

PMT - 594

*Influência do Nióbio na
Corrosão por Pite dos Aços
Inoxidáveis Ferríticos*



Prof^o Neusa Alonso Falleiros

Sérgio Finger

n^o usp.: 1.996.869

Dezembro 1998

SUMÁRIO

RESUMO	3
INTRODUÇÃO	4
I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
Corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em meio aquoso	5
Descrição do aço	5
Efeito do carbono e nitrogênio	6
Corrosão intergranular e generalizada nos aços inoxidáveis ferríticos	6
Efeito de carbono e nitrogênio	6
Efeito do molibdênio	8
Efeito do nióbio	9
Corrosão generalizada efeito do Nb	10
Corrosão por pite de aços inoxidáveis ferríticos	12
Corrosão por pite em solução contendo íons cloreto	12
Crescimento do pite	13
Efeito das inclusões	16
Efeito do enxofre	17
Efeito do nióbio	18
Ensaio de polarização anódica	19
II – MATERIAIS E MÉTODOS	21
Procedimento experimental	21
Materiais	22
Aços ensaiados – composição química	22
Preparação dos corpos-de-prova	22
Preparação do eletrólito	24
Equipamentos	24
Equipamentos empregados nos ensaios eletroquímicos	24
Equipamentos empregados nos exames morfológicos dos pites	25
Métodos Experimentais	26
Caracterização microestrutural	26
Ensaio eletroquímico	28
Ensaio potenciodinâmico	28

III - RESULTADOS	29
IV - DISCUSSÃO	48
V - CONCLUSÕES	52
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

RESUMO

O intuito deste trabalho é estudar a influência da adição de nióbio nos aços inoxidáveis ferríticos contendo em média 17% de cromo, sobre a resistência a corrosão por pite.

Para tanto foram utilizadas ligas Fe – Cr, Fe – Cr – Mo, Fe – Cr – Nb de modo a verificar o efeito sobre a resistência a corrosão por pite do Nb e sua comparação com o elemento Mo. A corrosão por pite foi estudada em solução 3,5% NaCl através de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica.

Os resultados obtidos nesta primeira fase não indicam grande influência do nióbio na variação do potencial de nucleação de pite estável, nem tão pouco na do potencial de proteção. Esta conclusão é válida para os aços estudados no presente trabalho, que se caracterizam pela presença de impurezas como (S) e o (P), em teores comuns aos aços comerciais. Existe a evidência experimental descrita na literatura (ref. 44) do efeito maléfico da presença de impurezas (no caso o enxofre) sobre a resistência à corrosão por pite.

Uma continuação deste trabalho seria o estudo de aços de alta pureza, elaborados com baixos teores de enxofre e fósforo.

INTRODUÇÃO

A corrosão por pite consiste em uma corrosão localizada que ocorre em materiais capazes de se passivar e expostos a meios corrosivos (contendo ânions agressivos específicos, em particular, cloretos) ocasionando a formação de cavidades na superfície do metal.

Os aços inoxidáveis são as ligas metálicas mais amplamente utilizadas quando se visa proteção contra a corrosão. No entanto estes materiais são susceptíveis a vários tipos de corrosão, o que justifica sua pesquisa para entendimento dos mecanismos e conseqüente melhoria de desempenho .

Este trabalho visa estudar o comportamento de aços inoxidáveis ferríticos com dois teores de nióbio, quanto a resistência a corrosão por pite, utilizando o método da polarização potenciodinâmica cíclica.

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em meio aquoso

Este primeiro capítulo é dedicado a explicar o que são os aços inoxidáveis ferríticos (características, propriedades) bem como a corrosão por pite nos aços AISI 430.

Descrição do aço

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas a base de ferro, que contêm de 11% a 26% de Cr . A Figura 1 apresenta o diagrama das fases em equilíbrio para o sistema ferro-cromo . As ligas com 17% de cromo , nas temperaturas inferiores ao ponto de fusão, constituem-se de uma solução sólida alfa (α) de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC).

Devido a estas ligas serem resfriadas rapidamente até a temperatura ambiente não ocorre a precipitação de outras fases e disto resulta que as ligas Fe-17% Cr são monofásicas de estrutura CCC.

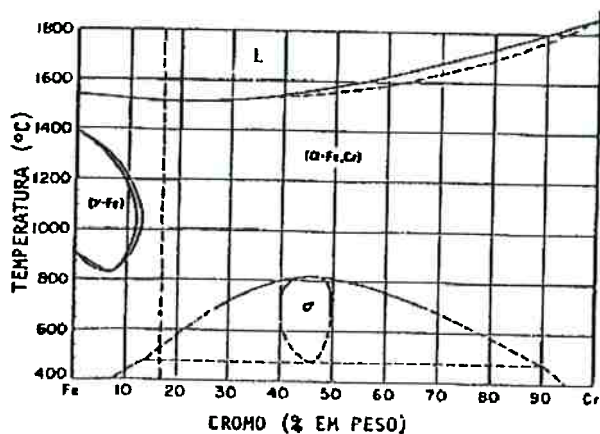


Figura 1.1 - Diagrama de fases em equilíbrio para o sistema ferro-cromo. O teor assinalado com a linha tracejada simboliza o de 17% em peso de cromo¹ .

Efeito do carbono e nitrogênio

A presença de carbono e nitrogênio nas ligas ferro-cromo amplia o campo de duas fases, austenita mais ferrita ³ ($\alpha' + \gamma$). Por exemplo, para teores superiores a 0,03% de carbono mais nitrogênio, as ligas com 17% de cromo têm estrutura ($\alpha + \gamma$), nas temperaturas próximas de 1100 °C.

Uma liga Fe-17%Cr, com teores de carbono e nitrogênio suficientemente baixos para permitir uma estrutura totalmente ferrítica, quando aquecida a temperaturas superiores a 1150 °C, sofrerá um acentuado crescimento de grão, e todo carbono e nitrogênio estarão em solução sólida. Entretanto, com o resfriamento, a solubilidade de carbono e nitrogênio na matriz diminui, e ocorre a precipitação de carbonetos complexos, tais como $(Cr, Fe)_7C_3$ e $(Cr, Fe)_{23}C_6$, e nitretos de cromo (Cr_2N), principalmente nos contornos de grão. Esta precipitação de carbonetos e nitretos intergranulares, além de prejudicar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos, devido à perda da tenacidade do material, torna estes aços susceptíveis à corrosão intergranular⁵.

Corrosão intergranular e generalizada nos aços inoxidáveis ferríticos

Efeito de carbono e nitrogênio

Quando os aços inoxidáveis ferríticos são aquecidos até temperaturas superiores a 950 °C e, depois, são resfriados até a temperatura ambiente, eles podem tornar-se susceptíveis à corrosão intergranular¹¹.

Atualmente, para explicar este fenômeno, é aceita a teoria de empobrecimento do teor de cromo nas áreas adjacentes a carbonetos e nitretos de cromo precipitados nos contornos de grão. A aplicação desta teoria, geralmente aceita para os aços inoxidáveis austeníticos, no caso da corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos não era a princípio aceita, pelo fato de que as

faixas de temperaturas de sensitização e recuperação no caso dos aços inoxidáveis austeníticos são, respectivamente, as faixas de temperaturas de recuperação e sensitização no caso dos ferríticos, isto é, são opostas.

Os aços inoxidáveis austeníticos são sensitizados devido à precipitação de carbonetos e nitretos de cromo, a qual ocorre em temperaturas entre 400 °C a 800 °C, e sua recuperação é obtida por aquecimento a temperaturas acima de 950 °C, nas quais os carbonetos e nitretos de cromo são dissolvidos e, através de têmpera, impedidos de precipitar. Por outro lado, os aços inoxidáveis ferríticos tornam-se sensitizados quando aquecidos a temperaturas maiores do que 950 °C, sendo sua recuperação obtida por aquecimento a temperaturas na faixa de 700 °C a 850 °C³.

A teoria atualmente aceita para explicar o ataque intergranular quando ligas ferro-cromo são aquecidas acima de 950 °C esta baseada na evidência experimental da existência de precipitados nos contornos de grão nas ligas susceptíveis a corrosão intergranular, e a ausência destes precipitados nas ligas resistentes a corrosão⁴⁴. A explicação para a corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos foi justificada pelo empobrecimento do teor de cromo nas áreas adjacentes aos precipitados de carbonetos e nitretos de cromo, permitindo que regiões vizinhas aos contornos de grão fiquem com um menor teor de cromo¹⁵.

Quando um aço inoxidável ferrítico é aquecido a temperaturas acima de 950 °C, os carbonetos e nitretos de cromo dissolvem-se em solução sólida. Se o teor de intersticiais é suficientemente baixo, eles serão conservados em solução sólida quando rapidamente resfriados até a temperatura ambiente, e com isso o material não sofrerá corrosão intergranular.

Entretanto se ligas supersaturadas em carbono e nitrogênio forem aquecidas a temperaturas entre 500 °C e 950 °C, ocorrerá a precipitação de carbonetos e nitretos em contornos de grão, para aliviar a supersaturação. Se a temperatura estiver entre 700 °C e 950 °C, assim que ocorre a precipitação, o

cromo passará a difundir-se da matriz para as áreas adjacentes aos carbonetos e nitretos de cromo (áreas empobrecidas em cromo). Com essa difusão não haverá corrosão intergranular, embora após a precipitação e a difusão o teor de cromo da matriz seja menor.

Já para temperaturas entre 500 °C e 700 °C a precipitação dos carbonetos e nitretos é rápida mas a difusão do cromo para as regiões empobrecidas é lenta, sendo necessários longos tempos de recuperação nessas temperaturas. Em tempos curtos, as regiões adjacentes aos carbonetos e nitretos permaneceram empobrecidas em cromo, e portanto o material estará susceptível a corrosão intergranular ⁴⁴.

Efeito do molibdênio

No sistema ferro-cromo-molibdênio (uma das ligas ensaiadas) é importante citar a precipitação da fase chi (X). A fórmula estequiométrica aproximada dessa fase foi determinada como sendo Fe₃CrMo. Para altos teores de molibdênio ocorre a precipitação da fase épsilon (ε) de composição Fe₇Mo₆.

Uma liga Fe - 17%Cr - 1%Mo, nas temperaturas de 900 °C e 815 °C, constitui-se numa liga monofásica de fase α, não apresentando precipitação de fase σ ou fase X ².

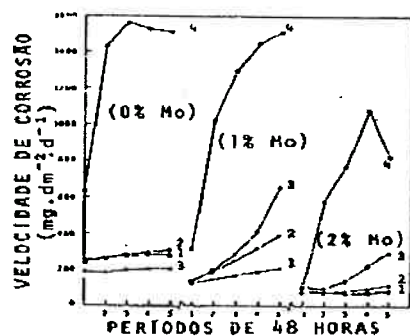


Figura 1.2 – Efeito do tratamento térmico sobre a resistência à corrosão intergranular em solução em ebulição de ácido nítrico a 65% para aços com 18% de cromo contendo 0% a 2% de molibdênio

- (1) 816 °C por 1 hora, com tempera em água;
- (2) 816 °C por 1 hora, resfriado ao ar;
- (3) 843 °C por 1 hora, resfriado no forno até 593 °C e então, resfriado ao ar;
- (4) 927 °C por 1 hora, com têmpera em água.¹⁷

A figura 1.2 ⁽¹⁷⁾ representa o efeito da adição de 1% e 2% de molibdênio em aços inoxidáveis ferríticos com 18% de cromo, em função do tratamento térmico. Esses resultados mostram que os aços que contêm 1% ou 2% de molibdênio são mais influenciados pela velocidade de resfriamento do que os aços sem molibdênio.

Ligas contendo 25%Cr e 3%Mo apresentaram apreciável resistência a formação de pites de corrosão. O aumento da resistência desses aços inoxidáveis à corrosão por pite é atribuído a formação de um composto insolúvel de molibdatos na superfície do material, propiciando a repassivação de pites através da formação de uma película de sal de molibdatos estável, que impede a dissolução do metal⁴⁴.

Efeito do nióbio

Um modo de se controlar o efeito dos elementos intersticiais é através da adição de elementos de liga que formem carbonetos e nitretos preferencialmente ao cromo. Estes elementos são chamados estabilizadores e, entre eles, tem-se o nióbio, o titânio, o tântalo e o zircônio ³.

Um aço estabilizado com nióbio torna-se resistente à corrosão intergranular mesmo em meios fortemente oxidantes, como é caso do ácido nítrico. Verificou-se experimentalmente que, em solução de ácido nítrico a 65%, um aço estabilizado com titânio comporta-se como um material não estabilizado, enquanto que um aço estabilizado com nióbio oferece boa resistência a corrosão¹⁷. Isso seria devido à dissolução dos carbonetos de titânio em ácido nítrico, uma vez que os de nióbio não são atacados por esse ácido ³.

As ligas ferro-cromo –nióbio apresentam como característica a formação e a possível precipitação da fase de Laves, representada pela fórmula $(\text{Fe}, \text{Cr})_2 \text{Nb}$ ⁶. Com a observação do envelhecimento de ligas Fe-15%Cr - 1,8% Nb e Fe-9%Cr-0,8%Nb na faixa de temperatura de 550 °C a 700 °C, notou-se a

precipitação de uma fase $(\text{Fe, Cr})_2\text{Nb}$ com características estruturais similares às da fase Fe_2Nb das ligas binárias ferro-nióbio.

A presença da fase de Laves (Fe_2X) é caracterizada também nos aços inoxidáveis ferríticos que contêm molibdênio e nióbio. Em um aço de composição 19,0% Cr, 2,0% Mo, 0,008% C, 0,003% N e 0% a 0,7% de Nb, recozido a 930 °C, detectaram-se carbonetos e nitretos de nióbio, com o nióbio excedente precipitado como fase de Laves $(\text{Fe,Cr})_2\text{Nb}$ ⁷. Para um aço com 18,64% Cr, 1,97% Mo, 0,008% C, 0,0079% N 0,30% Nb e 0,32% Ti, que o recozimento a 700 °C por uma hora promove apreciável precipitação da fase de Laves com composição $(\text{Fe, Cr})_2 (\text{Mo, Ti, Nb})$, e que recozimentos acima de 900 °C dissolvem esta fase ⁸.

Antes, porém, de promover a precipitação da fase de Laves, o nióbio forma carbonetos e nitretos preferencialmente a cromo ^{3, 9}, e estes tem sido o principal motivo da sua adição aos aços inoxidáveis ferríticos, devido à necessidade de se controlar os intersticiais carbono e nitrogênio. O teor de nióbio necessário para a completa estabilização é de oito a onze vezes o teor de carbono mais nitrogênio desses aços ³. O nióbio não utilizado na estabilização de carbono e nitrogênio poderá precipitar-se como fase de Laves.

Corrosão generalizada efeito do Nb

Atribui-se ao Nb alterações microestruturais e eletroquímicas que modificam o comportamento de ligas com diferentes teores de Nb. A queda na taxa de corrosão generalizada é uma dessas alterações de comportamento. Enquanto uma liga sem Nb apresenta carbonetos de cromo e sulfetos de manganês e inclusões de sílica e alumina, ligas contendo Nb apresentam carbonitritos de Nb e inclusões de óxido de silício e alumínio associados a sulfetos de Nb e precipitados de Fe_2Nb .

Em um ensaio de imersão em ácido sulfúrico 0,5 M , o sulfeto de manganês é mais facilmente atacado pelo ácido e os produtos da dissolução dos sulfetos metálicos estimula a dissolução anódica⁴⁵. Por outro lado o Nb combina-se com o enxofre nas regiões próximas as inclusões de óxido de silício e manganês e não dissolve como o sulfeto de manganês.

Adições de Nb a aços ferríticos inoxidáveis em quantidades maiores do que as necessárias para estabilizar os elementos intersticiais provocam uma considerável diferença no comportamento corrosivo dessas ligas⁴⁵.

Corrosão por pite de aços inoxidáveis ferríticos

Corrosão por pite em solução contendo íons cloreto

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que ocorre quando materiais capazes de se passivarem são expostos a um meio contendo ânions agressivos específicos, em particular, cloretos. Sua principal característica é a formação de cavidades na superfície do metal, sendo uma das formas de corrosão mais frequentes e de maior preocupação nos aços inoxidáveis²⁷.

A nucleação e o crescimento dos pites são processos diferentes. No primeiro caso, há uma dissolução dos sítios ativos existentes na película passiva, enquanto que no crescimento ocorre a dissolução do metal base pela solução contida no interior do pite^{27, 35}.

A nucleação de um pite é precedida da ruptura da película passiva, promovida geralmente pelos íons Cl^- ou outros íons halogêneos. São numerosos os modelos que procuram explicar os mecanismos de atuação destes íons na ruptura da película passiva^{27, 36}.

⇒ *Adsorção de íons cloreto* – Nesse caso considera-se que a formação do pite seja resultado de uma adsorção competitiva entre o oxigênio e íons cloreto na película passiva;

⇒ *Migração de íons cloreto pela película passiva* – Consiste na proposta de que o pite é formado quando os íons cloreto atingem a interface metal/película, pela migração destes íons através da película. Uma vez *quebrada a película passiva* a presença de íons cloreto nela (película) diminuiria a tensão superficial da interface película/solução, que pela interação repulsiva entre íons poderia causar a abertura de fendas na película, levando à formação de pites;

⇒ *Formação de cloretos metálicos estáveis* – Já este modelo considera que determinada concentração de íons cloreto na solução, combinada com uma diferença acentuada de potencial entre o metal e a solução, torna um cloreto $MeCl$, mais estável termodinamicamente que o óxido/óxido-hidróxido que forma a película passiva;

⇒ *Coalescimento de lacunas catiônicas na película passiva* – Por fim este modelo assume que a película passiva possua estrutura cristalina, ocorrendo a difusão de ânions da interface película/solução para a interface metal/película, enquanto que a difusão dos cátions é no sentido contrário. Os cátions, ao deixarem a interface metal/película, criam uma lacuna, que tende a se difundir para o interior do metal. Mas caso o fluxo de cátions para a interface película/solução seja maior que o fluxo de lacunas para o interior do metal, ocorrerá um acúmulo de lacunas na interface metal/película, que podem coalescer e dar origem a uma ruptura local da película. Os íons cloreto favoreceriam o processo, pois sua adsorção nas camadas externas da película passiva promoveria um aumento do fluxo de cátions em direção à solução.

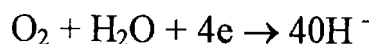
Crescimento do pite

Para o crescimento do pite ³⁷, formalizou-se ³⁷ a chamada "Teoria da Acidificação", propondo que o crescimento é causado por mudanças do pH da solução presente no interior do pite. De fato, provou-se ³⁸ que a solução presente no interior do pite deve possuir uma composição diferente da composição média da solução.

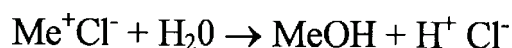
As mudanças de pH mencionadas ³⁷ conduzem a um processo autocatalítico de crescimento do pite. Após a nucleação do pite, o metal entra em contato com a solução, ocorrendo uma dissolução representada pela reação :



Os elétrons gerados são consumidos em reações de redução que ocorrem ao redor do pite. Uma destas, reações pode ser a de redução do oxigênio.



Por outro lado, a dissolução do metal dentro do pite causa um acúmulo de cargas positivas (Me^{z+}) nesta região, que, por atração eletrostática, atraem os ânions (Cl^{-}) presentes na solução. Como resultado, haverá uma alta concentração do cloreto do metal no interior do pite. O sal (MeCl), entretanto, é hidrolisado, gerando H^{+} :



Os íons H^{+} e Cl^{-} resultantes acidificam o meio e estimulam a dissolução de mais íons Me^{+} do metal e o processo descrito anteriormente é repetido e acelerado com o tempo. Na figura 3 temos a representação esquemática do processo.

Além das diferenças de pH encontradas dentro e fora do pite,³⁸ Vale salientar a importância de mudanças de potencial entre as duas regiões citadas. A película passiva é destruída³⁵, ocorrendo, portanto, a formação de um par galvânico entre a região anódica, representada pelo pite, e a região catódica, representada pelo restante da superfície passiva. Porém, como a área da superfície do pite é muito menor do que a superfície total, cria-se uma forte densidade de corrente na região anódica, ou seja, no interior do pite. Com isso, ocorre

localmente a, já mencionada, diminuição do pH, recaindo no processo autocatalítico, de crescimento de pite.

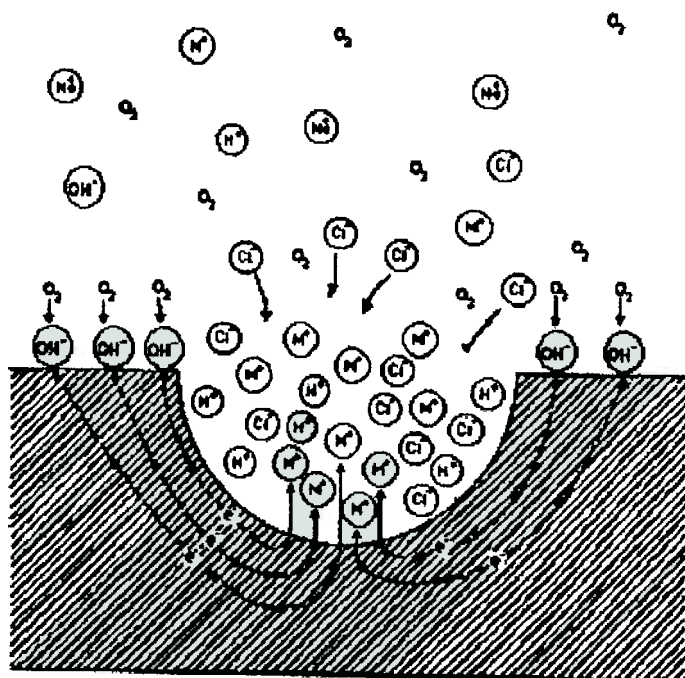


Figura 1.3. Esquema do processo autocatalítico de crescimento de pite³⁷

A manutenção do processo autocatalítico só é possível caso não ocorra repassivação da superfície dos pites. Isto seria conseguido através de uma acidificação crítica, ou seja, de um pH crítico. Esta acidificação depende do produto da densidade de corrente no pite pela profundidade do mesmo²⁷. Quanto mais profundo o pite, maiores seriam as variações de composição, bem como de pH da solução contida no interior do mesmo.

A propagação do pite pode ser entendida como um processo onde há uma competição entre espécies passivas e espécies agressivas adsorvidas no metal.

Qualquer que seja o mecanismo de formação, existem diversos fatores que influenciam a corrosão por pite, que podem ser divididos em fatores relativos às propriedades do material e fatores relativos às propriedades do meio corrosivo ou eletrólito.

Na figura 1.4 temos a representação esquemática de uma curva de polarização cíclica, típica para aços inoxidáveis em meio contendo determinada concentração de íons cloreto.

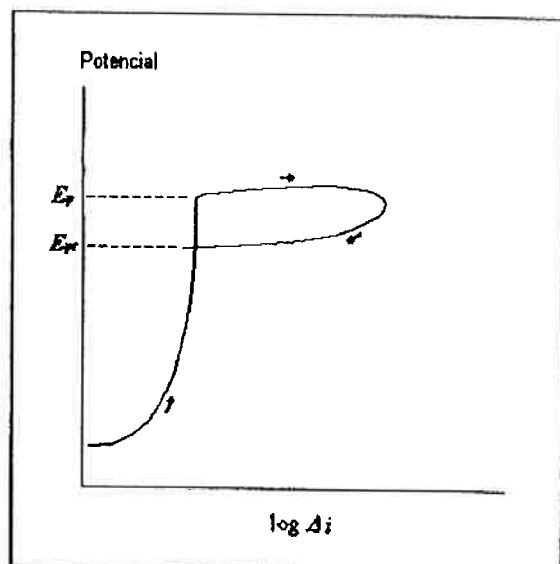


Figura 1.4 Representação esquemática de uma curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto.

As curvas de polarização em solução contendo íons cloreto, como as levantadas em solução de ácido sulfúrico, também estão sujeitas a influência da velocidade de varredura no método potenciodinâmico, e do intervalo de tempo e incremento de potencial no método potencioestático.

Efeito das inclusões

Durante a corrosão de aços inoxidáveis e aços carbono em soluções contendo cloretos, as inclusões de sulfeto de manganês são sítios favoráveis à nucleação de pites²⁷. No caso de aços inoxidáveis a corrosão por pite é iniciada principalmente nas inclusões mistas de sulfeto de manganês e ferro ao redor de partículas de óxidos de alumínio e cromo.

No caso dos aços inoxidáveis a presença desses íons ou do H_2S tornaria a formação da película passiva mais difícil, o que dificultaria a repassivação de um

pite nucleado. Uma evidência disso está na figura 1.5 , onde concentrações crescentes de H_2S na solução mantêm o aço inoxidável austenítico no estado de corrosão ativa, em faixas de potenciais cada vez maiores.

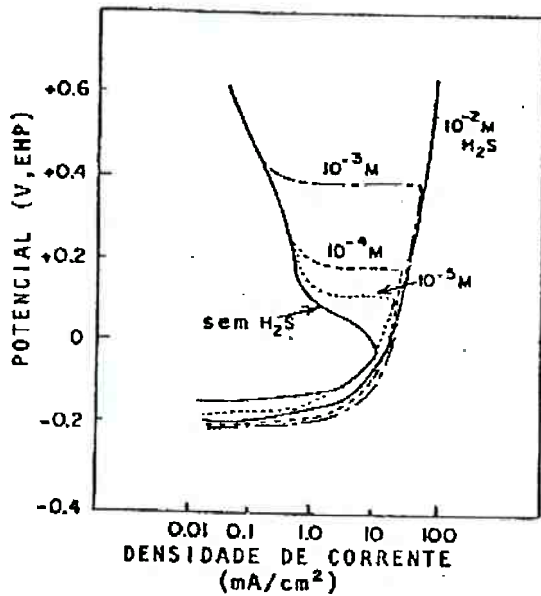


Figura 1.5 - Efeito do H_2S sobre a curva de polarização anódica para o aço de composição 17,6% Cr , 9,7% Ni, 1,85% Mn, 0,07% S e 0,059% C em 1,1M H_2SO_4 1,75M HF^{22} .

Efeito do enxofre

Para a verificação da influência de teores crescentes de enxofre foram ensaiadas ligas com 17% de Cr, 0,4% Cu e 0,5% Nb com teores de 0,0010% a 0,0080% S. O ensaio realizado consistiu em 400 ciclos de imersão em cloreto de sódio a 5% a 50 °C, com 5 minutos fora da solução⁴⁴. A figura 1.6 mostra o resultado obtido, onde se observa que a presença do enxofre tem efeito marcante sobre a resistência à corrosão por pite desses aços.

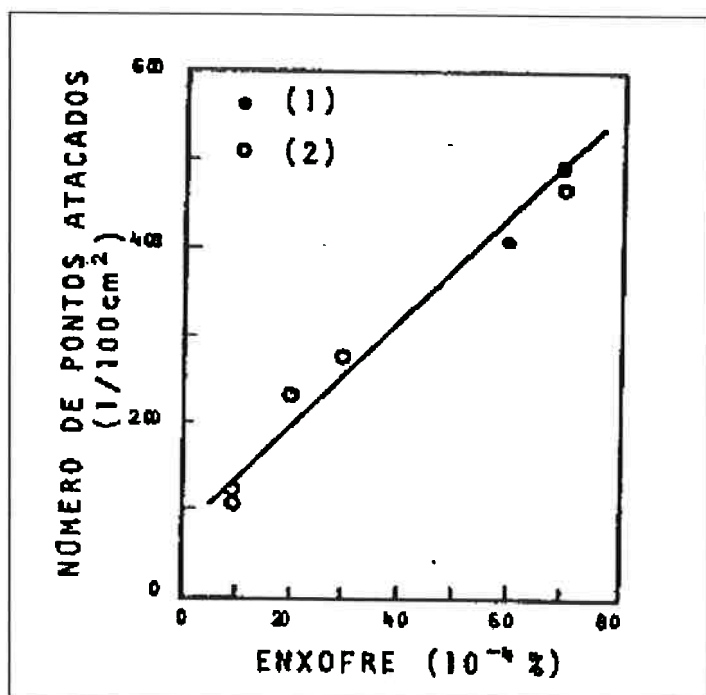


Figura 1.6 – Efeito do enxofre sobre a corrosão por pite do aço 17% Cr, 0,4% Cu e 0,5% Nb⁴⁴.

- (1) pontos de grande ataque
- (2) pontos de pequeno ataque.

Efeito do nióbio

O fato da adição de nióbio aos aços inoxidáveis ferríticos eliminar a sensitização, melhora a resistência a pite desses aços. Por exemplo, quando o aço não é estabilizado ²⁰ pode ocorrer, após uma operação de soldagem, a precipitação intergranular de carbonetos e nitretos de cromo, originando áreas empobrecidas em cromo ao redor de tais precipitados, sendo que estas áreas são pontos susceptíveis ao ataque por pite. Por esse motivo, existem evidências de que aços inoxidáveis ferríticos soldados têm a corrosão por pite significativamente diminuída quando nióbio é adicionado até o teor necessário para estabilizar todo carbono e nitrogênio ^{30,32}.

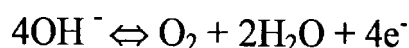
Ensaio de polarização anódica

A natureza eletroquímica do fenômeno da corrosão faz com que a utilização de fontes externas de potencial e corrente elétrica sejam poderosas ferramentas para o estudo da corrosão. Os ensaios eletroquímicos permitem a obtenção de varias informações relativas às características de resistência à corrosão, sendo que algumas destas informações podem ser obtidas apenas com a utilização destes ensaios. Para a realização dos ensaios eletroquímicos, utiliza-se um aparelho denominado potenciostato, que permite impor ou medir potenciais e correntes do sistema em estudo.

Na avaliação da resistência à corrosão de um material pelo ensaio de polarização anódica, o potencial do sistema em repouso, conhecido como *potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão (E^*)* é modificado, sendo levado a valores mais elevados. Para os aços inoxidáveis em soluções de ácido sulfúrico, de um modo geral, este aumento no potencial (polarização anódica) é acompanhado por um aumento da taxa de dissolução do material, que se traduz na densidade de corrente medida

O aumento na densidade de corrente ocorre até que o potencial do sistema atinja o correspondente ao de equilíbrio da formação de um óxido. Acima deste potencial, este óxido pode promover a formação de uma película passiva, sendo este fenômeno denominado passivação. O potencial onde ocorre este fenômeno é chamado de *potencial de passivação*, e delimita duas regiões de potenciais : a *ativa* e a *passiva*. A máxima taxa de corrosão obtida antes da passivação do aço é denominada *densidade de corrente crítica*, e a taxa de corrosão observada no estado passivo é denominada *densidade de corrente passiva*

Em potenciais ainda mais elevados, a película passiva pode se dissolver sob a forma de íons hidrolizados, no caso os íons CrO_4^{2-} . Este fenômeno é conhecido como transpassividade e é acompanhado por um aumento da taxa de corrosão. A passivação secundária é uma nova redução na taxa de aumento da corrente, provocada por uma forte adsorção de oxigênio, ou mais provavelmente pela redeposição de um óxido com valência mais elevada ³³. Logo acima desta região está a curva de evolução de oxigênio, dada pela reação:



O potenciostato detecta um aumento de corrente por causa dos elétrons fornecidos pela reação acima, e não porque o metal esteja se dissolvendo a uma taxa elevada.

Na figura 6 temos a representação esquemática de uma curva de polarização anódica, típica para aços inoxidáveis em meio contendo ácido sulfúrico.

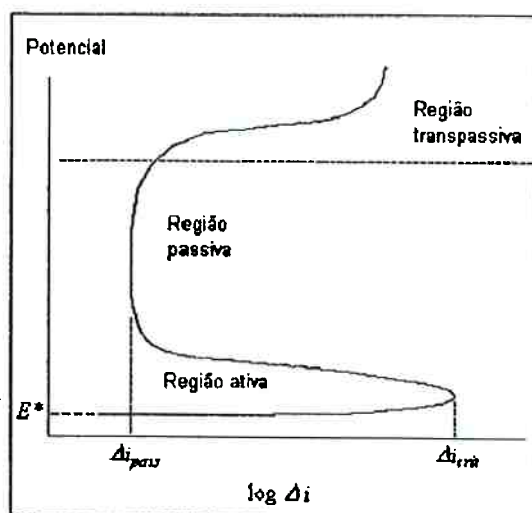


Figura 1.7 Representação esquemática de uma curva de polarização anódica de um aço inoxidáveis em solução de ácido sulfúrico.

Os dois principais métodos para a realização do ensaio de polarização anódica são :

- *método potencioestático* - neste método, aplicam-se valores discretos de potencial, crescentes ou decrescentes, sobre o sistema, durante certo intervalo de tempo. Em cada potencial, determina-se o correspondente valor de I_a , ao final do intervalo de tempo;
- *método potenciodinâmico* - neste método, registra-se a variação de I_a com a variação contínua do potencial do sistema. A taxa de variação do potencial é denominada de *velocidade de varredura*.

As curvas de polarização experimentais obtidas por ambos os métodos apresentam como principal limitação o fato de serem dependentes do sentido em que é realizada a variação de potencial e da velocidade de varredura, no método potenciodinâmico, e do intervalo de tempo e incremento de potencial, no método potencioestático.

Através do ensaio de polarização, pode-se estudar a influência da composição química e da microestrutura na forma das curvas de polarização.

II – MATERIAIS E MÉTODOS

Procedimento experimental

Para a realização do trabalho foram utilizados quatro de aços inoxidáveis ferríticos de composição base Fe – 17% Cr. Os ensaios consistiram basicamente em ensaios eletroquímicos em solução 3,5% NaCl naturalmente aerada na temperatura ambiente, controlada em $(23 \pm 2)^\circ \text{C}$. Como apoio, utilizaram-se ainda técnicas metalográficas na caracterização do material.

Os detalhes dos materiais e equipamentos empregados serão descritos a seguir .

Materiais

Aços ensaiados – composição química

A composição química dos aços ensaiados bem como as respectivas identificações adotadas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1.1 Composição química dos aços estudados.

	L	I	G	A
elementos	1	2	3	4
% C	0,02	0,03	< 0,01	< 0,01
% N	0,0062	-	-	-
% Si	0,2	0,13	0,2	0,11
% Mn	0,21	0,01	0,01	< 0,01
% P	0,02	0,02	0,02	0,01
% S	0,02	0,02	0,02	0,02
% Cr	17,2	15,8	16,8	16,3
% Ni	0,71	1,06	0,73	0,73
% Mo	-	0,93	-	-
% Nb	-	-	0,31	1,12

Preparação dos corpos-de-prova

Todas as ligas foram produzidas por fusão a vácuo produzindo lingotes de aproximadamente 1,0 Kg. Esses lingotes foram forjados a 1200 °C até uma redução de área de 70% resultando em chapas com medidas aproximadas de 150 mm x 80 mm x 10 mm.

Visando a obtenção de um material de estrutura completamente recristalizada, todas as ligas foram tratadas termicamente a 1200 °C por 30 minutos e temperadas em água. Em seguida de modo a evitar a sensitização, todas as amostras foram tratadas termicamente a 800 °C por 90 minutos e

novamente temperadas em água. A intenção desse tratamento térmico foi a precipitação de todo o carbono e nitrogênio e a homogeneização por difusão ao redor desses precipitados, de forma que não houvesse uma região empobrecida em cromo.

Após esse tratamento térmico as amostras foram plainadas e retificadas, removendo-se de sua espessura de 2 mm de cada face, a fim de que fossem retirados todos os defeitos superficiais, trabalhando assim com um material homogêneo e sem defeitos.

Por fim as amostras foram embutidas a quente em baquelite. Para os ensaios eletroquímicos escolheu-se a seção transversal da amostra como superfície exposta, que era lixada sucessivamente com lixas de grana 180, 220, 320, 400 e 600, respectivamente, sendo este o acabamento superficial adotado para os ensaios.

Preparação do eletrólito

O eletrólito utilizado foi uma solução 3,5% NaCl preparada com água destilada e deionizada e NaCl P.A. da marca Nuclear.

Equipamentos

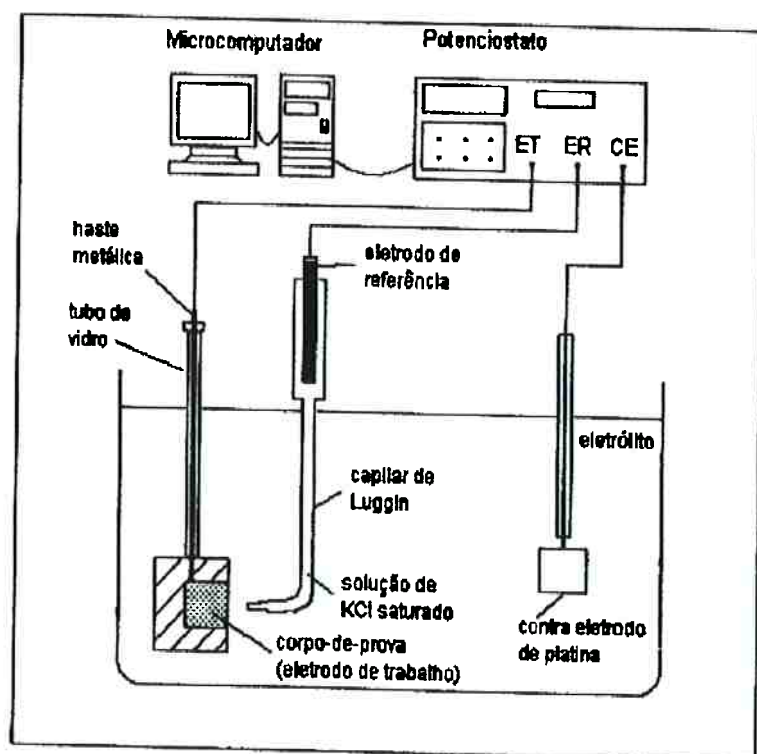


Figura 1.8 : esquema da aparelhagem utilizada na polarização cíclica.⁴³

Equipamentos empregados nos ensaios eletroquímicos

Foi realizado o ensaio eletroquímico potenciodinâmico. Neste caso, os ensaios foram feitos no potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 273.

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Como contra-eletródo, empregou-se um fio de platina (Pt), acoplado a célula de corrosão. O eletródo de trabalho foi embutido metalograficamente, conforme já apresentado, deixando uma superfície exposta com áreas que variavam entre 0,98 e 1,44 cm². Devido a ocorrência de corrosão em frestas, foi necessário reembutir dois corpos de prova, sendo a nova superfície (antes lateral) tinha área de aproximadamente 0,45 cm². Em cada corpo-de-prova foi feito um orifício na baquelite até ser atingido o metal. Por este orifício era, então, rosqueada uma haste de aço inoxidável com o objetivo de sustentar o corpo-de-prova e fazer o contato elétrico. O conjunto formado pelo corpo-de-prova e pela haste era montado em um suporte de vidro. A célula eletroquímica era preenchida com cerca de 600 ml de eletrólito.

Finalmente, o eletródo de referência, o contra-eletródo platina e o suporte de vidro contendo o eletródo de trabalho eram introduzidos na célula eletroquímica já preenchida com o eletrólito. Porém, antes de mergulhar o eletródo de trabalho no eletrólito, o corpo-de-prova era lixado com lixa de grana 600 e em seguida lavado com água, sendo secado com álcool e jato de ar quente.

Após cada ensaio eletroquímico, o corpo-de-prova era retirado da célula eletroquímica, lavado com água, secado com álcool e jato de ar quente e observado a olho nu e ao microscópio óptico com aumentos de 100 vezes. Com isso, era possível não só a verificação da existência de pites, mas também a condição final da interface baquelite/metal.

Equipamentos empregados nos exames morfológicos dos pites

Para a melhor caracterização morfológica dos pites, corpos-de-prova submetidos a ensaios eletroquímicos foram examinados em microscópio óptico com os objetivos de avaliar a densidade de pites bem como a profundidade dos mesmos para cada aço estudado.

Métodos Experimentais

A caracterização microestrutural dos aços estudados no presente trabalho foi realizada numa pesquisa anterior (referência 44). As micrografias aqui apresentadas foram retiradas deste trabalho, pois tratam-se das mesmas ligas e mesmos tratamentos térmicos.

Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi composta, basicamente, por exame Em MEV (microscopia eletrônica de varredura) da superfície da superfície atacada com H_2SO_4 .

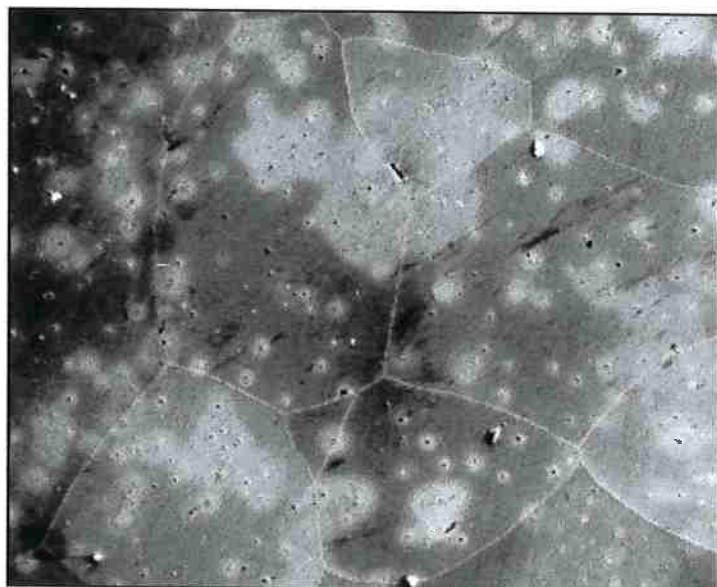


Figura 2.1 – Aspecto da superfície da liga Fe – Cr após 20 min. de imersão em 0,5 M H_2SO_4 . Imagens de elétrons secundários obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Aumento : 100X⁽⁴⁴⁾

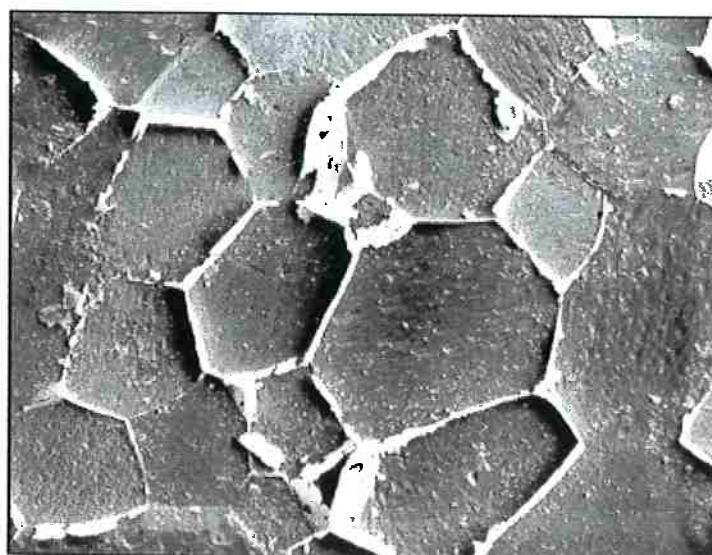


Figura 2.2 – Aspecto da superfície da liga Fe – Cr-Mo após 1440 min. de imersão em 0,5 M H_2SO_4 . Imagens de elétrons secundários obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Aumento : 100X⁽⁴⁴⁾

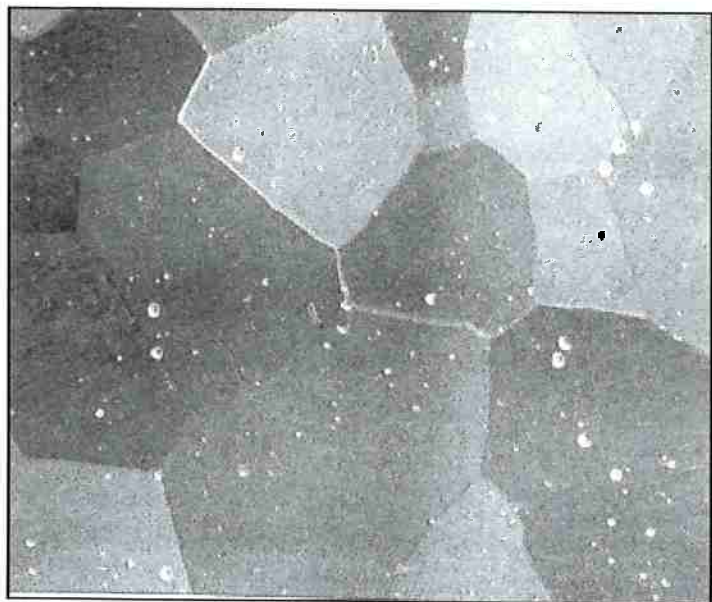
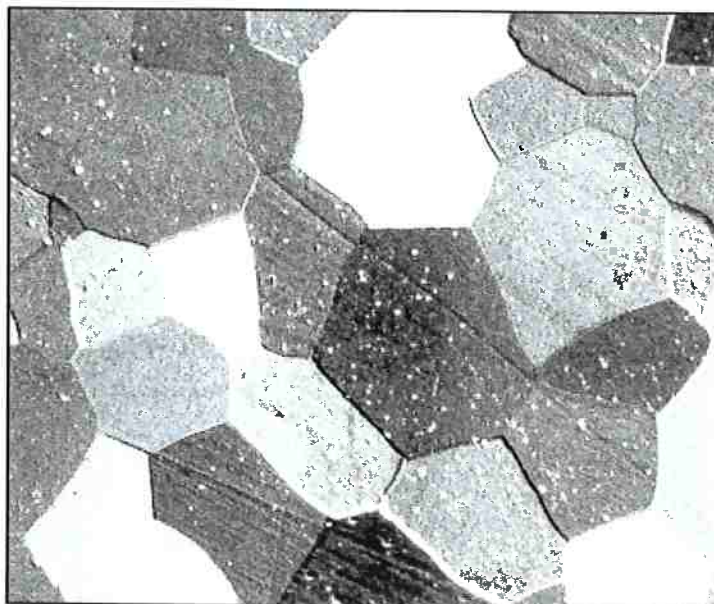


Figura 2.3 – Aspecto da superfície da liga Fe – Cr- 0,31Nb após 240 min. de imersão em 0,5 M H₂SO₄ . Imagens de elétrons secundários obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Aumento : 100X⁽⁴⁴⁾

Figura 2.4 – Aspecto da superfície da liga Fe – Cr- 1,12 Nb após 240 min. de imersão em 0,5 M H₂SO₄ . Imagens de elétrons secundários obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Aumento : 100X⁽⁴⁴⁾



Ensaio eletroquímico

Foram realizados ensaios potenciodinâmicos. Em todos eles a temperatura do eletrólito (3,5% NaCl) foi mantida em $(20 \pm 2)^\circ \text{C}$.

Ensaio potenciodinâmico

Pelos ensaios potenciodinâmicos foi possível o levantamento de curvas de potencial em função da densidade de corrente, sendo que todas essas curvas estão apresentadas no item “resultados”.

Era feita a montagem da célula em que o corpo-de-prova era, então, lixado com lixa de grana 600 e imerso logo em seguida no eletrólito, permanecendo neste por cinco minutos. Após este período de imersão, a amostra era polarizada anodicamente a partir do potencial de corrosão (potencial de circuito aberto estabelecido após cinco minutos de imersão) com velocidade de varredura constante, $1\text{mV} / \text{s}$.

Esta varredura em direção a potenciais mais nobres era feita até se atingir a densidade de corrente de $1\text{mA} / \text{cm}^2$, a partir da qual o potencial era abaixado com a mesma velocidade de varredura.

O ensaio era interrompido ao se atingir o potencial de circuito aberto, após a reversão da varredura. Este tipo de polarização descrita, ou seja, varredura inicial em direção a potenciais mais nobres seguido pela reversão da varredura em direção a potenciais mais baixos, é conhecida por polarização cíclica.

A polarização da amostra, o controle do ponto exato para a reversão da varredura e o registro dos potenciais e das respectivas correntes foi feito com o auxílio do programa "Corrosion Measurement Software", modelo 352 da PAR, instalado em um microcomputador acoplado ao potenciostato.

III - RESULTADOS

Nessa seção estão apresentadas todas as curvas obtidas, bem como os gráficos comparativos do comportamento dos diversos tipos de aço.

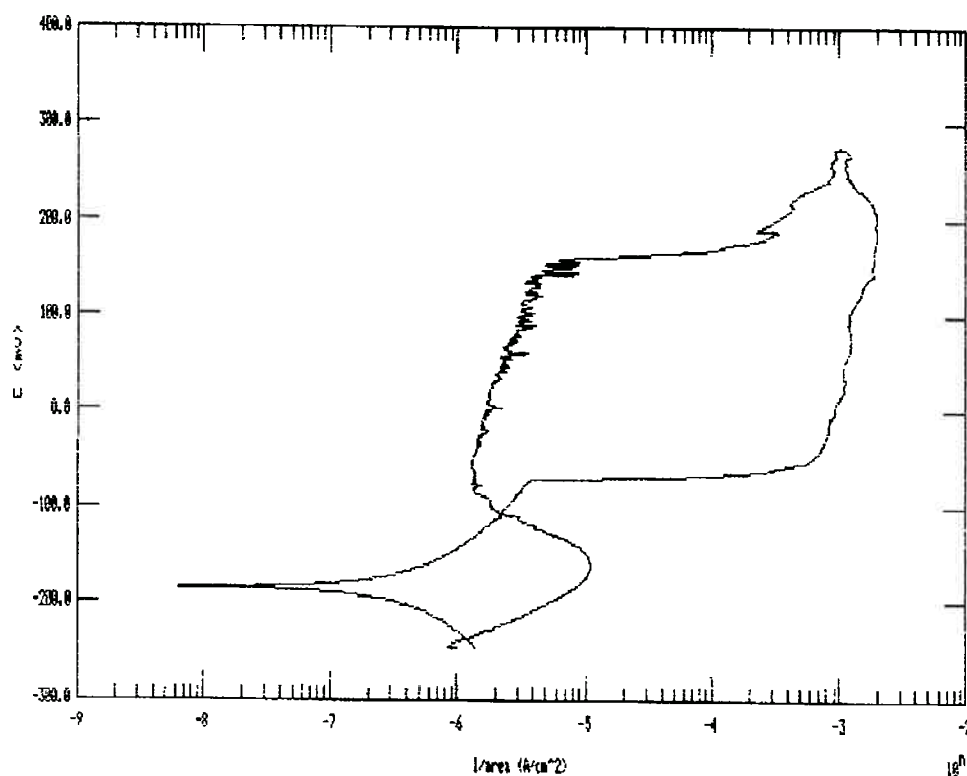


Figura 3.1.1 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – 17% Cr em 3,5% NaCl – ensaio 1

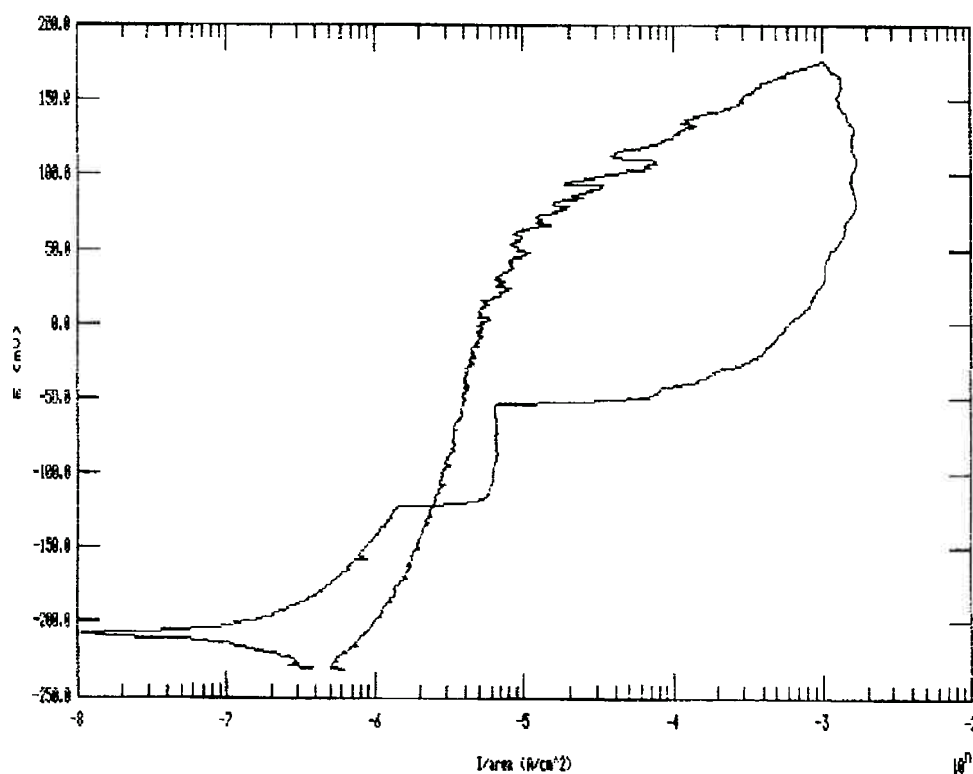


Figura 3.1.2 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – 17% Cr em 3,5% NaCl – ensaio 2

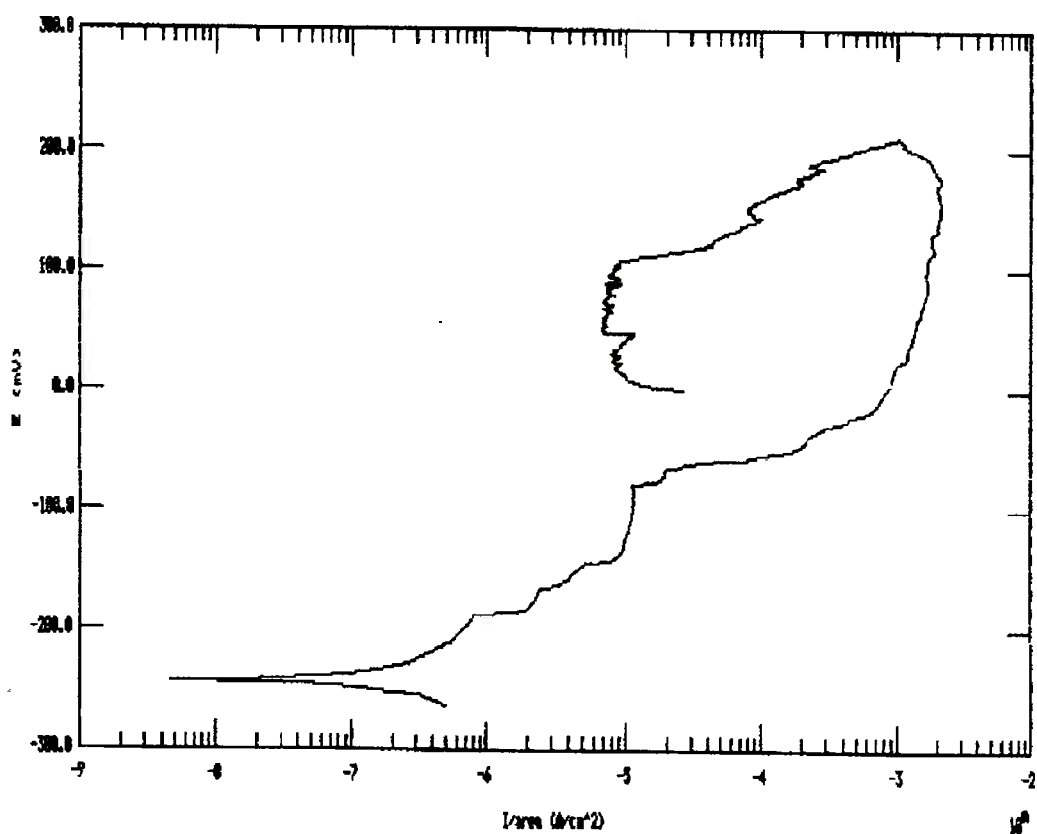


Figura 3.1.3 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – 17% Cr em 3,5% NaCl – ensaio 3

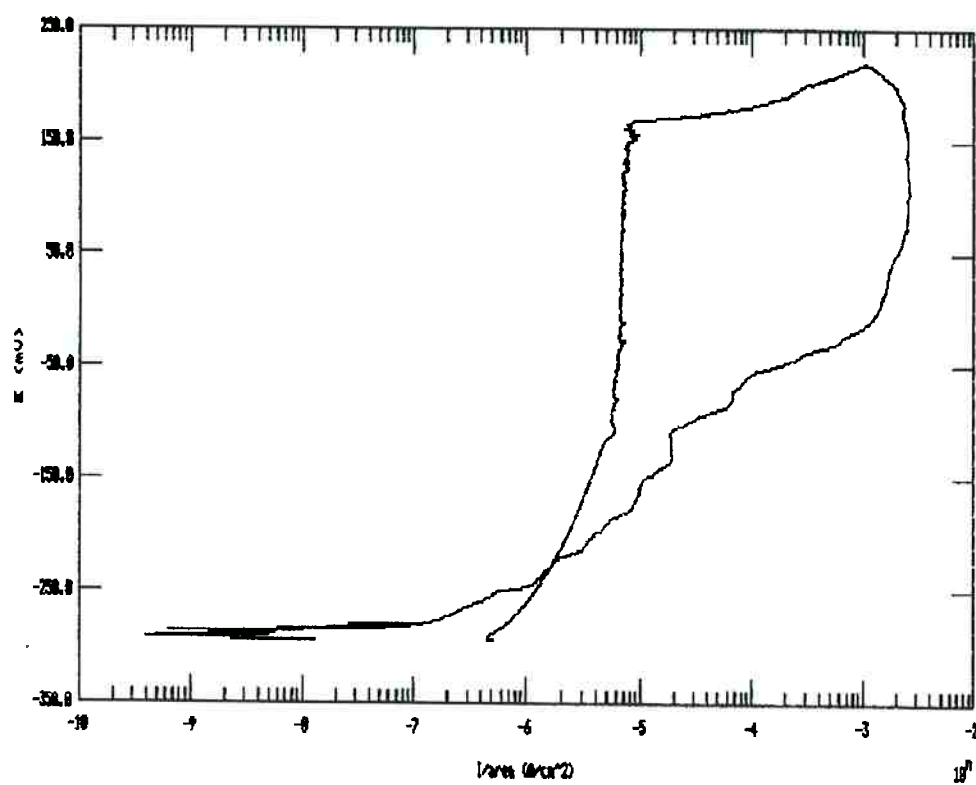


Figura 3.1.4 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – 17% Cr em 3,5% NaCl – ensaio 4

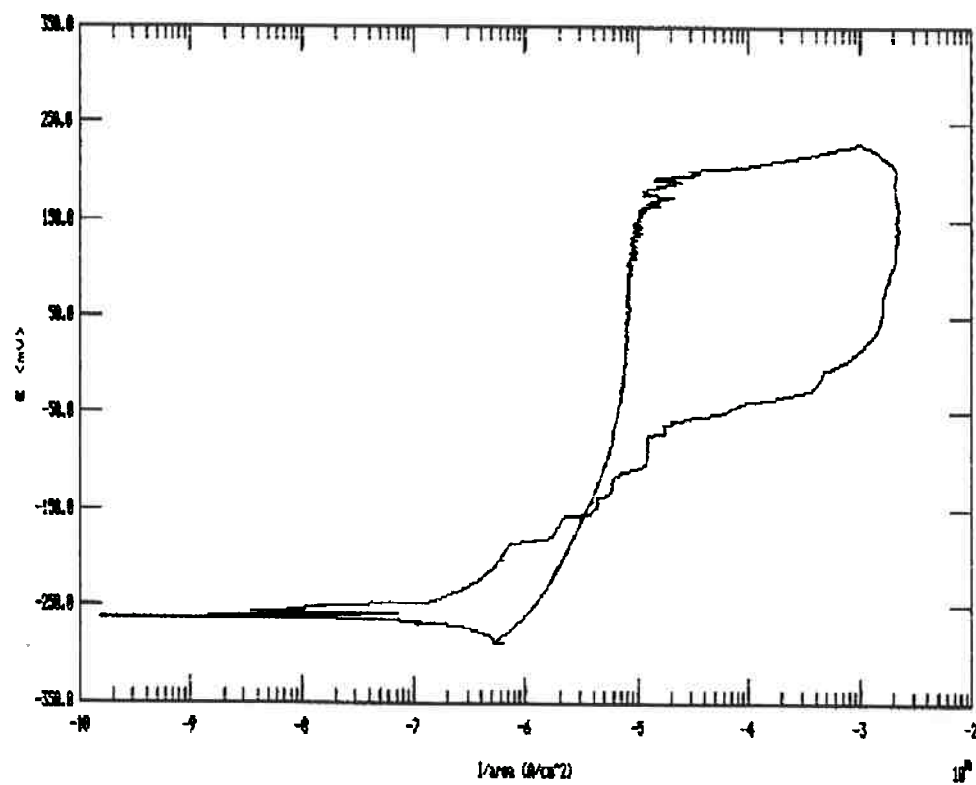


Figura 3.1.5 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – 17% Cr em 3,5% NaCl – ensaio 5

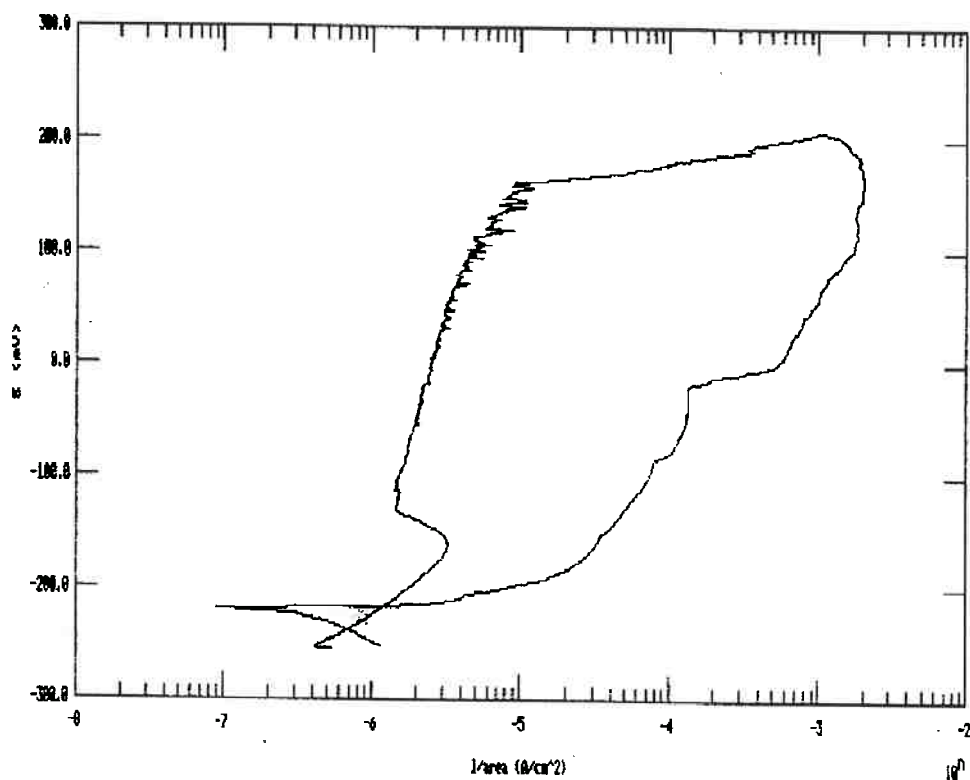


Figura 3.2.1 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,93Mo em 3,5% NaCl – ensaio 1

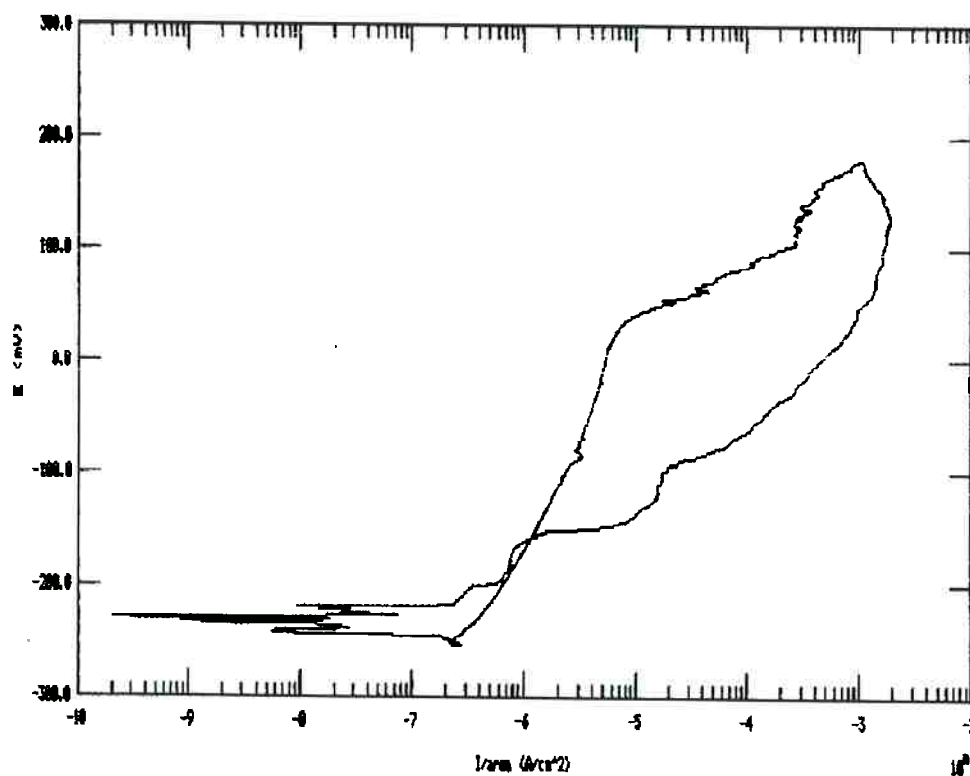


Figura 3.2.2 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,93Mo em 3,5% NaCl – ensaio 2

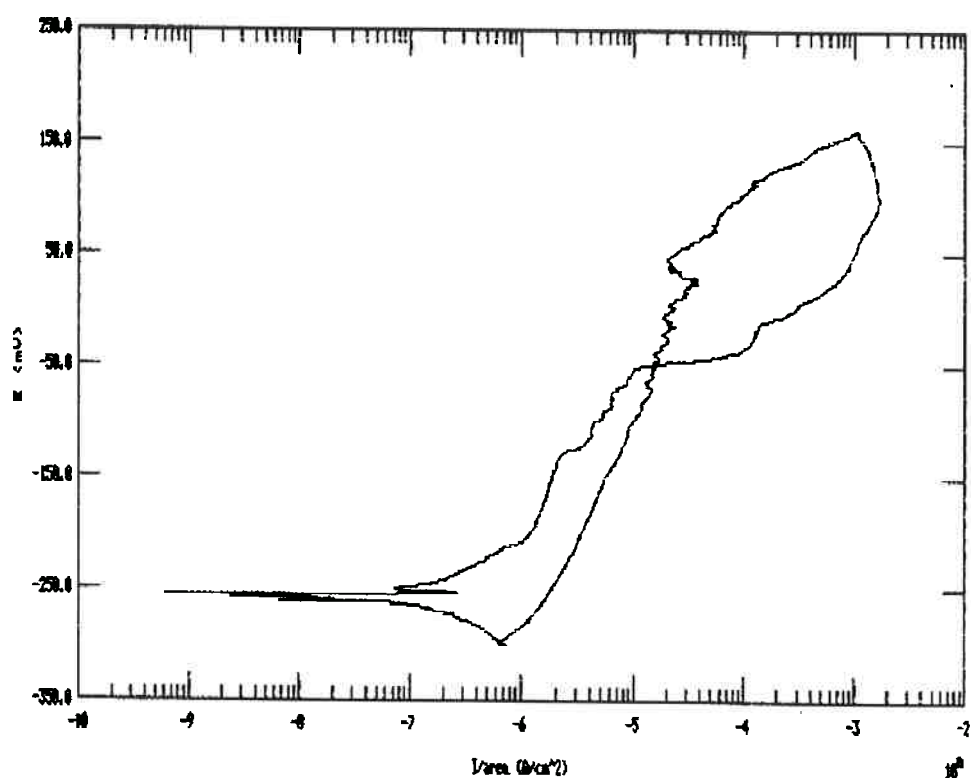


Figura 3.2.3 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,93Mo em 3,5% NaCl – ensaio 3

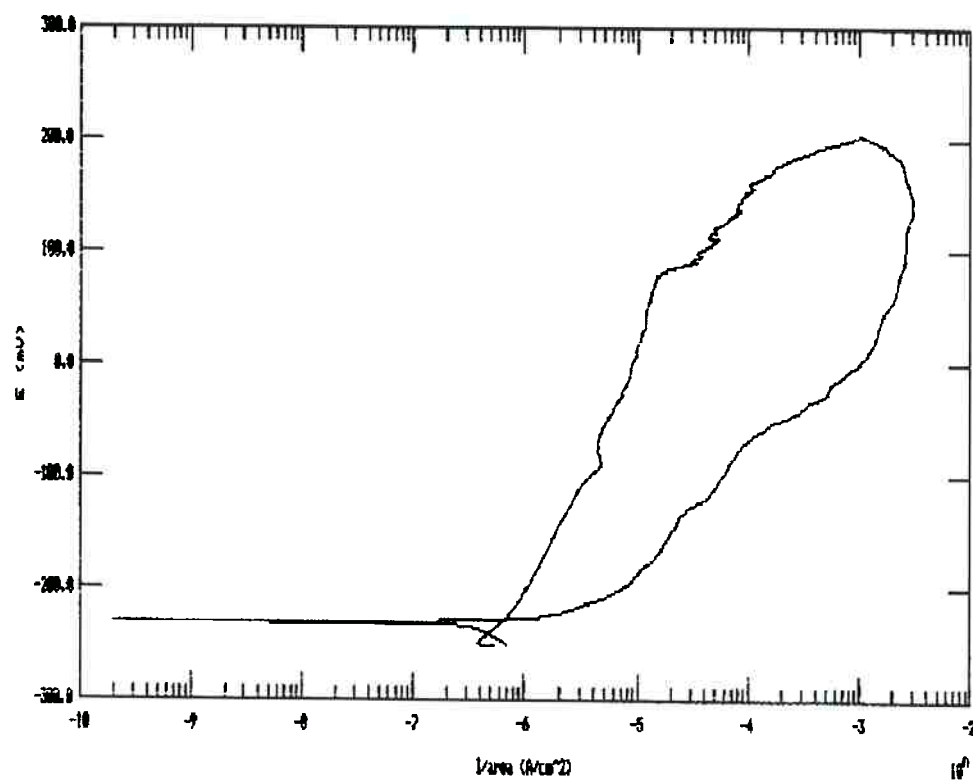


Figura 3.2.4 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,93Mo em 3,5% NaCl – ensaio 4

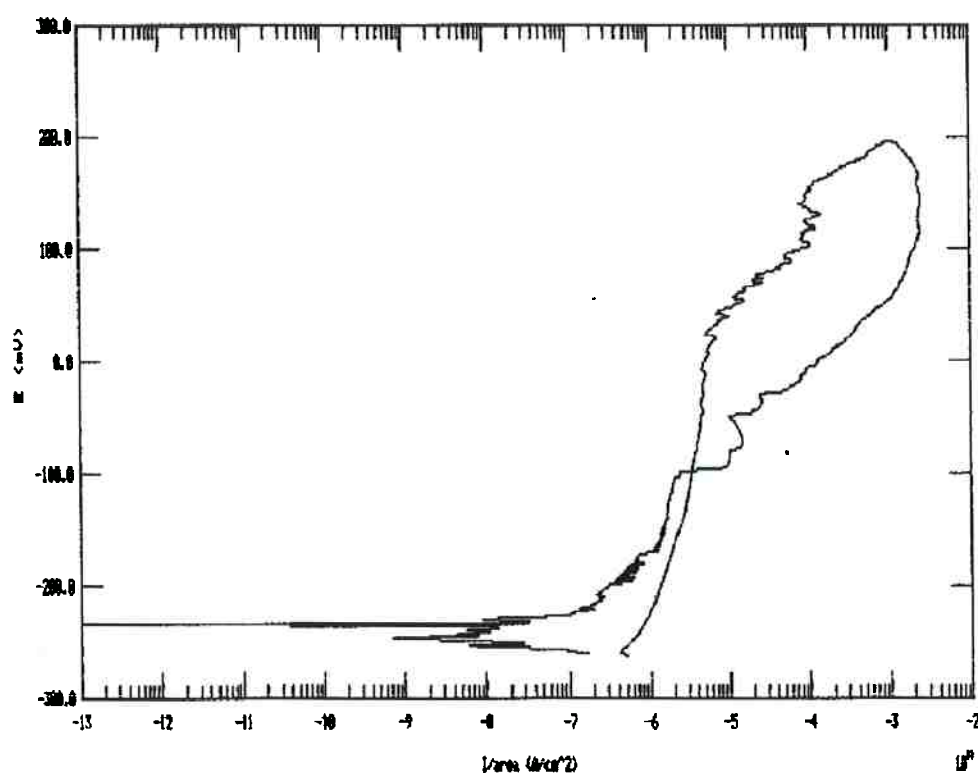


Figura 3.2.5 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,93Mo em 3,5% NaCl – ensaio 5

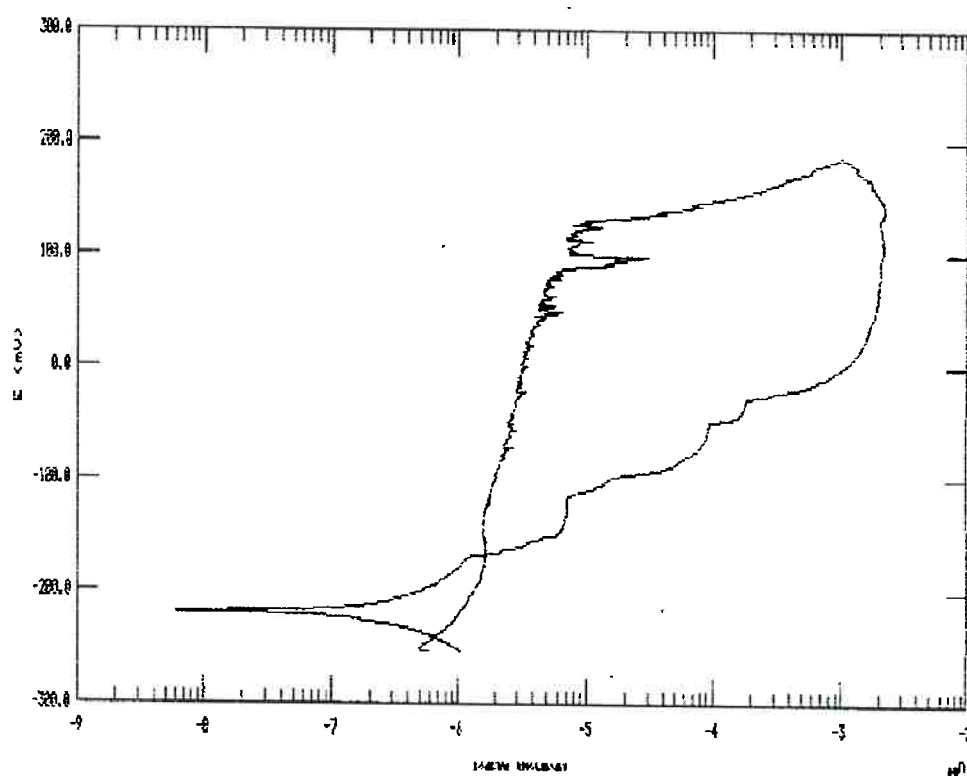


Figura 3.3.1 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,31 Nb em 3,5% NaCl – ensaio 1

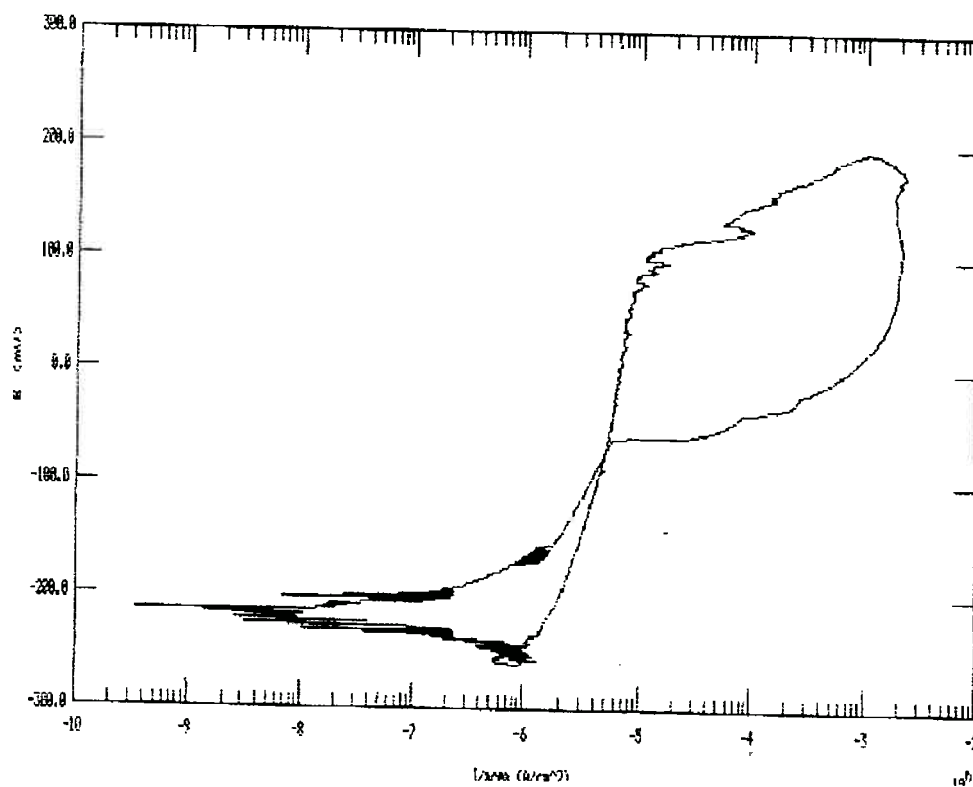


Figura 3.3.2 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,31Nb em 3,5% NaCl – ensaio 2

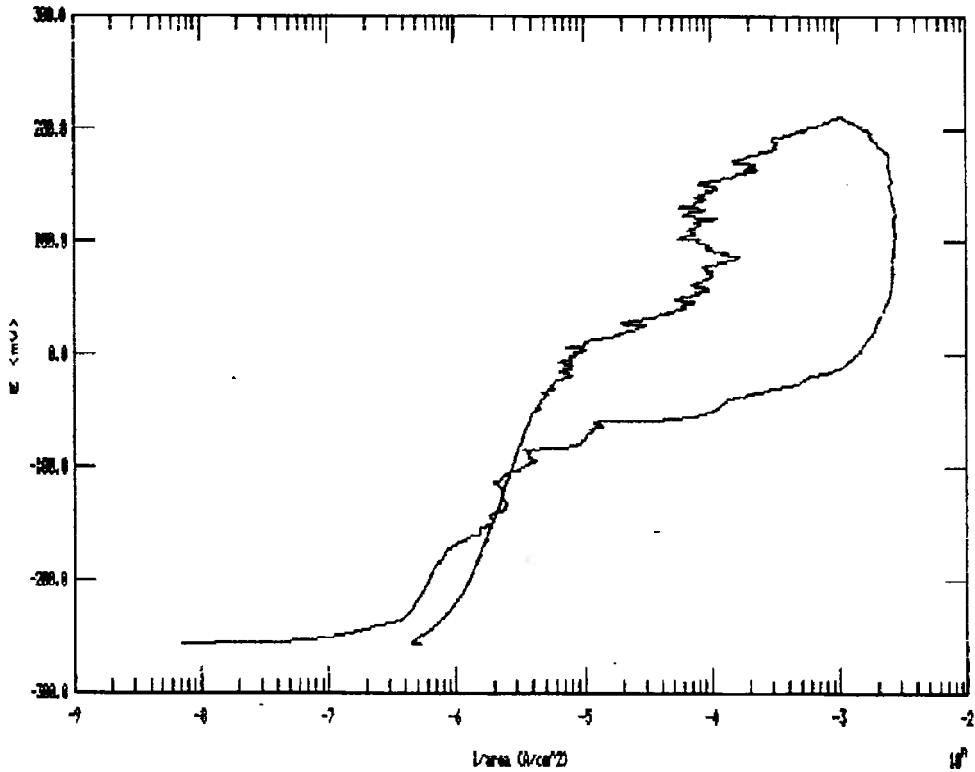


Figura 3.3.3 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,31Nb em 3,5% NaCl – ensaio 3

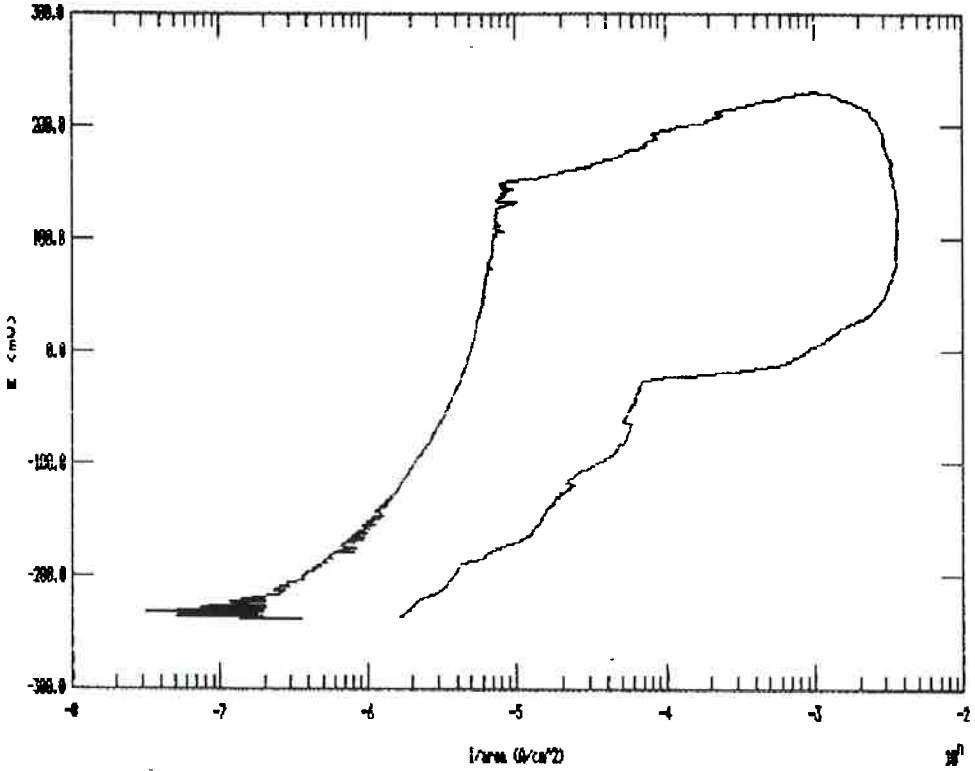


Figura 3.3.4 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,31Nb em 3,5% NaCl – ensaio 4

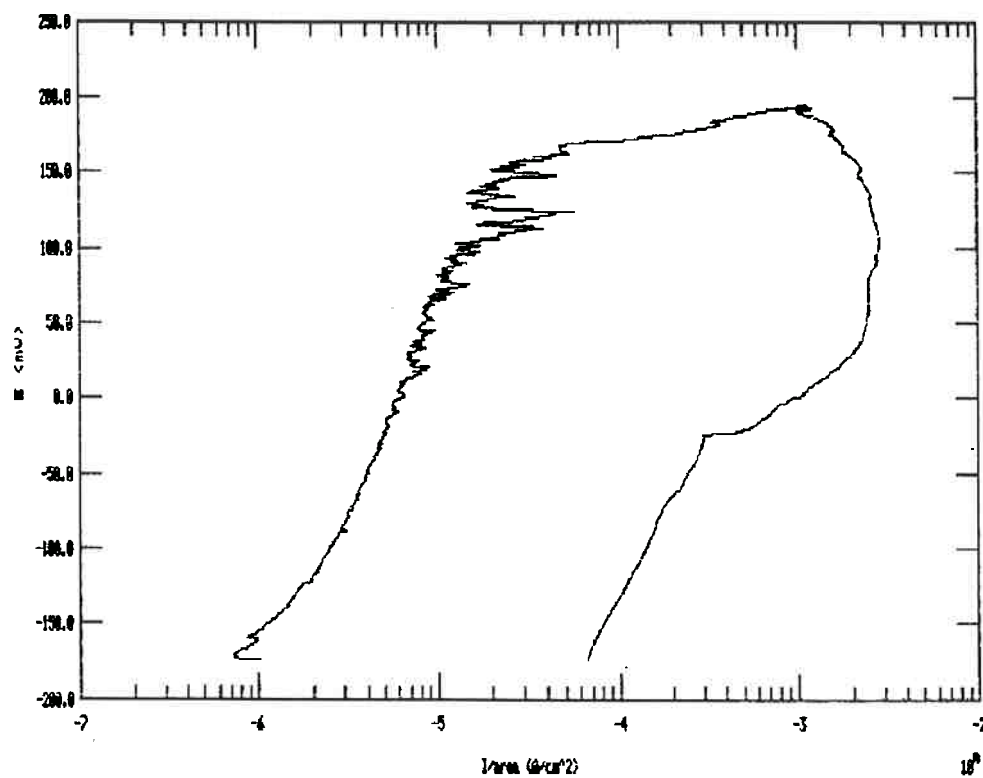


Figura 3.3.5 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 0,31Nb em 3,5% NaCl – ensaio 5

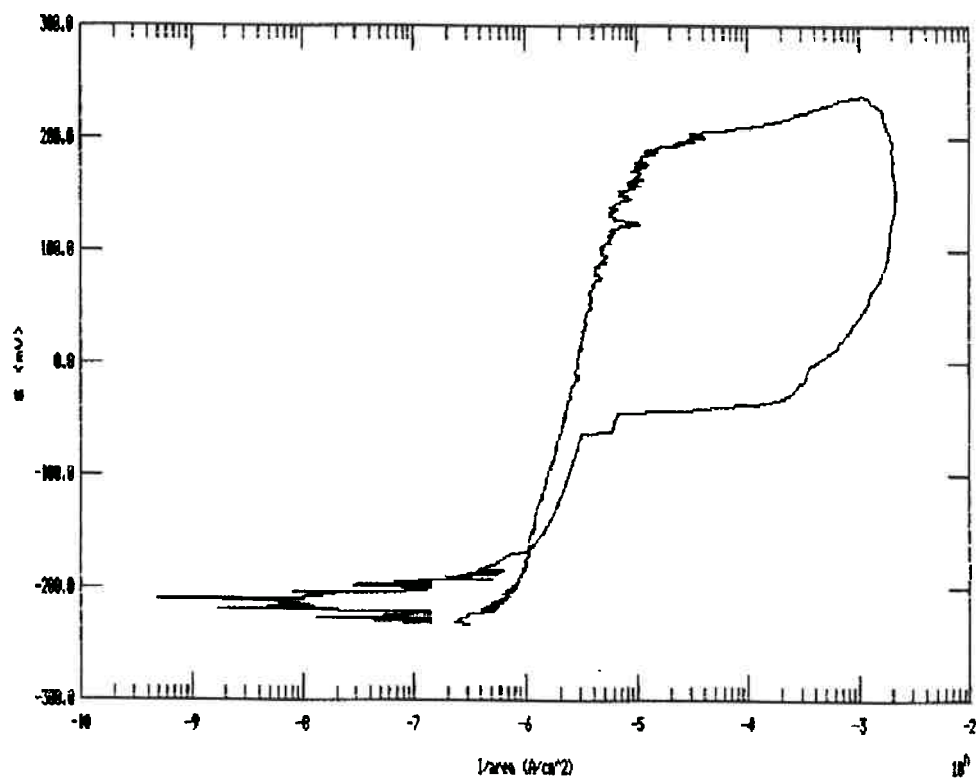


Figura 3.4.1 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 1,12Nb em 3,5% NaCl – ensaio 1

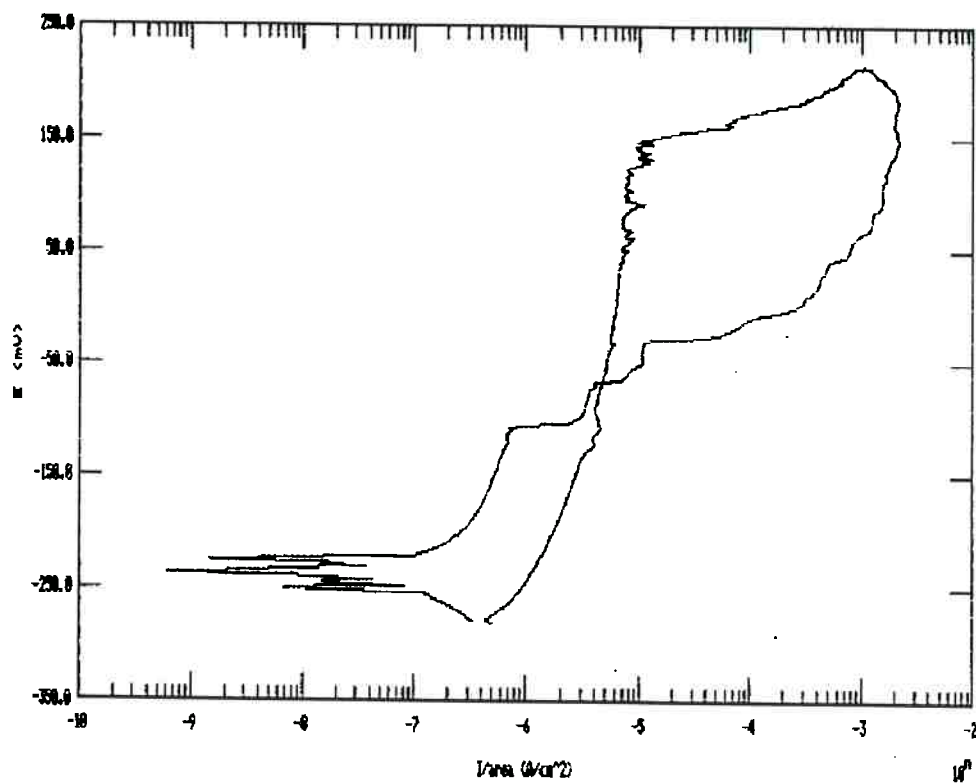


Figura 3.4.2 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 1,12Nb em 3,5% NaCl – ensaio 2

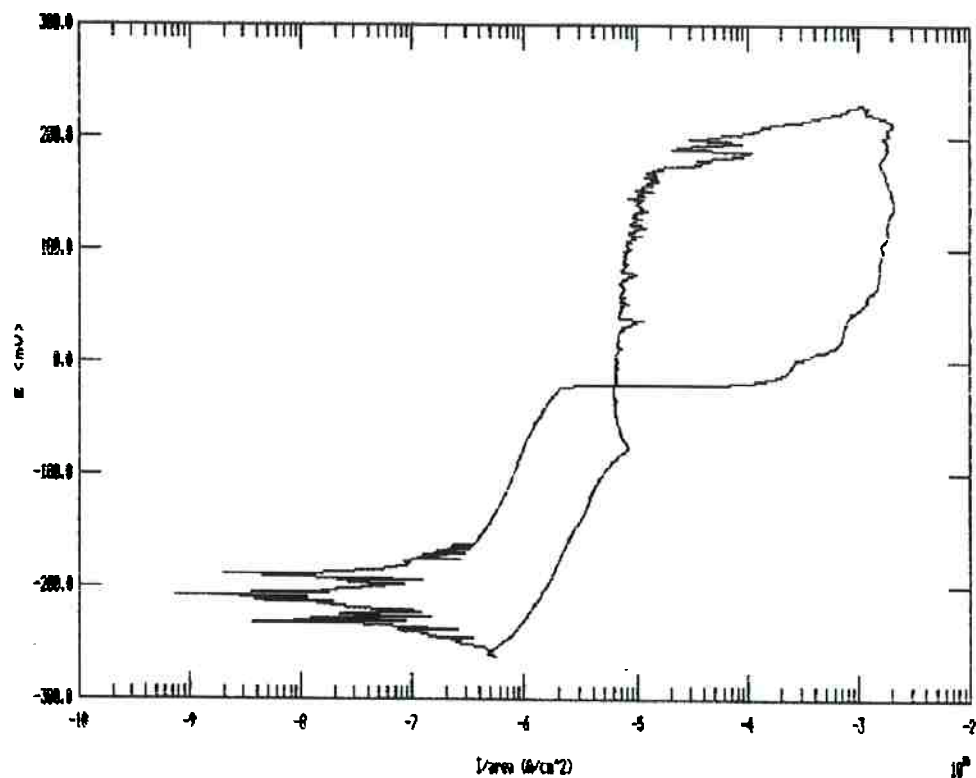


Figura 3.4.3 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 1,12Nb em 3,5% NaCl – ensaio 3

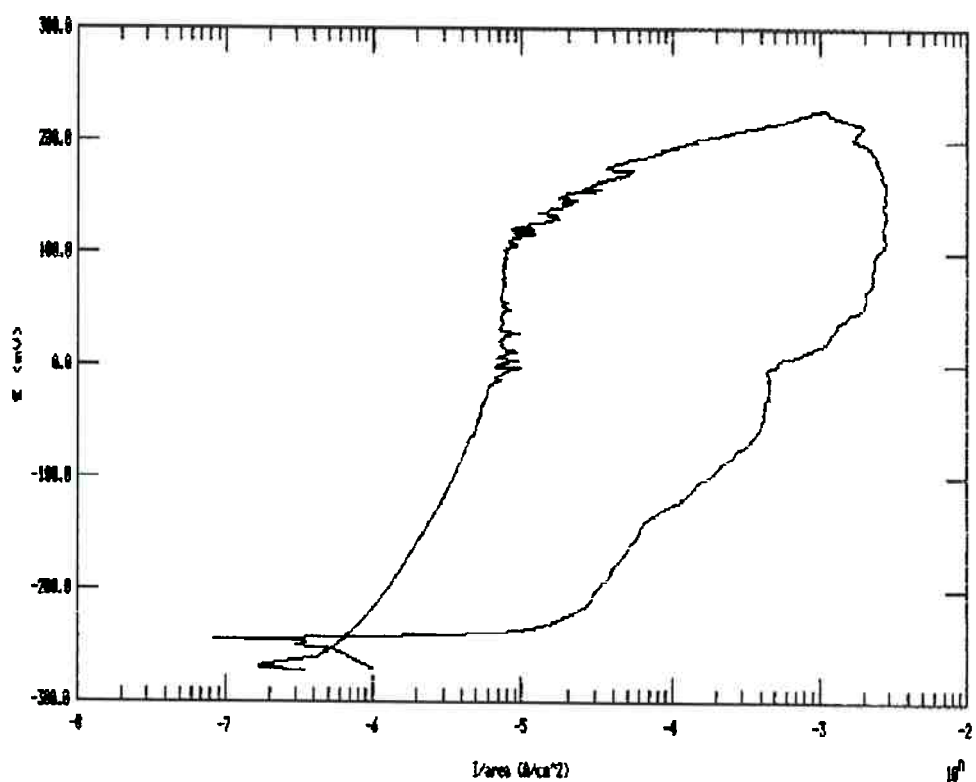


Figura 3.4.4 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 1,12Nb em 3,5% NaCl – ensaio 4

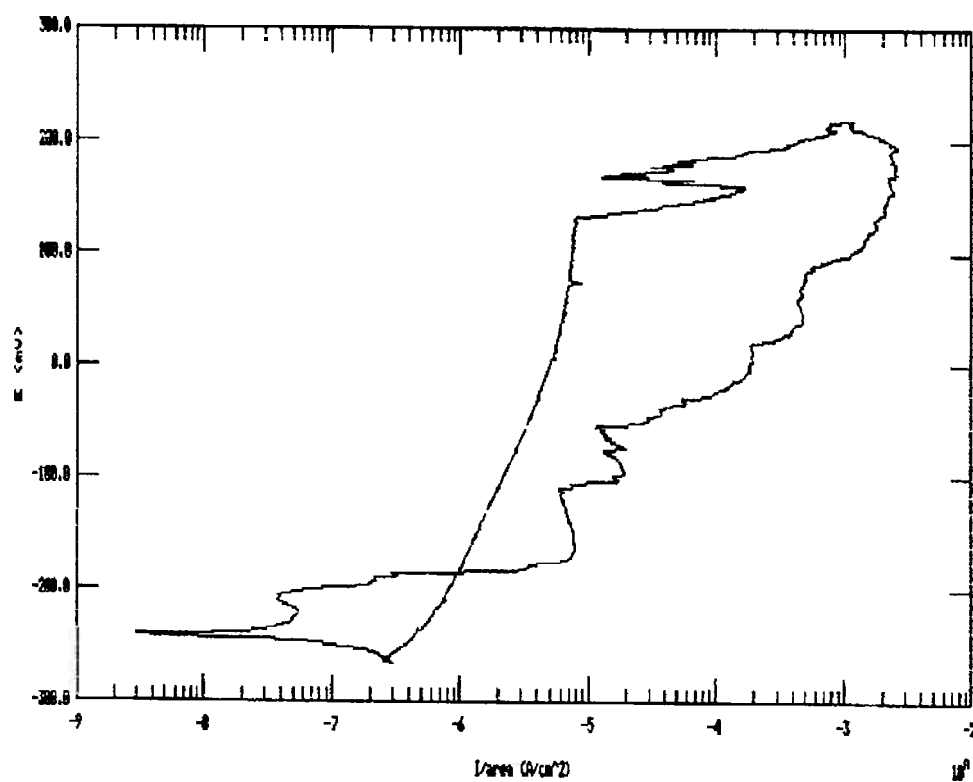


Figura 3.4.5 – Curva de polarização cíclica para o aço Fe – Cr – 1,12Nb em 3,5% NaCl – ensaio 5

A partir das curvas de polarização cíclica das figuras 3.1.1 a 3.4.5 foram tomados os seguintes parâmetros :

- ⇒ potencial de nucleação de pite estável
- ⇒ potencial de proteção
- ⇒ potencial de circuito aberto
- ⇒ área de histerese (loop obtido com a reversão de potencial)

Após cada ensaio eletroquímico foi realizada a contagem do número de pites ocorridos em cada amostra, o que permitiu obter-se a densidade de pites (pites / cm^2).

Para a obtenção dos potenciais de nucleação de pite estável, foram adotados dois métodos. O primeiro foi a anotação do ponto onde a densidade de corrente aumenta bruscamente, como inconveniente o fato de que não servia para todos os ensaios dado que nem sempre esse ponto é de simples determinação. Para esses casos, foi utilizado o método das tangentes, onde o ponto adotado como potencial de nucleação de pite estável é representado pelo encontro das tangentes as retas aproximadas de passivação e crescimento do pite.

Já a obtenção dos **potenciais de proteção** teve um reconhecimento mais fácil dado que é representada pelo ponto onde a corrente tende a zero, ou seja o ponto onde há a reversão da densidade de corrente. O **potencial de circuito aberto** e a área foram obtidos com o auxílio do programa de computador utilizado na construção das curvas de polarização. Por fim o **número de pites por unidade de área** foi verificado por microscopia ótica com um aumento de cem (100) vezes.

De posse desses dados foram construídas as tabelas e os gráficos apresentados a seguir.

Tabela 3.1 – Potenciais de pite para os aços ensaiados

Material	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	média	%
Fe-Cr	159	58	106	168	193	137	40
Fe-Cr- Mo	162	33	45	83	42	73	73
Fe-Cr- 0,31Nb	129	104	75	148	168	125	29
Fe-Cr- 1,12Nb	190	147	198	175	130	168	17

* % = (desvio padrão / média) x 100

A figura 3.5.1 apresenta os potenciais de pite apresentados na tabela 3.1

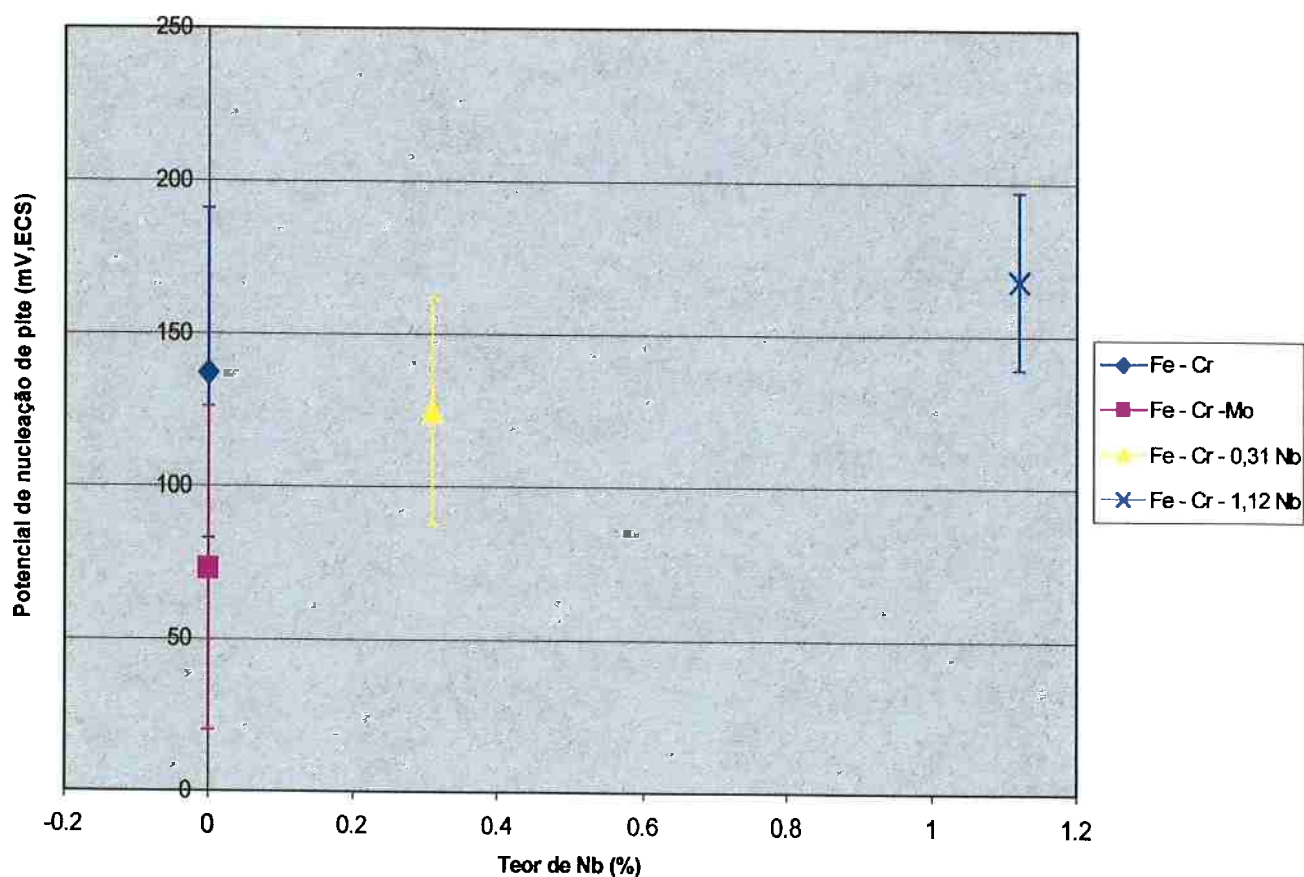


Figura 3.5.1 – comportamento dos potenciais de nucleação de pite estável obtidos para os aços estudados

Tabela 3.2 – Valores de potenciais de proteção obtidos para os aços estudados

Material	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	média	%
Fe-Cr	-186	-208	-244	-292	-262	-238	18
Fe-Cr- Mo	-219	-231	-257	-231	-235	-235	6
Fe-Cr- 0,31Nb	-219	-214	-257	-233	-	-231	8
Fe-Cr- 1,12Nb	-210	-238	-208	-244	-241	-228	8

$$* \% = (\text{desvio padrão} / \text{média}) \times 100$$

A figura 3.5.2 apresenta os potenciais de pite apresentados na tabela 3.2

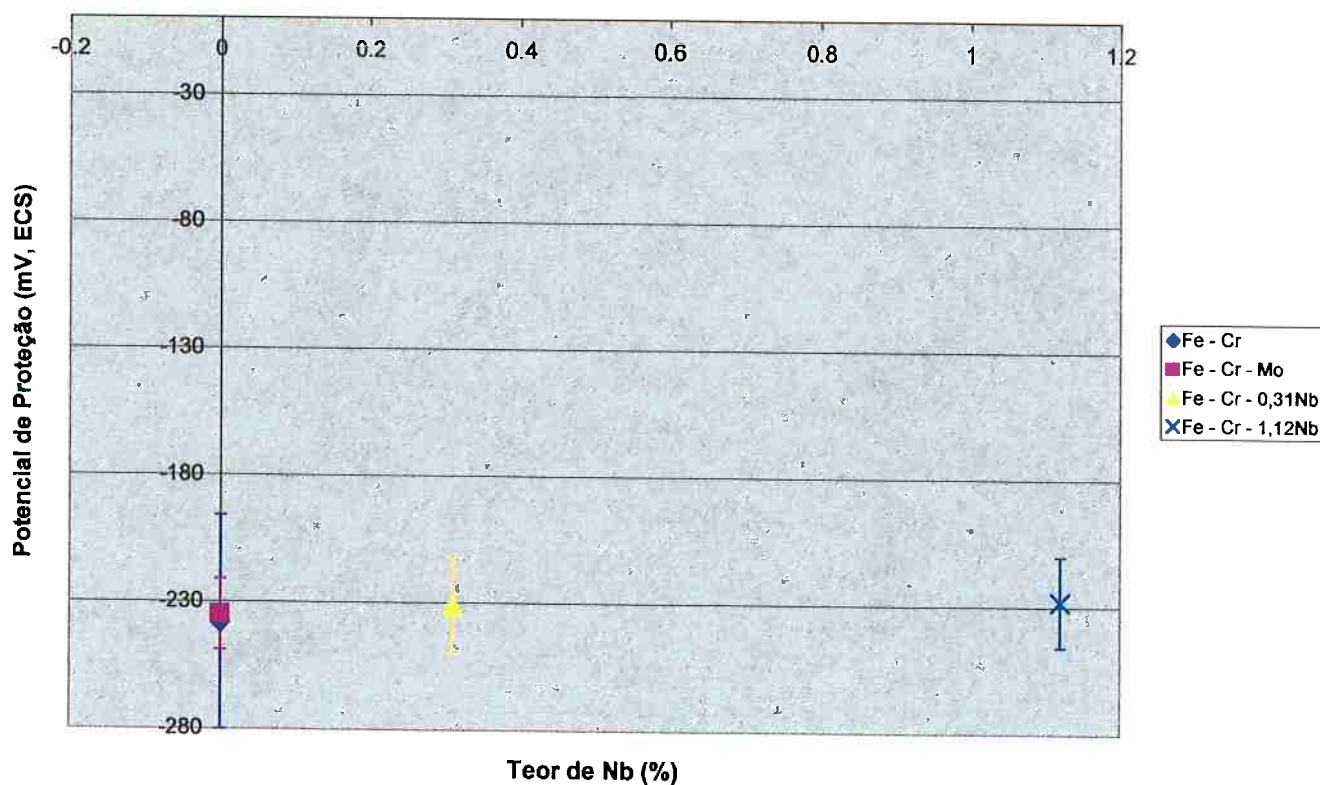


Figura 3.5.2 – comportamento dos potenciais de proteção obtidos para os aços estudados

Tabela 3.3 – Valores dos potenciais de circuito aberto para os aços estudados

Material	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	média	%
Fe-Cr	-0.248	-0.232	-0.266	-0.294	-0.291	-0.266	10
Fe-Cr-Mo	-0.256	-0.254	-0.300	-0.252	-0.262	-0.265	8
Fe-Cr-0,31Nb	-0.254	-0.260	-0.258	-0.238	-0.174	-0.237	15
Fe-Cr-1,12Nb	-0.256	-0.254	-0.300	-0.252	-0.262	-0.265	8

* % = (desvio padrão / média) x 100

A figura 3.5.3 apresenta os potenciais de pite apresentados na tabela 3.3

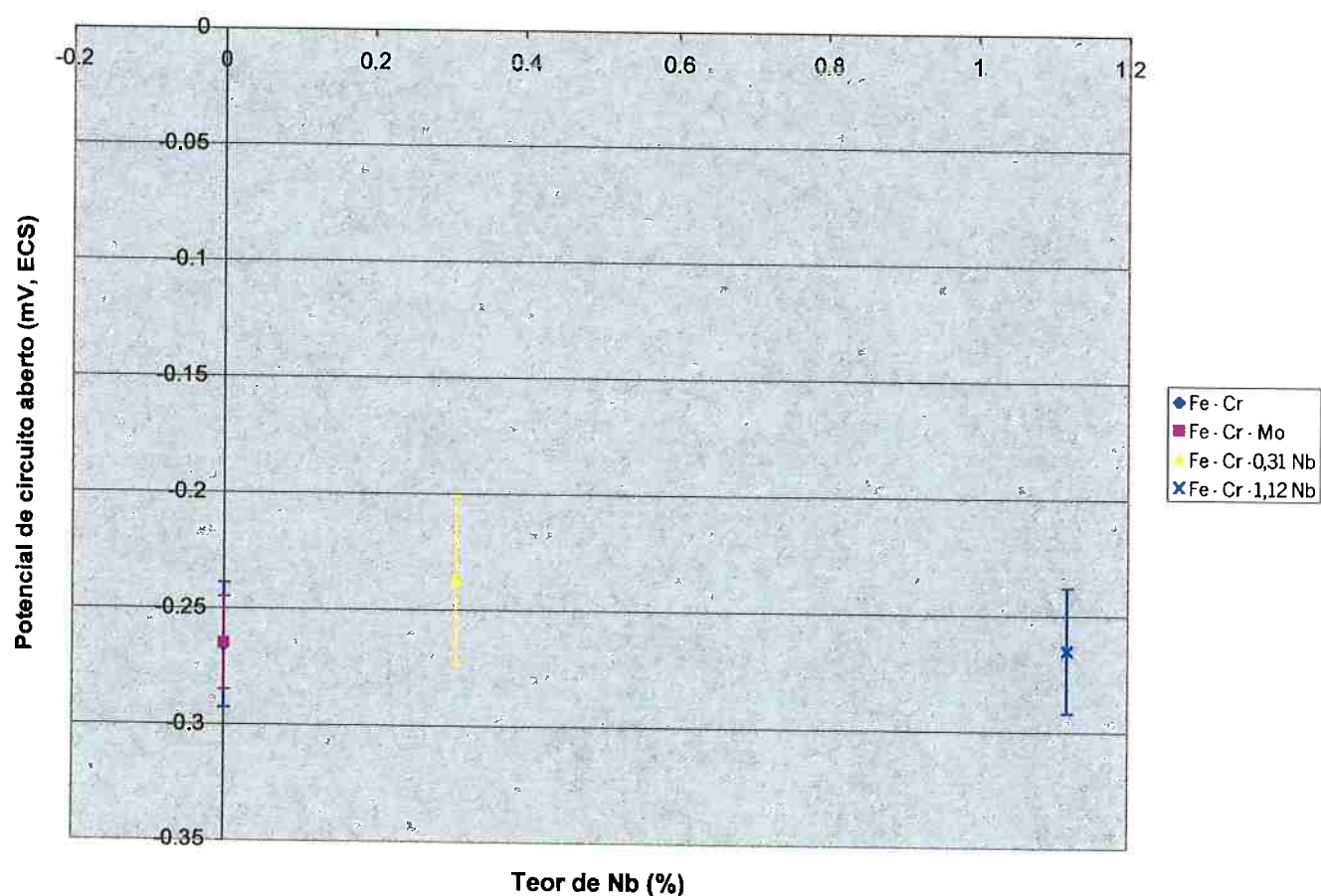
**Figura 3.5.3 – comportamento dos potenciais de circuito aberto para os aços estudados**

Tabela 3.4 – Valores das áreas de histerese para os aços estudados

Material	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	média	%
Fe-Cr	494.7	268.0	-	528.0	433.7	431.1	27
Fe-Cr- Mo	323.4	291.4	214.8	498.0	332.5	332.0	31
Fe-Cr- 0,31Nb	382.3	369.0	550.4	-	445.7	436.9	19
Fe-Cr- 1,12Nb	398.7	317.0	350.4	535.0	306.3	381.5	24

* % = (desvio padrão / média) x 100

A figura 3.5.4 apresenta áreas de histerese apresentadas na tabela 3.4

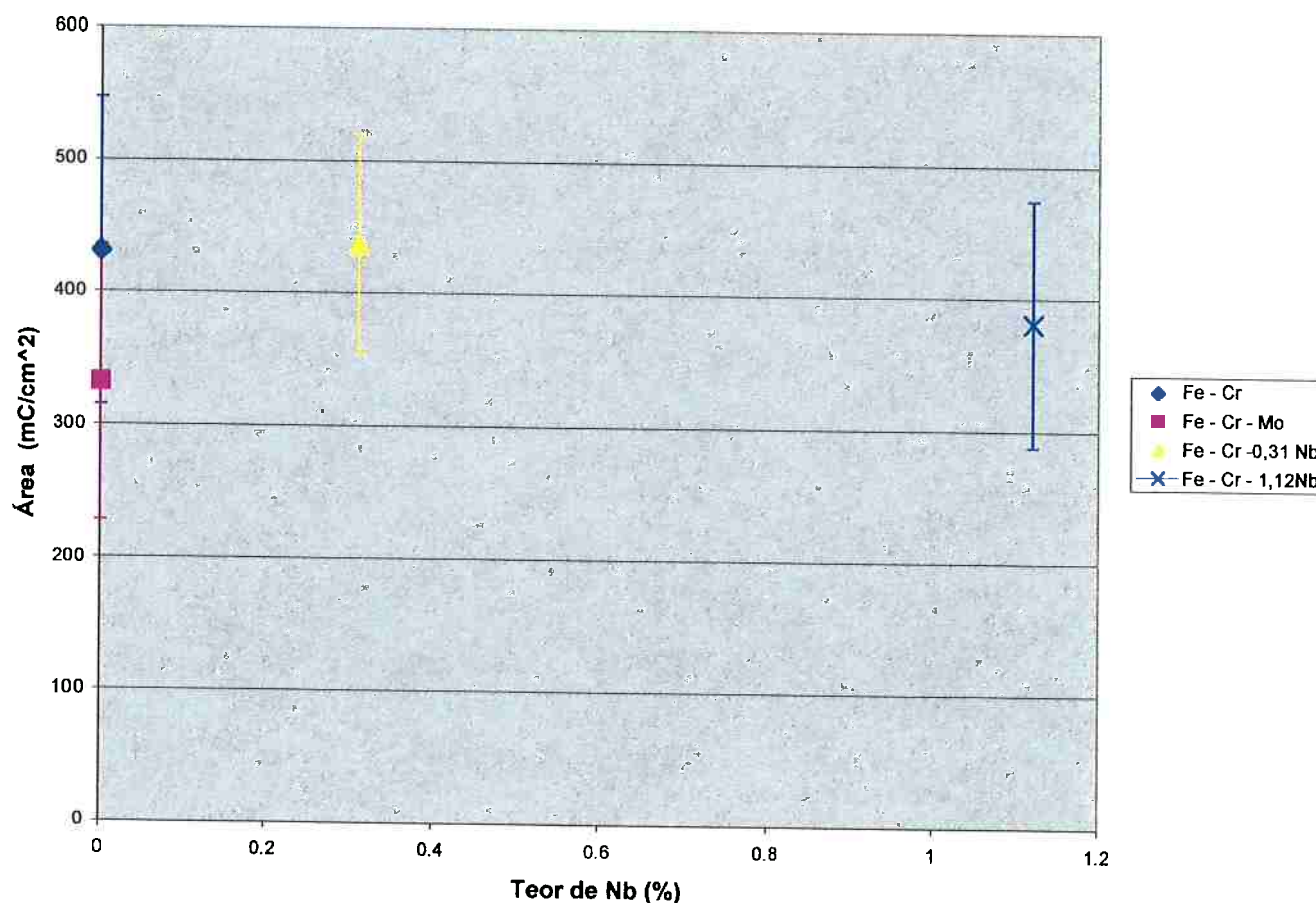


Figura 3.5.4 – comportamento das áreas de histerese (loop obtido por reversão de potencial) para os aços estudados

Tabela 3.5 – Valores dos números de pites por unidade de área (pites / cm^2) para os aços estudados

Material	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Médias	% *
Fe-Cr	2	5	3	5	5	3.13	45
Fe-Cr-Mo	4	4	2	7	9	5.33	52
Fe-Cr-0,31Nb	6	4	6	11	6	7.96	33
Fe-Cr-1,12Nb	8	6	6	8	5	11.15	12

* % = (desvio padrão / média) x 100

A figura 3.5.5 apresenta os números de pites por unidade de área apresentados na tabela 3.5

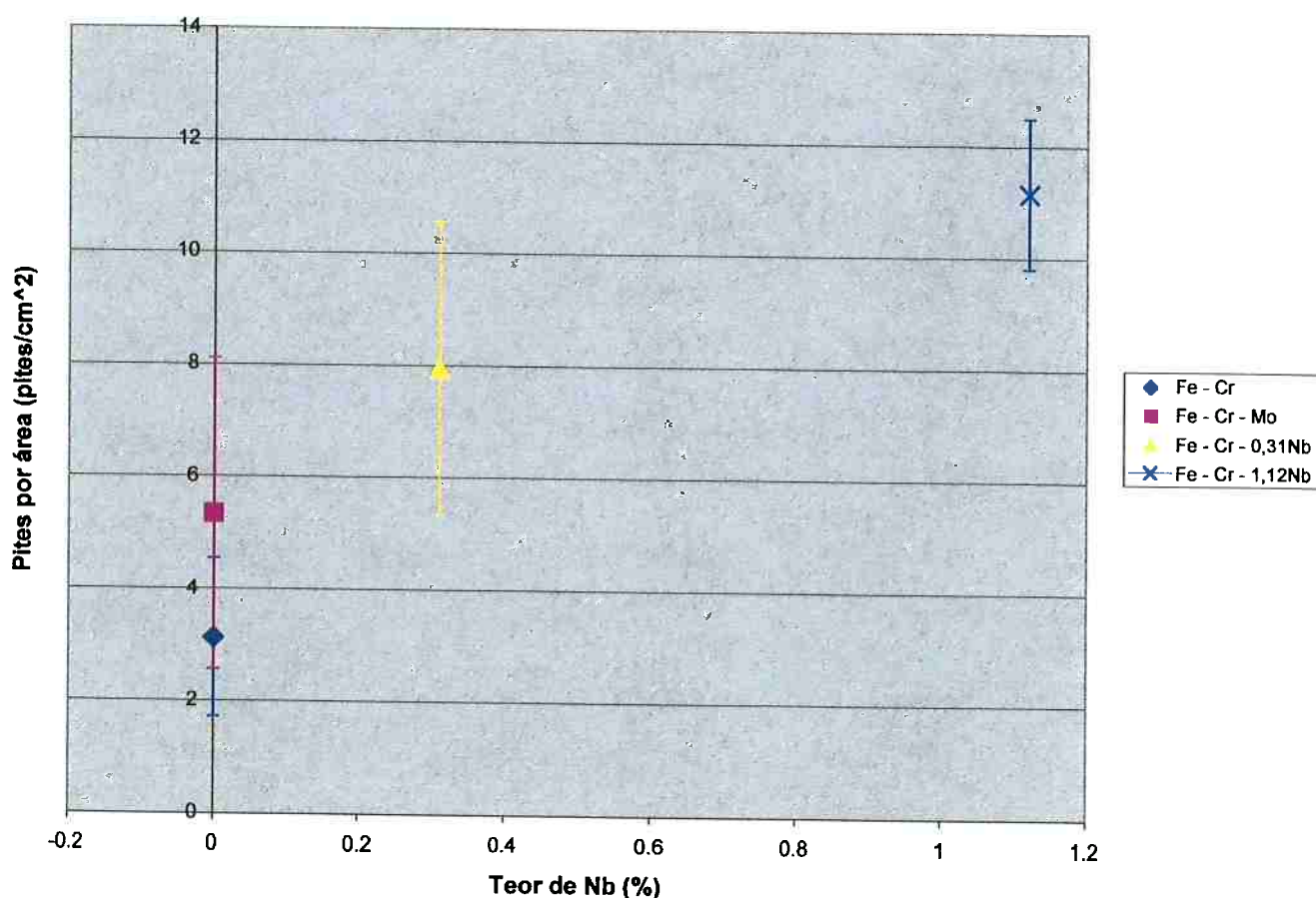


Figura 3.5.5 – comportamento dos aços estudados quanto a densidade de pites por unidade de área (pites / cm^2)

IV - DISCUSSÃO

1. Potenciais de Pite estável :

Analisando-se os valores médios obtidos para o potencial de nucleação de pite estável dos aços estudados (figura 3.5.1), nota-se que a adição de 1,12% de Nb melhorou a resistência à corrosão por pite.

Este benefício do Nb deve estar relacionado à formação de carbonetos de nióbio, preferencialmente aos de cromo (a precipitação do carboneto de cromo leva ao empobrecimento da matriz neste elemento, enfraquecendo assim o efeito benéfico do cromo como elemento de passivação).

Este efeito benéfico do Nb deveria já ser observado com a adição de 0,31% Nb, pois este teor é suficientemente grande para combinar com todo o carbono (e eventualmente nitrogênio) do aço. No entanto, o resultado experimental mostrou que o aço com 0,31% Nb tem comportamento muito próximo ou levemente inferior ao aço sem adição. Uma hipótese para explicar esse fato é a combinação do Nb não apenas com o carbono, mas também o nitrogênio e o enxofre. Logo nem todo o Nb existente irá se combinar com carbono e nitrogênio, e por isso haverá a precipitação em contornos de grão de carbonetos e nitretos de cromo, diminuindo a resistência corrosão da matriz .

Outro efeito benéfico do Nb é a formação de sulfetos de Nb preferencialmente aos sulfetos de Mn que se dissolvem facilmente originando pites.

Por sua vez, o aço com 0,93% Mo apresentou menor resistência à corrosão por pite. Este fato, um tanto quanto inesperado, pode ser justificado através da composição química deste aço, comparativamente aos demais e também pela excessiva precipitação de carbonetos de Cr e Mo nos contornos de grão. Primeiramente analisando-se a composição química (tabela 1) nota-se que este aço apresenta o menor teor de cromo e o maior teor de carbono entre as ligas

estudadas, o que contribui para o abaixamento do potencial de nucleação de pite. Além disso o tratamento térmico realizado neste trabalho, origina a precipitação dos carbonetos de cromo, seguida da homogeneização do teor de cromo entre matriz e contornos de grão. Este processo de precipitação de carbonetos consome Cr e Mo da matriz o que deve ter contribuído para diminuir ainda mais o potencial de pite deste material.

Também convém lembrar, que adições de Mo encontradas na literatura são sempre da ordem de 2%. No presente trabalho, o teor de Mo é aproximadamente a metade. Talvez, 1% de Mo não seja suficiente para apresentar o efeito benéfico deste elemento sobre a resistência à corrosão por pite.

2. Potenciais de Proteção :

A figura 3.5.2 mostra que o potencial de proteção praticamente não sofreu alteração com a composição dos aços. O crescimento do pite e sua repassivação dependem das condições estabelecidas no interior dos pites. O comportamento observado na figura 3.5.2 sugere que tais condições devem ser de agressividade semelhante entre os aços estudados.

É interessante ressaltar que os potenciais de proteção encontrados foram muito próximos uns aos outros e a diferença entre eles também variou muito pouco permanecendo entre 3 e 4 mV.

3. Potencial em Circuito Aberto :

Três entre os quatro tipos de aços testados apresentaram os mesmos valores médios para os potenciais em circuito aberto, isso levando em conta que os desvios foram muito pequenos, entre 8 e 15 %. O aço Fe - Cr, o aço Fe - Cr - Mo e o aço Fe - Cr - 1,12 Nb apresentaram potenciais de circuito aberto que variam entre - 265 mV ECS, e - 266 mV ECS.

Apenas o aço Fe - Cr - 0,31Nb apresentou comportamento distinto com potencial em circuito aberto de -237 mV, ECS.

4. Área de Histerese:

A área interna a curva foi medida como sendo a área compreendida pela intersecção das curvas de polarização no aumento e na queda de potencial, sempre lembrando que o ensaio é de polarização cíclica. Esta é uma outra forma de avaliar a resistência à corrosão por pite. Quanto maior for essa área, mais difícil é a repassivação do material e conseqüentemente, menor é a resistência a corrosão por pite.

Para valores de Nb entre 0 e 0,31% podemos dizer que os valores de área se mantiveram constantes para os aços Fe - Cr e Fe - Cr - 0,31Nb na casa de 435 mC / cm². Para o teor de 1,12% Nb na composição do aço, os valores encontrados de 380 mC / cm², apresentando assim uma tendência de queda com o aumento do teor de Nb.

Apenas o aço Fe - Cr - Mo apresentou um comportamento distinto com valores na casa de 330 mC / cm².

Nota-se, portanto, que a medida da área histerese (loop obtido com a reversão do potencial) indica quase o mesmo comportamento, quanto a resistência à corrosão por pite, obtido pelos valores dos potenciais de nucleação de pite, para os aços Fe - Cr e Fe - Cr - Mo. Por outro lado, o aço que apresentou o melhor desempenho foi o aço com a adição de 0,93% de Mo. O aço com 1,12% Nb apresentou o segundo melhor desempenho quanto a resistência a corrosão por pite, e os aços sem adição e com 0,31% Nb apresentaram praticamente a mesma resistência.

e) Ocorrência de Pites por unidade de Área :

Outra medida interessante que pôde ser retirada do ensaio de polarização cíclica foi o número de pites por unidade de área (pites / cm^2). Essa medida foi feita por microscopia ótica após o término de cada ensaio com um aumento de cem vezes. Vale ressaltar que embora esta seja uma medida representativa, indicando uma tendência, nem sempre é possível reconhecer um pite nucleado por microscopia ótica com um aumento de 100 vezes. Por isso as conclusões do levantamento estatístico do número de pites por unidade de área servem como indício para investigações futuras.

Outra dificuldade neste levantamento foi a necessidade de reembolso de alguns corpos de prova, diminuindo a área de ensaio do corpo de prova.

O resultado encontrado foi uma tendência de crescimento do número de pites por unidade de área para teores crescentes de Nb no aço, variando de 3 pites / cm^2 para o aço Fe - Cr a 11 pites / cm^2 para o aço Fe - Cr - 1,12 Nb.

Aparentemente, com este resultado, conclui-se que embora a adição de 1,12% Nb seja benéfica à resistência de nucleação de pites, por outro lado, tem-se um aumento da quantidade de sítios propícios para sua nucleação, originando um número maior de pites. Talvez isto esteja relacionado com a presença de segunda fase. Com 1,12% Nb, a microestrutura deste aço é uma matriz ferrítica com vários precipitados de Fe - Nb, provavelmente fase de Laves (figura 2.4). A presença destes precipitados pode ser a razão do número excessivo de pites nucleados.

V - CONCLUSÕES

Com a realização dos experimentos pudemos concluir que :

1. Com o aumento do teor de Nb no aço cresce também o valor do potencial de nucleação de pite estável, portanto caracterizando-se como um efeito benéfico do Nb na resistência a corrosão por pite nestes aços.

2. Diferentemente do potencial de nucleação de pite, o potencial de proteção não foi influenciado pela adição de Nb, mantendo valores muito próximos para todos os aços.

3. A medida da área de histerese confirmou o efeito benéfico da adição de 1,12% Nb na resistência a corrosão por pite (como no caso do potencial nucleação de pite estável) e mostrou também que o Mo apresenta bom desempenho no processo de repassivação do pite.

4. Embora a resistência à corrosão por pite seja superior nos aços 1,12% Nb, observou-se que a densidade de pites é superior nestes aços.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STREICHER, M.A. The role of carbon, nitrogen, and heat treatment in the dissolution of iron - chromium alloys in acids. *Corrosion*, 29(9):337-60, Sept. 1973.
2. ABO, H. et alii. The role of carbon and nitrogen on the toughness and intergranular corrosion of ferritic stainless steel. IN: *STAINLESS STEEL'77*, London, Sept. 26-27, 1977. Climax Molybdenum Company. p. 35-47.
3. DEMO, J.J. Structure and constitution of wrought ferritic stainless steels. IN: PECKNER, D. & BERNSTEIN, I.M., ed. *Handbook of stainless steels*. New York, McGraw-Hill, 1977. p. 5-1 - 5-40.
4. KALTENHAUSER, R.H. Improving the engineering properties of ferritic stainless steels. *Metals Engineering Quarterly*, 11 (2):41-7, May, 1971
5. STREICHER, M.A. Development of pitting resistant Fe-Cr-Mo alloys. *Corrosion*, 30(3):77-91, Mar. 1974.
6. VOWLES, M.D.J. & WEST, D.R.F. Precipitation hardening in iron-chromium-niobium alloys. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 211(2):147-50, Feb. 1973.
7. MIURA, M. et alii. The effect of stabilizing elements on the toughness of 19%Cr-2%Mo ferritic stainless steels. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 70(12):B-589, Dec. 1980.

3. SAWATANI, T. et alii. Effect of Laves phase on the properties of Ti and Nb stabilized low C, N-19%Cr-2%Mo stainless steel sheets. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 22(3):172-80, Mar. 1982.
9. STEIGERWALD, R.F. et alii. The physical metallurgy of Fe-Cr-Mo ferritic stainless steels. IN: STAINLESS STEEL'77, London, Sept. 26-27, 1977. Climax Molybdenum Company. p. 57-72.
10. REDMOND, J.D. et alii. Effect of molybdenum on creep properties of a ferritic 18Cr-Nb-Ti steel for catalytic converters. Journal of Metals, 33(2):19-25, Feb. 1981.
1. COWAN II, R.L. & TEDMON Jr., C.S. Intergranular corrosion of iron-nickel-chromium alloys. IN: FONTANA, M.G. & STAEHLE, R.W., ed. Corrosion science and technology. New York, Plenum Press, 1973). v.3.p. 293-400.
2. HOUDREMONT, E. & TOFAUTE, W. Kornzerfallsbeständigkeit nichtrostender ferritischer und martensitischer chromstWe. Stahl und Eisen, 72(10):539-45, 8. Mai, 1952.
3. HOCHMANN, J. Influence de la fusion sous vide sur les propriétés des ferrites ~ 25% de chrome. Revue de Metallurgie, 48(10):734-58, Oct. 1951.
4. LULA, R.A. et alii. Intergranular corrosion of ferritic stainless steels. Transactions of the American Society for Metals, 46:197-230, 1954.
5. BOND, A.P. Mechanisms of intergranular corrosion in ferritic stainless steels. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 245:2127-34, Oct. 1969.

16. DEMO, J.J. Mechanism of high temperature embrittlement and loss of corrosion resistance in AISI type 446 stainless steel. *Corrosion*, 27(12):531-44, Dec. 1971.
17. BOND, A.P. & LIZLOVS, E.A. Intergranular corrosion of ferritic stainless steels. *Journal of the Electrochemical Society*, 116(9):1305-11, Sept. 1969.
18. HODGES, R.J. Intergranular corrosion in high purity ferritic stainless steels: effect of cooling rate and alloy composition. *Corrosion*, 27(3):119-27, Mar. 1971.
19. HODGES, R.J. Intergranular corrosion in high purity ferritic stainless steels: isothermal time-temperature sensitization measurements. *Corrosion*, 27(4):164-7, Apr. 1971.
20. TRUMAN, J.E. & CRAWSHAW, B. Some recent developments in stainless steels in the UK. IN: CONFERENCE ON STAINLESS STEEL FOR THE FABRICATOR AND USER, Birmingham, Sept. 10-12, 1968. EL2. London, Iron and Steel Institute, 1969, p. 195-204.
21. KNYAZHEVA, V.M. et alii. Role of excess phases in the corrosion resistance of stainless steels. *Protection of Metals*, 11(5):497-514, Sept./Oct. 1975.
22. SEDRIKS, A.J. Role of sulphide inclusions in pitting and crevice corrosion of stainless steels. *International Metals Reviews*, 28(5):295-307, 1983.
23. VIJAYAN, C.P. et alii. Electrochemical behavior of niobium in acidic solution. *Corrosion*, 37(3):170-4, Mar. 1981.

14. REYES, Y.O. et alii. Influence of alloying elements on the characteristics of the passive state of iron in sulfuric acid. *Protection of Metals*, 17(4):315-8, July/Aug. 1981.
15. TODOROKI, R. et alii. Investigation of BA oxide film formation on type 430 stainless steel. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 21(5):B-224, May, 1981.
16. FONTANA, M.G. & GREENE, N.D. *Corrosion engineering*. New York, McGraw-Hill, 1967. p. 48-58.
17. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Influence of sulfide inclusions on the pitting corrosion of steels. *Corrosion*, 28(10): 388-96, Oct. 1972.
18. GALVELE, J.R. Mechanism of passivity breakdown of pure iron as compared to other metals. IN: *PASSIVITY and its breakdown on iron and iron base alloys*. Houston, NACE, 1976. p. 118-20.
19. GALVELE, J.R. Transport processes and the mechanism of pitting of metals. *Journal of the Electrochemical Society*, 123(4):464-74, Apr. 1976.
20. DUNDAS, H.J. & BOND, A.P. Niobium and titanium requirements for stabilization of ferritic stainless steels. IN: STEIGERWALD, R.F., ed. *Intergranular corrosion of stainless alloys*. Philadelphia, ASTM, 1978. p. 15478. (American Society for Testing and Materials. Special Technical Publication 656).
1. RHODIN, T.N. The relation of thin films to corrosion. *Corrosion*, 12(9):55-65, Sept. 1956.

2. MCKEE, I.J. & JACKSON, R. Development of highly corrosion resistant ferritic stainless steels. IN: INTERNATIONAL CONGRESS ON METALLIC CORROSION, 6., Sydney, Dec.,-3-9, 1975. Proceedings. Parkville, Australasian Corrosion Association, s.d.p. v.2. p. 1620-37.
3. WEST, J.M. Electrodeposition and corrosion processes. London, D. Van Nostrand, 1965. p. 83.
4. WAGNER, C. Traud, W. Uber die Deutung von Korrosionsvorgangen durch uberlagerung von lelectrochemischem Teilvorganger und uber die Potencialbildung na Mischenelektroden. Zeirschrift fur Elektrochemie v.44,n7,p.391-402,Juli 1938
5. BAROUX, B. la corrsion par piquedes aicers inoxydables:developpments recents et approach stochastic. Memores et Etudes Scientifiques de la Revue de Metallurgie, Paris , v.84, n12, p.683-695, Dec 1988
6. BRANGER, G; LAMAITRE, G La passivite des aciers inoxydables. Memoires et Etudes Scientifiques de la Revue de Metallurgie, Paris, v.84, n.12 p.674-681, Dec 1988
7. FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion engineering. Tokyo : McGraw-Hill, 2.ed. 1978 , p.51-54
8. GALVELE, J. R. Mechanism of passivity breakdown of pure iron as compared to theother metals. In: PASSIVITY AND BREAKDOWN ON IRON AND IRON BASE ALLOYS : USA – JAPAN SEMINAR. Honolulu, 1975 Proceedings... Houston :NACE, 1976,p.118-120

9. WHOUGHT stainless steels. In: METALS handbook.8. ed. Metals Park : ASM, 1961. 11 v. v.1 : Properties and selection of metals p.417.
0. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM).1990 Standard practice for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels. A 262 – 86 .Philadelphia. Section 3, v. 03.02 p.1-18.
1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM).1990 Standard practice for cleaning and descaling stainless steel parts, equipment , and systems; A 380 – 88. Philadelphia. Section 1, v. 01.03 p.141-152.
2. SHIBATA T.;Takeyama, T. Stochastic theory pitting corrosion . Corrosion , Houston, v.33, n.7 p.243-251, July, 1977
3. ONO A.A.. Caracterização da resistência à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos contendo nitrogênio. Dissertação apresenta à Escola Politécnica da USP para obtenção do título de mestre em engenharia - São Paulo 1995.
4. ALONSO N. Estudo do efeito da adição de nióbio à liga Fe – 17%Cr sobre a resistência à corrosão generalizada e por pite. Dissertação apresenta à Escola Politécnica da USP para obtenção do título de mestre em engenharia– São Paulo 1985.
5. ALONSO N., WOLYNEC S. Effect of Niobium Corrosion Resistance to Sulfuric Acid of 430 Ferritic Stainless Steel – Materials Research , Vol. 1, Nº 1 39-45, 1998.