de metal complexado solúvel resultando na remoção do filme (**Figura 1.2 (b')**). Assim, há a quebra do filme e o pite se inicia⁽¹⁵⁾. No início do crescimento do pite, as concentrações de oxigênio dentro e fora são iguais. Mas com o tempo o acesso de oxigênio dentro do pite torna-se limitado em contraste com o acesso de oxigênio na superfície externa. Nessas condições, a solução dentro do pite torna-se empobrecida em oxigênio e, com isso, a redução de oxigênio dentro do pite cessa. Em seguida, a redução de oxigênio na superfície externa favorece o processo de dissolução anódica do metal dentro do pite.

A reação de redução de oxigênio que ocorre fora do pite é:



Isso resulta num aumento do pH fora do pite. Esse aumento do pH, juntamente com a presença de oxigênio na solução, favorece a passivação da região.

A reação de dissolução que ocorre dentro do pite é:



Devido ao excesso de cargas positivas dentro do pite, íons negativos, como Cl^{-} , são atraídos para atingir neutralidade elétrica. Cloreto de metal (MCl_n) é formado dentro do pite. A hidrólise do MCl_n gera produtos de corrosão insolúveis e um pH muito baixo. A reação que ocorre é:



Além dos íons Cl^{-} outros ânions, tais como OH^{-} e SO_4^{--} presentes na solução, são também atraídos para dentro do pite. O meio altamente ácido aumenta a velocidade de dissolução e os íons M^{n+} formados atraem mais íons Cl^{-} . Assim, o processo torna-se **autocatalítico**. O processo de propagação de pite é ilustrado esquematicamente na **Figura 1.3**.

O processo autocatalítico é quebrado quando alguma das condições do processo não é mantida, como baixo pH dentro do pite, alta concentração de íons Cl^{-} , etc. Quando isso ocorre, o pite torna-se repassivado, e só começaria a crescer novamente se as condições para o processo autocatalítico fossem atingidas.

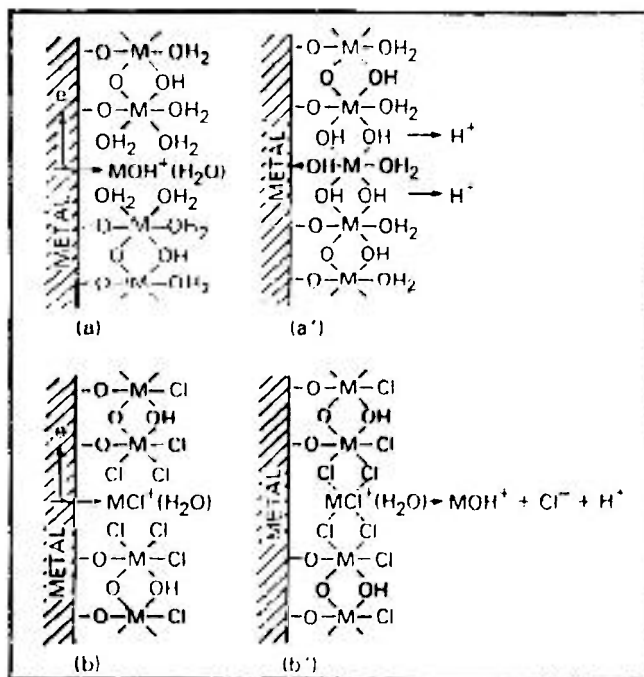


Figura 1.2. Ilustração esquemática do modelo de nucleação de pite proposto Okamoto e Shibata⁽¹⁵⁾.

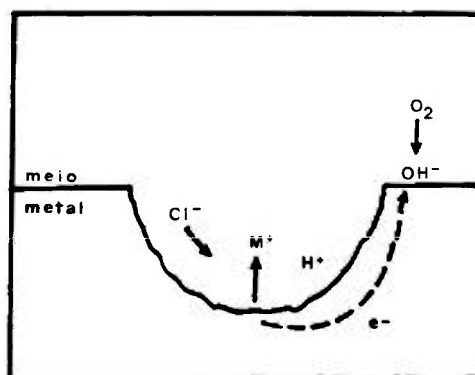


Figura 1.3. Ilustração esquemática do processo de propagação de pite.

A sensitização da liga aumenta a corrosividade do aço inoxidável, sendo que os pites formam-se preferencialmente nas zonas empobrecidas em cromo⁽¹⁶⁾.

1.2.3.2 CORROSÃO EM FRESTAS

A **corrosão em frestas** se desenvolve dentro das frestas, em meios ácidos ou neutros, embora a presença de íons cloreto torne a corrosão mais provável. O mecanismo da corrosão em frestas é similar ao da corrosão por pite. A sua iniciação pode ser influenciada por vários fatores, como a geometria da fresta, a composição do aço inoxidável e a sua microestrutura, meio, temperatura, entre outros.

1.2.3.3 CORROSÃO INTERGRANULAR

A **corrosão intergranular** ocorre ao longo dos contornos de grão. Inicia-se sobre a superfície metálica, podendo se desenvolver em direção ao interior da liga.

Os contornos de grão são regiões desordenadas que separam grãos de diferentes orientações cristalográficas e, por isso, são locais favoráveis para a precipitação de compostos do metal (tais como carbonetos e sigma) ou para a segregação de impurezas.

Existem alguns modelos que procuram explicar o mecanismo pelo qual a corrosão intergranular se dá, sendo que os mais conhecidos são a *teoria de empobrecimento em cromo das zonas adjacentes aos contornos de grão* e a *teoria da segregação de impurezas para os contornos de grão*. A primeira teoria é a mais aceita para explicar a corrosão intergranular⁽¹⁷⁾. Bain e co-autores⁽¹⁸⁾ propuseram esse modelo, que se baseia no fato de que o teor mínimo de cromo necessário no aço inoxidável para a formação da película

passiva é de 12%. A sensitização do aço inoxidável, ou seja, a precipitação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão, provoca a formação de zonas adjacentes aos contornos com teor de cromo inferior a 12%. Portanto, essas zonas não estarão protegidas pela película passiva, sendo corroídas preferencialmente.

A sensitização ocorre quando o aço inoxidável é aquecido e mantido dentro de uma certa faixa de temperatura crítica, ou sob resfriamento lento através desse intervalo de temperatura. Para os aços inoxidáveis austeníticos essa faixa é de 550° a 850°C (14).

A sensitização dos aços inoxidáveis austeníticos pode ser evitada:

- a. se o aço for resfriado rapidamente por têmpera através do intervalo de temperatura de sensitização. A têmpera é realizada empregando-se meios líquidos nos quais o aço é mergulhado;
- b. se o teor de carbono for reduzido para valores inferiores a 0,03%. Nesse caso, não será formada grande quantidade de carboneto de cromo, pela falta de carbono na liga. Na **Figura 1.4** é mostrado o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) para o aço inoxidável *AISI 304* com dois teores de carbono. Pode-se notar que, quanto maior o teor de carbono, mais rápida é a precipitação de carbonetos, uma vez que sua supersaturação é maior;

c. se os elementos estabilizadores, tais como titânio, nióbio e tântalo forem adicionados à liga. Esses elementos têm uma afinidade maior por carbono que o cromo, formando carbonetos de titânio, nióbio ou tântalo em vez de carboneto de cromo. Desta forma as zonas adjacentes aos contornos de grão permanecem com o mesmo teor de cromo que as do interior dos grãos⁽¹⁹⁾.

Chung e Szklarska-Smialowska⁽²⁰⁾ explicaram a baixa resistência à corrosão intergranular do aço *inoxidável* AISI 304 sensitizado, estudando a película de óxido formada sobre o metal. Eles notaram que a película formada sobre o aço sensitizado era espessa, mas menos densa que a formada sobre o aço não sensitizado. Eles propuseram duas possíveis explicações para a baixa resistência do aço sensitizado:

- a. O baixo teor de cromo das zonas empobrecidas em cromo pode ser o responsável pela formação de uma película espessa, pouco densa e menos protetora que a da matriz.
- b. A precipitação de carbonetos facilitaria a difusão de impurezas através dos contornos de grão para a superfície do metal. A acumulação de impurezas na superfície poderia ser a causa da formação da película de óxido espessa.

Uma outra teoria para explicar a corrosão intergranular é a *teoria da segregação de impurezas para os contornos de grão*. Esta teoria surgiu pelo fato de o aço *inoxidável austenítico* apresentar corrosão intergranular em determinados meios altamente oxidantes, independente de

estar ou não sensitizado^(17,21). Esses meios são as soluções de HNO_3 contendo íons de Cr^{6+} , Fe^{3+} , Mn^{7+} , Ce^{4+} ou V^{5+} , e soluções aquosas de KOH , CrO_3 , FeCl_3 e CuCl_2 . A teoria da segregação de impurezas não pode explicar a corrosão de aços inoxidáveis sensitizados, mas para justificar a corrosão de aços inoxidáveis na condição solubilizada ela é aceita⁽²²⁾.

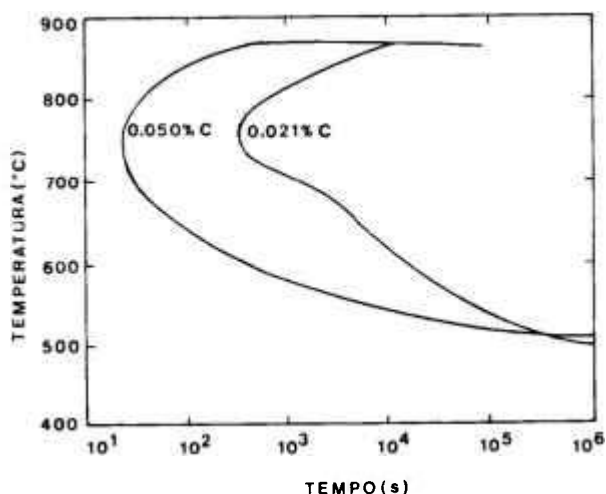


Figura 1.4. Diagrama TTT do aço 304⁽²²⁾.

1.2.3.4 CORROSÃO SOB TENSÃO FRATURANTE

A corrosão sob tensão fraturante ocorre sob ação simultânea da tensão estática e da corrosão. Os aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis à corrosão sob tensão fraturante em meios contendo íons cloreto em temperaturas superiores a 60°C e em meios alcalinos quentes. Quando os mesmos estão sensitizados, sofrem esse tipo de corrosão em águas de elevada pureza, utilizadas em reatores nucleares. Os aços inoxidáveis também sofrem corrosão sob

tensão fraturante em ácido politiônico, que se forma em refinarias de petróleo. As trincas formadas por corrosão sob tensão fraturante em aços inoxidáveis austeníticos são geralmente transgranulares, mas em material sensitizado trincas intergranulares podem também ocorrer. A direção das trincas é em geral perpendicular à tensão de tração.

A adição de pequenas quantidades de *ferrita delta* aos aços inoxidáveis pode melhorar a resistência à corrosão sob tensão fraturante.

1.2.4 INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA SOBRE O COMPORTAMENTO DE CORROSÃO

A microestrutura representa um importante fator na resistência à corrosão de aços inoxidáveis. Fases como carbonetos, sulfetos, *ferrita delta*, *sigma* e *chi* podem afetar a resistência dos aços inoxidáveis. Na **Figura 1.5** são mostradas algumas variáveis metalúrgicas que afetam a corrosão dos aços inoxidáveis.

Como mencionado anteriormente, o carbono, quando em baixo teor ou totalmente dissolvido no ferro, pouco afeta a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Porém, quando precipitado nos contornos de grão na forma de carboneto de cromo (Cr_{23}C_6), pode resultar em corrosão intergranular.

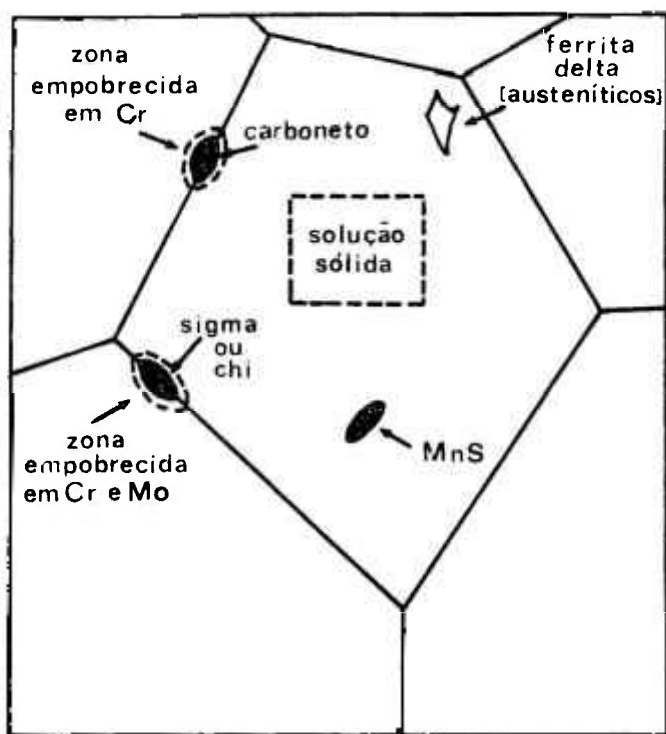


Figura 1.5. Diagrama esquemático de algumas variáveis metalúrgicas que afetam o comportamento de corrosão dos aços inoxidáveis⁽¹⁵⁾.

Os aços inoxidáveis duplex, que contêm austenita e ferrita, exibem alta resistência à corrosão localizada, principalmente à corrosão intergranular e à corrosão por pite. Para explicar o efeito benéfico que a presença de ferrita na estrutura ocasiona na corrosão intergranular, Colombier e Hochmann⁽²³⁾ sugeriram que a presença de grãos de ferrita minimiza a formação de redes contínuas de carbonetos de cromo ao longo dos contornos de grãos austeníticos. Os carbonetos precipitados ao redor dos grãos de ferrita isolados podem causar um empobrecimento de cromo, mas o ataque seria confinado a esses grãos isolados e não se propagaria. Devine⁽¹¹⁾ sugere que a alta resistência dos aços inoxidáveis duplex à sensitização origina-se principalmente do maior teor de cromo da fase ferrítica que

supre quase todo o precipitado Cr_{23}C_6 e, assim, ainda resta um alto teor de cromo nas duas fases para manter a resistência contra a corrosão. Esse mesmo autor também sugere que em certas temperaturas de sensitização (600°C por tempos maiores que 6h e 700°C) haveria um reabastecimento das zonas empobrecidas em cromo pelo cromo vindo do interior do grão austenítico.

Manning e co-autores^(24,25) ensaiaram aços inoxidáveis 304L, um com estrutura austenítica e outro com estrutura austenítica-ferrítica, em solução de cloreto de sódio. Eles observaram que na liga austenítica os pites nuclearam preferencialmente na interface austenita-inclusão de sulfeto, enquanto que na liga com estrutura austenítica-ferrítica os pites ocorreram na interface ferrita delta-austenita. Segundo os autores, a susceptibilidade da interface ferrita delta-austenita ao pite pode ser devida à segregação de impurezas, tais como enxofre e fósforo, que aumentariam a tendência à dissolução da película passiva. Lumsden e Stocker⁽²⁶⁾ conseguiram detectar por espectroscopia de elétrons Auger a presença de enxofre na interface ferrita delta-austenita, o que confirma o observado por Manning e co-autores.

A presença da fase sigma ou da fase chi é prejudicial à resistência dos aços inoxidáveis à corrosão por pite. A fase sigma apresenta um teor mais elevado de cromo e molibdênio comparada com o teor da matriz austenítica e exhibe potenciais mais nobres em soluções de cloreto que a austenita. Portanto, parece improvável que a baixa

resistência à pite esteja associada ao ataque direto da fase sigma. O que ocorreria é um empobrecimento em cromo ou em molibdênio na austenita imediatamente adjacente ao precipitado sigma. Esses locais empobrecidos tornariam-se propensos à formação dos pites. A fase sigma, quando presente em contornos de grão, pode levar ao ataque intergranular em ácido nítrico⁽⁷⁾.

As inclusões de sulfeto de manganês são os locais favoráveis para a iniciação de pite⁽²⁷⁾. Segundo Szklarska-Smialowska⁽²⁸⁾, em aços inoxidáveis, a corrosão por pite é iniciada principalmente em inclusões de sulfeto misto de manganês e ferro rodeado de partículas de óxido de alumínio e cromo. Substituindo-se o manganês do sulfeto pelo cromo, e mantendo o teor de manganês abaixo de 0,2%, seria dificultada a iniciação de pite no aço inoxidável⁽¹⁵⁾.

1.2.5 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA SOBRE O COMPORTAMENTO DE CORROSÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 representam modificações do clássico aço inoxidável 18Cr-8Ni. Na Figura 1.6 são mostradas as modificações de composição mais importantes que fornecem resistência contra a corrosão.

O cromo é o principal elemento de liga que fornece ao aço inoxidável sua característica passiva. A influência do cromo e outros elementos de liga na passividade do aço inoxidável será discutida no item 1.2.6.7.

A adição de titânio, nióbio e tântalo evita o fenômeno da corrosão intergranular⁽¹⁹⁾.

O molibdênio é adicionado ao aço inoxidável para fornecer resistência à corrosão por pite⁽²⁹⁻³¹⁾ e corrosão em frestas⁽⁷⁾. O molibdênio também melhora a resistência à corrosão em ácidos sulfúrico e sulfuroso a altas temperaturas. O molibdênio aumenta a resistência dos aços inoxidáveis em soluções neutras de cloreto e na água do mar⁽³²⁾. A adição de molibdênio ao aço inoxidável eleva a capacidade de passivação do cromo⁽³⁰⁾.

A adição de níquel melhora a resistência à oxidação a altas temperaturas. Por essa razão esses aços são aplicados em temperaturas elevadas⁽³²⁾. O níquel também fornece resistência à corrosão sob tensão fraturante e à corrosão por pite⁽⁷⁾.

A presença de nitrogênio em aços *inoxidáveis austeníticos* tem uma influência benéfica no desenvolvimento da passividade em soluções de ácido sulfúrico. Os efeitos benéficos do nitrogênio são melhorados na presença de molibdênio na liga⁽¹⁵⁾. Ligas com alto teor de nitrogênio mostram maior resistência à pite⁽³³⁾.

O cobre pode ser adicionado ao aço inoxidável para melhorar sua resistência à corrosão em certos meios, como em ácido sulfúrico⁽³²⁾.

O vanádio exerce um efeito benéfico sob o aço inoxidável em relação à resistência à corrosão por pite^(34,35).

O silício, quando adicionado ao aço inoxidável, aumenta a resistência à oxidação a altas temperaturas⁽³²⁾. Kajimura e co-autores⁽³⁶⁾ observaram que a adição de mais que 3% de silício ao aço inoxidável melhora sua resistência à corrosão em ácido nítrico. Wilde⁽⁹⁾ concluiu que a adição de 4,45% de silício aos aços inoxidáveis 18Cr-8Ni diminui a velocidade de corrosão por pite da liga para aproximadamente 2%, enquanto aumenta a susceptibilidade à corrosão em frestas. Em termos de susceptibilidade à corrosão intergranular, Wilde⁽¹⁰⁾ observou que a presença de silício aumenta significativamente a resistência das ligas sensibilizadas. Esse mesmo autor⁽³⁷⁾ observou também que a adição de silício ao aço inoxidável 18Cr-8Ni solubilizado ou sensibilizado resulta em um decréscimo na velocidade de corrosão geral em ácido sulfúrico diluído.

1.2.6 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

Estudos eletroquímicos têm sido amplamente utilizados para compreender o comportamento de corrosão de metais em geral.

Dois métodos eletroquímicos serão discutidos neste trabalho:

- a. Polarização potencioestática.
- b. Polarização potenciodinâmica.

Esses métodos têm sido aplicados para o estudo de vários sistemas metal-eletrólito. Alguns exemplos de uso das

polarizações potenciostática e potenciodinâmica são⁽³⁸⁾:

- desenvolvimento de novas ligas;
- comparações das resistências de ligas;
- especificação de critérios para a passividade;
- avaliação dos efeitos de agentes corrosivos;
- determinação de critérios para a proteção anódica.

1.2.6.1 POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA

A **polarização potenciostática** é um dos métodos eletroquímicos usados para estudar o comportamento de corrosão de metais. A polarização é realizada utilizando-se um equipamento conhecido como **potenciostato** ao qual é acoplado uma **célula eletroquímica**. A montagem para a realização de polarizações é mostrada na **Figura 1.7**. Na célula eletroquímica temos o eletrólito (meio), o eletrodo de trabalho (metal/amostra), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de referência que é colocado dentro de um capilar Luggin. A função do capilar é aproximar o eletrodo de referência à superfície da amostra para que a resistência do eletrólito seja reduzida ao mínimo.

No método potenciostático, um potencial fixo é aplicado ao eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, ou aumentado gradualmente em intervalos regulares, e o valor da corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar é medido. A partir dos dados obtidos pela polarização potenciostática podem ser plotadas **curvas de polarização** que são diagramas de potencial versus

densidade de corrente. Dessas curvas são obtidos os parâmetros eletroquímicos do metal em estudo.

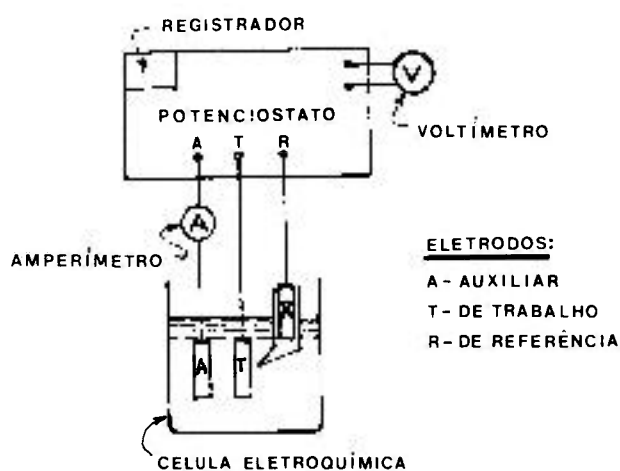


Figura 1.7. Arranjo esquemático do aparelho para realização de medidas de polarização.

Wang e co-autores⁽³⁹⁾, utilizando o método potencioestático, estudaram o comportamento de corrosão do aço inoxidável 304 em soluções de cloreto de sódio com diferentes concentrações de íons cloreto e com temperaturas variando entre 20^o a 200^oC. Potenciais foram aplicados a amostras nas diversas condições e determinados os potenciais de nucleação de pite, que foi assumido como sendo o mais baixo no qual a amostra não mostrasse nenhum pite após 16h de exposição. Os resultados obtidos por eles revelaram uma relação linear entre o potencial de nucleação de pite e o $\log[\text{Cl}^-]$.

1.2.6.2 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

A polarização potenciodinâmica é outro método eletroquímico utilizado para o estudo do comportamento de corrosão de metais. A polarização é realizada utilizando-se um **potenciostato** (Figura 1.7).

No método potenciodinâmico o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência é variado de uma maneira contínua em função do tempo e o valor da corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar é medido. Curvas de polarização também podem ser obtidas pelo método potenciodinâmico.

1.2.6.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A curva de polarização esquemática para um aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico é mostrada na **Figura 1.8**. Ela é dividida em duas regiões: a **catódica** e a **anódica**. Varrendo-se o potencial do aço inoxidável de um valor ativo em direção a um valor mais nobre, teremos um ponto onde o eletrodo não é mais cátodo e começa a ser ânodo. Esse potencial é conhecido como *potencial aberto* ou *potencial de corrosão* (E_{corr}), ponto A da curva (**Figura 1.8**).

A partir do E_{corr} , continuando a varrer o potencial na direção nobre, teremos uma **região ativa**, intervalo AB onde a corrente aumenta com o potencial. No ponto B ocorre uma

queda da corrente para um valor muito baixo. O potencial nesse ponto é denominado *potencial de passivação* (E_{pass}) e a densidade de corrente é a *densidade de corrente crítica* (i_{crit}). Continuando a varrer o potencial na direção nobre teremos o intervalo CD, onde a *densidade de corrente* (*densidade de corrente passiva* - i_{pass}) permanecerá baixa, embora não necessariamente constante. Nesse intervalo teremos a formação de uma película fina e aderente que confere a passividade ao aço. O ponto onde a densidade de corrente começa novamente a aumentar é conhecido como *potencial transpassivo* (E_t). A partir deste potencial, a corrente aumenta novamente com o potencial e, assim, inicia novamente a corrosão.

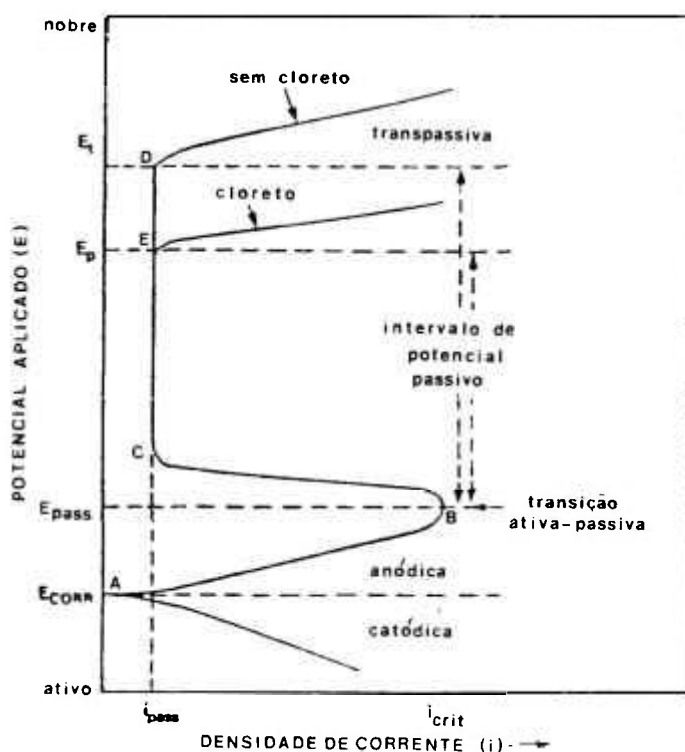


Figura 1.8. Curva de polarização esquemática de um aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico⁽⁷⁾.

Greene e Wilde apud Kobayashi⁽⁴⁰⁾, realizaram ensaios para comprovar a relação entre a densidade de corrente crítica e a resistência à corrosão generalizada dos aços inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico. Foram utilizados aços inoxidáveis 304 e 316, solubilizados a 1200°C por 1h, com ligeiras variações em suas composições químicas. Os resultados obtidos por eles estão na **Tabela 1.7**, no qual se pode notar que, com a diminuição da densidade de corrente crítica, houve uma tendência de diminuição da velocidade de corrosão generalizada. As variações nas composições químicas dos aços refletiram no valor da densidade de corrente crítica e na velocidade de corrosão.

Tabela 1.7. Relação da velocidade de corrosão com a densidade de corrente crítica de aços inoxidáveis em solução de H_2SO_4 0,5M, saturada com H_2 , a 30°C⁽⁴⁰⁾.

AISI	Velocidade de corrosão ($\mu\text{m/d}$)	Densidade de corrente crítica ($\mu\text{A/cm}^2$)
304	17,43	2710,0
304	11,78	1780,0
304	8,68	1000,0
304	1,40	519,0
304	2,40	263,0
304	0,86	100,0
304	1,83	13,0
316	0,99	22,3
316	0,73	9,1

1.2.6.4 PASSIVIDADE

O aço inoxidável está no estado passivo quando exhibe uma velocidade de corrosão muito baixa em uma região de potencial onde forte oxidação deveria ocorrer. Considerando-se a curva de polarização mostrada na **Figura 1.8**, o intervalo CD é o intervalo de potencial passivo que é definido pelo baixo regime de corrente (baixa corrosão) entre a transição ativa-passiva e o potencial transpassivo.

A quebra de passividade do aço inoxidável pode ocorrer pela ação de íons cloreto. O ponto E da curva (**Figura 1.8**) representa esse efeito e está associado com o início da formação de pites. O potencial onde isso ocorre é conhecido como *potencial de pite* (E_p). No início da formação de pite há um aumento drástico na densidade de corrente. O potencial de pite está relacionado quantitativamente com a resistência da liga à formação de pite. O E_p é dependente da concentração de íons agressivos no meio e também da composição da liga⁽⁴¹⁾. Com o aumento da concentração de íons cloreto no meio ocorre uma diminuição no E_p , diminuindo, assim, o intervalo de passivação (**Figura 1.9**).

A quebra da passividade pode ocorrer também devido a pontos fracos do óxido protetor originados por falhas, inclusões ou segundas fases no metal base.

Wilde⁽⁹⁾ estudou a resistência do aço inoxidável 18Cr-8Ni com variações do teor de silício pela comparação dos potenciais de pite obtidos de curvas de polarização anódica, em solução de cloreto de sódio 3,5% aerada. Ele

observou que a adição de silício na liga aumentava a resistência à iniciação de pite. Nesse mesmo trabalho, Wilde estudou a susceptibilidade da liga à propagação de corrosão em frestas, através da polarização potenciodinâmica cíclica. Ele afirma que a histerese formada na curva está relacionada com a resistência da liga à propagação de corrosão em frestas, sendo que, quanto maior a sua área, mais susceptível é a liga. A diferença entre o *potencial de pite* (E_p) e o *potencial de repassivação* (E_{rp}) é um índice semiquantitativo da área da histerese. A justificativa dada por Wilde para essa afirmação é mostrada na **Figura 1.10**, na qual pode-se observar uma relação linear crescente entre a perda de massa por corrosão em frestas em ligas inoxidáveis e a **diferença de potencial** ($E_p - E_{rp}$) dessas ligas. Na **Figura 1.11** é ilustrada uma curva de polarização

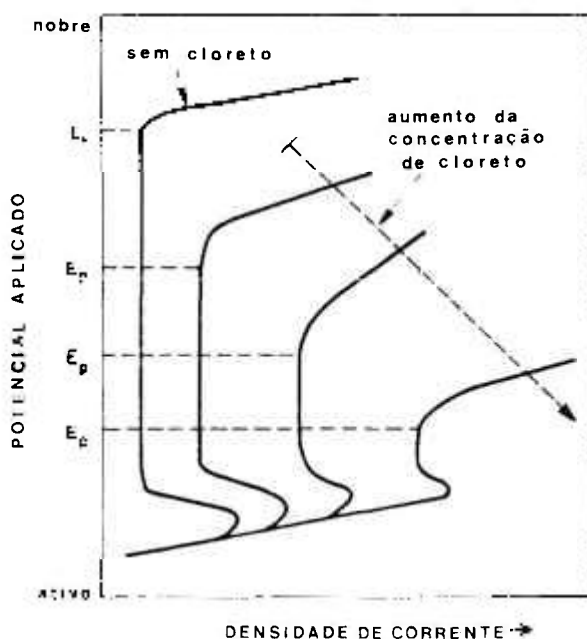


Figura 1.9. Curvas de polarização típicas de um aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico contendo diferentes quantidades de cloreto⁽¹⁵⁾.

potenciodinâmica cíclica para um aço inoxidável em solução de cloreto de sódio. Os resultados obtidos por ele mostram uma diminuição na resistência das ligas à propagação de corrosão em frestas com o aumento do teor de silício na liga.

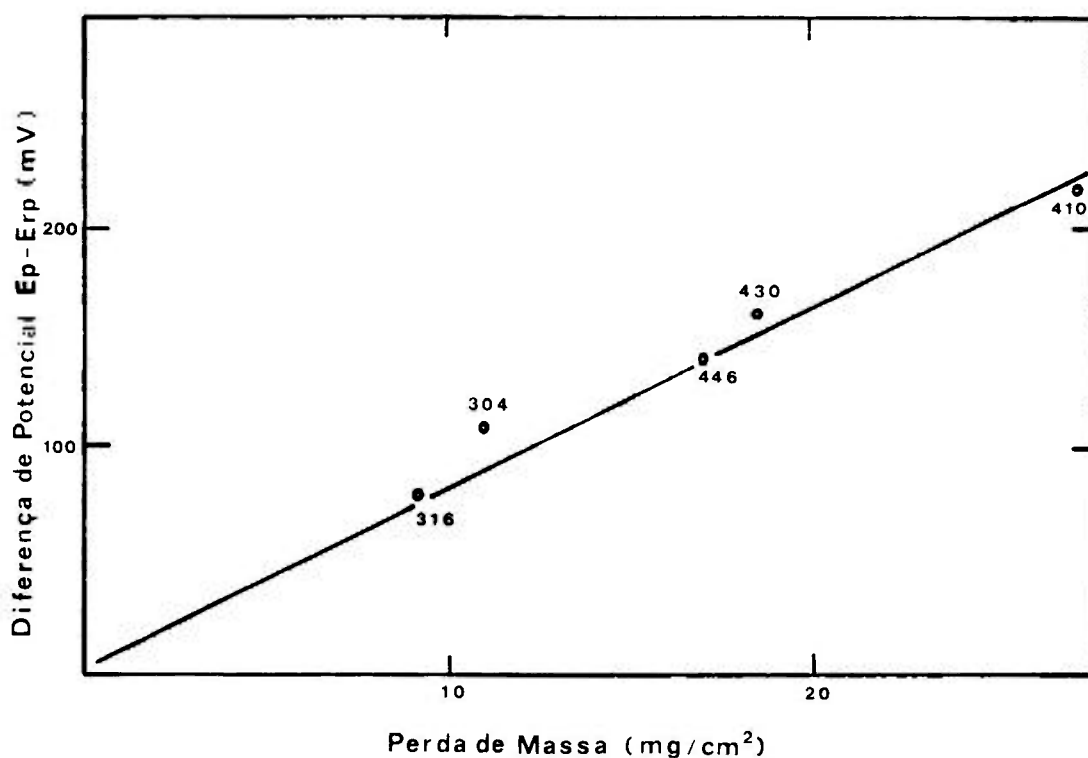


Figura 1.10. Correlação entre a diferença de potencial e a perda de massa por corrosão em frestas de ligas inoxidáveis. As condições para a obtenção dos potenciais foram: eletrólito - solução de cloreto de sódio 3,5% aerado a 25°C, velocidade de varredura de 0,6 V/h e reversão de polarização em 2000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. As condições do ensaio de perda de massa foram: eletrólito - água do mar e área da fresta de 20 cm^2 .

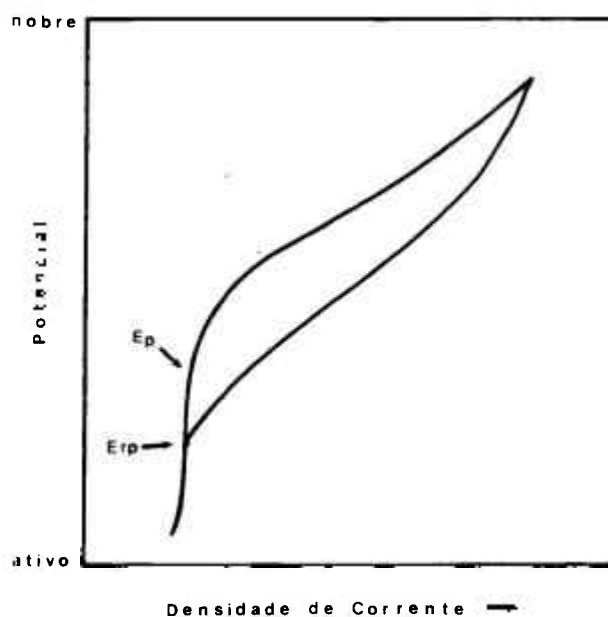


Figura 1.11. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica de um aço inoxidável em solução de NaCl.

Devine⁽¹¹⁾ realizou ensaios potenciodinâmicos em aços inoxidáveis austeníticos e duplex 308 solubilizados e envelhecidos, em solução de ácido clorídrico 0,1M desaerada, e obteve os potenciais de pite das ligas. Com os resultados o autor notou uma relação entre os tratamentos térmicos realizados nas ligas e seus potenciais de pite.

1.2.6.5 TRANSIÇÃO ATIVA-PASSIVA

Na região ativa, intervalo AB da **Figura 1.8**, o potencial e a corrente aumentam linearmente. Próximo a um certo ponto (ponto B), a curva desvia-se da linearidade, ou seja, a corrente cai para um valor muito baixo. Essa transição é conhecida como **transição ativa-passiva**. A partir desse ponto, a velocidade de corrosão do aço inoxidável é reduzida para um valor muito baixo, e se mantém assim

enquanto permanecer dentro do intervalo de potencial passivo (intervalo CD da curva).

1.2.6.6 TRANSPASSIVIDADE

Considerando-se novamente a **Figura 1.8**, no ponto D, a densidade de corrente volta a aumentar com o potencial. A partir desse ponto estaremos na **região transpassiva**. Nessa região ocorre a evolução do gás (O_2 , Cl_2) e/ou a dissolução do metal.

1.2.6.7 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA NA PASSIVIDADE

A composição do aço inoxidável influencia sua passividade. A adição de certos elementos de liga podem aumentar a resistência contra a corrosão.

O cromo, como elemento de liga do aço inoxidável, expande o intervalo de potencial passivo. Move o potencial de passivação na direção ativa e o potencial de pite para valores mais nobres. O cromo também reduz a densidade de corrente passiva e a densidade de corrente crítica⁽¹⁵⁾. Na **Figura 1.12** é mostrada a curva de polarização anódica para um aço inoxidável em solução de cloreto-ácido.

A adição de molibdênio tem um efeito benéfico na passividade do aço inoxidável. O molibdênio move o potencial de pite na direção nobre e, assim, aumenta o intervalo de potencial passivo, como mostrado na **Figura 1.12**. O molibdênio também reduz a densidade de corrente crítica da curva de polarização anódica⁽¹⁵⁾.

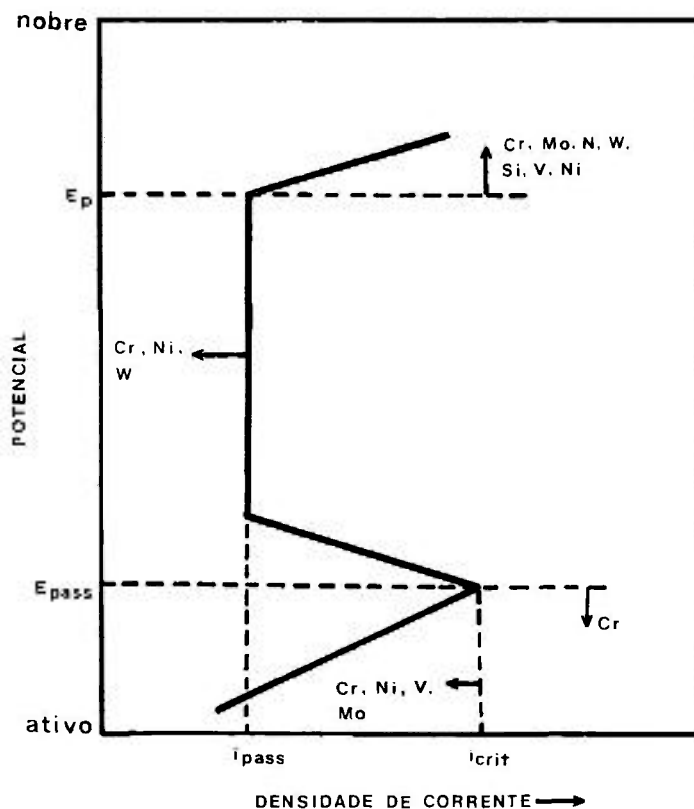


Figura 1.12. Resumo esquemático da influência de elementos de liga em aços inoxidáveis na curva de polarização anódica⁽¹⁵⁾.

O nitrogênio e o silício movem o potencial de pite na direção nobre, por isso estendem o intervalo de potencial passivo (Figura 1.12)⁽¹⁵⁾.

Outros elementos, como níquel, tungstênio e vanádio, também exercem efeito benéfico na curva de polarização⁽¹⁵⁾, como é mostrado na Figura 1.12.

Portanto, a passividade do aço inoxidável está diretamente relacionada com a sua composição. Elementos como o cromo, o níquel, o molibdênio⁽⁴²⁾ e o silício⁽⁴³⁾ enriquecem a película passiva diminuindo a sua velocidade de dissolução.

1.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os aços inoxidáveis são submetidos a operações de aquecimento e resfriamento com o objetivo de alterar as suas propriedades ou conferir-lhes características determinadas. Esse conjunto de operações de aquecimento e resfriamento, sob condições controladas de temperatura, tempo de aquecimento, atmosfera e velocidade de resfriamento, é denominado **tratamento térmico**. As condições são variadas de acordo com o resultado que se deseja.

Os principais objetivos dos tratamentos térmicos são os seguintes^(44,45):

- remoção de tensões internas;
- aumento ou diminuição da dureza;
- aumento da resistência mecânica;
- melhora da ductilidade;
- melhora da usinabilidade;
- melhora da resistência ao desgaste;
- melhora das propriedades de corte;
- melhora da resistência à corrosão;
- melhora da resistência ao calor;
- modificação das propriedades elétricas e magnéticas.

Os aços inoxidáveis, depois de fundidos, apresentam tensões internas originadas da solidificação. Essas tensões aparecem pelo fato de diferentes seções do aço resfriarem com velocidades diferentes. As tensões internas também podem surgir devido ao trabalho mecânico ou por outras causas. A eliminação dessas tensões é obtida através de tratamentos térmicos adequados.

A melhora de uma ou mais propriedades, mediante um determinado tratamento térmico, em geral, é obtida com prejuízo de outras. Por exemplo, o aumento da ductibilidade provoca simultaneamente queda nos valores de dureza e resistência à tração⁽⁴⁵⁾.

1.3.1 SOLUBILIZAÇÃO

Os tratamentos térmicos de **solubilização** envolvem o aquecimento à temperatura adequada durante um tempo suficiente para a dissolução de um ou mais constituintes, seguido de resfriamento bastante rápido (têmpera) para mantê-los em solução⁽²⁾.

Os tratamentos de solubilização são aplicados aos aços inoxidáveis para alcançar um ou vários dos seguintes objetivos⁽⁴⁵⁾:

- remover tensões devidas aos tratamentos mecânicos a frio ou a quente;
- diminuir a dureza para melhorar a usinabilidade do aço;
- alterar as propriedades mecânicas, como resistência e ductibilidade, entre outras;
- facilitar o trabalho a frio;
- modificar as características elétricas e magnéticas;
- ajustar o tamanho de grão;
- regularizar a textura bruta de fusão;
- remover gases;
- produzir uma microestrutura definida.

Com o aumento da temperatura de solubilização ocorre um aumento progressivo do tamanho de grão, fato que pode prejudicar a qualidade do material.

A temperatura ideal para a solubilização do aço inoxidável austenítico está por volta de 1100°C , seguido de têmpera. Esse tratamento garante a presença da fase austenítica e confere a melhor ductilidade e tenacidade ao aço.

A obtenção da microestrutura desejada e o controle da presença de uma segunda fase são alcançados através do aquecimento à temperatura adequada de acordo com o diagrama de equilíbrio do aço. Na **Figura 1.13** é ilustrado o diagrama de equilíbrio do aço inoxidável 18Cr-8Ni.

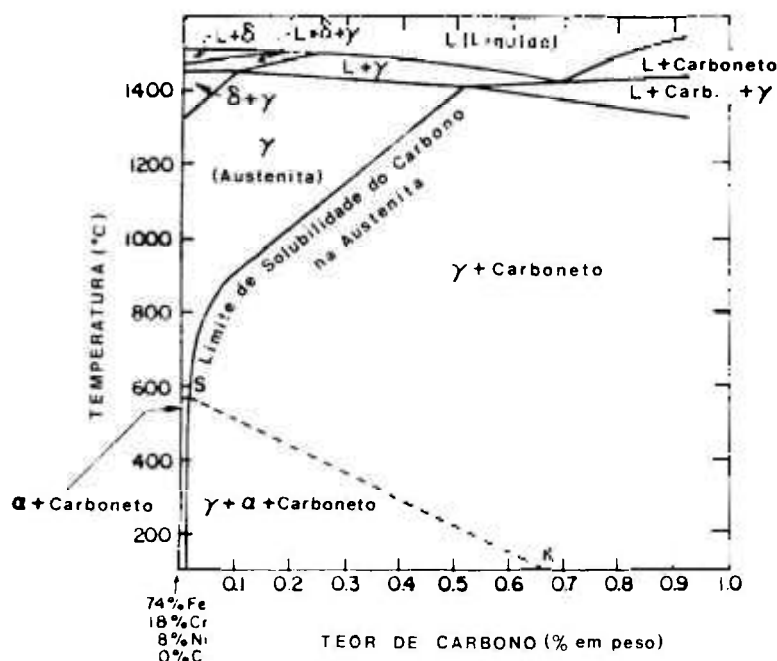


Figura 1.13. Diagrama de fase da liga 18Cr-8Ni com a variação do teor de carbono⁽⁷⁾.

Com o aquecimento do aço *inoxidável austenítico* em uma temperatura elevada (acima de 1350°C), seguido de têmpera, ocorrerá a formação de *ferrita delta*⁽⁴⁾. A formação da ferrita também é dependente da composição da liga.

1.3.2 ENVELHECIMENTO

O tratamento térmico de **envelhecimento** permite a precipitação de forma controlada de partículas de segunda fase. A precipitação é dependente da temperatura de envelhecimento, do tempo de aquecimento, da velocidade de resfriamento, e também da composição da liga.

Quando os aços *inoxidáveis austeníticos* são envelhecidos na faixa de temperatura de 550° a 850°C , ou quando resfriados lentamente nessa faixa, tornam-se sensibilizados, pois ocorre a nucleação de precipitados frágeis e finos de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão.

1.4 OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho tem como finalidade estudar o comportamento de corrosão de aços *inoxidáveis AISI 304* com vários teores de ferrita. Para tanto, foram estabelecidos os seguintes objetivos:

1. Introduzir diferentes quantidades de ferrita em aços *inoxidáveis AISI 304* através de adições de silício e por meio de tratamentos térmicos, de maneira individual e combinada.

2. Caracterizar as amostras com diferentes teores de ferrita utilizando microscopia óptica e eletrônica de varredura.
3. Estudar os comportamentos de corrosão generalizada, corrosão por pite, corrosão em frestas e corrosão intergranular das amostras em diversos meios, através de ensaios de corrosão localizada e de medidas potencioestáticas e potenciodinâmicas.
4. Correlacionar o comportamento de corrosão com os teores de silício e de ferrita delta das amostras.

CAPÍTULO 2
MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 FUSÃO DAS LIGAS

As ligas foram preparadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). Elas foram fundidas com a composição básica do aço inoxidável AISI 304, com grau de pureza comercial, em forno de indução à vácuo e diferentes teores de silício foram adicionados. O lingotamento destas ligas foi feito em molde de cobre, também à vácuo. Foram obtidas cinco ligas com teores de silício variando entre 0,62 a 4,73%.

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As composições das ligas foram obtidas através de Fluorescência de Raios-X, na Tabela 2.1 são mostradas essas composições.

Tabela 2.1. Composição química das ligas experimentais.

Liga	Composição química (% em peso)									
	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N ^b	Ti	Si
1	0,068	1,38	0,033	0,008	18,23	8,16	0,04	524	0,002	0,62
2	0,070	1,39	0,019	0,008	19,30	9,00	0,09	532	0,002	0,92
3	0,067	1,52	0,017	0,007	19,10	9,60	0,09	550	0,003	1,51
4	0,069	1,53	0,019	0,009	18,90	9,40	0,09	512	0,002	2,46
5	0,068	1,55	0,020	0,008	18,60	9,10	0,10	521	0,002	4,73

b: ppm

2.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Foram realizados tratamentos térmicos de **solubilização** e de **envelhecimento** nas ligas experimentais. Os tratamentos de solubilização foram efetuados de forma individual e de forma combinada com os tratamentos de envelhecimento.

2.3.1 SOLUBILIZAÇÃO

Diferentes tratamentos de **solubilização** foram feitos nas cinco ligas para introduzir variações nos teores de ferrita e também como um pré-tratamento para os tratamentos de **envelhecimento**. As ligas foram solubilizadas, sob atmosfera de argônio, à temperaturas de 1100^o, 1200^o, 1300^o e 1400^oC por 1h, seguidas de têmpera em água. Os tratamentos de solubilização a 1100^o, 1200^o e 1300^oC foram realizados em forno tubular horizontal Gobar de marca Eletro Térmica Industrial (ETIL) tipo TG e os tratamentos a 1400^oC foram realizados em forno tubular horizontal de marca Marshall modelo 1532.

As ligas foram cortadas com aproximadamente 1,2 cm x 4,5 cm x 0,7 cm de dimensão, colocadas dentro de navículas de alumina e levadas para o centro do forno. Após a solubilização as ligas foram imediatamente puxadas para fora do forno e temperadas num recipiente com água.

2.3.2 ENVELHECIMENTO

As ligas solubilizadas à temperaturas de 1200^o, 1300^o e 1400^oC por 1h foram subsequentemente **envelhecidas** a 480^oC por 10 e 100h, a 600^oC por 1 e 20h e a 700^oC por 1 e 20h, sob atmosfera de argônio, seguidas de têmpera em água. Os tratamentos de envelhecimento foram conduzidos em **forno tubular vertical de marca Instron série A1026 modelo A1017-301**.

As ligas foram amarradas e penduradas no centro do forno com fio de nicromo (80Ni/20Cr) e quando terminado o envelhecimento o fio foi cortado e as ligas temperadas em água.

Portanto, diversas combinações de tratamentos térmicos de solubilização e de envelhecimento foram feitas. Para cada tipo de liga foram realizados vinte e dois diferentes tratamentos térmicos.

2.4 TEOR DE FERRITA DELTA

Para a determinação dos teores de ferrita delta das ligas solubilizadas e envelhecidas foi realizado **ensaio magnético** baseado na *ASTM A800-82*⁽⁴⁶⁾, utilizando **ferritoscópio de marca Fischer modelo MP3**.

Antes da realização das medidas as amostras foram lixadas em papel abrasivo de carbeto de silício de granulometria 600 mesh, lavadas em água corrente e secadas

em ar quente. Foram realizadas cinco medidas em cada amostra e o resultado considerado foi a média dessas medições.

Os teores de ferrita das ligas também foram estimados utilizando-se o Diagrama de Schaeffler⁽⁴⁷⁾. Esse Diagrama foi construído experimentalmente com o objetivo de se prever o teor de ferrita delta em soldas de aço inoxidável.

Para o cálculo do teor de ferrita as composições dos elementos de liga estabilizadores da austenita e estabilizadores da ferrita são considerados nas seguintes expressões:

$$Ni_{\text{equivalente}} = \%Ni + 30 \times \%C + 0,5 \times \%Mn$$

$$Cr_{\text{equivalente}} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \times \%Si + \%Nb$$

O Diagrama de Schaeffler será mostrado no **CAPÍTULO 3**.

2.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Utilizou-se para caracterização microestrutural das ligas as seguintes técnicas:

- a. Microscopia óptica.
- b. Microscopia eletrônica de varredura.

2.5.1 PREPARAÇÃO METALOGRAFICA

Amostras das ligas no estado bruto de fusão e tratadas termicamente foram cortadas com dimensão de aproximadamente 0,3 cm x 0,3 cm x 0,3 cm, embutidas em resina acrílica,

lixadas em papeis abrasivos de carbeto de silício com granulometrias 180, 320, 400 e 600 mesh e em seguida polidas eletroliticamente. O polimento eletrolítico foi realizado numa célula, como mostrada na **Figura 2.1**. Foram utilizadas uma chapa de aço inoxidável como cátodo e a amostra como ânodo. O eletrólito utilizado foi uma mistura de ácido perclórico e etanol (6% de HClO_4 e 94% de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Um potencial de 10V foi aplicado e o tempo de polimento variava de acordo com o tipo da amostra. Após o polimento as amostras foram lavadas em água corrente.

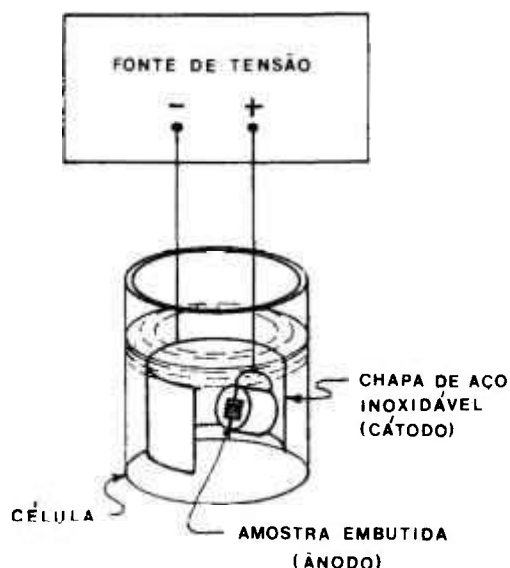


Figura 2.1. Arranjo esquemático da célula para polimento e ataque eletrolíticos.

As microestruturas das amostras foram reveladas após ataque eletrolítico. O arranjo da célula é o mesmo do polimento (**Figura 2.1**), diferindo apenas no tipo de eletrólito e na voltagem aplicada. O eletrólito utilizado

para o ataque foi uma solução de ácido oxálico (10g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para 100 ml de H_2O). Um potencial de 6V foi aplicado e o tempo de ataque variava com o tipo da amostra. O ataque foi conduzido dentro de uma capela para evitar a inalação de ácido oxálico arrastado pelos gases liberados dos eletrodos, após o ataque as amostras foram lavadas em água corrente, depois em álcool e secadas em ar quente. A lavagem com álcool tinha a finalidade de eliminar manchas de secagem nas amostras para uma melhor observação no microscópio.

2.5.2 MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram utilizados para observações microscópicas um Microscópio Óptico de marca ZEISS e um Microscópio Eletrônico de Varredura de marca Philips modelo XL30 (MEV) acoplado a um Espectrômetro de Raios-X de marca Philips modelo 9800 PLUS (EDAX).

2.6 ENSAIOS DE CORROSÃO LOCALIZADA

Os ensaios de corrosão localizada realizados com as ligas experimentais foram os de corrosão por pite e de corrosão intergranular.

2.6.1 CORROSÃO POR PITE

Ensaio de corrosão por pite foi conduzido em amostras solubilizadas a 1100°C por 1h. O tamanho das amostras utilizadas para o ensaio foi em média de 1,0 cm x 2,0 cm x 0,5 cm. Antes do teste, as amostras foram lixadas em papel abrasivo com granulometria 180 mesh e medidas as áreas superficiais de cada uma das amostras. Em seguida as amostras foram desengraxadas em acetona, decapadas em solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico (25% de HNO_3 e 4% de HF), por 5 minutos, lavadas em água corrente, secadas em ar quente e pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Todas as pesagens foram feitas numa **balança analítica de marca Mettler modelo H20**.

O ensaio de corrosão por pite consistiu em expor as amostras de aço inoxidável em uma *solução de cloreto férrico 10% em peso a 25°C por 96h*. A solução teste foi preparada a partir de água destilada e cloreto férrico hexahidratado p.a. ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com o pH ajustado com ácido clorídrico concentrado para 0,9. É ilustrado na **Figura 2.2** o arranjo esquemático do teste.

No ensaio, as amostras foram colocadas dentro de tubos de ensaio e cobertas com a solução de cloreto férrico. Para que o contato entre a solução e as amostras fosse o maior possível, o diâmetro dos tubos foi acertado de forma que somente as bordas das amostras encostassem nas paredes dos tubos. Os tubos foram parcialmente imersos em um banho termostático e cobertos com plástico para reduzir perdas por evaporação.

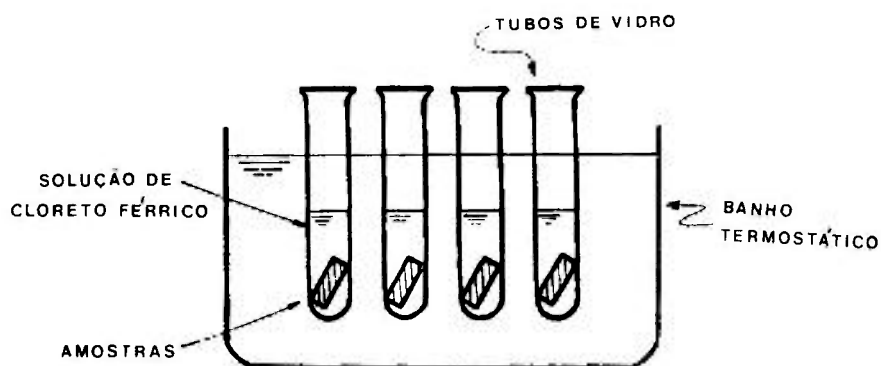


Figura 2.2. Arranjo esquemático do ensaio de corrosão por pite.

Após o teste, as amostras foram retiradas dos tubos, lavadas em água corrente com a ajuda de uma escova com cerdas de nylon para remoção de qualquer produto de corrosão aderido e, então, lavadas em acetona, secadas em ar quente e pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg. As velocidades de corrosão foram calculadas em termos de miligramas de perda de peso por decímetro quadrado por dia (*mda*).

O ensaio de corrosão por pite foi repetido várias vezes, variando o volume de solução de cloreto férrico por área superficial da amostra. Os volumes utilizados foram de 3,9, 8,0, 12,0 ml/cm² sendo que o último foi baseado na ASTM G48-76⁽⁴⁸⁾.

Ensaio eletroquímico de corrosão por pite também foram realizados, eles serão discutidos no item 2.7.

2.6.2 CORROSÃO INTERGRANULAR

Ensaio de corrosão intergranular foi conduzido em amostras solubilizadas à temperaturas de 1200^o, 1300^o e 1400^oC por 1h e envelhecidas a 480^oC por 10 e 100h, a 600^oC por 1 e 20h e a 700^oC por 1 e 20h. Antes do teste de corrosão intergranular as amostras passaram por um teste de ataque com ácido oxálico para classificação de suas microestruturas, segundo a ASTM A262 Prática A⁽⁴⁹⁾. Para esse teste as amostras foram cortadas, embutidas, lixadas, polidas e atacadas eletroliticamente de acordo com o descrito no item 2.5.1. Após o ataque as amostras foram observadas em microscópio óptico e de acordo com suas microestruturas foram classificadas como aceitáveis ou não aceitáveis. As classificações foram feitas por comparações das microestruturas das amostras com as micrografias dadas na ASTM A262 Prática A. As microestruturas aceitáveis segundo a ASTM são as com degraus entre os grãos, as duplas (degraus e valas), as com ilhas de ferrita isoladas e as com pites rasos nos grão. As microestruturas não aceitáveis são as com valas nos contornos de grão, as com valas interdendríticas e as com pites profundos. As amostras aceitáveis em teste de ataque com ácido oxálico são essencialmente resistentes ao ataque intergranular associado com a presença de precipitados de carboneto de cromo e, por isso, não foram submetidas ao teste de corrosão intergranular.

O tamanho médio das amostras utilizadas no teste de corrosão intergranular foi de 0,5 cm x 3,5 cm x 0,5 cm. Elas foram lixadas em papel abrasivo 180 mesh, em seguida foram medidas as áreas superficiais de cada uma das amostras, e depois foram desengraxadas em acetona, secadas em ar quente e pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Foi utilizado o teste com ácido nítrico fervente baseado na ASTM A262 Prática C⁽⁴⁹⁾ para a detecção da susceptibilidade ao ataque intergranular dos aços inoxidáveis com microestruturas não aceitáveis em teste de ataque com ácido oxálico. O teste de corrosão intergranular consistiu na imersão das amostras em solução de ácido nítrico fervente 65% em peso por 48h. Foi utilizado para o teste ácido nítrico com grau analítico. A Figura 2.3 ilustra o arranjo para o teste.

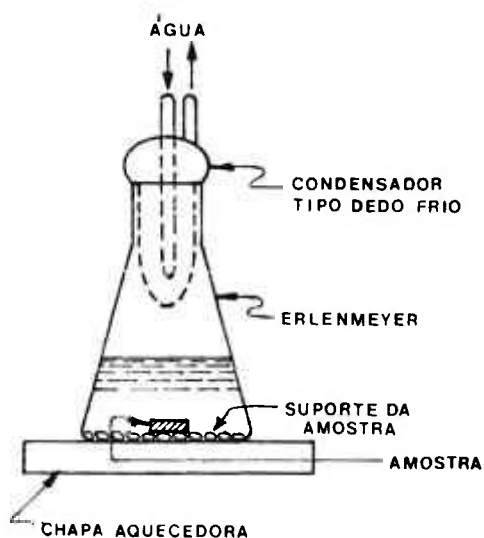


Figura 2.3. Ilustração esquemática do arranjo experimental para o teste com ácido nítrico fervente.

As amostras foram colocadas dentro de um frasco erlenmeyer de 1 litro acoplado a um condensador tipo dedo frio. Foram usadas como suporte para as amostras pérolas de vidro com aproximadamente 0,2 cm de diâmetro. O suporte tinha como função aumentar o contato entre a solução e as amostras. O aquecimento foi feito usando uma chapa aquecedora regulada a uma temperatura constante necessária para manter a solução em ebulição. O volume de ácido nítrico utilizado foi de 20 ml/cm² de superfície de amostra. De uma a três amostras foram testadas no mesmo recipiente, dependendo do tipo e do grau de sensitização.

Após o teste, as amostras foram retiradas do erlenmeyer, lavadas em água corrente com a ajuda de uma escova com cerdas de nylon para remoção de qualquer produto de corrosão aderido e, então, lavadas em acetona, secadas em ar quente e pesadas em balança analítica com precisão de 0,1 mg. As velocidades de corrosão foram calculadas em termos de *milímetros de penetração por ano (mmpy)* usando um fator de densidade de 7,9 g/cm³.

2.7 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os ensaios eletroquímicos foram baseados nas *ASTM G5-82*⁽⁵⁰⁾ e *ASTM G3-74*⁽⁵¹⁾. Eles foram realizados com o auxílio de um **Electrochemical System da PAR (Princeton Applied Research)**. O sistema consistia de um **potenciostato modelo 173**, um **conversor de corrente modelo 376**, um **programador universal de voltagem modelo 175**, um **eletrômetro modelo 178** e um **registrador X-Y modelo RE0074**. Este

equipamento permitia a realização de estudos de polarizações potenciostática e potenciodinâmica. Uma célula eletroquímica foi utilizada junto ao sistema para realização dos ensaios. A célula eletroquímica é mostrada na **Figura 2.4**. Ela consistia basicamente de um recipiente de vidro, com capacidade para 100 ml, envolvido por uma camisa de água, essa água era fornecida por um banho termostático. Dentro da célula eram colocados três eletrodos, sendo um *eletrodo de trabalho* (amostra), um *eletrodo auxiliar* (platina) colocado dentro de um tubo de vidro com uma placa porosa como fundo e um *eletrodo de referência de calomelano saturado (E.C.S.)* colocado dentro de um capilar de Luggin que fornecia baixa resistência entre a amostra e o eletrodo de referência, todos eles imersos no eletrólito. Os três eletrodos encaixavam-se as aberturas de uma tampa de teflon que servia como suporte.

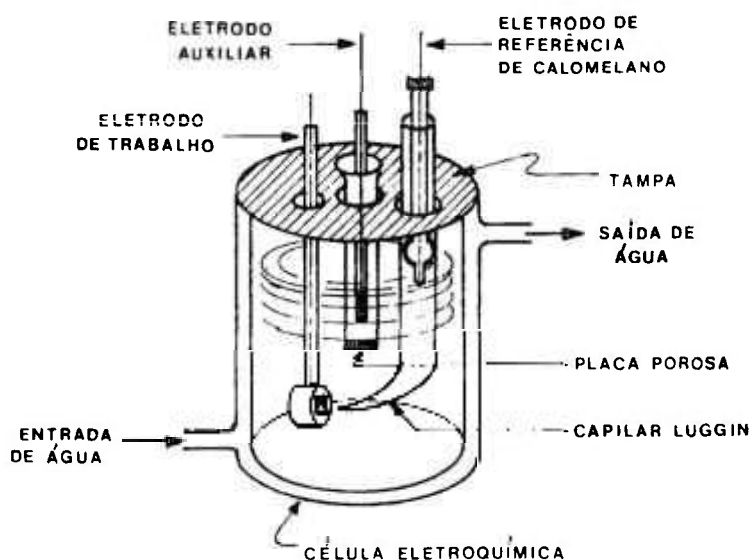


Figura 2.4. Arranjo esquemático da célula eletroquímica.

A montagem dos eletrodos de trabalho consistiu nas seguintes etapas:

- a. Preparação da amostra.
- b. Soldagem da amostra a um fio condutor.
- c. Embutimento.

a. Preparação da amostra.

As amostras foram cortadas com aproximadamente 0,3 cm x 1,0 cm x 0,3 cm de dimensão, lixadas em papel abrasivo com granulometria 180 mesh, desengraxadas em acetona, decapadas em uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico (25% de HNO_3 e 4% de HF) por 5 minutos, lavadas em água corrente e secadas em ar quente.

b. Soldagem da amostra a um fio condutor.

Cada amostra foi soldada em um dos seus lados menores a um fio de cobre, usando solda de estanho (Figura 2.5).

c. Embutimento.

Antes do embutimento, cada fio de cobre foi inserido dentro de um tubo de vidro e a folga entre eles foi preenchida com teflon para que a resina não vaza-se na hora do embutimento. O embutimento foi feito utilizando-se um molde de alumínio. Cada amostra soldada foi encaixada ao molde e então o molde foi preenchido com a resina. Após a cura da resina, os eletrodos foram retirados do molde, lixados em papéis abrasivos com granulometrias 180, 320 e 400 mesh na face da amostra (Figura 2.5).

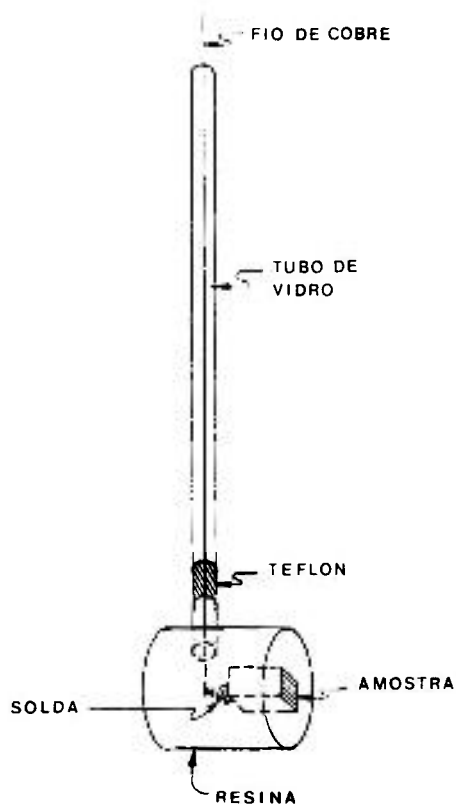


Figura 2.5. Montagem do eletrodo de trabalho.

2.7.1 MEDIDAS POTENCIODINÂMICAS

Nas **medidas potenciodinâmicas**, o potencial da amostra (eletrodo de trabalho) no eletrólito em relação ao eletrodo de referência é aumentado gradualmente em função do tempo e a corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar é medida. Essa variação da corrente com a mudança do potencial é indicado no registrador X-Y.

Antes do início dos ensaios, o banho termostático era regulado para manter a temperatura de 25°C , um volume de 80 ml de eletrólito era adicionado à célula e os eletrodos de referência (dentro do capilar de Luggin) e o auxiliar

(dentro do tubo com uma placa porosa como fundo) eram introduzidos na célula e ligados pelo eletrômetro ao potenciostato. Os ensaios eram iniciados após estabilização da temperatura da célula. O eletrodo de trabalho era lixado em papel abrasivo com granulometria 600 mesh na face da amostra, lavado com água destilada e secado em ar quente. Com o auxílio de um paquímetro era medida a área superficial da amostra e o eletrodo era rapidamente inserido na célula eletroquímica para início imediato do ensaio. Todos os eletrólitos foram preparados com reagentes de grau analítico e água destilada.

As condições dos ensaios potenciodinâmicos realizados foram as seguintes:

a. **Amostras:** solubilizadas a 1100°C por 1h.

Eletrólito: H_2SO_4 0,5M aerado.

Intervalo de polarização: -600 a 1100 mV.

Velocidade de varredura: 10 mV/s.

A partir das curvas de polarização anódica foram obtidas as densidades de corrente crítica (i_{crit}) e as densidades de corrente passiva (i_{pass}) das amostras em solução de ácido sulfúrico.

b. **Amostras:** solubilizadas a 1100°C por 1h.

Eletrólito: NaCl 3,5% aerado.

Intervalo de polarização: 0 a 1500 mV.

Velocidade de varredura: 10 mV/s.

c. **Amostras:** solubilizadas a 1200^o, 1300^o, e 1400^oC por 1h combinadas com tratamentos de envelhecimento a 480^oC por 10 e 100h, a 600^oC por 1 e 20h e a 700^oC por 1 e 20h.

Eletrólito: NaCl 3,5% aerado.

Intervalo de polarização: 0 a 1500 mV.

Velocidade de varredura: 10 mV/s.

Os ensaios (b) e (c) foram conduzidos para a obtenção dos *potenciais de pite* (E_p) das amostras em solução de cloreto de sódio.

d. **Amostras:** solubilizadas a 1100^oC por 1h.

Eletrólito: NaCl 3,5% aerado.

Intervalo de polarização: -100 a 1000 mV e voltando para -100 mV.

Velocidade de varredura: 10 mV/s.

A partir das curvas foram retirados os *potenciais de pite* (E_p) e os *potenciais de repassivação* (E_{rp}) das amostras em solução de cloreto de sódio.

e. **Amostras:** solubilizadas a 1100^oC por 1h.

Eletrólito: NaCl 3,5% aerado.

Intervalo de polarização: 0 a 900 mV.

Velocidade de varredura: 10 mV/s.

Os eletrodos de trabalho após serem lixados em papel abrasivo com granulometria 600 mesh, foram polidos mecanicamente com pasta de diamante de 15, 9, 6 e 1 μ m em meio lubrificante composto de álcool etílico e glicerina na proporção 1:1.

Após a polarização, as amostras foram observadas e fotografadas em **microscópio óptico**. Para se obter a *densidade de pite* de cada foto, foi medida a área da foto, contado o número de pites e dividido o número de pites pela área da foto. Para cada amostra foram feitas três polarizações, o resultado da *densidade de pite* de cada amostra foi considerado como sendo a média dessas medições e dados em termos de *pites/mm²*. Para se obter os *tamanhos dos pites* de cada foto foram, medidos os diâmetros dos pites e depois os diâmetros foram divididos pela ampliação da foto. Os resultados foram expressos em tamanhos máximo e mínimo dos pites e dados em termos de *mm de diâmetro*.

f. Amostras: solubilizadas a 1100°C por 1h.

Eletrólito: soluções de NaCl com concentrações de 10², 10³ e 10⁴ ppm de Cl⁻.

Intervalo de polarização: 0 a 1500 mV.

Velocidade de varredura: 10 mV/s.

A partir das curvas de polarização anódica foram obtidos os *potenciais de pite* (E_p) das amostras em soluções de cloreto de sódio com diferentes concentrações de cloreto.

g. Amostras: solubilizadas a 1100°C por 1h.

Eletrólito: HCl 0,1M aerado.

Intervalo de polarização: 0 a 1500 mV.

Velocidade de varredura: 10 mV/s.

h. **Amostras:** solubilizadas a 1200° , 1300° , e 1400°C por 1h combinadas com tratamento de envelhecimento a 480°C por 10 e 100h, a 600°C por 1 e 20h e a 700°C por 1 e 20h.

Eletrólito: HCl 0,1M aerado.

Intervalo de polarização: 0 a 1500 mV.

Velocidade de varredura: 10 mV/s.

Nos ensaios (g) e (h) foram obtidos os *potenciais de pite* (E_p) das amostras em solução de ácido clorídrico.

2.7.2 MEDIDAS POTENCIOSTÁTICAS

Nas **medidas potencioestáticas**, o potencial da amostra (eletrodo de trabalho) no eletrólito em relação ao eletrodo de referência é mantido a um valor fixo e a corrente entre o eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar é medida.

Os procedimentos para iniciar o ensaio e para as preparações dos eletrodos de trabalho foram os mesmos utilizados para medidas potenciodinâmicas.

As condições dos ensaios potencioestáticos realizados foram as seguintes:

a. **Amostras:** solubilizadas a 1100°C por 1h.

Eletrólito: soluções de NaCl com concentrações de 10^2 , 10^3 e 10^4 ppm de Cl^- .

Esse ensaio é uma continuação do ensaio (f) potenciodinâmico, onde foram determinados os *potenciais de pite* (E_p) das amostras em soluções de cloreto de sódio com

diferentes concentrações de cloreto. Nesse ensaio potencioestático foram determinados os potenciais de nucleação de pite (E_{np}) das amostras, isto é, os potenciais onde o pite realmente começa a se formar. Foi assumido como E_{np} o potencial mais baixo no qual a amostra não mostrasse nenhum pite após 16h de exposição. Cada amostra era inicialmente polarizada em um potencial de 10 mV abaixo de seu E_p , após a polarização a amostra era observada em **microscópio óptico** para a verificação dos pites, caso houvesse formação de pites o eletrodo era preparado novamente e a amostra era polarizada em um potencial com 10 mV a menos que o anterior. Esse procedimento era repetido até que se encontrasse o E_{np} . Deve-se lembrar que os eletrodos de trabalho foram lixados com papel abrasivo com granulometria 600 mesh e, com isso, os pites que puderam ser detectados apresentavam tamanhos maiores que a da grana 600.

b. Amostras: solubilizadas a 1100°C por 1h

Eletrólito: NaCl 3,5% aerado

Os eletrodos de trabalho após serem lixados com papel abrasivo 600 mesh, foram polidos e atacados eletroliticamente, como descrito no item 2.5.1 para amostras embutidas, depois lavados em água corrente e secados em ar quente. Em seguida, as amostras foram polarizadas potencioestaticamente em seus *potenciais de pite* (E_p), que foram determinados no ensaio (b) potenciodinâmico, por 1 e 15 minutos. Após a polarização as amostras foram observadas no **MEV** para identificação dos locais preferenciais de formação de pites, tamanhos e tipos de pites.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 EFEITO DA ADIÇÃO DE SILÍCIO SOBRE A MICROESTRUTURA DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO

Observou-se um aumento no teor de ferrita com o aumento do teor de silício no aço *inoxidável AISI 304*, como indicado na **Tabela 3.1** e na **Figura 3.1**.

Tabela 3.1. *Teor de ferrita delta das ligas experimentais obtido através do Diagrama de Schaeffler.*

Liga	Si (%)	Teor de ferrita delta (%)
1	0,62	5
2	0,92	8
3	1,51	10
4	2,46	13
5	4,73	26

O posicionamento das ligas no **Diagrama de Schaeffler** de acordo com os valores de $Ni_{equivalente}$ e $Cr_{equivalente}$ é mostrado na **Figura 3.2**.

As ligas 2-4 com teores de silício entre 0,92 a 2,46% apresentaram no estado bruto de fusão as microestruturas mostradas na **Figura 3.3**.

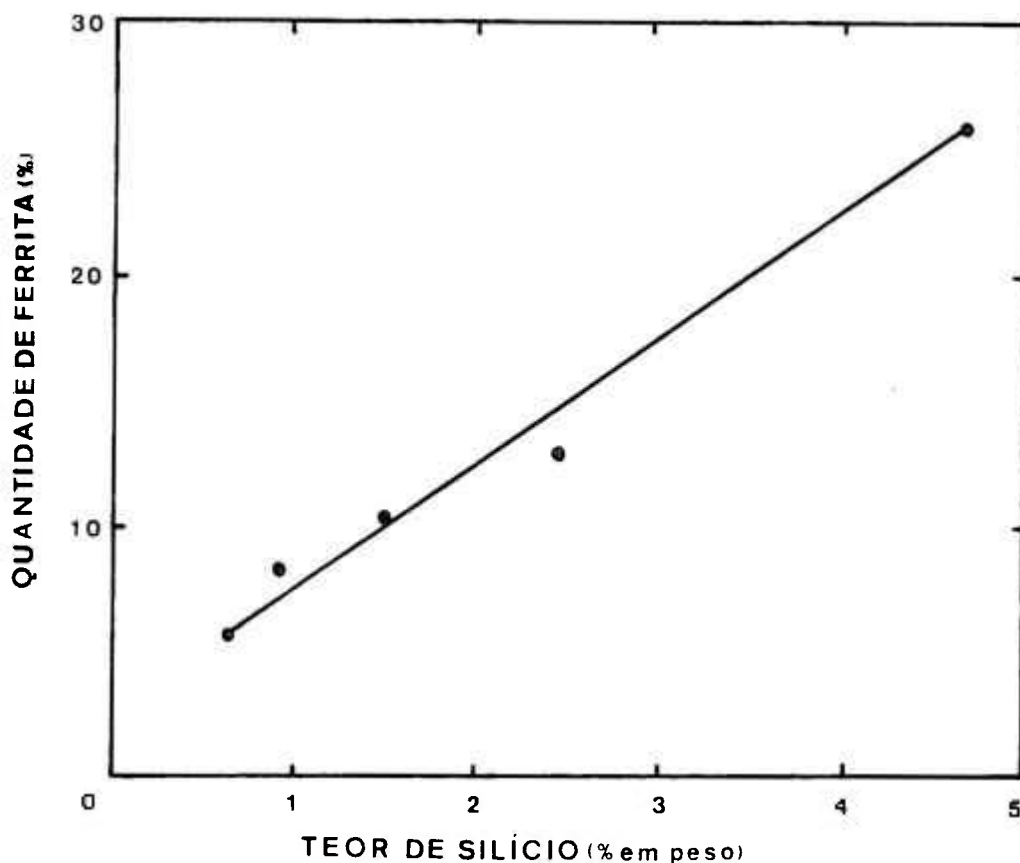


Figura 3.1. Aumento da quantidade de ferrita em função do teor de silício na liga.

Na **Figura 3.4** são apresentados os esquemas de solidificação do metal líquido e transformação de fase de aços inoxidáveis para a formação das fases *austeníticas* e *austenítica-ferríticas*. No esquema mostrado na **Figura 3.4 (a)** o metal líquido solidifica completamente como austenita sem nenhuma transformação posterior a alta temperatura. No esquema da **Figura 3.4 (b)** a austenita solidifica como fase primária e a ferrita delta se forma no restante do metal líquido. No esquema mostrado na

Figura 3.4 (c) a ferrita delta solidifica primeiro e a austenita se forma no restante do metal líquido, seguida de uma rápida transformação a alta temperatura da ferrita delta para austenita. No esquema da **Figura 3.4 (d)** o metal líquido se solidifica como ferrita delta e a fase austenítica é formada pela transformação no estado sólido.

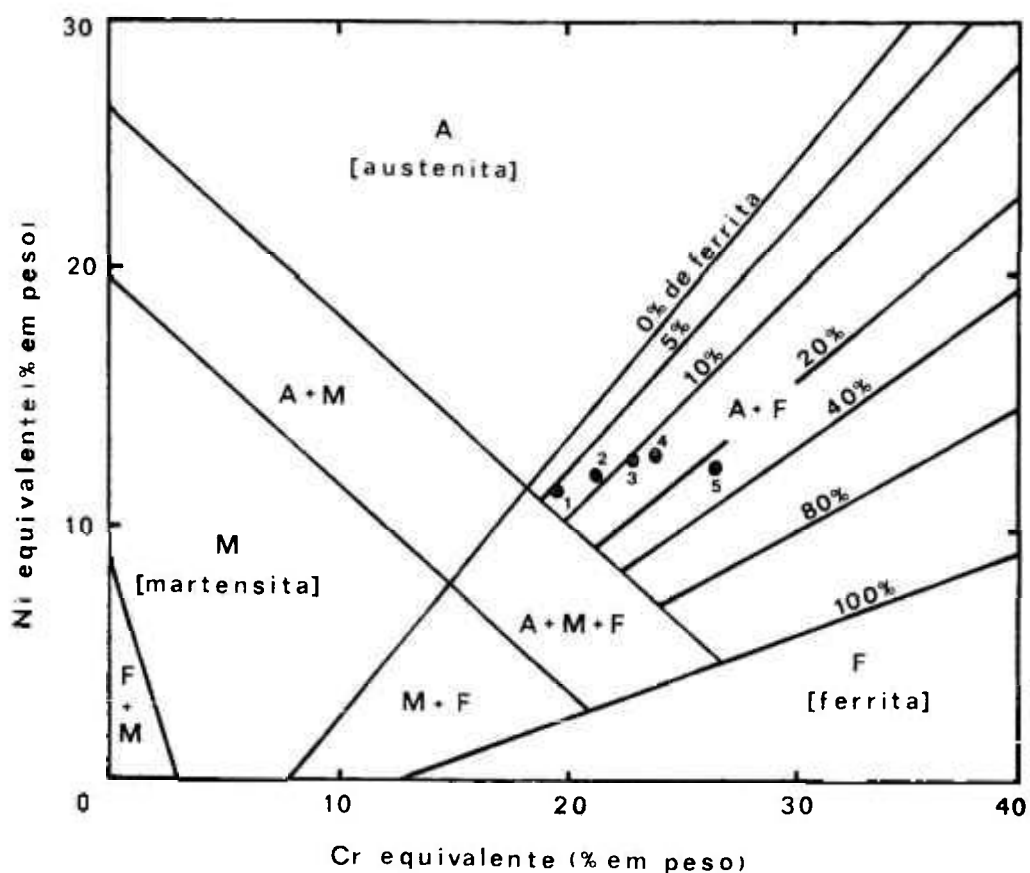


Figura 3.2. Posicionamento das ligas 1-5 no Diagrama de Schaeffler⁽⁴⁷⁾.

A liga 1, com 0,62% de silício, apresenta uma única fase sólida, a austenita. Uma comparação da microestrutura da liga 1 solubilizada (**Figura 3.5 (a)**) com os modos de

solidificação e transformação apresentados na **Figura 3.4** indica que essa liga deve ter solidificado segundo o esquema **(a)** dessa Figura.

A liga 2, com 0,92% de silício e com teor de ferrita delta de aproximadamente 8%, mostrou em sua microestrutura *ferrita vermicular* (**Figura 3.3 (a)**). Nesse caso, a liga provavelmente solidificou segundo esquema **(b)** da **Figura 3.4**.

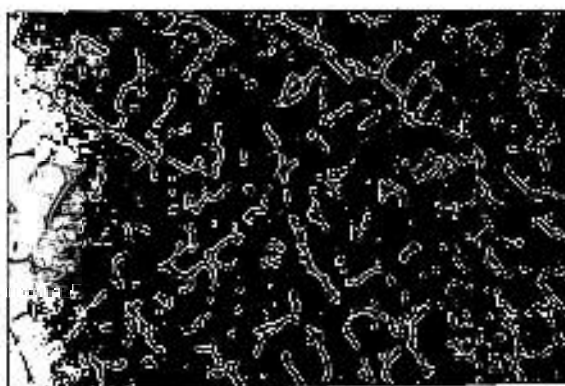
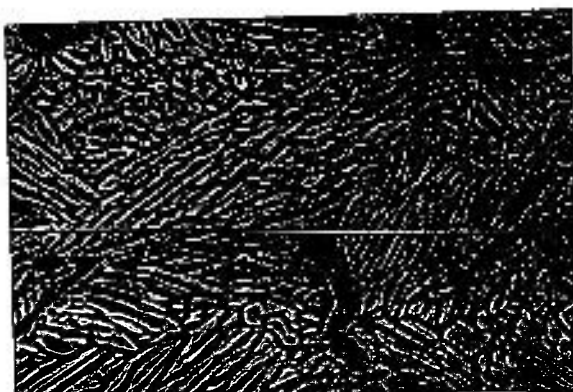
**(a)****(b)****(c)**

Figura 3.3. Micrografias ópticas das ligas no estado bruto de fusão. (a) liga 2, (b) liga 3 e (c) liga 4. Aumento 160X.

A liga 3, com 1,51% de silício e com teor de ferrita de aproximadamente 10%, apresenta em sua microestrutura ferrita com morfologia mista, ou seja, vermicular e lamelar (Figura 3.3 (b)). Essa liga deve ter solidificado segundo esquema (c) da Figura 3.4.

A liga 4, com 2,46% de silício e com teor de ferrita delta de aproximadamente 13%, mostrou em sua microestrutura ferrita lamelar (Figura 3.3 (c)). Provavelmente a liga 4 solidificou segundo o esquema (d) da Figura 3.4.

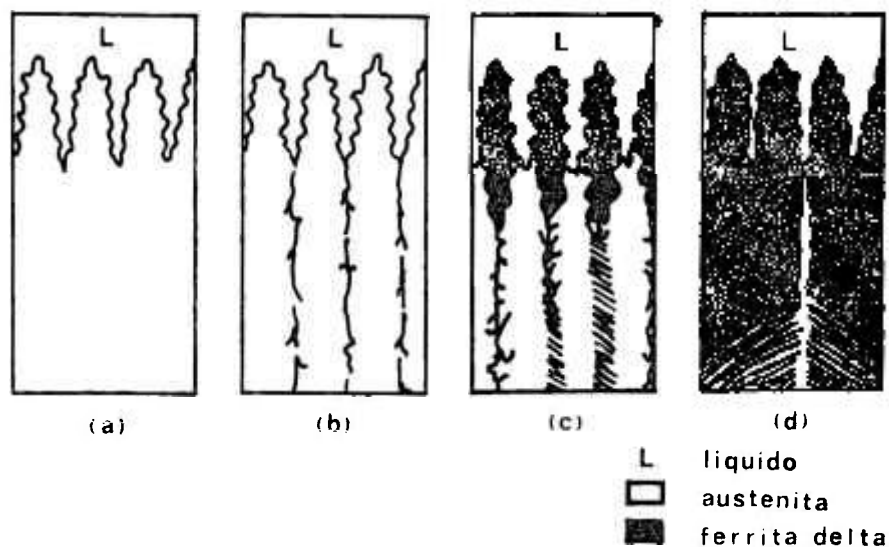
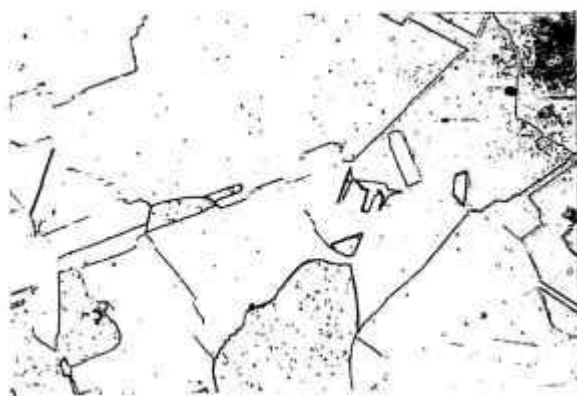


Figura 3.4. Modelo proposto por Suutala e co-autores para solidificação de aços inoxidáveis austeníticos e austenítico-ferríticos. Esquemas de solidificação do metal líquido: (a) austenita, (b) ferrita vermicular, (c) ferrita vermicular e lamelar e (d) ferrita lamelar⁽⁵²⁾.

A liga 5, com 4,73% de silício e com aproximadamente 26% de ferrita delta, apresenta *ferrita lamelar* e a modo de solidificação deve ser o mesmo da liga 4.

Observações no **microscópio óptico** das ligas solubilizadas a 1200°C revelaram a microestrutura totalmente austenítica da liga 1, **Figura 3.5 (a)**. Comparando-se as micrografias das ligas 2-5 pode-se notar que com o aumento do teor de silício os grãos de ferrita aumentaram de tamanho, **Figura 3.5 (b-e)**. Podemos observar que enquanto a liga 1 apresenta uma estrutura totalmente austenítica, o seu teor de ferrita determinado pelo **Diagrama de Schaeffler** é de 5% (**Tabela 3.1**). Os valores determinados pelo **Diagrama de Schaeffler** são apenas uma primeira aproximação dos teores de ferrita delta que devem ser esperados em um aço inoxidável a partir da composição química. Esse Diagrama foi construído para processo de soldagem, cujas velocidades de resfriamento não correspondem necessariamente à velocidade de resfriamento para a solidificação das ligas experimentais, além de conterem desvios inerentes à sua própria construção e à determinação da composição química⁽⁵³⁾.

Análise das ligas 2-5, solubilizadas a 1100°C, por meio do **EDAX** revelaram um elevado teor de níquel na fase austenítica comparada com a fase ferrítica. Na fase ferrítica nota-se um maior teor de cromo e silício que na fase austenítica. Na **Tabela 3.2** é mostrado o resultado obtido para a liga 4.



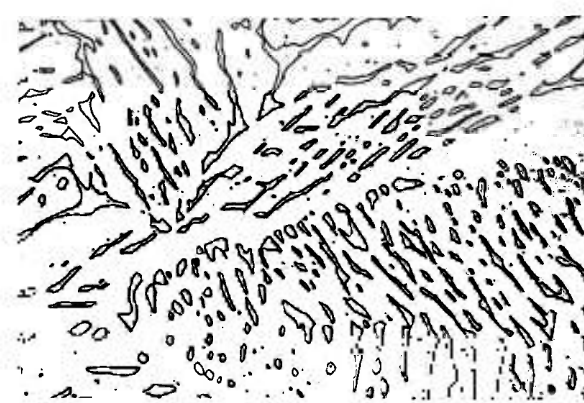
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.5. Micrografias ópticas das ligas solubilizadas a 1200°C por 1h. (a) liga 1, (b) liga 2, (c) liga 3, (d) liga 4 e (e) liga 5. Aumento 160X.

Tabela 3.2. Teores dos principais elementos de liga nas fases austenítica e ferrítica da liga 4 solubilizada a 1100°C (análise EDAX).

Elemento (% em peso)	Fase austenítica	Fase ferrítica
Si	2,96	3,34
Cr	18,97	22,96
Fe	70,14	68,50
Ni	7,93	5,19

3.2 EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A MICROESTRUTURA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICO E DUPLEX

Os teores de ferrita delta, determinados pelo ferritoscópio, das ligas solubilizadas a 1200°, 1300° e 1400°C e posteriormente envelhecidas são mostrados nas Tabelas 3.3, 3.4 e 3.5 respectivamente.

a. Ligas solubilizadas a 1200°C por 1h.

Observa-se um aumento no teor de ferrita delta com o aumento do teor de silício nas ligas.

As ligas com médios e altos teores de silício apresentaram, de modo geral, uma diminuição no teor de ferrita delta com o aumento da temperatura de envelhecimento. Com o aumento do tempo de envelhecimento também foi notado uma diminuição no teor de ferrita.

Nas ligas com baixos teores de silício foram observadas algumas discrepâncias no teor de ferrita com a variação da temperatura e do tempo de envelhecimento. Na **Figura 3.6** são mostradas as microestruturas da liga 1 envelhecida a várias temperaturas. Podemos observar um aumento na espessura dos contornos de grão devido provavelmente a precipitação de carbonetos nesses contornos.

Tanto esta como outras discrepâncias entre os teores de ferrita delta e as microestruturas podem ser atribuídas a um ou mais dos seguintes fatores:

- variações na velocidade de resfriamento das amostras das ligas após tratamentos térmicos;
- diferenças na composição da liga de uma região para outra;
- eventuais variações no ataque metalográfico;
- formação da fase martensítica ou outras fases magnéticas não identificadas que podem alterar a resposta magnética do ferritoscópio;
- imprecisão nas medidas de ferrita delta no ensaio magnético.

b. Ligas solubilizadas a 1300^oC por 1h.

Com o aumento no teor de silício houve um aumento no teor de ferrita delta das ligas solubilizadas a 1300^oC, na **Figura 3.7** são mostradas as microestruturas dessas ligas.

Com o aumento da temperatura de envelhecimento observa-se uma diminuição no teor de ferrita das ligas, e com o aumento no tempo de envelhecimento as ligas também

apresentaram, de modo geral, uma diminuição no teor de ferrita delta. Como exemplo, no **Figura 3.8** são mostradas as microestruturas da liga 3 com o decorrer dos tratamentos térmicos de envelhecimento. As discrepâncias podem ser atribuídas a um ou mais fatores apresentados anteriormente.

Tabela 3.3. Teores de ferrita delta das ligas solubilizadas a 1200°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos, determinados por ensaio magnético.

Tratamento térmico		Teor de ferrita delta (%)				
		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1200°C 1h		0,2 \pm 0,08	2,2 \pm 0,5	4,1 \pm 0,1	10,6 \pm 1,0	45,0 \pm 2,5
1200°C	480°C 10h	0,4 \pm 0,1	1,8	4,2 \pm 0,2	10,2 \pm 0,6	44,3 \pm 1,2
	480°C 100h	0,4 \pm 0,02	2,3 \pm 0,2	2,3 \pm 0,07	9,0 \pm 0,8	33,0 \pm 0,7
	600°C 1h	2,1 \pm 0,1	2,4 \pm 0,5	4,4 \pm 0,09	9,0 \pm 0,1	36,0 \pm 2,3
	600°C 20h	2,9	2,4	3,8 \pm 0,3	9,3 \pm 0,6	35,0 \pm 3,0
	700°C 1h	2,6 \pm 0,02	3,6	4,1 \pm 0,2	8,9 \pm 0,07	41,5 \pm 2,1
	700°C 20h	2,2	3,2 \pm 0,07	3,7 \pm 0,3	8,3 \pm 0,4	31,0 \pm 0,5

c. Ligas solubilizadas a 1400°C por 1h.

O teor de ferrita delta mostrou-se independente do teor de silício nas ligas solubilizadas a 1400°C. A distribuição da ferrita nas ligas 2 e 3 difere da liga 1, como mostrada na Figura 3.9.

Tabela 3.4. Teores de ferrita delta das ligas solubilizadas a 1300°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos, determinados por ensaio magnético.

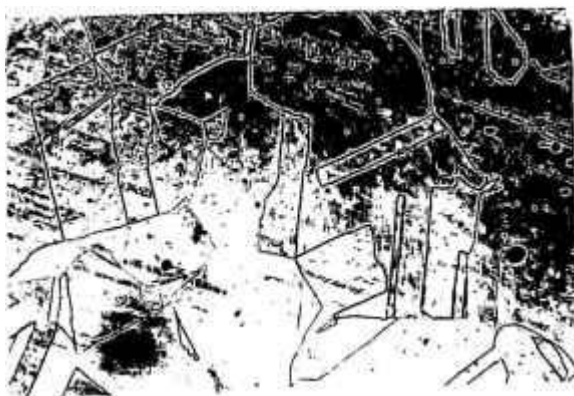
Tratamento térmico		Teor de ferrita delta (%)				
		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1300°C 1h		0,6 [±] 0,04	8,2 [±] 0,4	15,3 [±] 1,1	32,0 [±] 3,3	67,7 [±] 3,7
1300°C 1h	480°C 10h	0,5	7,8	17,0 [±] 1,7	28,7 [±] 0,6	63,0 [±] 6,0
	480°C 100h	0,0	8,5 [±] 1,4	11,7 [±] 1,0	20,7 [±] 4,0	64,0 [±] 6,1
	600°C 1h	0,3 [±] 0,06	6,8 [±] 0,3	14,7 [±] 1,5	20,0 [±] 1,4	62,4 [±] 0,9
	600°C 20h	0,4	6,2 [±] 0,6	10,6 [±] 1,6	21,3 [±] 1,5	68,3 [±] 5,0
	700°C 1h	0,0	6,1 [±] 1,6	12,0 [±] 0,7	20,6 [±] 3,0	63,7 [±] 3,6
	700°C 20h	0,0	6,2 [±] 0,6	7,1 [±] 0,4	18,0 [±] 1,0	39,2 [±] 1,1

Tabela 3.5. Teores de ferrita delta das ligas solubilizadas a 1400°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos, determinados por ensaio magnético.

Tratamento térmico		Teor de ferrita delta (%)		
		liga 1	liga 2	liga 3
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si
1400°C 1h		10,5 [±] 0,7	10,5 [±] 2,0	9,3
1400°C 1h	480°C 10h	10,8 [±] 2,4	11,2 [±] 1,6	10,0 [±] 1,4
	480°C 100h	4,5 [±] 0,1	7,4 [±] 0,4	8,0 [±] 0,6
	600°C 1h	8,0	6,4 [±] 0,3	10,0 [±] 0,8
	600°C 20h	4,4 [±] 0,1	2,9	2,9 [±] 0,6
	700°C 1h	5,8	3,5 [±] 0,3	5,3 [±] 0,1
	700°C 20h	10,6 [±] 0,7	3,4 [±] 0,3	4,0 [±] 0,6

Com o aumento da temperatura de envelhecimento observa-se, de modo geral, uma diminuição do teor de ferrita delta, e com o aumento do tempo de envelhecimento o teor de ferrita diminui ainda mais. A redução da ferrita delta nas

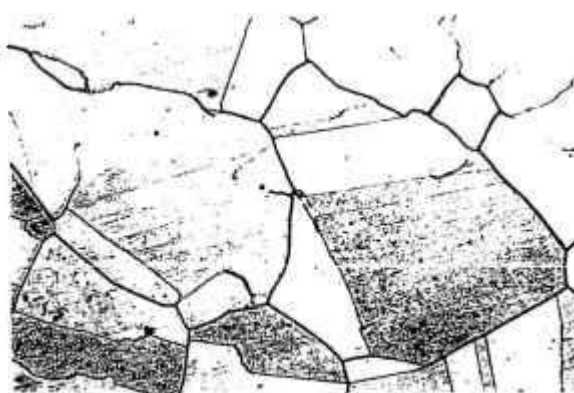
ligas envelhecidas é provavelmente devida a fusão parcial e formação de fases mistas e não uniformes. Na **Figura 3.10** é mostrada a microestrutura da liga 3 envelhecida à temperatura de 700°C por 1h.



(a)

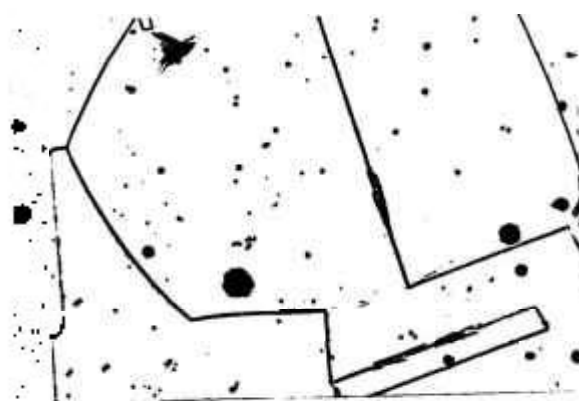


(b)



(c)

Figura 3.6. Micrografias ópticas da liga 1 solubilizada a 1200°C por 1h. (a) envelhecida a 480°C por 10h, (b) envelhecida a 600°C por 1h e (c) envelhecida a 700°C por 1h. Aumento 160X.



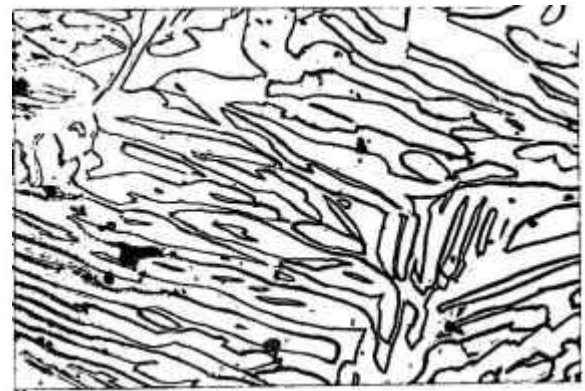
(a)



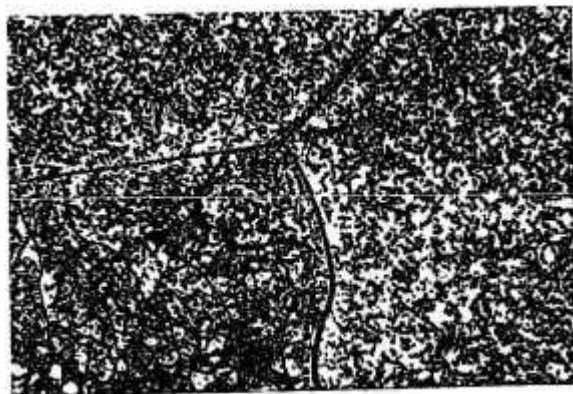
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.7. Micrografias ópticas das ligas solubilizadas a 1300°C por 1h. (a) liga 1, (b) liga 2, (c) liga 3, (d) liga 4 e (e) liga 5. Aumento 160X.

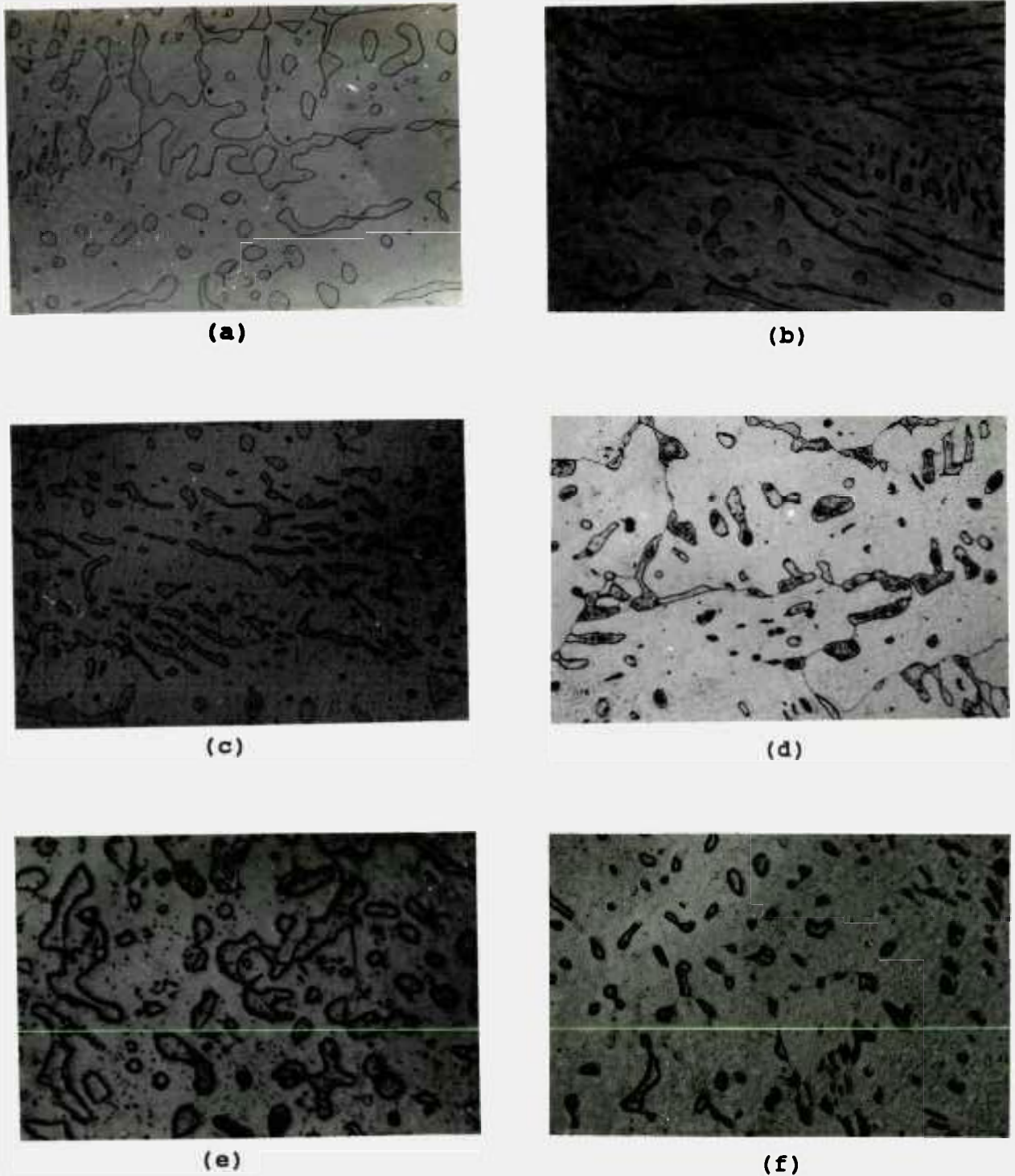


Figura 3.8. Micrografias ópticas da liga 3 solubilizada a 1300°C por 1h. (a) envelhecida a 480°C por 10h, (b) envelhecida a 480°C por 100h, (c) envelhecida a 600°C por 1 h, (d) envelhecida a 600°C por 20 h, (e) envelhecida a 700°C por 1h e (f) envelhecida a 700°C por 20h. Aumento 160X.



Figura 3.9. *Micrografias ópticas das ligas solubilizadas a 1400°C por 1h. (a) liga 1 e (b) liga 3. Aumento 160X.*



Figura 3.10. *Micrografia óptica da liga 3 solubilizada a 1400°C por 1h e envelhecida a 700°C por 1h. Aumento 160X.*

As mudanças microestruturais das ligas solubilizadas e envelhecidas estão descritas a seguir.

a. Ligas solubilizadas a 1200°C por 1h.

As microestruturas das ligas solubilizadas a esta temperatura foram mostradas no item anterior.

Envelhecimento das ligas à temperatura de 480°C por 10h e das ligas 1-3 a 480°C por 100h não causou mudanças significativas nas microestruturas. Envelhecimento das ligas 4 e 5 a 480°C por 100h resultou na formação de poucos precipitados extremamente finos dentro dos grãos de ferrita.

Envelhecimento a 600°C por 1 e 20h da liga 1 revelou precipitados nos contornos de grão. Pode-se observar alguns precipitados na matriz que não foram identificados. A liga 2 envelhecida a 600°C por 20h revelou precipitados ao longo dos contornos austenita-austenita, das interfaces austenita-ferrita e dentro dos grãos de ferrita. A liga 3 mostrou menor quantidade de precipitados nos contornos austenita-austenita comparada com a liga 2 e nas ligas 4 e 5 houve formação de precipitados exclusivamente nas interfaces austenita-ferrita e dentro dos grãos de ferrita. Os precipitados ao longo dos contornos de grão são similares em forma e distribuição aos mencionados na literatura e devem ser provavelmente carbonetos ricos em cromo ($M_{23}C_6$).

Envelhecimento a 700°C por 1h da liga 1 revelou grande quantidade de precipitados nos contornos de grão. Na liga 2 foi observado precipitados nos contornos austenita-austenita, nas interfaces austenita-ferrita e dentro dos

grãos de ferrita (**Figura 3.11**). Na liga 3 a quantidade de precipitados formados nos contornos austenita-austenita foi menor comparada com a liga 2 e as ligas 4 e 5 revelaram precipitados ao longo das interfaces austenita-ferrita e dentro dos grãos de ferrita. Aumentando o tempo de envelhecimento para 20h a liga 1 apresentou grande quantidade de precipitados nos contornos de grão. Na liga 2 houve formação de precipitados nos contornos austenita-austenita, nas interfaces austenita-ferrita e dentro dos grãos de ferrita e as ligas 3-5 apresentaram precipitados ao longo das interfaces austenita-ferrita e dentro dos grãos de ferrita.



Figura 3.11. Micrografia óptica da liga 2 solubilizada a 1200°C por 1h e envelhecidas a 700°C por 1h. Aumento 160X.

Na **Tabela 3.6** são resumidas as mudanças microestruturais das ligas 1-5 em função dos tratamentos térmicos.

Tabela 3.6. Mudanças microestruturais das ligas solubilizadas a 1200°C por 1h e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

Tratamento térmico		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1200°C 1h	480°C 10h					
	480°C 100h				(o)	(o)
	600°C 1h	(*)				
	600°C 20h	(*)	(*) # o	(*) # o	# o	# o
	700°C 1h	*	* # o	(*) # o	# o	# o
	700°C 20h	*	* # o	# o	# o	# o

* precipitados no contorno austenita-austenita
 # precipitados na interface austenita-ferrita
 o precipitados dentro dos grãos de ferrita
 () poucos precipitados

Nota: Os espaços em branco na planilha significam que as ligas solubilizadas e envelhecidas não mostraram mudanças significativas nas microestruturas em relação as ligas apenas solubilizadas.

Pode-se observar que nas ligas com teores de silício mais elevados a precipitação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão ocorreu apenas na interface austenita-ferrita. Quando a liga possui alto teor de ferrita, devido ao fato do cromo apresentar uma maior difusão na fase

ferrítica que na fase austenítica, todo o carbono presente é consumido pelo cromo vindo dos grãos de ferrita, formando carboneto, que precipita na interface austenita-ferrita e, assim, não restará carbono para precipitar na forma de carboneto no contorno austenita-austenita. Isso não acontece nas ligas com baixos teores de ferrita, pois o cromo vindo dos grãos de ferrita não é suficiente para consumir todo o carbono presente na liga e, então, precipitará carboneto nos contornos austenita-austenita, formado pelo cromo vindo de dentro dos grãos austeníticos.

A exposição do aço *inoxidável austenítico* por longos períodos na faixa de 600° a 870°C torna possível a presença da fase sigma⁽⁵³⁾, que não será considerada nesse trabalho.

b. Ligas solubilizadas a 1300°C por 1h.

Observações no **microscópio óptico** das ligas solubilizadas revelaram que a liga 1 tem uma microestrutura totalmente austenítica (**Figura 3.7 (a)**). Comparações das microestruturas das ligas 2-4 mostram que com o aumento do teor de silício houve um coalescimento dos grãos de ferrita (**Figura 3.7 (b-d)**). A liga 5 apresenta uma microestrutura totalmente ferrítica com precipitados na matriz (**Figura 3.7 (e)**). Esses precipitados resultaram devido a baixa solubilidade do carbono na ferrita delta.

Envelhecimento das ligas 1-4 a 480°C por 10h não causou significantes mudanças nas microestruturas observando-se poucos precipitados dentro dos grãos de ferrita da liga 4. A liga 5 apresentou precipitados dentro da matriz, nos contornos ferrita-ferrita e uma zona livre de

precipitados adjacente aos contornos de grão (Figura 3.12). Com o aumento do tempo de envelhecimento para 100h foram observadas nas ligas 2-4 poucos precipitados dentro dos grãos de ferrita.



Figura 3.12. Micrografia óptica da liga 5 solubilizada a 1300°C por 1h e envelhecida a 480°C por 10h. Aumento 160X.

Envelhecimento à temperatura de 600°C por 1h revelou finos precipitados nos contornos de grão da liga 1. Aumentando o tempo de envelhecimento, na liga 1 houve a formação de uma maior quantidade de precipitados nos contornos de grão, as ligas 2 e 3 revelaram precipitados dentro dos grãos de ferrita, nos contornos austenita-austenita e na interface austenita-ferrita (Figura 3.8 (d)) e a liga 4 não mostrou precipitados nos contornos austenita-austenita devido ao teor de ferrita mais elevado comparada com as ligas 2 e 3.

Com o envelhecimento a 700°C por 1h, a liga 1 apresentou uma grande quantidade de precipitados nos contornos de grão. A liga 2 mostrou precipitados dentro dos grãos de ferrita, nas interfaces austenita-ferrita e poucos precipitados nos contornos austenita-austenita. As ligas 3 e 4 não mostraram precipitados nos contornos austenita-austenita. O envelhecimento a 700°C por 20h das ligas em comparação com o envelhecimento por 1h, só diferenciou no aparecimento de poucos precipitados nos contornos austenita-austenita da liga 3.

Para todas as temperaturas e tempos de envelhecimento a liga 5 apresentou precipitados nos contornos de grão, precipitados dentro dos grãos e uma zona livre de precipitados adjacentes aos contornos de grão. O envelhecimento a 700°C por 20h da liga 5 levou a formação de uma maior quantidade de precipitados dentro dos grãos de ferrita.

Na **Tabela 3.7** são mostradas as mudanças microestruturais que ocorreram no decorrer dos tratamentos térmicos.

c. Ligas solubilizadas a 1400°C por 1h.

A liga 1 apresenta uma estrutura duplex. Análise pelo **EDAX** da liga 1 mostrou um teor de cromo elevado na fase ferrítica, enquanto que a fase austenítica apresentou um teor de níquel elevado. Os resultados da análise são mostrados na **Tabela 3.8**.

Tabela 3.7. Mudanças microestruturais das ligas solubilizadas a 1300°C por 1h e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

Tratamento térmico		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1300°C 1h	480°C 10h				(o)	+ o
	480°C 100h		(o)	(o)	(o)	+ o
	600°C 1h	(*)	(o)	(o)	(o)	+ o
	600°C 20h	*	* # o	* # o	# o	+ o
	700°C 1h	*	(*) # o	# o	# o	+ o
	700°C 20h	*	(*) # o	(*) # o	# o	+ o

* precipitados no contorno austenita-austenita
 # precipitados na interface austenita-ferrita
 + precipitados na interface ferrita-ferrita
 o precipitados dentro dos grãos de ferrita
 () poucos precipitados

Nota: Os espaços em branco na planilha significam que as ligas solubilizadas e envelhecidas não mostraram mudanças significativas nas microestruturas em relação as ligas apenas solubilizadas.

Tabela 3.8. Teores dos principais elementos de liga nas fases austenítica e ferrítica da liga 1 solubilizada a 1400°C (análise EDAX).

Elemento (% em peso)	Fase austenítica	Fase ferrítica
Cr	17,83	23,16
Fe	72,99	70,58
Ni	9,18	6,26

As ligas 2 e 3 e as ligas 1-3 envelhecidas revelaram fases mistas e não uniformes provavelmente devida a fusão parcial dessas ligas com o tratamento térmico.

As ligas 4 e 5 fundiram quando solubilizadas a 1400°C, isso resultou da formação de fases com menor ponto de fusão.

3.3 CORROSÃO GENERALIZADA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Ensaio eletroquímico foram conduzidos em solução de ácido sulfúrico 0,5M com a finalidade de avaliar as ligas em relação a resistência à corrosão generalizada.

3.3.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO 0,5M

Foram obtidas curvas anódicas potenciodinâmicas das ligas 1-5 solubilizadas a 1100°C, seguindo procedimento descrito no item 2.7. A partir das curvas foram determinadas as *densidades de corrente crítica* das ligas que são parâmetros indicativos do comportamento da corrosão generalizada.

As curvas obtidas estão ilustradas na **Figura 3.13**, e a **Tabela 3.9** fornece os valores da *densidade de corrente crítica* e da *densidade de corrente passiva*.

A partir das curvas de polarização anódica mostradas na **Figura 3.13** podemos observar que todas as ligas apresentaram uma *região ativa*, uma *região passiva* e uma *região transpassiva*. Foi notado um ligeiro aumento no intervalo de potencial passivo das ligas 2-5 em comparação com a liga 1. Portanto, a adição de silício ao aço *inoxidável AISI 304* expande a intervalo de potencial passivo.

Segundo os estudos de Greene e Wilde apud Kobayashi⁽⁴⁰⁾, de acordo com os dados apresentados no item 1.2.6.3, a diminuição da *densidade de corrente crítica* está relacionada com a tendência de diminuição da velocidade de corrosão e também com a maior facilidade de formação da película passiva. Com os valores mostrados na **Tabela 3.9**, podemos observar que para as ligas com 0 a 2,46% de silício a *densidade de corrente crítica* diminuiu e depois aumentou para a liga com 4,73% em peso de silício. Com a adição de

silício até o teor de 2,46% houve uma tendência de diminuição da velocidade de corrosão. A densidade de corrente passiva não se mostrou dependente da adição de silício.

A influência da adição de silício sobre a densidade de corrente crítica e sobre a passividade das ligas é provavelmente devida a presença do silício na película de óxido formado sobre as ligas. Armijo e Wilde⁽⁵⁴⁾ afirmaram que a alta resistência dos aços inoxidáveis 14Cr/14Ni com 1 a 4% de silício está relacionada com a película passiva rica em silício.

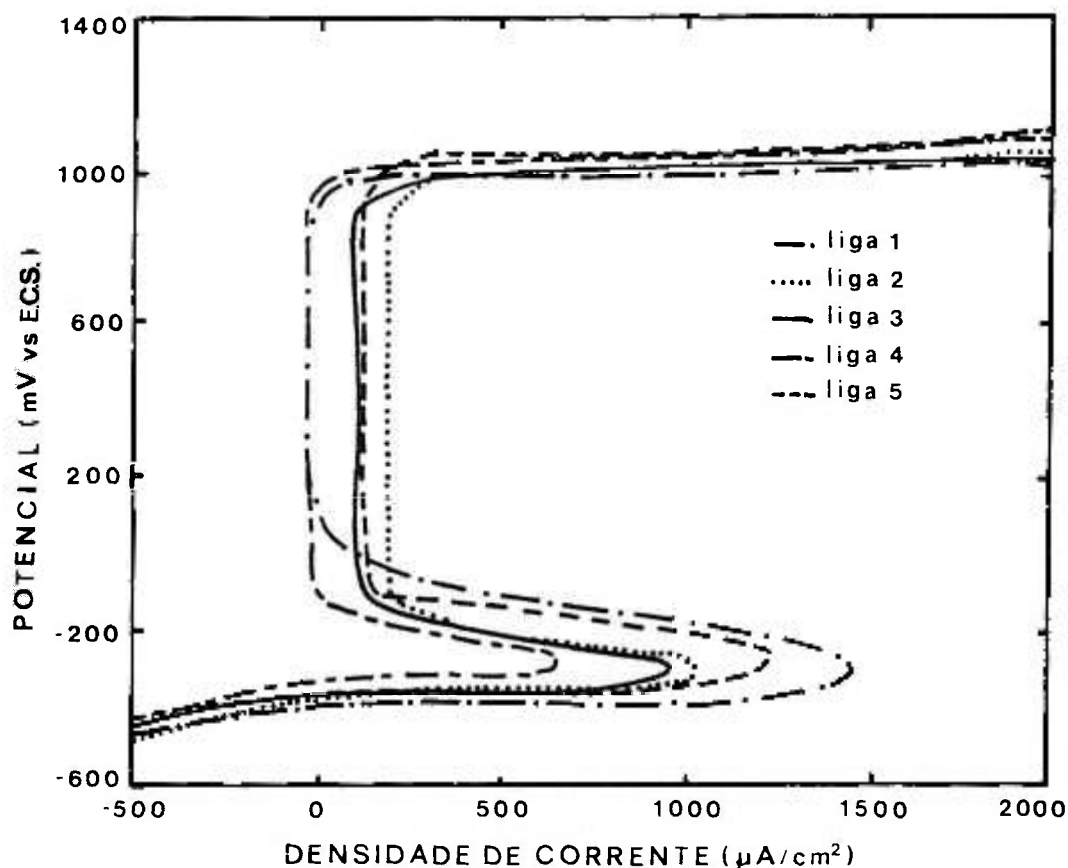


Figura 3.13. Curvas de polarização anódica, em H_2SO_4 0,5M a $25^\circ C$, das ligas solubilizadas a $1100^\circ C$ por 1h. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tabela 3.9. Parâmetros eletroquímicos das ligas solubilizadas a 1100°C por 1h polarizadas em H_2SO_4 0,5M a 25°C . Velocidade de varredura 10 mV/s.

Liga	Si (%)	Densidade de corrente crítica, i_{crit} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Densidade de corrente passiva, i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	0,62	1458	0
2	0,92	1048	190
3	1,51	972	111
4	2,46	667	0
5	4,73	1233	133

Para a liga 5, a baixa resistência à corrosão pode ter ocorrido devido a distribuição do cromo nas fases. A fase ferrítica tem um teor de cromo mais elevado que a fase austenítica, e como essa liga apresenta um alto teor de ferrita (aproximadamente 45%), pode ter ocorrido que com a partição do cromo a austenita ficou com um teor muito baixo e, com isso, a liga apresentou baixa resistência à corrosão.

3.4 CORROSÃO POR PITE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Foram realizados ensaios de perda de massa por imersão prolongada em solução de cloreto férrico 10% e ensaios eletroquímicos em solução de ácido clorídrico 0,1M, em solução de cloreto de sódio 3,5% e em soluções de cloreto de

sódio com concentrações de 10^2 , 10^3 e 10^4 ppm de Cl^- . O objetivo desses ensaios foi avaliar as ligas em relação a resistência à corrosão por pite.

3.4.1 ENSAIO DE IMERSÃO PROLONGADA EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO 10%

Ensaio de corrosão por pite foram conduzidos nas ligas 1-5 solubilizadas a 1100°C , segundo procedimento descrito na item 2.6.1.

Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 3.10** e na **Figura 3.14**. Na última é mostrada a velocidade de corrosão por pite em função do teor de silício nas ligas. Podemos observar que a velocidade de corrosão por pite diminui com o aumento do teor de silício e essa diminuição é mais pronunciada com o aumento de volume da solução pela área superficial da amostra.

Tabela 3.10. Velocidade de corrosão por pite em solução de FeCl_3 10%.

Liga	Si (%)	Velocidade de corrosão por pite (mdd)		
		3,9 ml/cm ²	8,0 ml/cm ²	12,0 ml/cm ²
1	0,62	1221	2416	3135
2	0,92	1212	2424	3105
3	1,51	1186	2229	3035
4	2,46	1086	2064	2353
5	4,73	907	1482	1869

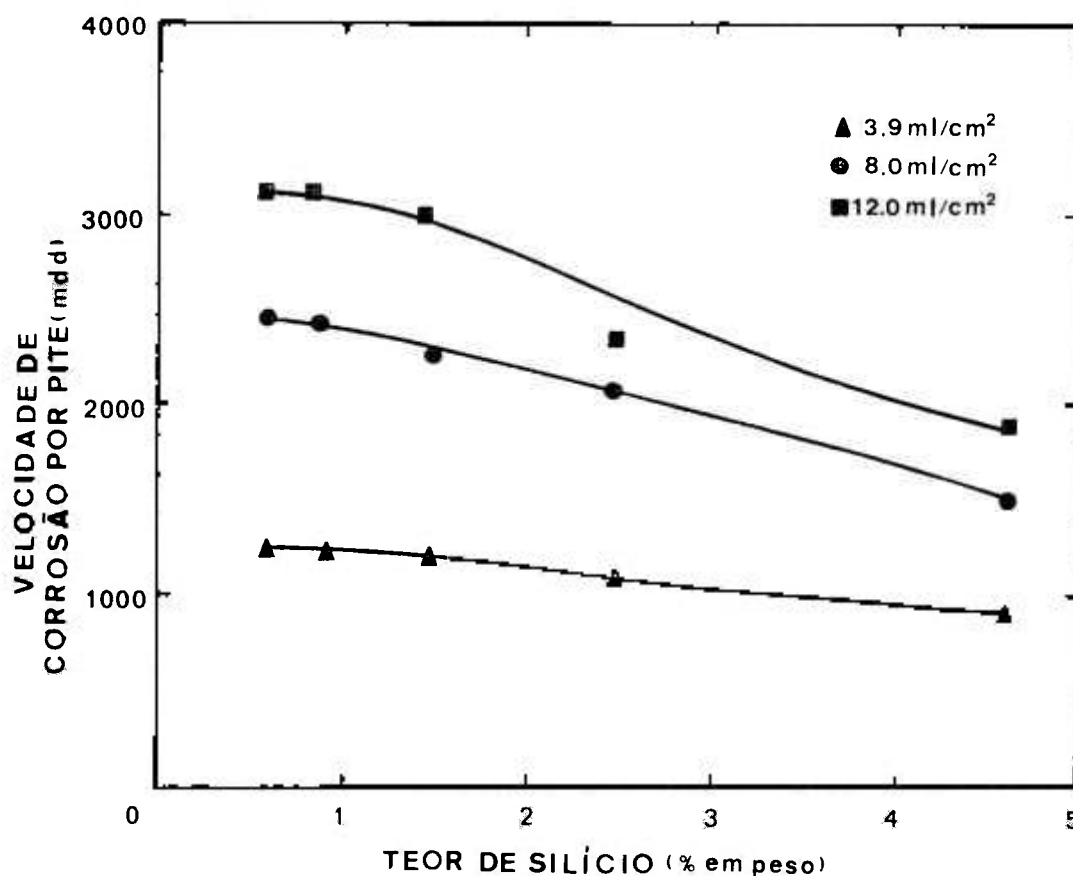


Figura 3.14. Velocidade de corrosão por pite em solução de $FeCl_3$ 10% em função do teor de silício das ligas experimentais.

As baixas velocidades de corrosão das amostras em solução com menor volume podem ser atribuídas a rápida saturação da solução com cloretos de metais complexados. O aumento na resistência à corrosão por pite do aço com silício pode ser atribuído provavelmente a formação de uma película protetora mais resistente^(43,34).

A velocidade de corrosão por pite da liga com 4,73% de silício diminuiu para aproximadamente 60% comparada

com o aço inoxidável AISI 304. Esta diminuição embora significativa, não foi tão grande quanto a encontrada por Wilde⁽⁹⁾.

Exame visual das ligas após o ensaio em solução de cloreto férrico revelaram que todas elas apresentavam pites com formas *sub-superficial* e *elíptica* (**Figura 3.15**), avaliadas de acordo com a ASTM G46-76⁽⁵⁵⁾. O restante da superfície não apresentou nenhum ataque.

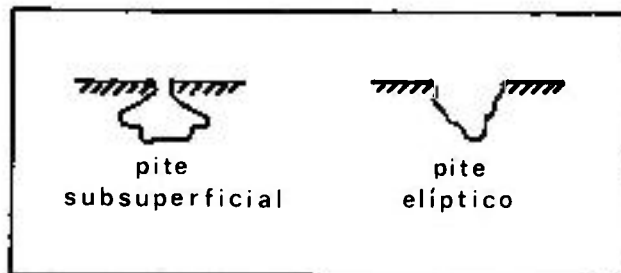


Figura 3.15. Formas dos pites encontradas nas ligas após ensaio em solução de FeCl_3 10%.

Foram examinadas as superfícies das amostras ensaiadas com um volume de solução de cloreto férrico de 12 ml/cm^2 de área superficial da amostra. Os resultados estão na **Tabela 3.11**. Com o aumento no teor de silício nas ligas houve uma diminuição nos *tamanhos dos pites* e na *densidade de pite*.

Tabela 3.11. Aspectos superficiais após ensaio de corrosão por pite em solução de $FeCl_3$ 10%.

Liga	Descrição
1	Vários pites com diâmetro de aproximadamente 3,0 mm um ao lado do outro formando grandes buracos e pites com aproximadamente 0,5 mm por toda a superfície.
2	Vários pites com diâmetro de aproximadamente 3,0 mm por toda a superfície e alguns pites com aproximadamente 0,5 mm.
3	Alguns pites com diâmetro de aproximadamente 2,0 mm e poucos pites com aproximadamente 1,0 mm.
4	Alguns pites com diâmetro de aproximadamente 2,0 mm e poucos pites com aproximadamente 1,0 mm.
5	Poucos pites com diâmetro de aproximadamente 1,0 mm.

3.4.2 CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA

Foram obtidas curvas de polarização anódica em soluções de ácido clorídrico 0,1M, de cloreto de sódio 3,5% em peso e de cloreto de sódio com diferentes concentrações de Cl^- para a avaliação da resistência à corrosão por pite através da determinação dos *potenciais de pite* das ligas.

3.4.2.1 SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO 0,1M

As curvas anódicas potenciodinâmicas em ácido clorídrico 0,1M foram obtidas para as ligas 1-5 solubilizadas e envelhecidas, segundo procedimento descrito no item 2.7.

As curvas obtidas para as ligas 1-5 solubilizadas a 1100°C estão ilustradas na Figura 3.16 e seus potenciais de pite (E_p) estão na Tabela 3.12. O E_p é caracterizado pelo potencial no qual a densidade de corrente começa a aumentar.

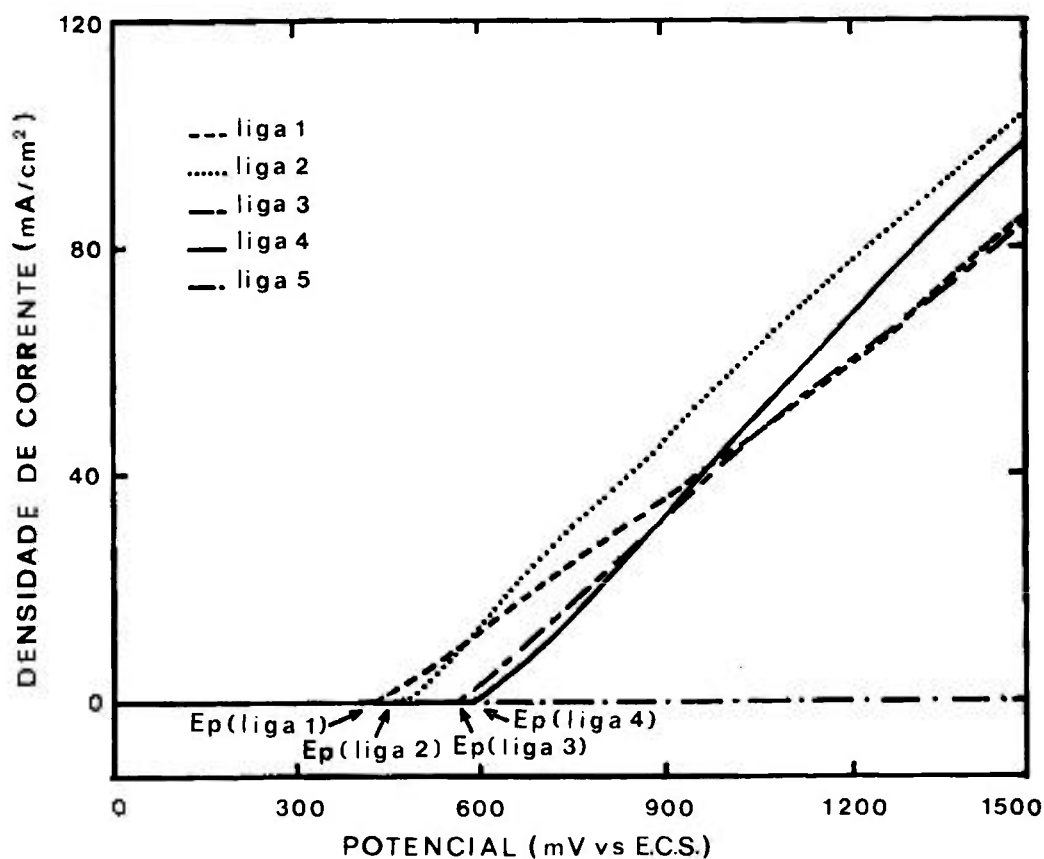


Figura 3.16. Curvas de polarização anódica, em HCl 0,1M a 25°C, das ligas solubilizadas a 1100°C por 1h. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tabela 3.12. Potenciais de pite, em solução de HCl 0,1M a 25°C, das ligas solubilizadas a 1100°C por 1h. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Liga	1	2	3	4	5
Si (%)	0,62	0,92	1,51	2,46	4,73
Potencial de pite, E_p (mV vs E.C.S.)	411	472	566	585	>1500

O aumento do teor de silício nas ligas resultou num aumento no E_p que esta associado provavelmente a formação de uma película passiva mais resistente.

Nas Tabelas 3.13, 3.14 e 3.15 são fornecidos os valores dos E_p determinados das curvas de polarização anódica das ligas 1-5 solubilizadas a 1200°C, 1300°C e 1400°C respectivamente e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

Para as ligas solubilizadas a 1200°C o E_p aumentou com o teor de silício. Com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento observa-se uma diminuição no E_p , o que indica o aumento da susceptibilidade à corrosão por pite das ligas. Esse aumento ocorre devido a diminuição do teor de ferrita com o envelhecimento das ligas e aumento na quantidade de precipitados de carboneto que geram zonas empobrecidas em cromo susceptíveis à corrosão localizada.

Comparando os E_p das ligas solubilizadas a 1200°C com as solubilizadas a 1300°C nota-se um aumento no E_p . Este aumento pode ser devido ao aumento no teor de ferrita nas ligas solubilizadas a 1300°C .

Tabela 3.13. Potenciais de pite, em solução de $\text{HCl } 0,1\text{M}$ a 25°C , das ligas solubilizadas a 1200°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. Velocidade de varredura 10 mV/s .

Tratamento térmico		Potencial de pite, E_p (mV vs E.C.S.)				
		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1200 $^{\circ}\text{C}$ 1h		412	486	550	591	>1500
1200 $^{\circ}\text{C}$ 1h	480 $^{\circ}\text{C}$ 10h	459	540	573	660	>1500
	480 $^{\circ}\text{C}$ 100h	459	474	498	623	>1500
	600 $^{\circ}\text{C}$ 1h	456	474	438	537	>1500
	600 $^{\circ}\text{C}$ 20h	374	350	363	394	>1500
	700 $^{\circ}\text{C}$ 1h	341	317	426	440	>1500
	700 $^{\circ}\text{C}$ 20h	201	282	367	402	>1500

Para as ligas solubilizadas a 1300°C nota-se uma diminuição do E_p com o aumento da temperatura de envelhecimento. Isso ocorre devido a diminuição do teor de ferrita e aumento na quantidade de precipitados

Tabela 3.14. Potenciais de pite, em solução de HCl 0,1M a 25°C , das ligas solubilizadas a 1300°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tratamento térmico		Potencial de pite, E_p (mV vs E.C.S.)				
		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1300 $^{\circ}\text{C}$ 1h		518	708	831	>1500	>1500
1300 $^{\circ}\text{C}$ 1h	480 $^{\circ}\text{C}$ 10h	445	641	741	>1500	>1500
	480 $^{\circ}\text{C}$ 100h	445	620	806	>1500	>1500
	600 $^{\circ}\text{C}$ 1h	431	517	710	907	>1500
	600 $^{\circ}\text{C}$ 20h	457	370	618	798	>1500
	700 $^{\circ}\text{C}$ 1h	402	379	571	801	>1500
	700 $^{\circ}\text{C}$ 20h	440	414	625	810	>1500

Para as ligas solubilizadas a 1400°C observa-se um ligeiro aumento no E_p com o aumento da quantidade de silício, embora não seja constante. Nota-se também um ligeiro aumento no E_p das ligas envelhecidas com o aumento do teor de silício. Não foi observada alguma influência do tempo de envelhecimento no E_p .

Tabela 3.15. Potenciais de pite, em solução de HCl 0,1M a 25°C, das ligas solubilizadas a 1400°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tratamento térmico		Potencial de pite, E_p (mV vs E.C.S.)		
		liga 1	liga 2	liga 3
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si
1400°C 1h		450	421	468
1400°C 1h	480°C 10h	336	497	582
	480°C 100h	433	341	554
	600°C 1h	365	452	450
	600°C 20h	365	407	498
	700°C 1h	421	443	504
	700°C 20h	426	516	>1500

3.4.2.2 SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5%

Foram obtidas curvas de polarização anódica potenciodinâmicas em solução de cloreto de sódio 3,5% em peso para as ligas 1-5 solubilizadas e envelhecidas, segundo procedimento descrito no item 2.7. As curvas obtidas para as ligas 1-5 solubilizadas a 1100°C estão ilustradas na Figura 3.17 e seus potenciais de pite (E_p) estão na Tabela 3.16.

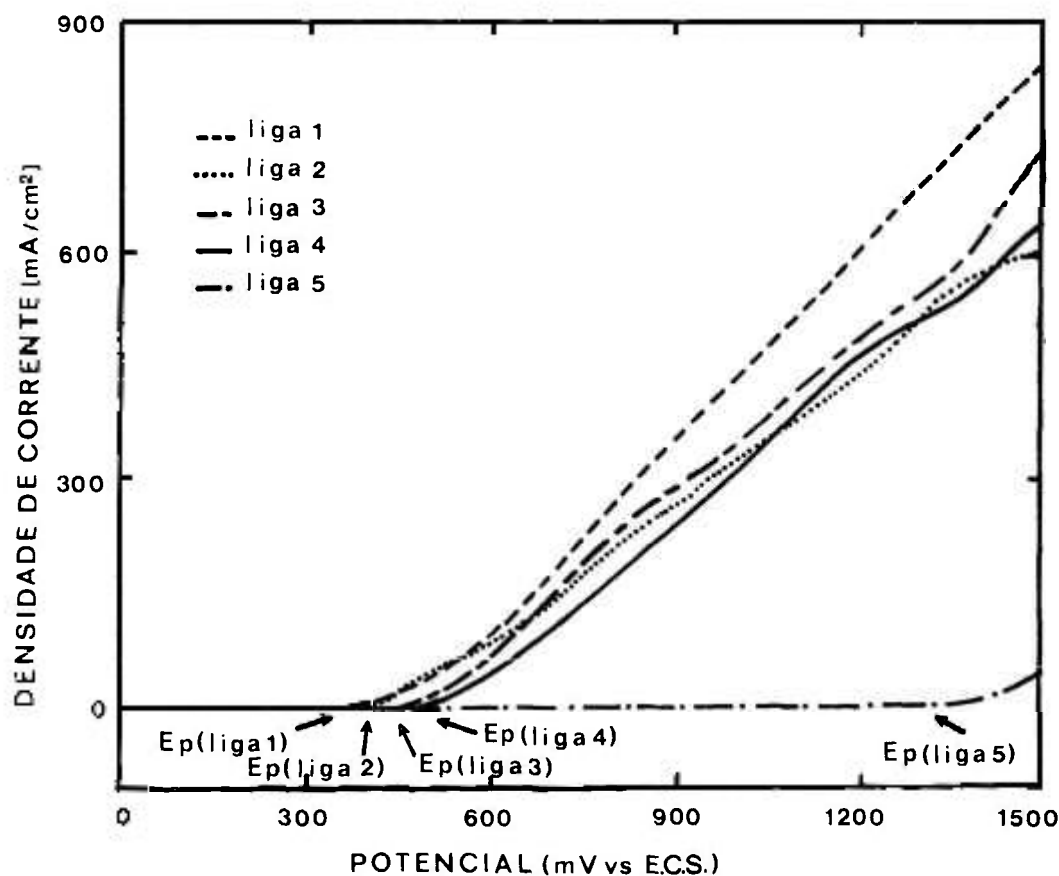


Figura 3.17. Curvas de polarização anódica em NaCl 3,5% a 25°C das ligas solubilizadas a 1100°C por 1h. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tabela 3.16. Potenciais de pite, em solução de NaCl 3,5% a 25°C, das ligas solubilizadas a 1100°C por 1h. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Liga	1	2	3	4	5
Si (%)	0,62	0,92	1,51	2,46	4,73
Potencial de pite, E_p (mV vs E.C.S.)	378	382	453	510	1303

Observa-se um aumento no E_p com o aumento na quantidade de silício nas ligas. O aumento no E_p é provavelmente devido a presença de silício na película passiva.

As Tabelas 3.17, 3.18 e 3.19 são mostrados os valores dos E_p obtidos das curvas de polarização anódica das ligas 1-5 solubilizadas a 1200°C, 1300°C e 1400°C respectivamente e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

As ligas solubilizadas a 1200°C apresentaram um aumento no E_p com o aumento no teor de silício. Com o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento houve uma tendência de diminuição no E_p . Como já explicado no item anterior, essa diminuição está relacionada com a diminuição do teor de ferrita com o envelhecimento das ligas e aumento na quantidade de precipitados de carboneto de cromo que geram zonas susceptíveis à corrosão localizada.

Os E_p das ligas solubilizadas a 1300°C mostraram-se maiores comparados com os E_p das ligas solubilizadas a 1200°C . Isto foi devido ao maior teor de ferrita nas microestruturas solubilizadas a 1300°C .

Tabela 3.17. Potenciais de pite, em solução de NaCl 3,5% a 25°C , das ligas solubilizadas a 1200°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tratamento térmico		Potencial de pite, E_p (mV vs E.C.S.)				
		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1200 $^{\circ}\text{C}$ 1h		318	318	430	503	1253
1200 $^{\circ}\text{C}$ 1h	480 $^{\circ}\text{C}$ 10h	348	313	479	559	1307
	480 $^{\circ}\text{C}$ 100h	225	246	311	494	1227
	600 $^{\circ}\text{C}$ 1h	227	308	411	481	973
	600 $^{\circ}\text{C}$ 20h	232	166	223	238	917
	700 $^{\circ}\text{C}$ 1h	194	196	228	346	913
	700 $^{\circ}\text{C}$ 20h	128	118	220	332	>1500

Aumentando a temperatura e tempo de envelhecimento das ligas solubilizadas a 1300°C obteve-se uma tendência de diminuição no E_p que está associado com a diminuição no teor de ferrita e com o aumento da quantidade de precipitados de carboneto de cromo.

Tabela 3.18. Potenciais de pite, em solução de NaCl 3,5% a 25°C, das ligas solubilizadas a 1300°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tratamento térmico		Potencial de pite, E_p (mV vs E.C.S.)				
		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1300°C 1h		437	494	643	>1500	>1500
1300°C 1h	480°C 10h	424	460	643	920	>1500
	480°C 100h	389	389	566	1094	>1500
	600°C 1h	270	265	552	653	921
	600°C 20h	204	298	471	576	654
	700°C 1h	241	310	471	617	1113
	700°C 20h	204	208	497	508	835

Tabela 3.19. Potenciais de pite, em solução de NaCl 3,5% a 25°C, das ligas solubilizadas a 1400°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tratamento térmico		Potencial de pite, E_p (mV vs E.C.S.)		
		liga 1	liga 2	liga 3
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si
1400°C 1h		199	204	311
1400°C 1h	480°C 10h	208	230	365
	480°C 100h	206	223	355
	600°C 1h	180	225	296
	600°C 20h	185	185	234
	700°C 1h	147	194	237
	700°C 20h	147	260	—

Observou-se um aumento nos E_p das ligas solubilizadas a 1400°C com o aumento do teor de silício. E com o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento ocorreu uma tendência de diminuição no E_p .

Considerando-se os resultados obtidos das ligas polarizadas em solução de NaCl 3,5% e em HCl 0,1M nota-se, de modo geral, um aumento no E_p com o aumento do teor de ferrita na liga, e com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento observa-se uma diminuição no E_p .

Foi realizada uma avaliação da superfície das ligas 1-5, solubilizadas a 1100°C , após polarização potenciodinâmica. As amostras foram fotografadas em **microscópio óptico** e através das fotos foram calculados os *tamanhos dos pites* e a *densidade de pite* conforme o procedimento descrito no item 2.7. Na **Tabela 3.20** são mostrados esses resultados.

Tabela 3.20. Avaliação da superfície das ligas após polarização potenciodinâmica anódica em solução de NaCl 3,5% a 25°C . Intervalo de polarização 0 a 900 mV. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Liga	Si (%)	Tamanhos dos pites (mm de diâmetro)		Densidade de pite (pite/mm ²)
		mínimo	máximo	
1	0,62	0,03	0,30	11
2	0,92	0,05	0,20	10
3	1,51	0,03	0,20	6
4	2,46	0,05	0,20	3
5	4,73	0,06	0,20	2

Observa-se que a presença de silício na liga impede a formação de pites, pois a *densidade de pite* diminuiu com o aumento do teor de silício. Porém a presença de silício na liga não impede a propagação dos pites, pois o *tamanho dos pites* não diminui com o aumento do teor de silício. Uma vez rompida a película passiva o pite se propaga da mesma maneira tanto em ligas com e sem silício.

3.4.2.3 SOLUÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO COM 10^2 , 10^3 E 10^4 ppm DE Cl^-

Foram obtidas curvas de polarização anódica potenciodinâmicas em soluções de cloreto de sódio com concentrações de 10^2 , 10^3 e 10^4 ppm de Cl^- das ligas 1-5 solubilizadas a 1100°C . Os *potenciais de pite* (E_p) são mostrados na **Tabela 3.21**.

O E_p aumentou com o teor de silício na liga. Por outro lado, com o aumento da concentração de Cl^- no eletrólito ocorreu uma diminuição no E_p . Este efeito está de acordo com o encontrado por outros autores⁽⁵⁶⁾.

3.4.3 POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA

Foram realizados ensaios potencioestáticos em soluções de cloreto de sódio com diferentes concentrações de Cl^- para a determinação dos *potenciais de nucleação de pite* das

ligas, e em solução de cloreto de sódio 3,5% para identificação dos locais preferenciais de formação de pites, tamanhos e tipos de pites.

Tabela 3.21. Potenciais de pite, em solução de NaCl com diversas concentrações de Cl^- a 25°C , das ligas solubilizadas a 1100°C . Velocidade de varredura 10 mV/s.

Liga	Si (%)	Potencial de pite, E_p (mV vs E.C.S.)		
		10^2 ppm	10^3 ppm	10^4 ppm
1	0,62	746	402	390
2	0,92	805	473	407
3	1,52	975	611	490
4	2,46	1108	634	525
5	4,73	1444	1430	1365

3.4.3.1 SOLUÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO COM 10^2 , 10^3 E 10^4 ppm DE Cl^-

As polarizações potenciostáticas das ligas 1-5 solubilizadas a 1100°C em soluções de cloreto de sódio com concentrações de 10^2 , 10^3 e 10^4 ppm de Cl^- foram realizadas segundo procedimento descrito no item 2.7.

Os potenciais de nucleação de pite (E_{np}) obtidos estão plotados na Figura 3.18. O E_{np} de cada liga diminuiu

linearmente com o aumento da concentração de Cl^- no eletrólito. Com o aumento do teor de silício das ligas um acréscimo nas inclinações das retas foi observado. Portanto, o E_{np} diminui mais drasticamente nas ligas com teores de silício mais elevados em relação ao aumento da concentração de Cl^- na solução. Em soluções com baixas concentrações de Cl^- o silício tem uma maior influência na resistência a iniciação de pite.

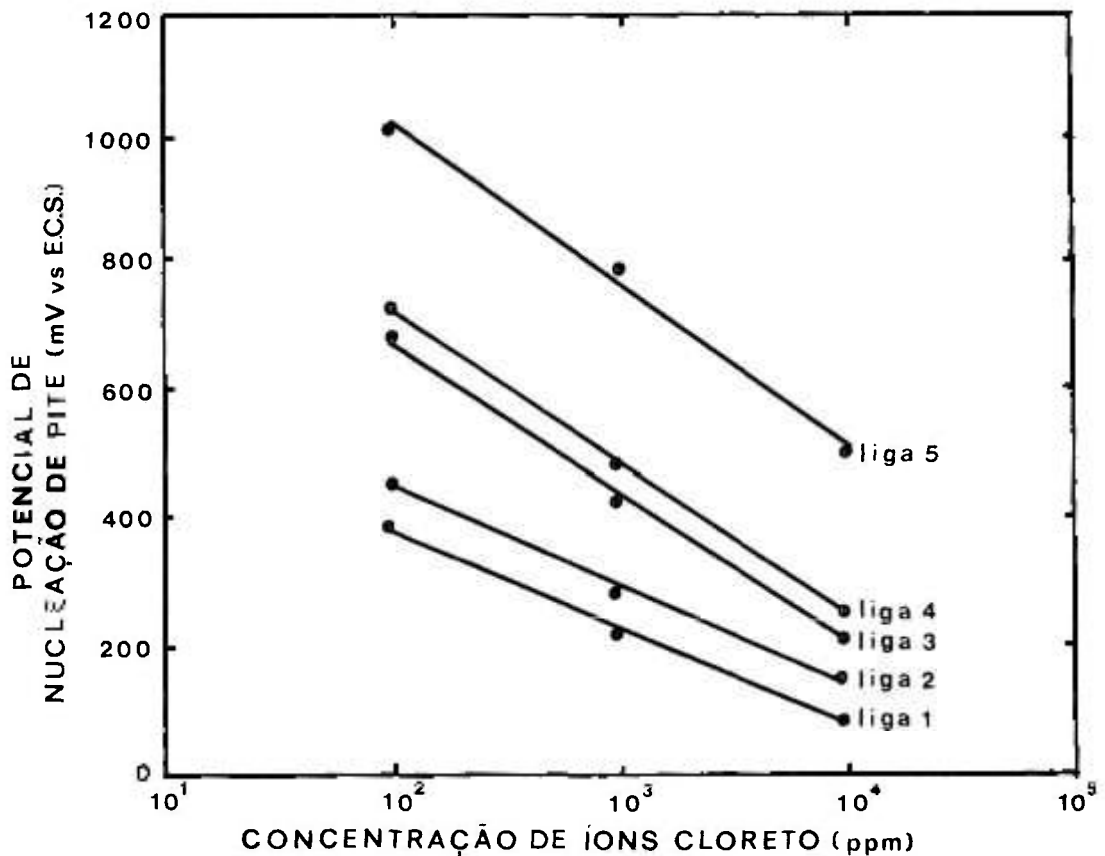


Figura 3.18. Potenciais de nucleação de pite das ligas solubilizadas a 1100°C por 1h em função da concentração de Cl^- na solução.

Wang e co-autores⁽³⁹⁾, e Johnson⁽⁵⁷⁾ obtiveram uma relação linear entre o E_{np} e o logaritmo da concentração de Cl^- , que está de acordo com os resultados obtidos nesse trabalho.

3.4.3.2 SOLUÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO 3,5%

Foram realizadas polarizações potencioestáticas das ligas solubilizadas à temperatura de 1100°C por 1h em seus potenciais de pite por 1 minuto e por 15 minutos, conforme descrito no item 2.7, e depois foram observadas no MEV.

A liga 1 quando polarizada por 15 minutos, apresentou pites com diâmetros de 30-100 μm cobertos por uma película e pites com aproximadamente 5 μm de diâmetro sem película sobre eles (Figura 3.19). Alguns grãos mostraram mais pites que outros.

Na liga 4, polarizadas por 1 minuto, os pites apresentaram aproximadamente 1 μm de diâmetro e nuclearam tanto na fase austenítica como na fase ferrítica (Figura 3.20). Polarização dessas ligas por 15 minutos, levou a formação de pites com 100-150 μm de diâmetro. Os pites apresentaram forma *sub-superficial* (Figura 3.21). Formou-se uma espécie de rede superficial em volta dos pites, nota-se que a fase austenítica foi preferencialmente atacada enquanto que os grãos ferríticos permanecem inteiros mesmo quando próximos a austenita corroída.

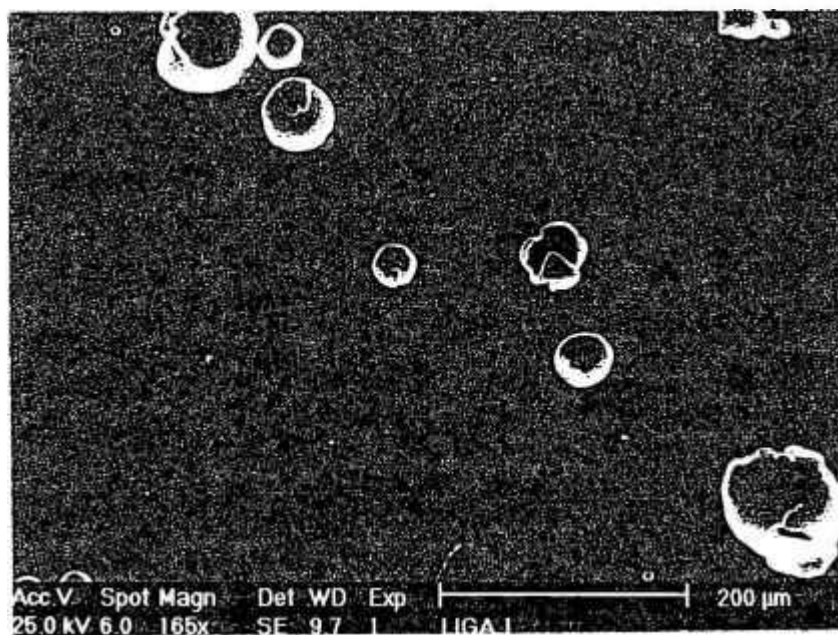


Figura 3.19. Micrografia eletrônica de varredura da liga 1 polarizada por 15 minutos em seu potencial de pite.

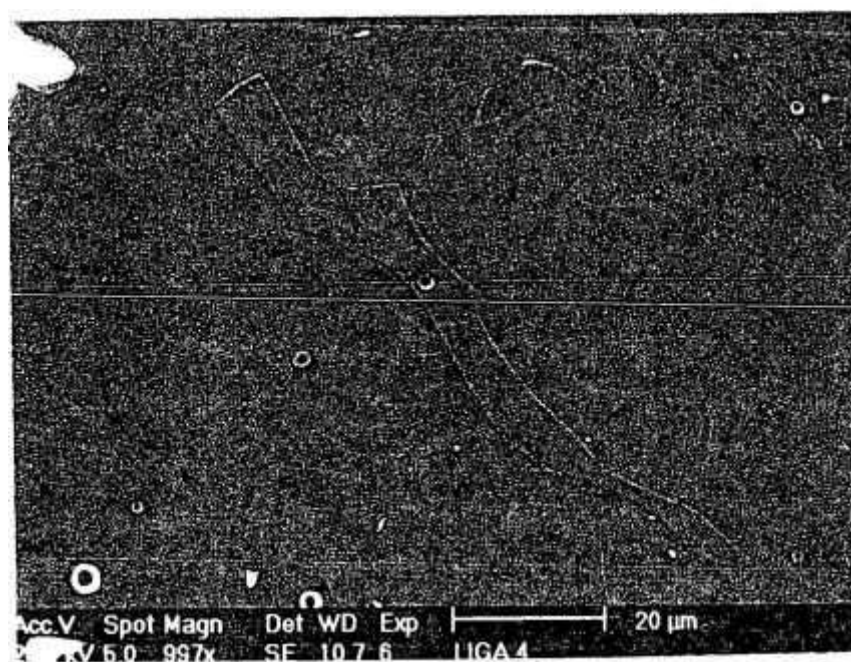


Figura 3.20. Micrografia eletrônica de varredura da liga 4 polarizada por 1 minutos em seu potencial de pite.

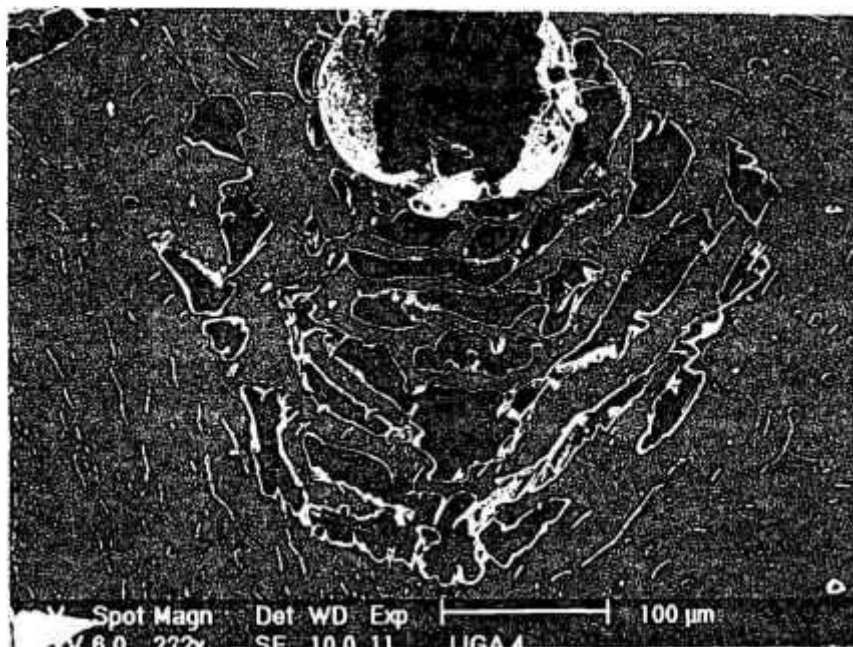


Figura 3.21. *Micrografia eletrônica de varredura da liga 4 polarizada por 15 minutos em seu potencial de pite.*

Podemos observar que os *tamanhos dos pites* não diminuíram com a adição de silício na liga, mas foi notado uma *menor densidade de pite* na liga 4 comparada com a liga 1. Esses resultados estão de acordo com os do item 3.4.2.2.

3.5 CORROSÃO EM FRESTAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Foi realizado ensaio eletroquímico em solução de cloreto de sódio 3,5% com o objetivo de avaliar as ligas em relação a resistência à corrosão em frestas.

3.5.1 CURVAS DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA

Foram obtidas curvas de polarização anódica potenciodinâmicas cíclicas em solução de cloreto de sódio 3,5% das ligas solubilizadas a 1100°C, segundo procedimento descrito no item 2.7.

Na **Figura 3.22** é ilustrada a curva da liga 1. As demais curvas obtidas são similares a esta. Na **Tabela 3.22** são apresentados os valores do potencial de pite (E_p), do potencial de repassivação (E_{rp}) e do ($E_p - E_{rp}$).

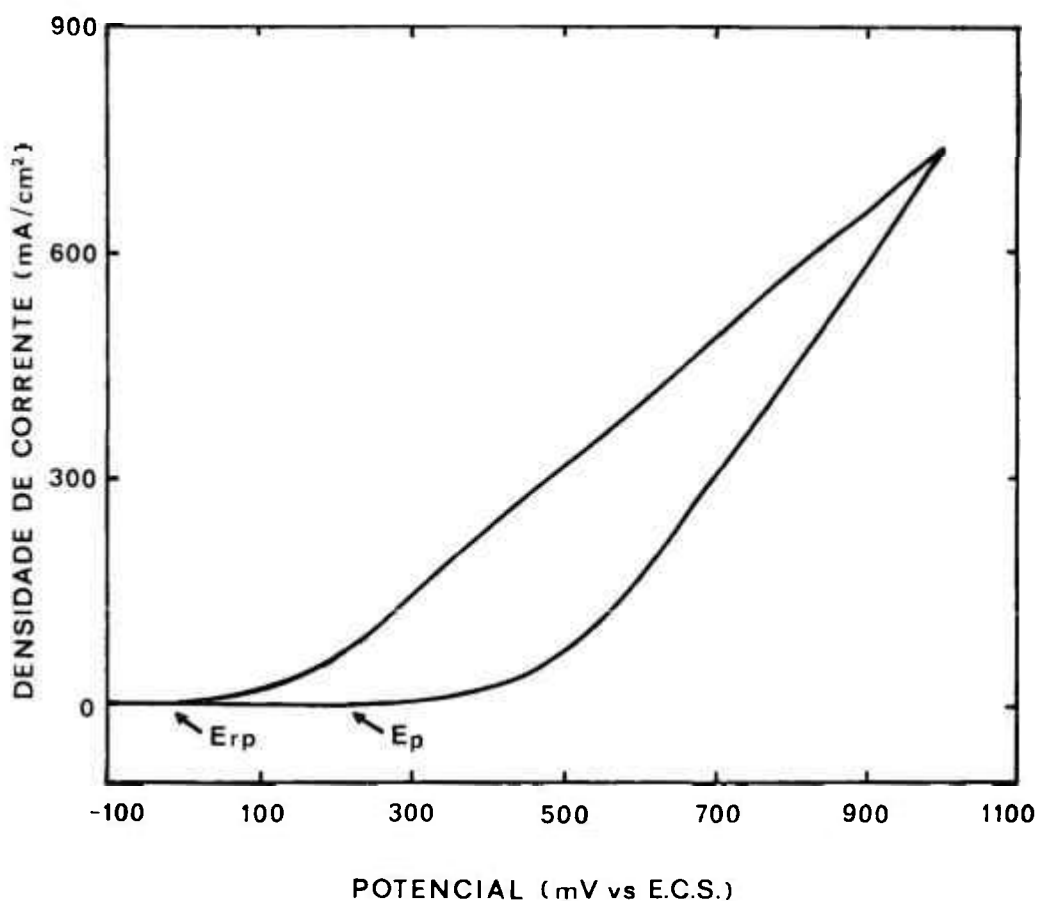


Figura 3.22. Curva de polarização anódica cíclica, em solução de NaCl 3,5% a 25°C, da liga 1 solubilizada a 1100°C por 1h. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tabela 3.22. Potenciais de pite e repassivação, em solução de NaCl 3,5% a 25°C, das ligas solubilizadas a 1100°C por 1h. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Liga	Si (%)	Potencial de pite, E_p (mv vs E.C.S.)	Potencial de repassivação, E_{rp} (mV vs E.C.S.)	$E_p - E_{rp}$ (mV vs E.C.S.)
1	0,62	211	-10	231
2	0,92	252	-29	281
3	1,51	405	-20	425
4	2,46	476	-10	486
5	4,73	>1000	—	—

O valor ($E_p - E_{rp}$) é considerado como determinante da susceptibilidade da liga à corrosão em frestas, como já foi explicado no **CAPÍTULO 1**. Os valores ($E_p - E_{rp}$) para as ligas aumentaram com o teor de silício representando um aumento na susceptibilidade à corrosão em frestas. Esses resultados estão de acordo com os dados encontrados na literatura⁽⁹⁾.

3.6 CORROSÃO INTERGRANULAR DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Ensaio de perda de massa foi realizado em solução de ácido nítrico 65%. A finalidade desse teste foi avaliar as ligas com diferentes condições de tratamentos térmicos em relação a resistência à corrosão intergranular.

3.6.1 ENSAIO DE IMERSÃO PROLONGADA EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO FERVENTE

Foi realizado ensaio de corrosão intergranular nas ligas 1-5 solubilizadas e envelhecidas, segundo o item 2.6.2, para obtenção das velocidades de corrosão. Os resultados do teste são mostrados nas Tabelas 3.23, 3.24 e 3.25 para as ligas solubilizadas a 1200°C, 1300°C e 1400°C respectivamente e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos, a análise desses resultados estão descritos a seguir.

a. Ligas solubilizadas a 1200°C por 1h.

As ligas apenas solubilizadas e as ligas envelhecidas a 480°C por 10 e 100h e a 600°C por 1h foram classificadas em teste de ataque com ácido oxálico como não susceptíveis à corrosão intergranular. As ligas 1 e 2 envelhecidas a 600°C por 20h sofreram completa sensitização, apresentando velocidades de corrosão acima do valor aceitável para as ligas austeníticas que é 0,75 mmpy⁽¹⁴⁾. A liga 3 que tem um teor de silício mais elevado exibiu uma menor susceptibilidade, as ligas 4 e 5 foram classificadas em teste de ataque com ácido oxálico como não susceptíveis.

Com o envelhecimento a 700°C por 1h, as ligas 1 e 2 sofreram sensitização apresentando velocidades de corrosão elevadas e as ligas 3-5 que têm teores de silício mais altos exibiram reduzida susceptibilidade. No envelhecimento a 700°C por 20h, as ligas 1 e 2 sofreram sensitização e apresentaram altas velocidades de corrosão.

Comparando as mudanças microestruturais (Tabela 3.6) das ligas solubilizadas a 1200°C e posteriormente envelhecidas, com os resultados do ensaio de corrosão intergranular, de modo geral, observa-se que as ligas que sofreram sensitização foram as que apresentavam estrutura totalmente austenítica e com grandes quantidades de precipitados de carboneto ao longo dos contornos de grão ou as com menores teores de silício que apresentavam precipitados nos contornos austenita-austenita, nas interfaces austenita-ferrita e dentro dos grãos de ferrita. Pode-se observar também que as ligas com maiores teores de silício não sofreram sensitização. A presença de uma grande quantidade de ferrita na liga austenítica pode evitar a corrosão intergranular, pois a precipitação de carboneto de cromo não se fará de uma forma contínua nos contornos austenita-austenita, ou seja, o carboneto precipitará nos contornos ferrita-ferrita que pela sua geometria não formam redes contínuas. Segundo Kajimura e co-autores⁽³⁶⁾, a razão para a alta resistência à corrosão intergranular dos aços *inoxidáveis duplex* está relacionada com a sua microestrutura que é constituída por finos grãos.

Segundo Devine⁽¹¹⁾, quando os aços *inoxidáveis duplex* (austenítico-ferríticos) são colocados dentro do intervalo de sensitização, a precipitação de carboneto ocorre quase que exclusivamente ao longo do lado ferrítico da interface austenita-ferrita, e apenas uma pequena quantidade de precipitados é formada no lado austenítico da interface austenita-ferrita. Isso ocorre devido ao cromo apresentar

uma maior difusão na fase ferrítica que na austenítica e quase todos os precipitados serão formados pelo cromo vindo do grão de ferrita. Assim, no lado austenítico teremos uma estreita zona empobrecida em cromo e no lado ferrítico teremos uma grande zona empobrecida em cromo. Mesmo sendo estreita a zona empobrecida em cromo do lado austenítico é ela que apresentará menor teor de cromo, isso porque a fase austenítica tem menor teor de cromo comparada com a fase ferrítica, e a corrosão intergranular ocorrerá ao longo dessa zona estreita. Quando os aços inoxidáveis com maiores teores de ferrita são envelhecidos a 600°C por mais de 6h ou a 700°C ocorre um reabastecimento da estreita zona empobrecida em cromo do lado austenítico pelo cromo vindo de dentro do grão austenítico e, com isso, esses aços terão menor susceptibilidade à corrosão intergranular. A teoria de Devine pode ser a explicação para as baixas velocidades de corrosão intergranular das ligas com maiores teores de silício, mesmo envelhecidas dentro do intervalo de sensitização.

A influência da adição de 4,45% de silício ao aço inoxidável AISI 304 sobre a corrosão intergranular foi estudada por Wilde⁽¹⁰⁾. Esse autor verificou que o silício exerce um grande efeito benéfico na liga sensitizada e atribui esse efeito a dois fatores: (1) a presença de uma película rica em silício na superfície das ligas e (2) a tendência para precipitar carboneto de cromo em locais fora dos contornos de grão.

Tabela 3.23. Velocidade de corrosão intergranular das ligas solubilizadas a 1200°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

Tratamento térmico		Velocidade de corrosão (mmpy)				
		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1200°C 1h		—	—	—	—	—
1200°C 1h	480°C 10h	—	—	—	—	—
	480°C 100h	—	—	—	—	—
	600°C 1h	—	—	—	—	—
	600°C 20h	1,07	1,88	0,65	—	—
	700°C 1h	1,39	1,14	0,19	0,22	0,20
	700°C 20h	1,44	0,98	0,17	0,20	0,20

b. Ligas solubilizadas a 1300°C por 1h.

As ligas 1-4 apenas solubilizadas e as ligas 1-4 envelhecidas a 480°C por 10 e 100h e a 600°C por 1h foram classificadas em teste de ataque com ácido oxálico como não susceptíveis à corrosão intergranular.

As ligas 1 e 2 envelhecidas a 600°C por 20h sofreram sensibilização apresentando elevadas velocidades de corrosão, enquanto que as ligas 3 e 4 não sofreram sensibilização.

No envelhecimento a 700°C por 1h, as ligas 1 e 2 não sofreram sensitização e as ligas 3 e 4 foram classificadas em teste de ataque com ácido oxálico como não susceptíveis. Com o envelhecimento a 700°C por 20h, as ligas 1-4 não sofreram sensitização. A maior resistência das ligas solubilizadas a 1300°C em comparação com as ligas solubilizadas a 1200°C deve ser devida aos mais altos teores de ferrita dessas ligas.

Tabela 3.24. Velocidade de corrosão intergranular das ligas solubilizadas a 1300°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

Tratamento térmico		Velocidade de corrosão (mmpy)				
		liga 1	liga 2	liga 3	liga 4	liga 5
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si	2,46 %Si	4,73 %Si
1300°C 1h		—	—	—	—	1,21
1300°C 1h	480°C 10h	—	—	—	—	1,33
	480°C 100h	—	—	—	—	1,68
	600°C 1h	—	—	—	—	0,76
	600°C 20h	1,44	0,77	0,16	0,21	0,56
	700°C 1h	0,17	0,20	—	—	0,60
	700°C 20h	0,21	0,17	0,18	0,17	0,58

A liga 5 solubilizada foi severamente corroída, a alta velocidade de corrosão deve estar relacionada com as zonas empobrecidas em cromo resultantes da precipitação de carboneto de cromo. Com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento da liga 5, houve uma diminuição na velocidade de corrosão intergranular, mas mesmo assim permaneceu relativamente alta, devido principalmente aos precipitados que foram observados nos contornos ferrita-ferrita ou próximos deles.

Tabela 3.25. *Velocidade de corrosão intergranular das ligas solubilizadas a 1400°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.*

Tratamento térmico		Velocidade de corrosão (mppy)		
		liga 1	liga 2	liga 3
		0,62 %Si	0,92 %Si	1,51 %Si
1400°C 1h		0,18	0,20	0,22
1400°C 1h	480°C 10h	0,10	0,18	0,12
	480°C 100h	0,18	0,17	0,19
	600°C 1h	0,12	0,08	0,09
	600°C 20h	0,42	0,43	0,19
	700°C 1h	0,07	0,08	0,09
	700°C 20h	0,16	0,08	0,09

c. Ligas solubilizadas a 1400°C por 1h.

As ligas 1-3 solubilizadas a 1400°C apresentaram baixas velocidades de corrosão intergranular, e com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento não se observou sensitização nessas ligas.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

Esse trabalho permite as seguintes conclusões de acordo com os resultados obtidos:

1. A quantidade de ferrita delta no aço inoxidável *Fe-18Cr-8Ni* aumenta com o teor de silício.
2. As ligas com silício solubilizadas a 1300°C apresentam uma maior quantidade de ferrita delta comparadas com as ligas solubilizadas a 1200°C.
3. As ligas solubilizadas a 1300°C apresentam, de modo geral, uma diminuição no teor de ferrita delta com o aumento da temperatura de envelhecimento e com o aumento do tempo de envelhecimento.
4. O teor de ferrita delta é independente do teor de silício nas ligas solubilizadas a 1400°C. Nas ligas envelhecidas, de modo geral, o teor de ferrita diminui com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento. As ligas com altos teores de silício fundem quando solubilizadas a 1400°C.
5. A resistência à corrosão das ligas solubilizadas, em solução de H₂SO₄, aumenta significativamente com o teor de silício até 2,46% e depois diminui.

6. A resistência à corrosão por pite das ligas solubilizadas, em solução de FeCl_3 , aumenta com o teor de silício e esse aumento é mais pronunciado com o aumento do volume da solução pela área superficial da amostra. Com o aumento do teor de silício nas ligas há uma diminuição nos *tamanhos dos pites* e na *densidade de pite*.

7. O *potencial de pite* das ligas solubilizadas, em soluções de HCl e NaCl, aumenta com o teor de silício. Esse aumento indica uma diminuição na susceptibilidade à corrosão por pite. Com o envelhecimento dessas ligas há uma diminuição no *potencial de pite* indicando um aumento na susceptibilidade à corrosão por pite. As ligas solubilizadas a 1300°C apresentam *potenciais de pite* mais elevados comparadas com as ligas solubilizadas a 1200°C , isso significa uma maior resistência dessas ligas à corrosão por pite.

8. A *densidade de pite* diminui com o aumento do teor de silício nas ligas solubilizadas quando polarizadas em solução de NaCl.

9. O *potencial de pite* das ligas solubilizadas diminui com o aumento da concentração de Cl^- no eletrólito indicando um aumento na susceptibilidade à corrosão por pite. O *potencial de nucleação de pite* das ligas solubilizadas diminui linearmente com o aumento do

$\log[\text{Cl}^-]$ no eletrólito. Em soluções com menores concentrações de Cl^- o silício tem uma maior influência na resistência à iniciação de pite.

10. Em solução contendo íons cloreto os pites nuclearam tanto na fase austenítica como na fase ferrítica.
11. A susceptibilidade à corrosão em frestas, em solução de NaCl , aumenta com o teor de silício nas ligas solubilizadas.
12. As ligas solubilizadas a 1200°C e as envelhecidas a 480°C por 10 e 100h e a 600°C por 1h não são susceptíveis à corrosão intergranular em solução de HNO_3 . A adição de mais que 1,51% de silício nas ligas envelhecidas a 600°C por 20h e a 700°C por 1 e 20h resulta na diminuição da susceptibilidade à corrosão intergranular.
13. As ligas com menos que 2,46% de silício, solubilizadas a 1300°C e envelhecidas, não são susceptíveis à corrosão intergranular (exceto as ligas com menos que 0,92% de silício envelhecidas a 600°C por 20h).
14. As ligas solubilizadas a 1300°C em comparação com as ligas solubilizadas a 1200°C apresentam uma maior resistência à corrosão intergranular devida aos mais altos teores de ferrita dessas ligas.

15. A maior resistência à corrosão generalizada, à corrosão por pite e à corrosão intergranular das ligas contendo silício está provavelmente associada à formação de uma película passiva mais resistente. O aumento da resistência à corrosão intergranular das ligas com maiores teores de ferrita está relacionado com a sua microestrutura onde não são formadas redes contínuas de zonas empobrecidas em cromo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Identificar e caracterizar os precipitados e as películas passivas formadas sobre as ligas com silício através de difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão.
2. Correlacionar os tipos e a composição dos precipitados formados com as temperaturas e tempos de envelhecimento em ligas sem e com silício.
3. Estudar o efeito da adição de silício ao aço *inoxidável austenítico AISI 304* sobre a resistência à corrosão sob tensão fraturante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TANAKA, D.K.; WOLYNEC, S.; KAJIMOTO, Z.P.; DI GIORGI, F.; CHAVES, R.; ALONSO, N. Corrosão de aços inoxidáveis austeníticos na indústria. **Metalurgia - ABM**, 46(391):458-64, 1990.
2. SILVA, A.L.C.; MEI, P.R. **Aços e ligas especiais**. São Paulo, SP, Pannon, 1988.
3. BERRY, W. E. **Corrosion in nuclear applications**. New York, John Wiley Sons, 1971.
4. CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 5.ed. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1982.
5. PECKNER, D. & BERNSTEN, I.M. **Handbook of stainless steels**. New York, McGraw-Hill, 1977.
6. GNANAMOORTHY, J.B. Corrosion of austenitic stainless steels in aqueous environments. **Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.**, 97(3/4):495-511, 1989.
7. SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steels**. New York, John Wiley Sons, 1979.
8. SILVA, A.L.C. & MEI, P.R. **Tecnologia dos aços**. São Paulo, SP, Hamburg, 1981.
9. WILDE, B. E. The influence of silicon on the pitting corrosion resistance of on 18Cr-8Ni stainless steel. **Corrosion**, 42(3):147-51, 1986.
10. WILDE, B. E. Influence of silicon on the intergranular corrosion behavior of 18Cr-8Ni stainless steels. **Corrosion**, 44(10):699-704, 1988.
11. DEVINE, T. M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 Stainless Steel. **Journal of the Electrochemical Society**, 126(3):374-85, 1979.
12. BUCHARD, T.L. & LEHWING, C.R. **Princípios de tratamento de águas industriais**. São Paulo, Drew, 1979.
13. SEO, M.; HULTQUIST, G.; LEYGRAT, C.; SATO, N. The influence of minor alloying elements (Nb, Ti and Cu) on the corrosion resistivity of ferritic stainless steel in sulfuric acid solution. **Corrosion Science**, 26(11):949-60, 1986.
14. RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo, Hemus, s.d.

15. SEDRIKS, A.J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. *Corrosion*, 42(7):376-89, 1986.
16. DEVINE, T.M. & DRUMMOND, B.J. Use of accelerated intergranular corrosion tests and pitting corrosion tests to detect sensitization and susceptibility to intergranular stress corrosion cracking in high temperature water of duplex 308 stainless steel. *Corrosion*, 37(2):104-15, 1981.
17. JOSHI, A. & STEIN, D.F. Chemistry of grain boundaries and its relation to intergranular corrosion of austenitic stainless steel. *Corrosion*, 28(9):321-30, 1972.
18. BAIN, E.C.; ABORN, R.H.; RUTHERFORD, J.J.B. The nature and prevention of intergranular corrosion in austenitic stainless steels. *Transactions of American Society for Steel Treating*, 21(6):481-509, 1933.
19. PICKERING, F.B. Physical metallurgy of stainless steel developments. *International Metals Reviews*, 21(12):227-68, 1976.
20. CHUNG, P. & SZKLARSKA-SMILOWSKA, Z. The effect of heat treatment on the degree of sensitization of type 304 stainless steel. *Corrosion*, 37(1):39-50, 1981.
21. ARMIJO, J.S. Impurity adsorption and intergranular corrosion of austenitic stainless steel in boiling $\text{HNO}_3\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solutions. *Corrosion Science*, 7:143-50, 1967.
22. COWAN II, R.L. & TEDMON Jr., C.S. Intergranular corrosion of iron-nickel-chromium alloy. IN: FONTANA, M.G. & STAEHLE, R.W., ed. *Corrosion Science and Technology*. New York, Plenum, 1973. v.3, p.293-400.
23. COLOMBIER, L. & HOCHMANN, J. *Stainless and heat resisting steels*. New York, St. Martin's, 1968.
24. MANNING, P.E.; DUQUETTE, D.J.; SAVAGE, W.F. The effect of test method and surface condition on pitting potential of single and duplex phase 304L stainless steel. *Corrosion*, 35(4):151-7, 1979.
25. MANNING, P.E.; LYMAN, C.E.; DUQUETTE, D.J. A STEM examination of the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel. *Corrosion*, 36(5):246-51, 1980.
26. LUMSDEN, J.B. & STOCKER, P.J. Grain boundary composition of unsensitized and sensitized duplex stainless steel. *Corrosion*, 37(1)60-2, 1981.

27. SCHIAPPARELLI, E.R. & CÁCERES, S.P. Effect of the direction of the inclusions on the tested surface on susceptibility to pitting corrosion in stainless steels. **Journal of Materials Science**, 26:1454-8, 1991.
28. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Influence of sulfide inclusions on the pitting corrosion of steels. **Corrosion**, 28(10):388-96, 1972.
29. BROOKES, H.C. & GRAHAM, F.J. Influence of the electrolyte and alloy composition on the pitting behavior of stainless steel alloys. **Corrosion**, 45(4):287-93, 1989.
30. CIELAK, W.R. & DUQUETTE, D.J. An electrochemical study of the pit initiation resistance of ferritic stainless steels. **Journal of the Electrochemical Society**, 134(3):533-7, 1985.
31. LIZLOVS, E.A. & BOND, A.P. Anodic polarization of some ferritic stainless steels in chloride media. **Journal of the Electrochemical Society**, 116(5):574-9, 1969.
32. CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica**. São Paulo, McGraw-Hill, 1978. v.2.
33. BANDY, R. & VAN ROOYEN, D. Properties of nitrogen-containing stainless alloy designed for high resistance to pitting. **Corrosion**, 41(4):228-33, 1985.
34. TOMASHOV, N. D.; CHERNOVA, G. P.; MARCOVA, O. N. Effect of supplementary alloying in elements stainless steel. **Corrosion**, 20(5):166-73, 1964.
35. ROBISON, F.P.A. & VAN BILJON, P. The substitution of molybdenum with vanadium in cast austenitic stainless steel alloys. **Corrosion**, 41(4):220-8, 1985.
36. KAJIMURA, H.; OGAWA, K.; NAGANO, H. Development and modification of stainless steels for nuclear fuel reprocessing plants. In: NORDBERG, H. & BJORKLUND, J. eds **Applications of stainless steel: proceedings of the conference, held in Stockholm June 9-11, 1992**. s.l., Kristianstads, 1992. v.2, p.786-94.
37. WILDE, B. E. Influence of silicon on the corrosion characteristics of 18Cr-8Ni type stainless steel in dilute sulfuric acid. **Corrosion**, 44(10):711-6, 1988.
38. AILOR, W.H. **Handbook on corrosion testing and evaluation**. New York, John Wiley Sons, 1971.
39. WANG, J.H.; SU, C.C.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Effects of Cl⁻ concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel. **Corrosion**, 44(10):732-7, 1988.

40. KOBAYASHI, D.Y. Efeito do nióbio na resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos. São Paulo, 1985. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
41. HOSPADARUK, V. & PETROCELLI, J.V. The pitting potencial of stainless steels in chloride media. **Journal of the Electrochemical Society**, 113(9):878-83, 1966.
42. OLEFJORD, I. & ELFSTROM, B. The composition of the surface during passivation of stainless steels. **Corrosion**, 38(1):46-52, 1982.
43. RHODIN, T.N. Oxide films on stainless steels. **Corrosion**, 12:123-33, 1956.
44. CHIAVERINI, V. **Tecnologia mecânica**. São Paulo, McGraw-Hill, 1977. v.1.
45. CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1982.
46. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for steel casting, austenitic, alloy, estimating ferrite content thereof**. (ASTM A800-82). In: ANNUAL book of ASTM standards, part 1: Ferrous castings; ferroalloys; shipbuilding. 1984, p.528-34.
47. LINNERT, G.E. Welding characteristics of stainless steels. **Metals Engennering Quarterly**. 4(7):1-15, 1967.
48. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by the use of ferritic chloride solution**. (ASTM G48-76). In: ANNUAL book of ASTM standards, part 10: Metals-physical, mechanical, corrosion testing. 1980, p.973-5.
49. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard pratices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels**. (ASTM A262). In: ANNUAL book of ASTM standards, part 10: Metals-physical, mechanical, corrosion testing. 1980, p.1-27.
50. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements**. (ASTM G5-82). In: ANNUAL book of ASTM standards, part 3: Metal corrosion, erasion and wear. 1983, p.122-32.
51. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for conventions applicable to electrchemical measurements in corrosion testing**. (ASTM G3-74). In: ANNUAL book of ASTM standards, part 3: Metal corrosion, erasion and wear. 1983, p.100-8.

52. SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**, 10A(4):512-4, 1979.
53. GAZIRE, R.C. Efeito da velocidade de resfriamento na microestrutura de solidificação de aços inoxidáveis austeníticos tipo AISI 316 com adições de boro.. São Paulo, 1993. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo).
54. ARMIJO, J.S.; WILDE, B.E. Influence of silicon and manganese on corrosion behavior of austenitic stainless steels. **Corrosion**, 24(12):393-402, 1968.
55. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard recommended practice for examination and evaluation of pitting corrosion**. (ASTM G46-76). In: ANNUAL book of ASTM standards, part 10: Metals-physical, mechanical, corrosion testing. 1980, p.957-63.
56. PAHKALA, A.; SUUTALA, N.; KARJALAINEN, P. Effect of environmental parameters on the pitting resistance of stainless steels. In: NORBERG, H. & BJORKLUND, J. eds **Applications of stainless steel: proceedings of the conference, held in Stockholm June 9-11, 1992**. s.l., Kristianstads, 1992. v.1, p.468-76.
57. JOHNSON, M.J. Relative critical potentials for pitting corrosion of some stainless steels. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Localized corrosion - Cause of metal failure: a symposium presented at the 74. annual meeting of the ASTM, Atlantic city, 27 June - 2 July, 1971**. Philadelphia, 1972. p.262-72. (ASTM Technical Publication, 516).