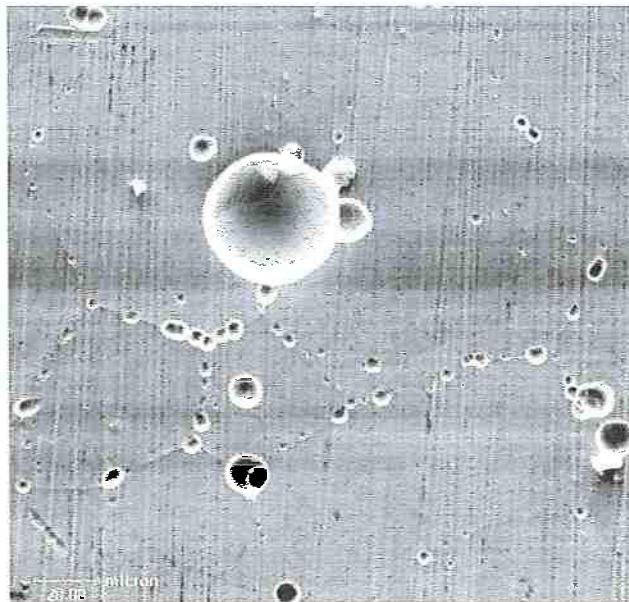


**Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**  
**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

***EFEITO DE TRATAMENTOS  
ISOTÉRMICOS SOBRE A  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR  
PITE DO AÇO UNS S31254***



**Aluno: Cesar Siqueira Chiofetti**  
**Orientadora: Neusa Alonso-Falleiros**

**São Paulo, 1999.**

## Índice

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>   | <b>11</b> |
| 2.1 O AÇO INOXIDÁVEL UNS S31254.....   | 11        |
| 2.1.1 <i>Características Mecânicas e Metalográficas.</i> .....                 | 12        |
| 2.2 CORROSÃO POR PITE .....  | 16        |
| 2.2.1 <i>Formação do filme passivo<sup>13</sup>.</i> .....                     | 17        |
| 2.2.2 <i>Quebra do filme passivo.....</i>                                      | 18        |
| 2.2.3 <i>Estágios iniciais e avançados de crescimento do pite.....</i>         | 22        |
| 2.2.4 <i>Repassivação de um pite<sup>4</sup>.....</i>                          | 25        |
| 2.3 EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO <sup>15</sup> ..... | 25        |
| 2.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DO AÇO UNS S31254.....                     | 27        |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>   | <b>34</b> |
| 3.1 MATERIAIS.....   | 34        |
| 3.2 TRATAMENTO TÉRMICO.....  | 34        |
| 3.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA. ....                                       | 37        |
| 3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRÓLITOS. ....   | 37        |
| 3.5 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS. ....  | 37        |
| 3.6 MÉTODOS.....   | 39        |
| 3.6.1 <i>Ensaio de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl.....</i>           | 39        |
| 3.6.2 <i>Ensaios potenciológicos em solução 3,5% NaCl.....</i>                 | 39        |
| 3.6.3 <i>Ensaio potenciodinâmico em solução de cloreto férrico.....</i>        | 39        |
| <b>4. RESULTADOS.....</b>  | <b>40</b> |
| 4.1 POLARIZAÇÃO CÍCLICA EM SOLUÇÃO 3,5% NACL.....                              | 40        |
| • <i>Solubilizado.....</i>   | 41        |
| • <i>400°C.....</i>  | 42        |

|   |           |
|---|-----------|
| • 650°C.....  | 44        |
| • 750°C.....  | 45        |
| • 1050°C.....   | 46        |
| • 1100°C.....   | 47        |
| 4.2 POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA EM 3,5% NaCl.....                   | 48        |
| 4.3 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO..... | 50        |
| • Solubilizado.....   | 50        |
| • 400°C.....  | 52        |
| • 650°C.....  | 53        |
| • 750°C.....  | 54        |
| • 1050°C.....   | 57        |
| • 1100°C.....   | 59        |
| <b>5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>                             | <b>61</b> |
| 5.1 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA EM SOLUÇÃO DE 3,5% NaCl.....     | 61        |
| 5.1.1 Amostras tratadas a 400, 1050 e 1100°C.....                   | 62        |
| 5.1.2 Amostras tratadas a 650 e 750°C.....                          | 64        |
| 5.1.3 Amostras tratadas a 400 e 750°C.....                          | 65        |
| 5.2 ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO.....    | 66        |
| 5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....                                       | 68        |
| <b>6. CONCLUSÕES.....</b>   | <b>70</b> |
| <b>ANEXO 1.....</b>   | <b>72</b> |
| <b>ANEXO 2.....</b>   | <b>74</b> |
| <b>ANEXO 3.....</b>   | <b>83</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>   | <b>84</b> |

## Índice de Figuras.

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1. IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS QUE MOSTRA FASE RICA EM MO SOBRE UM SULFETO RICO EM CR E MN <sup>8</sup> . AÇO TRATADO A 900°C POR 10MIN.....                         | 13 |
| FIGURA 2 . DIAGRAMA TTP PARA UM AÇO CONTENDO FE-17%CR-13%NI-4,5%MO EM FUNÇÃO DOS TEORES DE NITROGÊNIO.....   | 14 |
| FIGURA 3 . MODELO DE FILMES PASSIVOS PARA AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS <sup>13</sup> .....  | 18 |
| FIGURA 4. QUEBRA DO FILME PASSIVO DE ACORDO COM O MECANISMO DE ADSORÇÃO <sup>4</sup> .....   | 20 |
| FIGURA 5. ILUSTRAÇÃO DO MODELO DA QUEBRA DO FILME PASSIVO <sup>4</sup> .....   | 21 |
| FIGURA 6 . DENSIDADE DE CORRENTE PARA UM FIO DE NÍQUEL <sup>4</sup> .....  | 23 |
| FIGURA 7 . CURVAS DE ISOCORROSÃO, 0,1MM/A, EM ÁCIDO SULFÚRICO (LINHAS CONTÍNUAS) E EM ÁCIDO SULFÚRICO CONTENDO 2000PPM DE CL <sup>-</sup> (LINHAS PONTILHADAS) <sup>16</sup> ..... | 28 |
| FIGURA 8. POTENCIAL DE PITE (Ec) E DE PROTEÇÃO (Ep) DO AÇO 254 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. SOLUÇÃO 3,5% NaCl, 20MV/MIN. <sup>17</sup> .....  | 29 |
| FIGURA 9. ILUSTRAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA RESULTANTES DO ENSAIO COMPARATIVO ENTRE O AÇO 316L E O 254 PARA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DE ACORDO COM NORMA ASTM G48.....         | 33 |
| FIGURA 10 . MICROGRAFIA DE AMOSTRA TRATADA A 1000°C, MOSTRANDO A PRECIPITAÇÃO EM CONTORNO DE GRÃO (AUMENTO 1000x). ....  | 35 |
| FIGURA 11.. MICROGRAFIA DE AMOSTRA TRATADA A 1000°C, MOSTRANDO A PRECIPITAÇÃO EM CONTORNO DE GRÃO (AUMENTO 4500x). ....  | 35 |
| FIGURA 12.. MICROGRAFIA DE AMOSTRA TRATADA A 850°C, MOSTRANDO A PRECIPITAÇÃO EM CONTORNO DE GRÃO (AUMENTO 4500x). ....   | 35 |
| FIGURA 13 . ESQUEMA DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS <sup>12</sup> .....  | 38 |
| FIGURA 14 . CURVA OBTIDA EM ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA AMOSTRA SOLUBILIZADA. ....  | 41 |
| FIGURA 15. MICROGRAFIA DE AMOSTRA SOLUBILIZADA E ENSAIADA EM SOLUÇÃO DE 3,5% NaCl SEM A PRESENÇA DE PITES. ....  | 42 |
| FIGURA 16. CURVA OBTIDA EM ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA AMOSTRA TRATADA A 400°C. ....  | 43 |
| FIGURA 17. CURVA OBTIDA EM ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA AMOSTRA TRATADA A 400°C. ....  | 43 |
| FIGURA 18. CURVA OBTIDA EM ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA AMOSTRA TRATADA A 650°C. ....  | 44 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 19. CURVA OBTIDA EM ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA AMOSTRA TRATADA A 750°C.....                             | 45 |
| FIGURA 20. CURVA OBTIDA EM ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA AMOSTRA TRATADA A 1050°C.....                            | 46 |
| FIGURA 21. CURVA OBTIDA EM ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA AMOSTRA TRATADA A 1050°C.....                            | 47 |
| FIGURA 22. CURVA OBTIDA EM ENSAIO DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA AMOSTRA TRATADA A 1100°C.....                            | 48 |
| FIGURA 23. CURVA OBTIDA EM ENSAIO POTENCIOSTÁTICO A 600MV PARA AMOSTRA TRATADA A 650°C.....                            | 49 |
| FIGURA 24. CURVA OBTIDA EM ENSAIO POTENCIOSTÁTICO A 800MV PARA AMOSTRA TRATADA A 650°C.....                            | 49 |
| FIGURA 25. CURVAS OBTIDAS EM ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRCO PARA AMOSTRA SOLUBILIZADA.....     | 51 |
| FIGURA 26 . IMAGEM DE MO MOSTRANDO PITE EM AMOSTRA SOLUBILIZADA.....   | 51 |
| FIGURA 27. CURVAS OBTIDAS EM ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRCO PARA AMOSTRA TRATADA A 400°C.....  | 52 |
| FIGURA 28 . IMAGEM DE MO MOSTRANDO PITE EM AMOSTRA TRATADA A 400°C.....  | 52 |
| FIGURA 29. IMAGEM DE MEV, REVELANDO PITOS EM AMOSTRA TRATADA A 400°C.....  | 53 |
| FIGURA 30. CURVA OBTIDA EM ENSAIO POTENCIODINÂMICO EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRCO PARA AMOSTRA TRATADA A 650°C.....      | 53 |
| FIGURA 31. IMAGEM DE MO DE AMOSTRA TRATADA A 650°C, REVELANDO PITOS GRANDES E PITOS PEQUENOS EM CONTORNO DE GRÃO.....  | 54 |
| FIGURA 32. IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA TRATADA A 650°C, REVELANDO PITOS PEQUENOS EM CONTORNO DE GRÃO.....                 | 54 |
| FIGURA 33. CURVAS OBTIDAS EM ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRCO PARA AMOSTRA TRATADA A 750°C.....  | 55 |
| FIGURA 34. IMAGEM DE MO EVIDENCIANDO A FORMAÇÃO DE PITOS EM AMOSTRA TRATADA A 750°C.....                               | 55 |
| FIGURA 35. AMOSTRA TRATADA A 750°C REVELANDO SEVERO ATAQUE EM CONTORNO DE GRÃO.....                                    | 56 |
| FIGURA 36. IMAGEM DE MEV REVELANDO A PRESENÇA DE PITOS EM AMOSTRA TRATADA A 750°C.....                                 | 56 |
| FIGURA 37. CURVAS OBTIDAS EM ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRCO PARA AMOSTRA TRATADA A 1050°C..... | 57 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 38. IMAGEM DE MO DE AMOSTRA TRATADA A 1050°C REVELANDO PITOS E PEQUENO ATAQUE INTERGRANULAR.....   | 57 |
| FIGURA 39. IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA TRATADA A 1050°C REVELANDO FORMAÇÃO DE PEQUENOS PITOS EM INCLUSÕES (INDICADO PELAS SETAS) E CORROSÃO INTERGRANULAR. . | 58 |
| FIGURA 40. IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA TRATADA A 1050°C REVELANDO A PRESENÇA DE PITOS. .....   | 58 |
| FIGURA 41. IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA TRATADA A 1050°C REVELANDO UM PEQUENO PITE COM UMA INCLUSÃO NO CENTRO. ....   | 58 |
| FIGURA 42 . CURVAS OBTIDAS EM ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO PARA AMOSTRA TRATADA A 1100°C. ....                                 | 59 |
| FIGURA 43. IMAGEM DE MO DE AMOSTRA TRATADA A 1100°C REVELANDO A PRESENÇA DE PITOS. .....  | 60 |
| FIGURA 44. IMAGEM DE MEV DE AMOSTRA TRATADA A 1100°C REVELANDO PITOS. ....  | 60 |
| FIGURA 45 . CURVAS OBTIDAS NOS ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA O MATERIAL SOLUBILIZADO E OS TRATADOS A 400, 1050, 1100°C. ....                        | 63 |
| FIGURA 46 . CURVAS OBTIDAS NOS ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA O MATERIAL SOLUBILIZADO E OS TRATADOS A 650 E 750°C. ....                              | 64 |
| FIGURA 47. CURVAS OBTIDAS NOS ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA PARA O MATERIAL SOLUBILIZADO E OS TRATADOS A 400 E 750°C. ....                               | 65 |
| FIGURA 48. CURVAS OBTIDAS PARA TODAS AMOSTRAS EM ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS. ....  | 67 |
| FIGURA 49. CURVA TEMPERATURA X DENSIDADE DE CORRENTE X POTENCIAL PARA ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA EM SOLUÇÃO 3,5%NaCl. ....                            | 68 |
| FIGURA 50 . ESPECTRO DA ANÁLISE POR MICROSONDA DA MATRIZ DO AÇO 254 TRATADO A 1000°C. ....  | 72 |
| FIGURA 51. ESPECTRO DA ANÁLISE DOS PRECIPITADOS INTERGRANULARES DE AMOSTRA TRATADA A 1000°C. ....   | 73 |

## Índice de Tabelas.

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA NOMINAL DO AÇO UNS S31254. <sup>2</sup> .....  | 12 |
| TABELA 2 . PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO 254 <sup>6</sup> . ....   | 15 |
| TABELA 3 . PROPRIEDADES MECÂNICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O AÇO 254 <sup>5</sup> .....   | 15 |
| TABELA 4 . DADOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO PARA ALGUNS AÇOS OBTIDOS PELO MÉTODO DA POLARIZAÇÃO CÍCLICA A TEMPERATURA AMBIENTE. <sup>15</sup> ..... | 30 |
| TABELA 5. TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE EM 6%FeCl <sub>3</sub> . <sup>18</sup> .....   | 31 |
| TABELA 6 . TEMPERATURA CRÍTICA DE PITE <sup>17</sup> EM 6% FeCl <sub>3</sub> . ....  | 31 |
| TABELA 7. VALORES DE CPT (°C) PARA MATERIAIS LAMINADOS E SINTERIZADOS PARA TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS E SOLUBILIZADO <sup>8</sup> .....               | 32 |
| TABELA 8 . COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO 254 EM PERCENTUAL EM MASSA. ....  | 34 |
| TABELA 9. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATRIZ E DE UM PRECIPITADO OBTIDAS ATRAVÉS DE MICROSONDA PARA AMOSTRAS TRATADAS A 1000°C (% MASSA).....            | 36 |
| TABELA 10 . VALORES DE POTENCIAL DE PITE OBTIDO PARA TODAS AMOSTRAS POR MEIO DE ENSAIO POTENCIODINÂMICO EM SOLUÇÃO DE CLORETO FÉRRICO. ....        | 66 |

## Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus e a minha família pelo apoio irrestrito ao longo de toda minha vida.

Agradeço especialmente à minha orientadora Neusa Alonso-Falleiros pela sua dedicação, interesse e incentivo neste trabalho, bem como pelas conversas esclarecedoras.

Ao meu braço direito no laboratório, o Lívio.

À Darlene e à Sarita do CTM, e à Maria do departamento de metalurgia, que me ajudaram a fazer as imagens de MEV contidas neste trabalho.

Aos meus amigos de classe, que me aturaram durante todos estes anos de escola.

E por fim, gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## Efeito de tratamentos isotérmicos sobre a resistência à corrosão por pite do aço UNS S31254.

### **1. Introdução.**

A maioria das indústrias apresentam processos onde materiais resistentes à corrosão são necessários. Os aços inoxidáveis são as ligas resistentes à corrosão mais utilizadas neste sentido. As indústrias alimentícia, farmacêutica, petroquímica, geradora de electricidade, de papel e celulose, nuclear e de construção civil empregam aços inoxidáveis.

Estima-se que no mundo ocidental, do total de aço inoxidável produzido, cerca de 30% destina-se a indústria de bens de consumo e aproximadamente 15% é empregado em aplicações industriais como nas indústrias de transformação e química entre outras. Os 55% restantes são utilizados na sua maioria pelas indústrias do setor elétrico, automobilístico e naval<sup>9</sup>.

Dois campos onde os aços inoxidáveis são amplamente utilizados são nas obras civis e indústrias em contato com meios que contenham cloretos<sup>11</sup>, agente este que cria condições favoráveis à corrosão por pite, fresta e até mesmo intergranular destes aços.

Deste modo, houve a necessidade de se desenvolver ligas com teores mais elevados de cromo e molibdênio. A partir destes desenvolvimentos foram criadas novas classes de aços inoxidáveis como os super-ferríticos,

super-austeníticos e super-dúplex que notoriamente apresentam resistência à corrosão mais elevada em relação aos aços inoxidáveis tradicionais.

O aço inoxidável austenítico UNS S31254 apresenta um amplo campo de utilização em meios contendo cloreto devido aos altos teores de cromo e molibdênio na liga, que conferem a ela excelente resistência à corrosão por pite e intergranular, sendo comparáveis as ligas de níquel. Devido ao elevado nível de elementos de liga, este aço é considerado como um aço inoxidável super-austenítico, como será explicado mais adiante.

Apesar deste material ser amplamente utilizado na indústria, a maioria dos estudos relacionados a resistência à corrosão do aço UNS S31254 se referem a ele no estado solubilizado para a corrosão por pite e em fresta<sup>12</sup>. O catálogo do fabricante<sup>6</sup> menciona apenas que a composição da liga é balanceada para evitar tais tipos de corrosão, sem entrar em detalhes sobre, por exemplo, o efeito da temperatura de trabalho do equipamento.

Deste modo, é de interesse tecnológico, que a resistência à corrosão por pite desta liga sob condições de tratamento isotérmico seja estudada.

O objetivo deste trabalho é justamente investigar a resistência à corrosão por pite do aço UNS S31254 após ter sido submetido a tratamento isotérmico em temperaturas da faixa de 400°C a 1150°C.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 O aço inoxidável UNS S31254.

Os aços inoxidáveis são ligas de aço que contém no mínimo 10,5% de cromo. Com a adição de outros elementos, que podem chegar até quinze, pode-se produzir aços inoxidáveis para uma ampla faixa de resistência à corrosão<sup>2</sup>. Eles podem ser classificados de acordo com a sua microestrutura em cinco grandes famílias: austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex e endurecíveis por precipitação<sup>1,2</sup>.

Os aços inoxidáveis austeníticos são materiais não magnéticos com limite de escoamento relativamente baixo na condição recocida, possuem uma ótima dutilidade, alta taxa de encruamento e tenacidade excelente. Devido a todas estas propriedades e a facilidade de fabricação, os aços inoxidáveis austeníticos tornaram-se os mais comuns dentre as classes de aços inoxidáveis<sup>1</sup>.

Dentro da família dos aços inoxidáveis austeníticos, o aço UNS S31254, ou 254 apenas, é classificado como um aço superaustenítico. Os superausteníticos são aços altamente ligados que contêm 6% de molibdênio e 0,15 a 0,30% de nitrogênio. Esta família de aços foi desenvolvida principalmente para a utilização em meios contendo cloreto.

O aço inoxidável 254 é um aço que contém 0,2% de nitrogênio e 6% de molibdênio, fato este que lhe confere uma elevada resistência à corrosão em meios contendo cloretos<sup>1,2</sup>. Comparando-se este metal às outras classes

de aços inoxidáveis, nota-se uma grande melhoria em relação à resistência a corrosão<sup>2</sup>. Quando comparado com ligas de níquel e titânio, ele apresenta valores de resistência à corrosão semelhantes, mas com um custo de fabricação muito inferior<sup>10</sup>. A composição química nominal do aço está apresentada na tabela 1.

**Tabela 1 - Composição química nominal do aço UNS S31254.<sup>2</sup>**

| UNS    | Composição Química (%peso) |             |           |           |           |           |
|--------|----------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|        | Cr                         | Ni          | Mo        | Cu        | N         | C         |
| S31254 | 19,50-20,50                | 17,50-18,50 | 6,00-6,50 | 0,50-1,00 | 0,18-0,22 | 0,020 máx |

### 2.1.1 Características Mecânicas e Metalográficas.

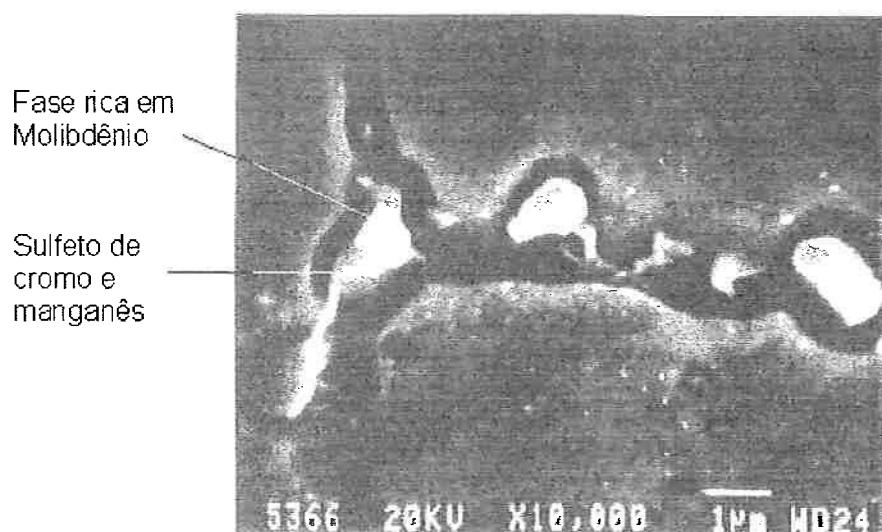
A microestrutura deste aço é composta apenas por austenita na condição recocida, mas pode apresentar precipitados ou outras fases dependendo das condições sob as quais o aço é submetido. Os aços inoxidáveis austeníticos podem formar fase ferrita alfa a temperaturas baixas e fase ferrita delta para temperaturas altas dependendo da composição química.

Podem haver também fases intermetálicas ou carbonetos precipitados em contornos de grão. Este tipo de precipitação geralmente leva a uma diminuição da resistência a corrosão do material e este processo é chamado de sensitização. O aço 254 foi desenvolvido para minimizar a precipitação de tais fases, mas as fases chi, Laves e sigma entre outras, podem precipitar neste aço<sup>3</sup>.

A fase sigma pode precipitar-se em aços inoxidáveis austeníticos que contêm mais que 16% de cromo e menos que 32% de níquel. Esta fase tem como composição FeCr para ligas que tenham apenas ferro e cromo na sua composição além do carbono, mas para ligas contendo ferro, cromo, níquel e molibdênio ela tem como fórmula  $(FeNi)_x(CrMo)_y$ .

A fase chi tem composição de 52%Fe-21%Cr-22%Mo-5%Ni. A fase Laves possui 38%Fe-11%Cr-45%Mo-6%Ni. Segundo Vannevik e colaboradores<sup>8</sup>, peças produzidas por metalurgia do pó por meio de compactação isostática a quente de aço 254, apresentaram uma grande tendência à precipitação numa faixa entre 800°C e 900°C.

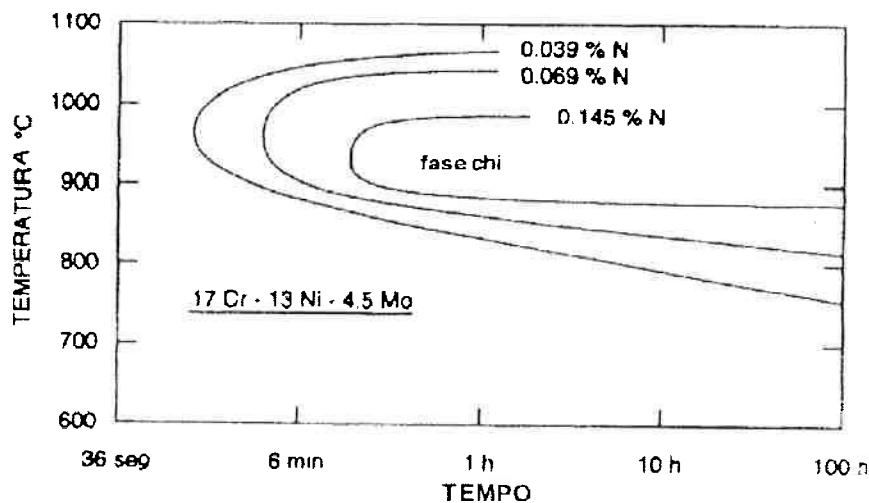
Amostras sinterizadas investigadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) revelaram em contorno de grão a coexistência de precipitados intermetálicos ricos em molibdênio e fases não metálicas<sup>8</sup>, que provavelmente são sulfetos (figura 1).



**Figura 1. Imagem de elétrons retroespelhados que mostra fase rica em Mo sobre um sulfeto rico em Cr e Mn<sup>8</sup>. Aço tratado a 900°C por 10min.**

Aparentemente estas fases ricas em Mo precipitam preferencialmente nestas inclusões de sulfeto. Este tipo de comportamento pode ser observado na figura 1, onde nota-se fase rica em molibdênio (as mais claras), sobre sulfetos ricos em cromo e manganês (mais escuros).

Para um aço contendo 4,5% de molibdênio, são necessários apenas alguns minutos para que haja a precipitação de fase chi. Na faixa de temperatura que vai de 900 a 1000°C, a precipitação de fase chi pode ocorrer em até 4 minutos de exposição à temperatura. No diagrama tempo-temperatura-precipitação (TTP) da figura 2 pode-se observar os tempos para precipitação.



**Figura 2 . Diagrama TTP para um aço contendo Fe-17%Cr-13%Ni-4,5%Mo em função dos teores de nitrogênio.**

O aço 254 é suscetível a precipitação de uma fase secundária na faixa de temperatura que vai de 500°C até 1050°C. Segundo o autor<sup>5</sup> a curva de precipitação do aço 254 se assemelha muito à curva dos aços super-dúplex; no entanto, ele não menciona qual a fase precipitada.

As características mecânicas do aço estão apresentadas na tabela 2.

Os dados se referem ao aço na condição recozida e ensaiado a 20°C.

**Tabela 2 . Propriedades mecânicas do aço 254<sup>6</sup>.**

| Limite de escoamento<br>(N/mm <sup>2</sup> ) |      | Resistência a<br>tração (N/mm <sup>2</sup> ) | Alongamento<br>(%) | Dureza<br>(HV) |
|--|------|--|--------------------|----------------|
| a 0,2%                                       | a 1% | 650  | 35                 | 180            |
| 300  | 340  |  |                    |                |

O aço 254 apresenta níveis de resistência 50% superiores ao aço AISI 316<sup>7</sup>. Embora o aço 254 possua elevada resistência à corrosão, para temperaturas superiores a 600°C pode haver a precipitação de fases intermetálicas que prejudicam a sua resistência mecânica. Dados sobre a resistência mecânica para várias temperaturas podem ser visualizados na tabela 3.

**Tabela 3 . Propriedades mecânicas em função da temperatura para o aço 254<sup>6</sup>.**

| Temperatura (°C) | Limite de escoamento (N/mm <sup>2</sup> ) |      | Limite de resistência<br>(N/mm <sup>2</sup> ) |
|------------------|---|------|---|
|                  | 0,2%                                      | 1,0% |   |
| 100              | 235                                       | 270  | 615   |
| 150              | 210                                       | 240  | 585   |
| 200              | 195                                       | 225  | 560   |
| 250              | 185                                       | 215  | 540   |
| 300              | 175                                       | 205  | 525   |
| 350              | 165                                       | 195  | 515   |
| 400              | 160                                       | 190  | 510   |

## ***2.2 Corrosão por pite***

A corrosão por pite representa uma importante limitação à segurança e confiabilidade para o uso de aços inoxidáveis na indústria. A corrosão por pite é um tipo de corrosão extremamente preocupante devido a sua alta velocidade de dissolução localizada do material, que desta forma, cria condições para que seções de aço sejam perfuradas rapidamente. A imprevisibilidade da ocorrência de pites e a sua taxa de corrosão imprevisível tornam este tipo de corrosão muito difícil de ser levado em consideração em projetos de engenharia<sup>2</sup>.

O pite é um dos tipos de corrosão localizada mais encontrados em meios aquosos. Na indústria química a corrosão localizada é a maior causa de falhas em serviço. A corrosão por pite pode ser definida como o tipo de corrosão extremamente localizado que produz pites, que são sítios de corrosão pequenos em relação à área total<sup>2</sup>.

De outra maneira, podemos designar a corrosão por pite como um processo de corrosão bastante complexo e ainda hoje não completamente elucidado, que ocorre em metais que sofrem processo de passivação. O mecanismo de corrosão por pite pode ser subdividido em quatro etapas básicas: quebra do filme passivo, estágios iniciais de crescimento do pite, estágios avançados de crescimento do pite e repassivação<sup>4</sup>.

Os detalhes dos mecanismos dependem também da composição da liga, bem como do eletrólito ou condições ambientais. Inclusões, metálicas ou não, freqüentemente têm papel importante na iniciação da corrosão por

pite. Na maioria dos casos, a presença de ânions agressivos como o  $\text{Cl}^-$  é por si só suficiente para a quebra do filme passivo e crescimento estável de um pite<sup>4</sup>.

A quebra do filme passivo é seguida pela formação de uma célula eletrolítica. O ânodo da célula torna-se a diminuta região do pite ao passo que ao cátodo é constituído pela área passiva do material. Para uma melhor compreensão dos mecanismos de quebra do filme passivo, deve-se então, entender-se como é constituído o filme.

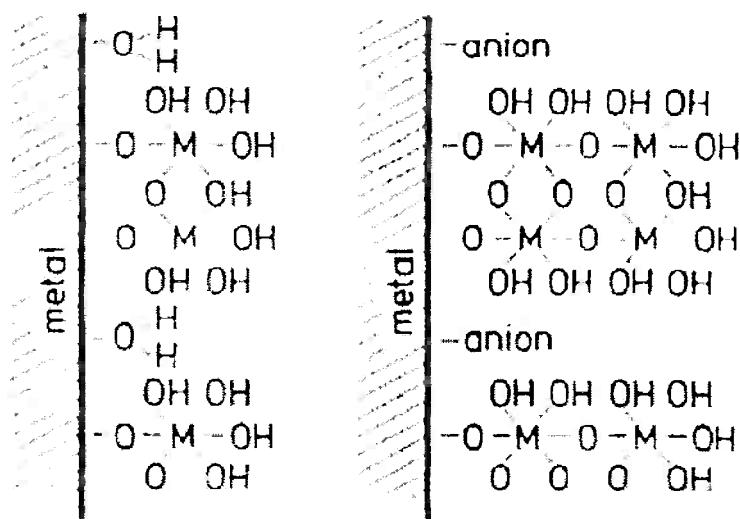
### 2.2.1 Formação do filme passivo<sup>13</sup>.

O filme passivo formado em aços inoxidáveis austeníticos é geralmente modelado como sendo uma dupla camada, sendo a camada interna constituída de óxidos e a externa de hidróxidos.

A passivação é geralmente explicada pela rápida formação de complexos hidratados adsorvidos na superfície do metal, que são estáveis o suficiente, para posteriormente reagirem com água e formarem uma camada de hidróxidos, que rapidamente são convertidos em óxidos. Estas hipóteses se apoiam no fato de que em nenhum estudo realizado sobre a superfície de aços inoxidáveis austeníticos passivados, foram encontradas evidências de uma possível passivação desses aços com apenas uma camada de hidróxidos.

Um fato muito importante é que no filme passivo, os íons metálicos dos óxidos e hidróxidos são proporcionais à sua quantidade na superfície do metal

e a reatividade de cada um. Na figura 3 pode-se visualizar um esquema da dupla camada.



**Figura 3 . Modelo de filmes passivos para aços inoxidáveis austeníticos<sup>13</sup>.**

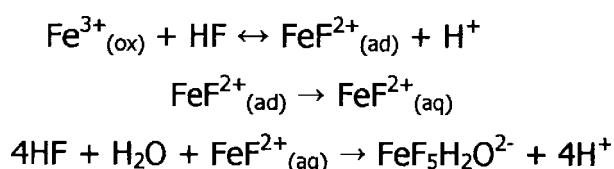
A presença de uma ou duas camadas atômicas de íons metálicos se deve ao potencial aplicado durante a passivação do material<sup>13</sup>. Para um aço 304 determinou-se que este potencial crítico é de aproximadamente 400mV<sub>ECS</sub>. O modelo à esquerda da figura 3 representa o filme passivo para potenciais menores que 400mV e a da direita para potenciais superiores a 400mV<sub>ECS</sub> para o aço 304.

### 2.2.2 Quebra do filme passivo.

Dentre os vários mecanismos propostos de quebra do filme passivo sem que haja posterior repassivação, os mais aceitos são o da adsorção de

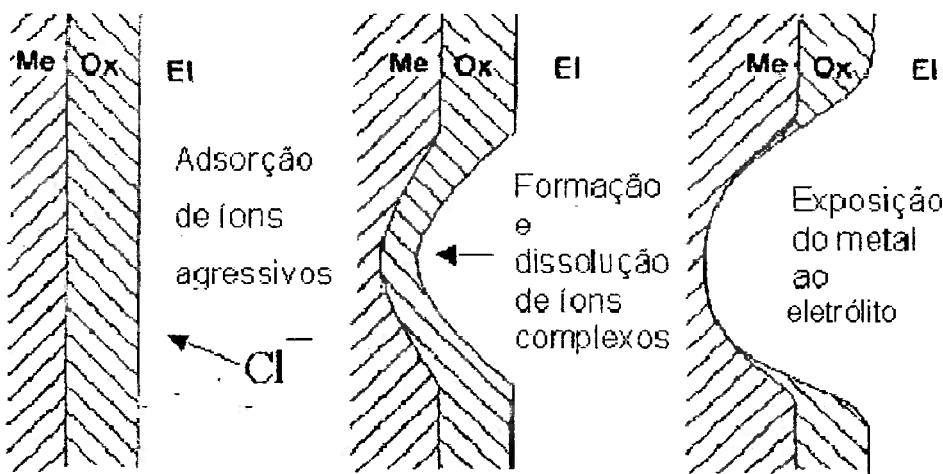
íons  $\text{Cl}^-$  pelo filme passivo, o de quebra do filme passivo e o de penetração de íons agressivos.

O *mecanismo de adsorção*<sup>4</sup> para nucleação de um pite começa com a formação de íons complexos de ferro na superfície do filme passivo com íons adsorvidos provenientes do eletrólito, e que após a complexação são rapidamente transferidos para o eletrólito<sup>4</sup>. A dissolução de um íon complexo como o  $(\text{FeSO}_4)^+$  é mais fácil do que a do íon  $\text{Fe}^{3+}$ , pois a atração dos ânions  $\text{O}^{2-}$  dentro do filme passivo é bem menor sobre o ânion complexo do que sobre o íon de ferro  $\text{Fe}^{3+}$  que é altamente carregado ou seja, a energia necessária para a dissolução do íon complexo é menor. As equações abaixo apresentadas ilustram como o mecanismo proposto no modelo de adsorção, através de íons fluoreto neste exemplo, pode dissolver o filme passivo.



De modo semelhante ao descrito acima agem os halogênios dissolvidos no eletrólito. Este efeito leva a um afinamento do filme passivo, que pode resultar em alguns locais na completa dissolução do filme e a exposição do metal ao eletrólito (figura 4).

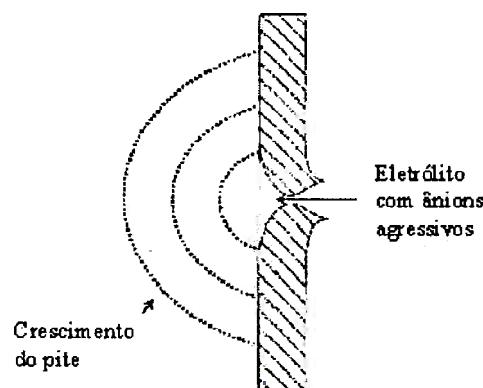
Um fato importante a ser analisado é que o cromo puro não apresenta corrosão por pite<sup>4</sup>, pois o filme passivo formado nele não é atacado por cloreto. Isto decorre da alta estabilidade do óxido de cromo III e da baixa taxa dissolução de íons complexos de cromo.



**Figura 4. Quebra do filme passivo de acordo com o mecanismo de adsorção<sup>4</sup>.**

Devido a uma proporcionalidade entre o percentual de cromo na matriz e no óxido, quanto maior a porcentagem de cromo na composição do aço, maior será a sua resistência à corrosão por pite.

O *mecanismo de quebra do filme passivo<sup>4</sup>* envolve o surgimento de pequenas fissuras na superfície do óxido que permitem a migração de íons agressivos do eletrólito até a superfície do metal. Tais fissuras poderiam se originar devido a tensões induzidas no filme passivo decorrentes de variações repentinas no potencial elétrico. Com o contato entre o metal e os ânions a repassivação se torna praticamente impossível. Esta impossibilidade de repassivação se apóia na hipótese de que os ânions agressivos aumentam a dissolução do metal na região mesmo com a formação de um pequeno filme passivo, o que permite que um pite seja nucleado no local da quebra do filme (figura 5).



**Figura 5. Ilustração do modelo da quebra do filme passivo<sup>4</sup>.**

O mecanismo da penetração de íons agressivos se baseia na transferência de íons agressivos através do filme passivo do eletrólito até a superfície do metal. Quando em contato com o metal os ânions agressivos agem na interface e criam condições à nucleação de um pite. O forte campo elétrico e a alta concentração de defeitos no filme passivo, que supostamente é desordenada, poderiam justificar este mecanismo. Mas para um filme tão desordenado, não se explica porque a quebra do filme ocorre localmente.

Neste sentido, foram realizados experimentos com eletrodos de ferro altamente passivados. Se a migração de íons agressivos fosse a etapa determinante no processo de quebra do filme, um forte campo elétrico deveria favorecer esta migração e acelerar a nucleação de pites. Para condições não estacionárias (potencial variando com o tempo), justamente o oposto foi verificado.

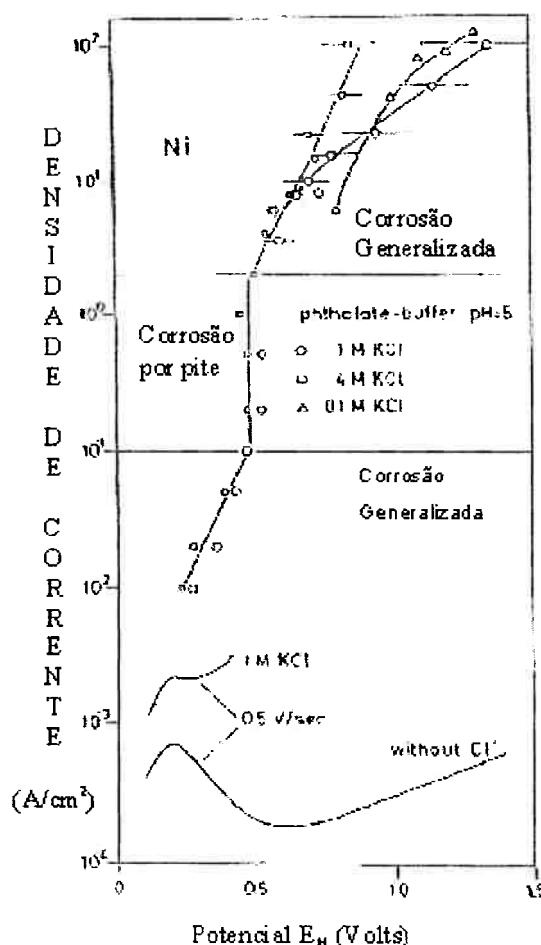
Do mesmo modo, quando o potencial é diminuído, seria de se esperar uma diminuição na velocidade de dissolução do filme e da nucleação de pites; mas novamente, o oposto foi verificado.

Devido a estes vários fatores, este modelo é o menos aceito hoje em dia<sup>4</sup>.

### 2.2.3 Estágios iniciais e avançados de crescimento do pite.

Uma vez que um pite é nucleado, a densidade de corrente de corrosão no pite é proporcional ao potencial aplicado. Para potenciais bastante positivos dentro da região passiva foram deduzidos através da lei de Faraday, considerando-se o tamanho e a forma do pite, densidades de corrente para dissolução do metal variando na faixa de 10 a 100 A/cm<sup>2</sup>. Densidades de corrente equivalentes foram medidas em fios de pequeno diâmetro (<1mm) embebidos em uma resina onde a passivação do material é impedida através da utilização de uma solução com alto teor de íons cloreto (> 1M). Este comportamento pode ser observado para um fio de níquel na figura 6.

Extrapolando-se a cinética da dissolução de metais não passivados para potenciais da região passiva da curva de polarização resulta em densidades de corrente locais que variam de 10<sup>3</sup> a 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>. Tais valores de corrente, que são extremamente elevados, poderiam ocasionar a precipitação de sais para tempos desde 10<sup>-8</sup>s até 10<sup>-3</sup>s. Teoricamente densidades de corrente de até 10<sup>3</sup> A/cm<sup>2</sup> são possíveis, mas experimentalmente foram observadas correntes de no máximo 120 A/cm<sup>2</sup> para amostras em processo de corrosão generalizada<sup>4</sup>.



**Figura 6 . Densidade de corrente para um fio de níquel<sup>4</sup> .**

A precipitação de filme salino ocorre após um período suficientemente longo a densidades de corrente elevadas. A acumulação dos produtos de corrosão formados, causam a precipitação de um filme salino no interior do pite. Estudos realizados para se esclarecer a natureza deste filme salino, determinaram a estrutura do filme como sendo uma camada interna compacta, que funciona como uma barreira, e uma externa que é esponjosa, que não se apresenta como uma barreira.

A diminuição da velocidade de crescimento do pite está diretamente relacionada à formação do filme salino no interior do pite. Quando o filme se forma, o formato do pite muda de poligonal para semi-esférico<sup>4</sup> e a taxa de

crescimento do pite diminui. Estudos microscópicos<sup>4</sup> *in situ* de pites crescendo em condições potencostáticas, mostraram que a velocidade de crescimento do raio do pite diminuía na medida em que o filme salino era formado.

Após a precipitação do filme o pite cresce com velocidade praticamente constante e isto caracteriza o *estágio avançado de crescimento de um pite*.

Neste estágio o pite se torna um processo auto-catalítico pois ele, através da reação de hidrólise (3), mantém a acidez no fundo do pite<sup>1,2</sup>. Estas reações estão ilustradas abaixo:



A reação de dissolução anódica do metal (1) no fundo do pite deve ser balanceada pela reação catódica de redução do oxigênio (2) nas regiões próximas do pite. O aumento de concentração de íons metálicos no fundo do pite geram condições favoráveis à migração de íons cloreto (ou outro ânion) para que a neutralidade seja mantida.

O sal metálico formado  $M^{n+}Cl^-$  é hidrolisado (3), havendo assim a formação de um hidróxido e de um ácido, que neste caso é HCl, o que disponibiliza íons  $Cl^-$  para formar sal com o íon metálico. A formação deste ácido reduz o pH no interior do pite para valores próximos a 1, enquanto o pH do eletrólito no exterior do pite se mantém.

## 2.2.4 Repassivação de um pite<sup>4</sup>.

A cinética de repassivação de um pite para os estágios iniciais de crescimento, ou seja, logo após a quebra do filme passivo, parece estar relacionada com o transporte de íons agressivos do eletrólito para o pite, ou seja, se houver a disponibilidade de íons cloreto para que o material não consiga se repassivar o pite será nucleado, caso contrário, a repassivação ocorrerá.

Para pites em estágio avançado de crescimento o fenômeno parece estar relacionado com o transporte de ânions agressivos para fora do pite em crescimento.

Estes fatos concordam com a hipótese de que a corrosão localizada nos estágios iniciais do pite é estabilizada pela acumulação dos ânions agressivos que impedem a repassivação do metal.

## 2.3 Efeito dos elementos de liga na resistência à corrosão<sup>15</sup>.

**Cromo:** este é o principal elemento químico formador de filme passivo em aços inoxidáveis. Outros elementos podem influenciar na eficácia do cromo em formar e manter o filme passivo, mas o cromo isoladamente, adicionado a um aço em teores acima de 10,5% é suficiente para transformar o aço em inoxidável.

Embora um aço com 10,5% de cromo seja inoxidável, ele terá proteção apenas a atmosferas comuns. Aumentando-se o teor de cromo para

a faixa de 17 a 20%, como é tipicamente encontrado em aços inoxidáveis austeníticos, a resistência à corrosão será bastante aumentada.

Entretanto, teores muito elevados de cromo reduzem a fabricabilidade, usinabilidade, e soldabilidade. Deste modo, é indicado o uso de outros elementos químicos para se melhorar a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis. Deve-se lembrar que este é um elemento ferritizante.

**Níquel:** este é um dos principais elementos que estabilizam a austenita; estrutura esta que melhora certas propriedades mecânicas do aço. O níquel é um elemento que favorece a repassivação de aços inoxidáveis. Aços contendo teores de níquel de 8 a 10% são mais suscetíveis à corrosão sob tensão, mas aumentando-se mais o teor de níquel, este efeito desaparece.

**Manganês:** o manganês em pequenas porcentagens e associado ao uso do níquel irá desempenhar funções semelhantes à do níquel, mas a substituição total do níquel pelo manganês não é aplicável. O manganês também é adicionado aos aços para que ele forme sulfetos de manganês quando em presença de enxofre. A quantidade, distribuição e morfologia desses precipitados podem influenciar na resistência à corrosão do material; especialmente a resistência à corrosão por pite.

**Molibdênio:** este elemento quando utilizado em conjunto com o cromo é muito eficaz na estabilização do filme passivo para aços expostos a

meios contendo cloretos. O molibdênio aumenta a resistência à nucleação de pites e de corrosão em fresta.

**Carbono:** este elemento é utilizado para se aumentar a temperabilidade do aço, o que é imprescindível para aços inoxidáveis martensíticos. Por outro lado, o carbono geralmente reage com cromo formando precipitados na matriz, o que é prejudicial à resistência à corrosão.

**Nitrogênio:** este é um elemento que estabiliza a austenita, aumenta a resistência à corrosão por pite e retarda a formação da fase sigma ( $\sigma$ ) que é rica em molibdênio e cromo, além de melhorar a resistência mecânica do aço.

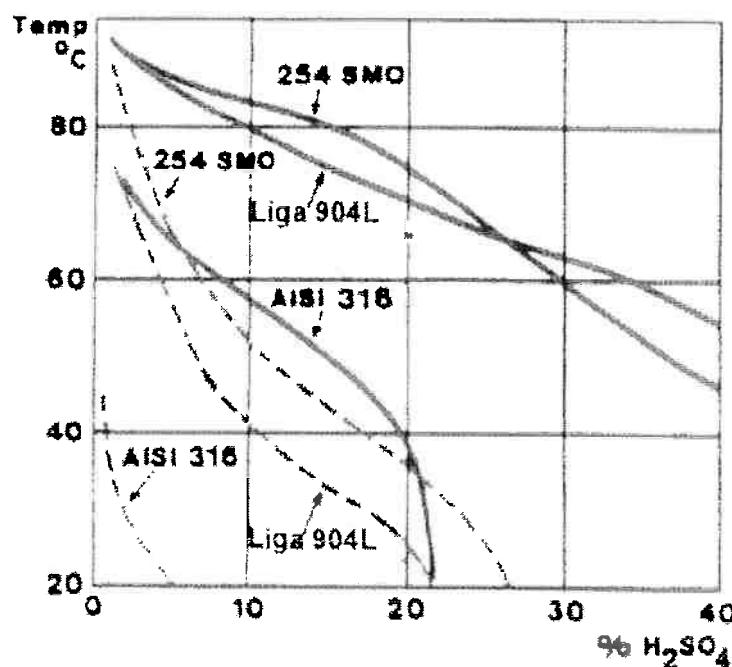
#### ***2.4 Resistência à corrosão por pite do aço UNS S31254.***

Este material já foi analisado por muitos autores que avaliaram sua resistência à corrosão em laboratório e em aplicações industriais como instalações offshore e estações de desalinização entre outras<sup>12</sup>. Em todas as aplicações analisadas o material apresentou excelente resistência à corrosão, tendo em alguns casos, substituído ligas de cobre, níquel e titânio.

A resistência à corrosão generalizada deste material pode ser observada no diagrama<sup>16</sup> de isocorrosão da figura 7 em ácido sulfúrico e em ácido sulfúrico contendo 2000ppm de íons  $\text{Cl}^-$ , o que torna a solução mais

agressiva. Como pode-se ver, este material apresenta ótima resistência à corrosão generalizada.

Observa-se que para concentrações de ácido sulfúrico acima de 25%, a liga 904L se mostra mais resistente que o 254, mas para a solução contendo íons cloreto o 254 se mostra mais resistente que a liga 904L.

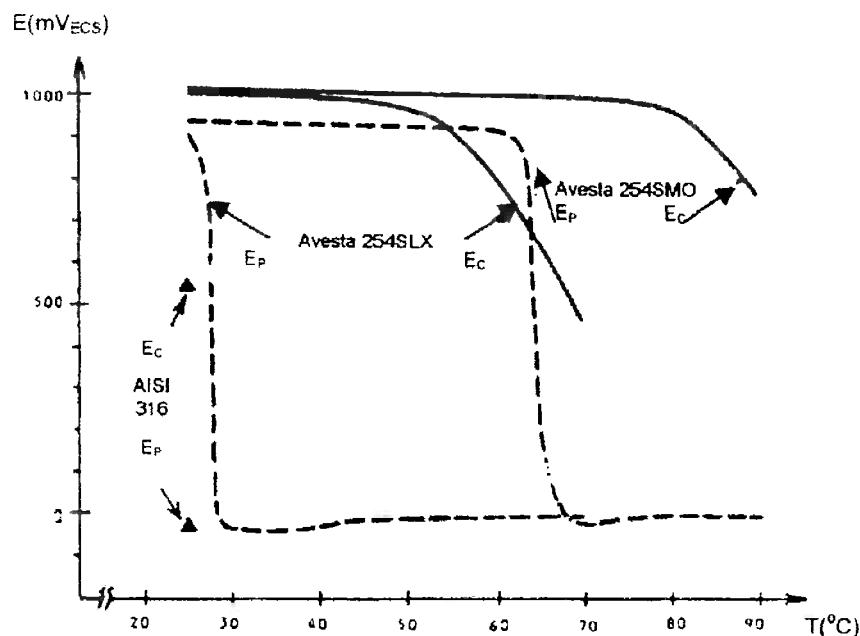


**Figura 7 . Curvas de isocorrosão, 0,1mm/a, em ácido sulfúrico (linhas contínuas) e em ácido sulfúrico contendo 2000ppm de Cl<sup>-</sup> (linhas pontilhadas)<sup>16</sup>.**

O potencial de pite para o 254 na condição solubilizada foi determinado por Wallen<sup>17</sup>, tendo realizado ensaios comparativos para os aços AISI 316 e Avesta 254SLX (20%Cr - 25%Ni - 4,5%Mo), que possui porcentagem em massa inferior para o molibdênio e superior para o níquel em relação ao 254. A figura 8 mostra estes resultados em função da temperatura.

As amostras solubilizadas de 254 não apresentaram pites até a temperatura de 85°C e quanto a corrosão em fresta as amostras não

apresentaram sinais de corrosão até a temperatura de 65°C. Pode-se ver também na figura 8 que para temperaturas inferiores a 80°C o potencial de pite gira em torno de 1000mV<sub>ECS</sub>.



**Figura 8. Potencial de pite (Ec) e de proteção (Ep) do aço 254 em função da temperatura. Solução 3,5% NaCl, 20mV/min.<sup>17</sup>**

Estudos realizados<sup>14</sup> para o alguns aços inoxidáveis austeníticos em relação à sua resistência à corrosão por pite em solução efluente de uma planta de desalinização<sup>14</sup>, que possui 50% mais NaCl que a água do mar, apresentou para o 254 potencial de pite de 1063mV<sub>ECS</sub>, como pode ser visto na tabela 4.

Pode-se observar na tabela 4 que o aço 254 apresenta um potencial de pite maior do que o dobro do apresentado pelo aço 306L. Além disso, o 254 apresenta potencial 125mV maior do que o potencial do aço 904L, que tem como composição<sup>15</sup> 19-23%Cr, 23-28%Ni, 4-5%Mo e 0,02%C. Apesar do

254 possuir teor de níquel inferior ao 904L em 7% e teor de cromo igual, ele apresenta potencial de pite superior. Este fato ocorre porque o 904L possui em média 2% a menos de molibdênio que o 254, elemento este que tem a tendência de estabilizar o filme passivo em meios contendo cloreto, e além disso, o 904L não possue nitrogênio na sua composição química.

**Tabela 4 . Dados de resistência à corrosão para alguns aços obtidos pelo método da polarização cíclica a temperatura ambiente.<sup>15</sup>**

| Liga          | Ecorr,<br>(mV ECS) | Epite,<br>(mV ECS) | PRE médio. |
|---------------|--------------------|--------------------|------------|
| S31603 (306L) | -187               | 478                | 24,0       |
| N08904 (904L) | -292               | 938                | 36,4       |
| S31254        | -208               | 1063               | 43,0       |

A resistência à corrosão por pite pode ser comparada também através do equivalente de resistência a pite (PRE –tabela 4) que é expresso por meio da equação:

$$\text{PRE} = [\text{Cr}] + 3.3[\text{Mo}] + 16[\text{N}]$$

onde os valores são expressos em percentual em massa. Quanto maior o PRE mais resistente será o material. Não existem especificações bem definidas com relação a valores limite<sup>14</sup> para a resistência à corrosão, mas uma regra geral para um material ser resistente à corrosão por fresta, por exemplo, é que seu PRE seja de no mínimo 38.

Outra maneira muito comum de se determinar a resistência à corrosão por pite de um material é através da temperatura crítica de pite (CPT) ,ou

seja, a temperatura mais alta sem que ocorra a formação de pites no material.

Segundo Wallen e colaboradores<sup>18</sup>, que realizaram ensaios comparativos entre o aço duplex UNS S31803, a liga NO8904 (19Cr-25Ni-5Mo) e o 254, obtiveram os resultados da tabela 5.

**Tabela 5. Temperatura crítica de pite em 6%FeCl<sub>3</sub>.**<sup>18</sup>

| Aço      | UNS S311803 | NO8904 | 254 |
|----------|-------------|--------|-----|
| CPT (°C) | 47          | 62     | >95 |

A determinação da CPT demonstrou que o 254 apesar de possuir teores menores de níquel e molibdênio que o NO8904 apresentou uma temperatura crítica de pite maior. Isto talvez possa ser explicado pela presença de nitrogênio no 254.

Ensaios posteriores<sup>17</sup> comparando o 254 e o 316 em relação à temperatura crítica de pite (CPT), resultaram nos valores apresentados na tabela 6.

**Tabela 6 . Temperatura crítica de pite<sup>17</sup> em 6% FeCl<sub>3</sub>.**

| Aço | CPT (°C) |
|-----|----------|
| 316 | 14       |
| 254 | 87       |

Pode-se observar que a temperatura crítica de pite para o aço 254 é mais do que seis vezes maior do que a do 316, apesar de ser relativamente mais baixa do que a determinada anteriormente.

Ensaios realizados por Vannevik e colaboradores<sup>8</sup> para a temperatura crítica de pite do aço 254 para amostras laminadas a quente e amostras sinterizadas, nas condições solubilizada e envelhecidas a 800 e 900°C por 1 e 10 minutos resultaram nos valores da tabela 7.

Pode-se ver pelos resultados da tabela 7 que os valores de CPT para o material solubilizado obtidos tanto por Vannevik quanto por Wallen (tabelas 5 e 6) giram em torno de 90°C.

Para os materiais solubilizados a 1200°C e tratados isotermicamente, os valores de CPT apresentados para as amostras tratadas a 900°C demonstram uma melhora na resistência à corrosão por pite, ao passo que para os materiais tratados a 800°C por 10 minutos, a CPT foi invariavelmente menor em relação as amostras solubilizadas.

**Tabela 7. Valores de CPT (°C) para materiais laminados e sinterizados para tratamentos isotérmicos e solubilizado<sup>8</sup>.**

| Material             | Solubilizado | 800°C<br>(1 min) | 800°C<br>(10 min) | 900°C<br>(1 min) | 900°C<br>(10 min) |
|----------------------|--------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| Laminado<br>à quente | 94           | 90               | 86                | >94              | >97               |
| Sinterizado          | 88           | 93               | 87                | >94              | 93                |

Embora os efeitos dos tratamentos isotérmicos sejam pequenos, pode-se concluir<sup>8</sup> que o tratamento a 800°C é mais prejudicial ao material do que tratamentos realizados a 900°C, mas o mais importante é que, como já mencionado, os tratamentos isotérmicos tiveram pouco efeito no que se refere à resistência à corrosão por pite.

Foi realizado também um ensaio comparativo<sup>19</sup> de acordo com a norma ASTM G48 entre o 254 e o aço 316L e o resultado do teste pode ser visto na figura 9. Enquanto o 316L apresentou pites grandes e profundos, o 254 não foi corroído.



**Figura 9. Ilustração dos corpos de prova resultantes do ensaio comparativo entre o aço 316L e o 254 para resistência à corrosão por pite de acordo com norma ASTM G48.**

### **3. Materiais e métodos.**

#### ***3.1 Materiais.***

O material utilizado nos ensaios consiste de uma amostra de aço UNS S31254 cedido pela Aços Villares. A composição química da aço inoxidável está descrita na tabela 8.

**Tabela 8 . Composição química do aço 254 em percentual em massa.**

| C     | Si   | Mn   | Cr   | Ni   | Mo   | Cu   | N     | P     | S      | W     | Co    | Fe   |
|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|--------|-------|-------|------|
| 0,018 | 0,42 | 0,49 | 20,0 | 18,5 | 6,42 | 0,77 | 0,205 | 0,020 | 0,0047 | <0,05 | <0,01 | base |

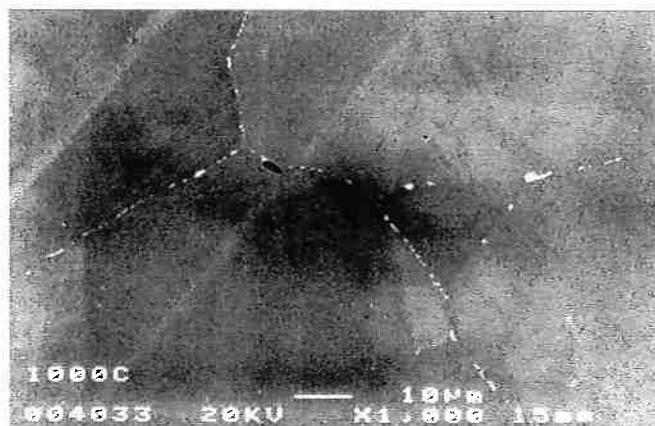
Os corpos de prova foram retirados de uma barra laminada, usinados, e tratados termicamente.

#### ***3.2 Tratamento térmico.***

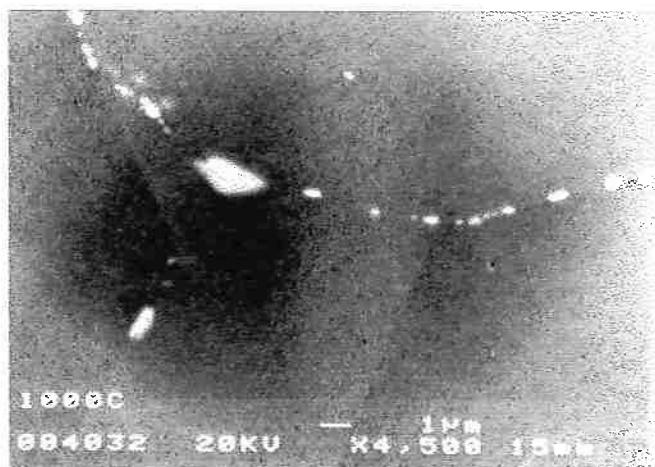
O material a ser tratado isotermicamente foi solubilizado à temperatura de 1150°C por 40 minutos e posteriormente resfriado em água<sup>6</sup>. As temperaturas de tratamento isotérmico foram 400, 650, 750, 850, 1000, 1050, e 1100°C, que foram feitos durante 40 minutos.

Após o tratamento térmico, duas amostras, escolhidas de acordo com os resultados obtidos em trabalho anterior<sup>12</sup>, onde foi estudada a resistência à corrosão intergranular deste aço, foram examinadas em relação à precipitação de fases nos contornos de grão. Um dos corpos de prova

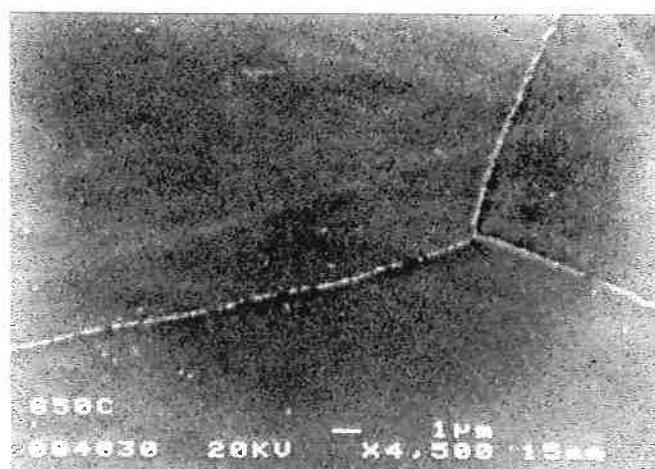
analisado foi o tratado termicamente a 1000°C (figuras 10 e 11), pois este apresentou bom índice de resistência à corrosão intergranular.



**Figura 10 . Micrografia de amostra tratada a 1000°C, mostrando a precipitação em contorno de grão (aumento 1000x).**



**Figura 11. . Micrografia de amostra tratada a 1000°C, mostrando a precipitação em contorno de grão (aumento 4500x).**



**Figura 12. . Micrografia de amostra tratada a 850°C, mostrando a precipitação em contorno de grão (aumento 4500x).**

Na figura 12 pode-se visualizar uma micrografia da amostra tratada a 850°C, que foi a que apresentou a pior resistência à corrosão intergranular.

Pode-se reparar nas figuras 10 e 11 que a amostra tratada a 1000°C apesar de apresentar precipitados no contorno de grão de tamanho maior em relação a amostra tratada a 850°C, eles não se encontram de forma contínua no contorno; ao passo que na figura 12 pode-se observar que a precipitação do material tratado a 850°C se dá de maneira contínua no contorno, embora os precipitados sejam bem menores.

As análises químicas em porcentagem em massa, obtidas através de microssonda, para o precipitado e a matriz podem ser vistos na tabela 9, e o espectro das análises no anexo 1.

**Tabela 9. Composição química da matriz e de um precipitado obtidas através de microssonda para amostras tratadas a 1000°C (% massa).**

|             | Fe    | Cr    | Ni    | Si   | Mn   | Mo    |
|-------------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| Precipitado | 49,31 | 20,89 | 11,89 | 1,11 | 0,59 | 16,21 |
| Matriz      | 55,50 | 19,52 | 16,94 | 0,76 | 0,90 | 6,38  |

Pode-se observar que os precipitados em contorno de grão contêm uma quantidade de Mo quase 3 vezes maior do que a da matriz, bem como, níveis mais elevados de Si e Cr, ao passo que os percentuais de Fe, Ni e Mn são mais elevados na matriz.

### ***3.3 Preparação dos corpos de prova.***

Após o tratamento térmico a camada de óxidos formada na superfície das amostras foi esmerilhada e então as amostras foram embutidas em baquelite. Para todos os ensaios eletroquímicos realizados os corpos de prova foram lixados até grana 600.

### ***3.4 Preparação dos eletrólitos.***

Para os ensaios em cloreto de sódio foram preparadas soluções com água destilada e deionizada, e reagente químico padrão analítico. A solução preparada foi de 3,5% NaCl (% em massa).

Para os ensaios que utilizaram solução de cloreto férrico utilizou-se também água destilada e deionizada, bem como cloreto férrico hexahidratado padrão analítico. As soluções foram preparadas com a adição de 100g de cloreto férrico a 900ml de água.

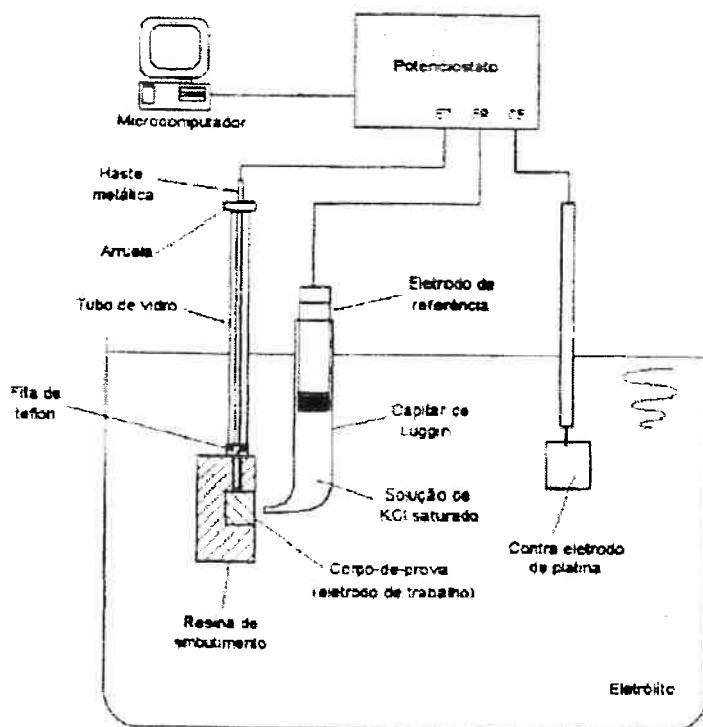
### ***3.5 Equipamentos utilizados.***

As amostras foram tratadas termicamente com o auxílio de uma mufla Five-2 EDG com precisão de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

Os corpos de prova foram analisados com o auxílio de um microscópio óptico Nikon, e com a utilização de dois microscópios eletrônicos de varredura (MEV) sendo eles um Cambridge Stereoscan 240 e um Jeol XJA-6400.

Para os ensaios de polarização cíclica, potenciodinâmico e potenciestático, foi utilizado o potencistato da Princeton Applied Research modelo 273 acoplado a um microcomputador. O software utilizado foi o "Model 342 Softcorr Corrosion Software v 3.2". Em todos os ensaios utilizou-se como eletrodo de referência o de calomelano saturado com um capilar de Luggin contendo solução saturada de KCl. Como contra eletrodo foi utilizado um fio de platina. O contato elétrico no corpo de prova foi feito com uma haste de aço inoxidável rosqueada na lateral da baquelite até que esta tocasse a amostra.

O mesmo aparato experimental foi utilizado em todos os ensaios. Um esquema dele pode ser visualizado na figura 13.



**Figura 13 . Esquema do equipamento utilizado nos ensaios eletroquímicos<sup>12</sup>.**

### **3.6 Métodos.**

Em todos os ensaios as amostras eram lixadas em lixa grana 600 imediatamente antes de serem imersas no eletrólito e potenciais só eram aplicados após 5 minutos de imersão.

#### **3.6.1 Ensaio de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl.**

Nos ensaios de polarização cíclica a curva anódica tinha início no potencial de corrosão medido pelo potenciómetro. A velocidade de varrimento era de 1mV/s e a polarização era revertida quando a densidade de corrente atingia  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, terminando no potencial de corrosão inicial.

#### **3.6.2 Ensaios potenciosstáticos em solução 3,5% NaCl.**

Para os ensaios potenciosstáticos foram escolhidos potenciais baseados nos resultados obtidos nos ensaios de polarização cíclica em solução de 3,5%NaCl, a fim de se observar o tempo de nucleação de pites.

#### **3.6.3 Ensaio potenciodinâmico em solução de cloreto férrico.**

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica a curva anódica teve início no potencial de corrosão. O potencial final não era pré-estabelecido de modo que a interrupção era feita manualmente pela observação direta dos ensaios. A velocidade de varrimento dos potenciais utilizada foi de 5mV/s.

## 4. Resultados.

Neste trabalho foi avaliada a resistência à corrosão por pite do aço 254 em função da temperatura de tratamento térmico isotérmico (400, 650, 750, 1050 e 1100°C) durante 40 minutos, além do material solubilizado. Para a avaliação da resistência à corrosão foram realizados os seguintes ensaios eletroquímicos:

- polarização cíclica em solução 3,5% NaCl.
- polarização potenciológica em 3,5% NaCl.
- polarização potenciodinâmica em solução de cloreto férrico.

Para a análise da microestrutura, bem como para a detecção de pites, foram realizados exames micrográficos através de microscópio óptico e eletrônico de varredura (MEV).

Os resultados para a polarização cíclica em solução de 3,5% NaCl estão apresentados em primeiro lugar. Em seguida, estão mostrados os dados obtidos dos ensaios potenciológicos e finalmente os resultados para os ensaios potenciodinâmicos em solução de cloreto férrico.

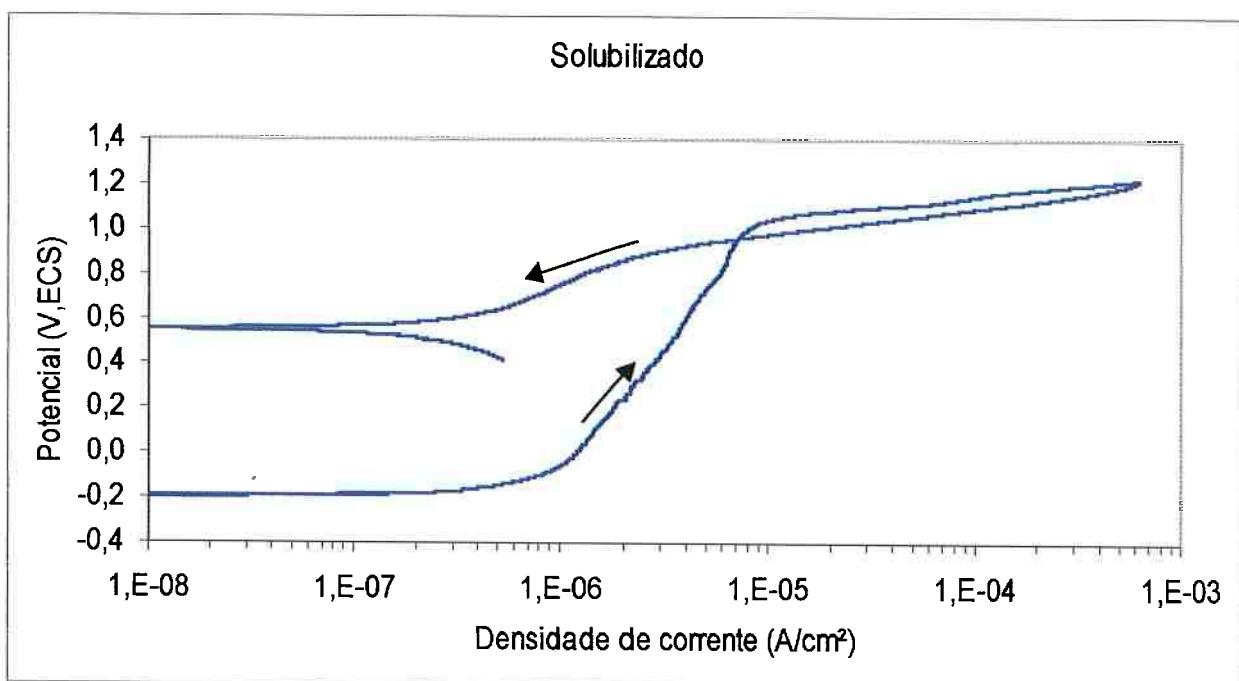
### **4.1 Polarização cíclica em solução 3,5% NaCl.**

Os resultados estão descritos de acordo com a temperatura de tratamento térmico isotérmico, uma vez que o tempo de tratamento para todas as amostras é de 40 minutos. Somente algumas curvas estão

apresentadas neste ítem, todavia, todas as curvas obtidas encontram-se no anexo 2.

- Solubilizado.

Na figura 14 pode-se observar uma curva típica para o ensaio de polarização cíclica do material solubilizado. A corrente se mantém abaixo de  $10^{-5}$  até o potencial de 1043mV<sub>ECS</sub>. Após este potencial tem-se um disparo de densidade de corrente que se deve à reação de formação de gás oxigênio e/ou reação de transpassivação e/ou formação de pites.

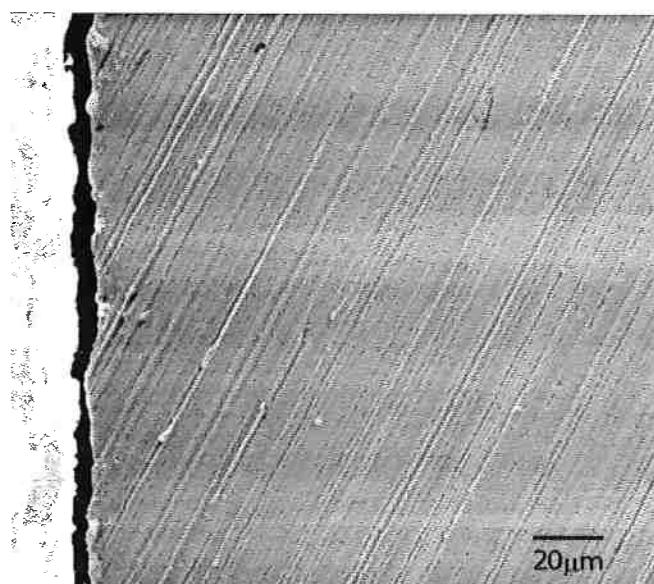


**Figura 14 . Curva obtida em ensaio de polarização cíclica para amostra solubilizada.**

A área dentro da curva é de  $(125,2 \pm 13,6)\text{mC/cm}^2$  que é um valor pequeno, especialmente quando se compara com a área obtida nos materiais tratados apresentados a seguir. O potencial de repassivação após a reversão

dos potenciais foi medida como sendo  $551\text{mV}_{\text{ECS}}$ , o que também é bastante elevado.

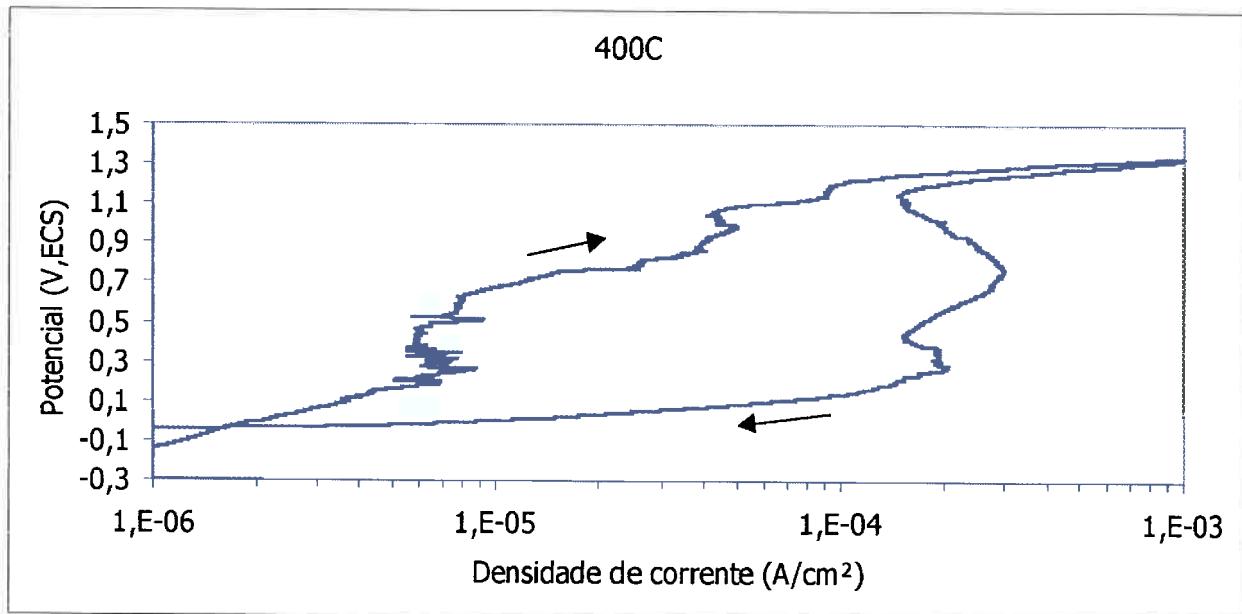
Estes dados mostram que o material é extremamente resistente na condição solubilizada. Para se verificar que não houve ataque na amostra solubilizada, observou-se o corpo de prova em MEV e concluiu-se que não houve a formação de pites (figura 15).



**Figura 15. Micrografia de amostra solubilizada e ensaiada em solução de 3,5% NaCl sem a presença de pites.**

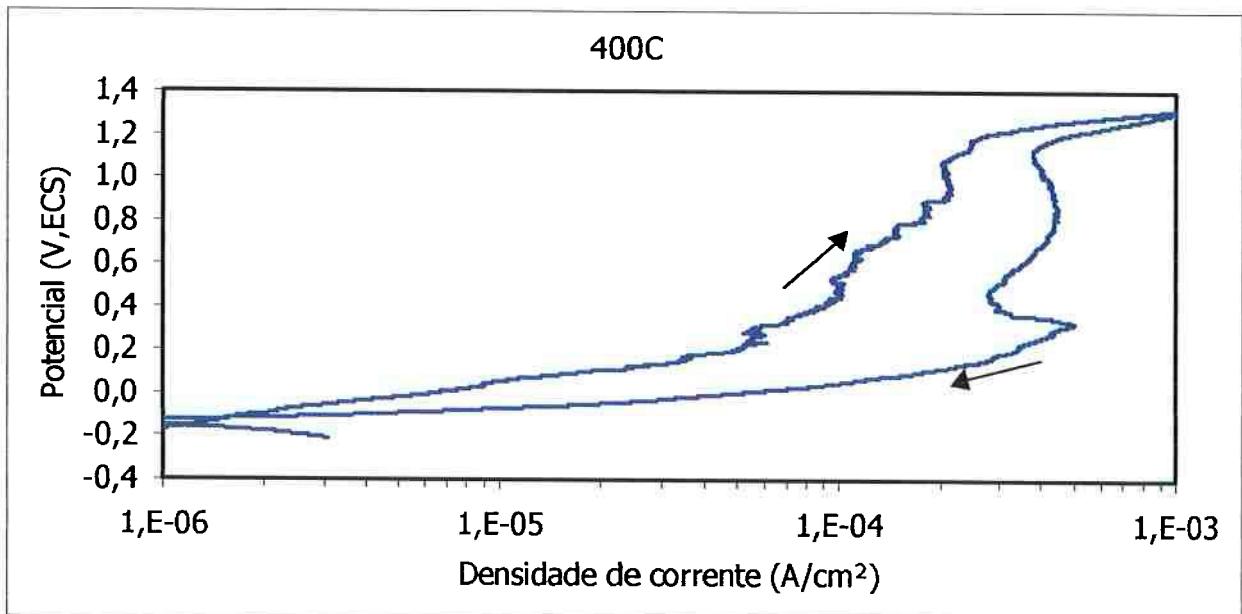
- 400°C.

A maioria das curvas obtidas para a temperatura de 400°C apresentam-se sem disparos de densidade de corrente em potenciais bem definidos e com muitas irregularidades (figura 16).



**Figura 16.** Curva obtida em ensaio de polarização cíclica para amostra tratada a 400°C.

Embora quase a totalidade das curvas tenha apresentado o comportamento descrito acima, houve curvas com aumentos de corrente para potenciais muito mais baixos, como pode ser visto na figura 17.

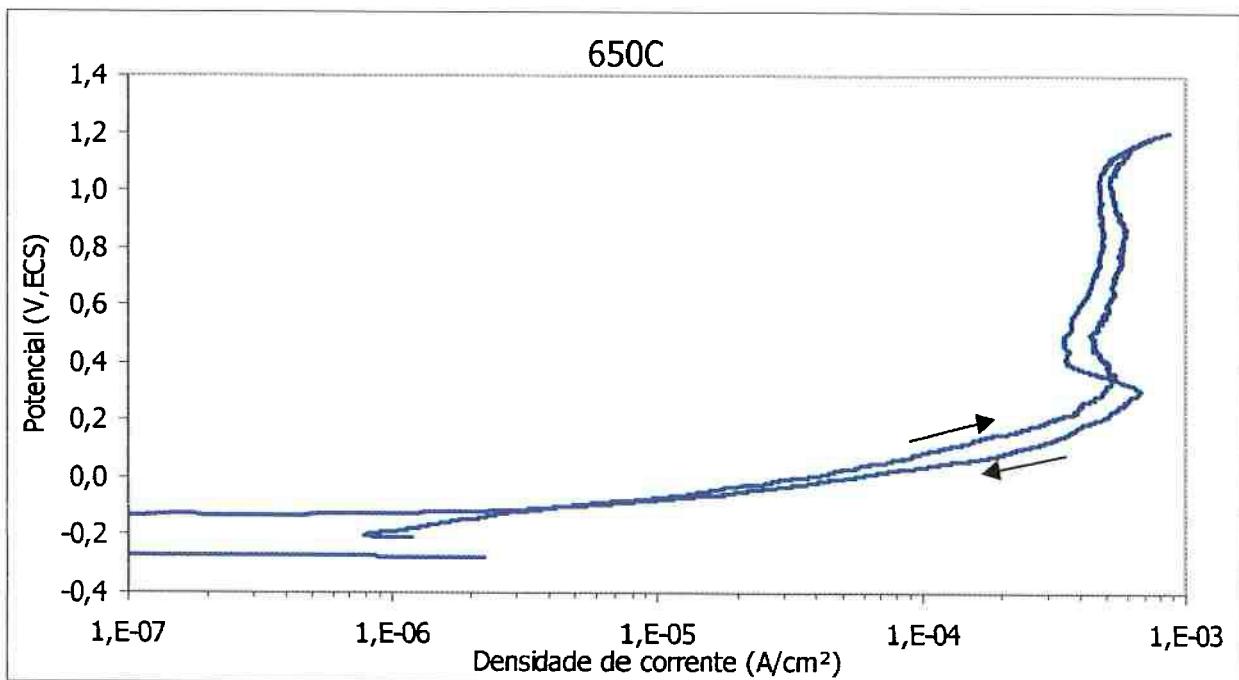


**Figura 17.** Curva obtida em ensaio de polarização cíclica para amostra tratada a 400°C.

Na figura 17 observa-se que a densidade de corrente já ultrapassa  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> para potenciais em torno de 500mV<sub>ECS</sub>, valor este que é metade do obtido na curva da figura 16 para a mesma densidade de corrente. O potencial de repassivação foi estimado em ( $-116,5 \pm 39$ ) mV<sub>ECS</sub>. A área dentro da curva foi estimada em ( $535,6 \pm 116$ ) mC/cm<sup>2</sup>, valor este que possue uma dispersão muito elevada.

• 650°C

Todos os materiais tratados a 650°C resultaram em curvas muito semelhantes. Uma curva típica pode ser vista na figura 18.

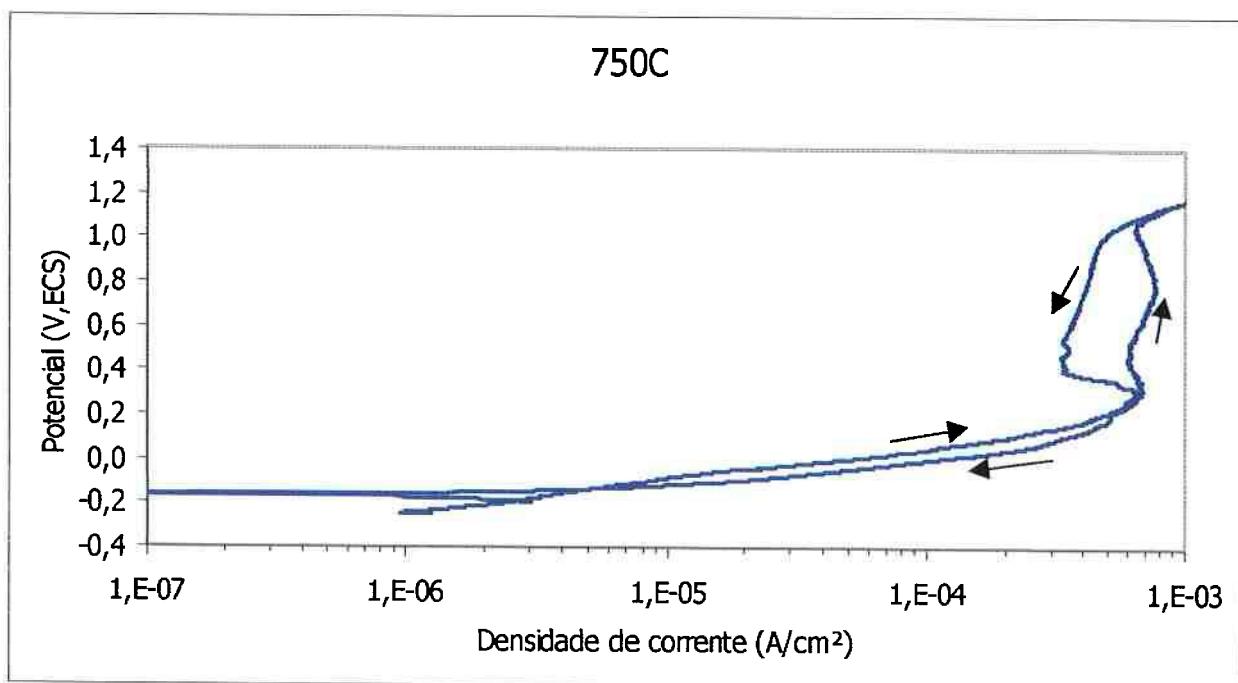


**Figura 18. Curva obtida em ensaio de polarização cíclica para amostra tratada a 650°C.**

Estas curvas invariavelmente apresentaram aumentos de densidade de corrente expressivos para os primeiros potenciais aplicados. O potencial de repassivação foi determinado em  $(-141,75 \pm 5,40)$  mV<sub>ECS</sub>, e a área dentro da curva em  $(164,00 \pm 24,04)$  mC/cm<sup>2</sup>.

• 750°C

Na figura 19 pode-se observar uma curva obtida no ensaio de polarização cíclica de uma amostra tratada a 750°C. As curvas dos materiais tratados a esta temperatura se assemelham às curvas obtidas para os ensaios das amostras tratadas a 650°C, pois apresentam aumento de densidade de corrente desde os primeiros potenciais aplicados.

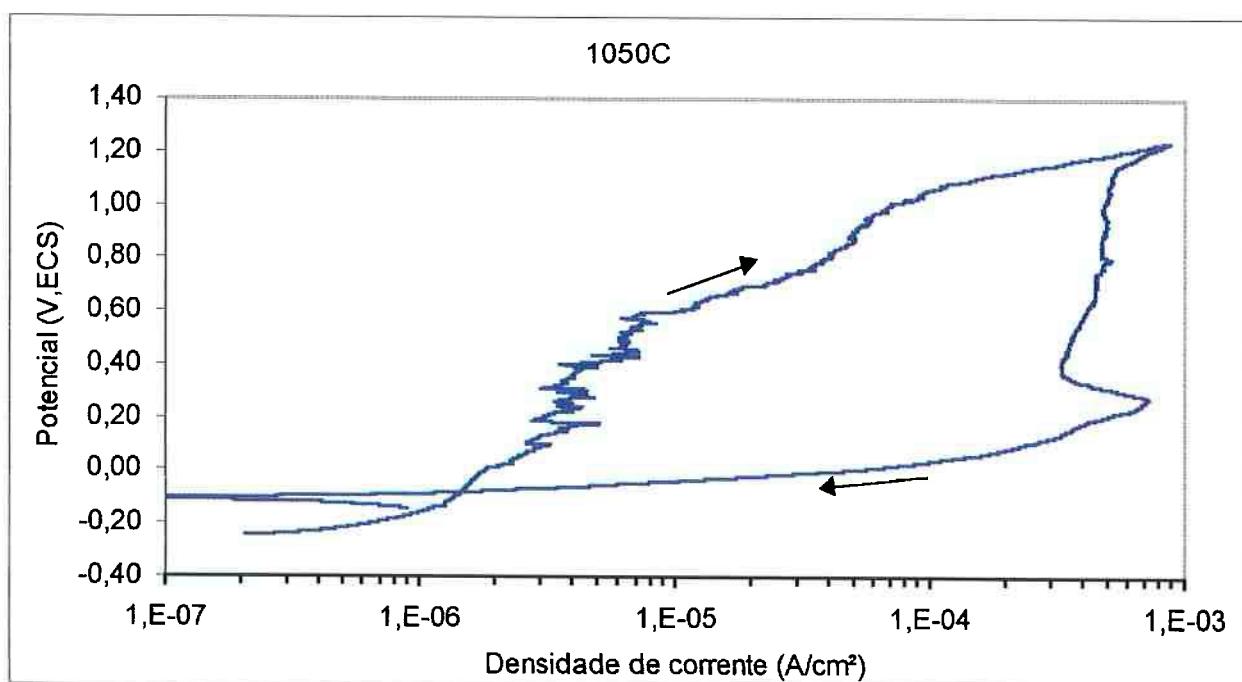


**Figura 19. Curva obtida em ensaio de polarização cíclica para amostra tratada a 750°C.**

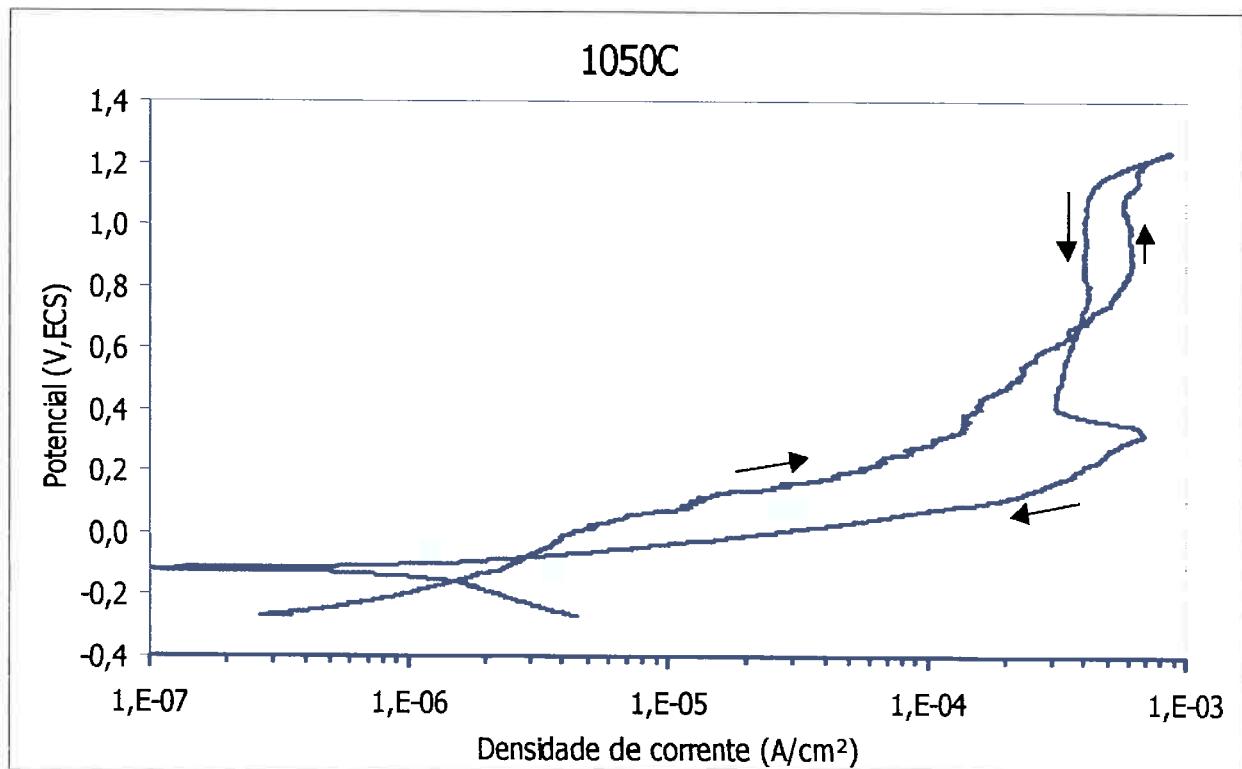
O potencial de repassivação é muito próximo ao obtido para a temperatura de 650°C e foi determinado em  $(-155,40 \pm 6,97)$  mV<sub>ECS</sub>, ao passo que a área para as amostras tratadas a 750°C foi de  $(1300,25 \pm 148,11)$  mC/cm<sup>2</sup>.

- 1050°C

As curvas obtidas nesta temperatura se assemelham muito às curvas obtidas na temperatura de 400°C, na medida em que foram obtidas curvas com aumento gradativo da corrente com a aplicação dos potencial e curvas com aumento rápido de corrente para os primeiros potenciais aplicados. Tais comportamentos podem ser visualizados nas figuras 20 e 21 respectivamente.



**Figura 20. Curva obtida em ensaio de polarização cíclica para amostra tratada a 1050°C.**

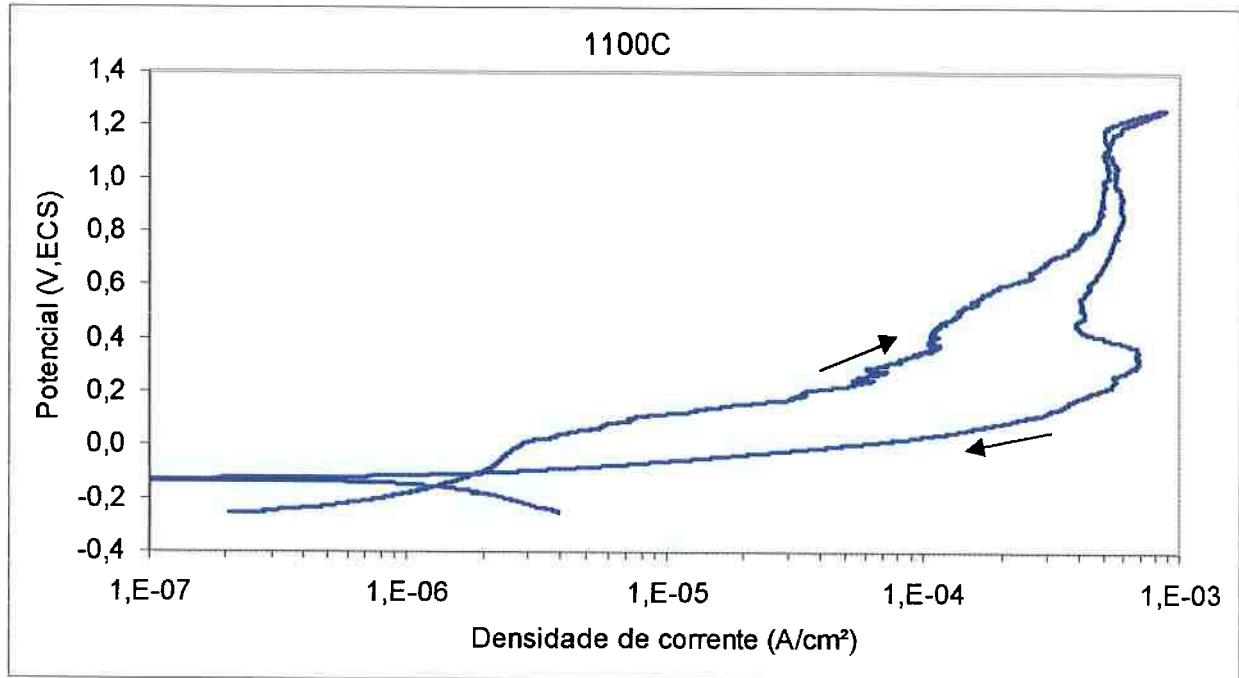


**Figura 21. Curva obtida em ensaio de polarização cíclica para amostra tratada a 1050°C.**

O potencial de repassivação foi determinado como sendo  $(-103,20 \pm 35,65)$  mV<sub>ECS</sub> e a área dentro da curva em  $(536,00 \pm 151,51)$  mC/cm<sup>2</sup>, valor este que apresenta grande dispersão.

- 1100°C

Uma curva típica de uma amostra tratada a 1100°C pode ser vista na figura 22. O potencial de repassivação foi determinado em  $(-117,26 \pm 70,65)$  mV<sub>ECS</sub>, e a área dentro da curva em  $(1187,5 \pm 68,12)$  mC/cm<sup>2</sup>.



**Figura 22. Curva obtida em ensaio de polarização cíclica para amostra tratada a 1100°C.**

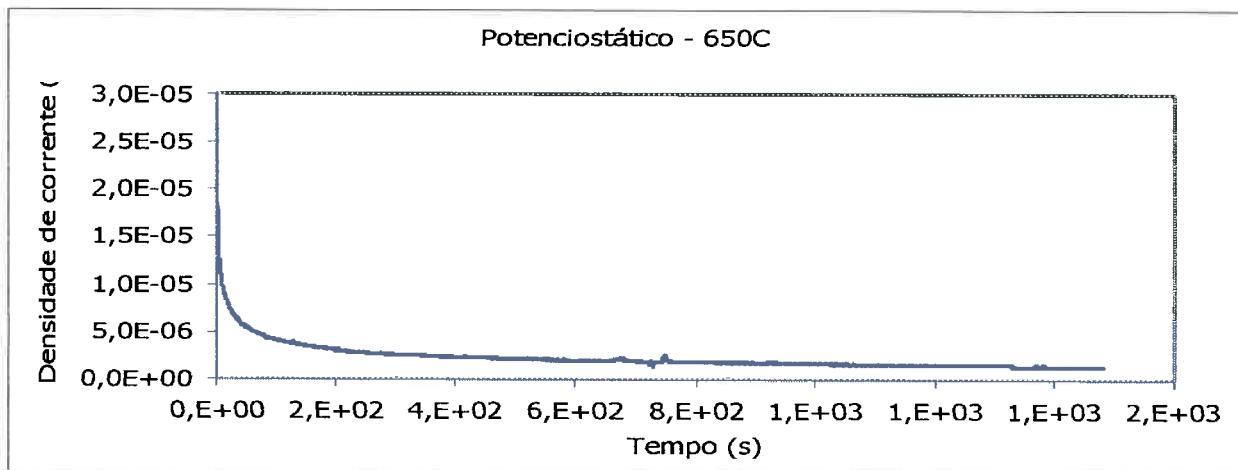
#### **4.2 Polarização potenciostática em 3,5% NaCl.**

Os resultados anteriores mostram que é impossível se determinar o potencial de pite através das curvas obtidas nos ensaios de polarização cíclica. Por tal motivo, procedeu-se à utilização de ensaios potenciostáticos para uma classificação, ao menos qualitativa, da relação entre as temperaturas de tratamento térmico sobre a resistência à corrosão por pite.

A amostra tratada a 650°C aparentava possuir a pior resistência à corrosão por pite dentre todas as amostras, cujo potencial era estimado em aproximadamente  $-100\text{mV}_{\text{ECS}}$ ; deste modo, os primeiros ensaios foram realizados com esta amostra.

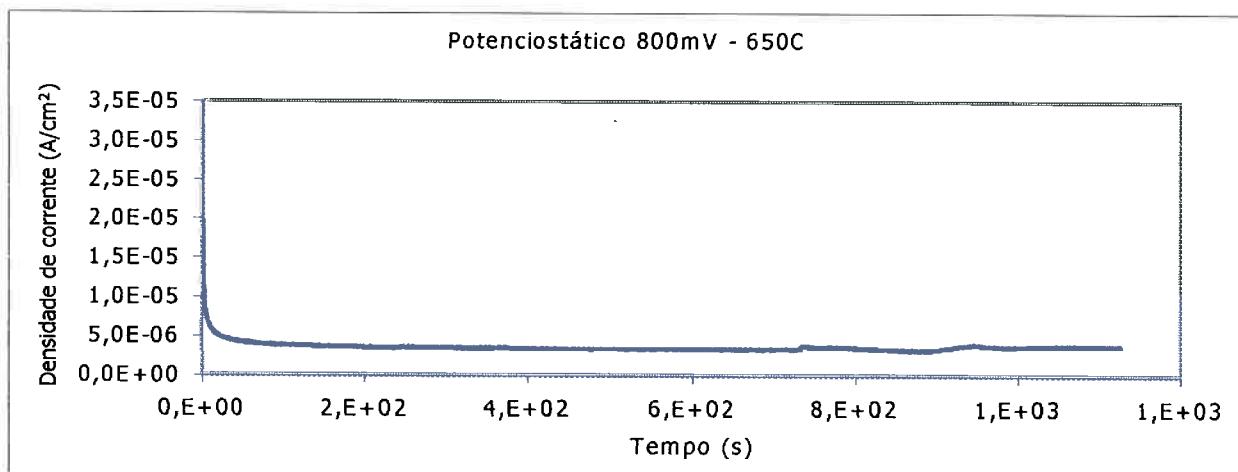
Uma vez que o potencial de pite aparentava ser de  $-100\text{mV}_{\text{ECS}}$ , um primeiro ensaio para se determinar o tempo necessário para a nucleação de

pites foi realizado com potencial de 600mV (figura 23), no qual se esperava uma nucleação relativamente rápida.



**Figura 23. Curva obtida em ensaio potencioscópico a 600mV para amostra tratada a 650°C.**

Devido ao resultado obtido com este ensaio, onde se verificou uma resistência à corrosão por pite elevada para o material supostamente com a pior resistência, foram realizados ensaios para os potenciais de 650, 700 (ambos no anexo 3) e 800mV (figura 24).



**Figura 24. Curva obtida em ensaio potencioscópico a 800mV para amostra tratada a 650°C.**

Observam-se perturbações muito pequenas na curva para o potencial de 800mV após 750s de ensaio, mas nenhum disparo de densidade de corrente foi registrado até o tempo de 1100s (18min).

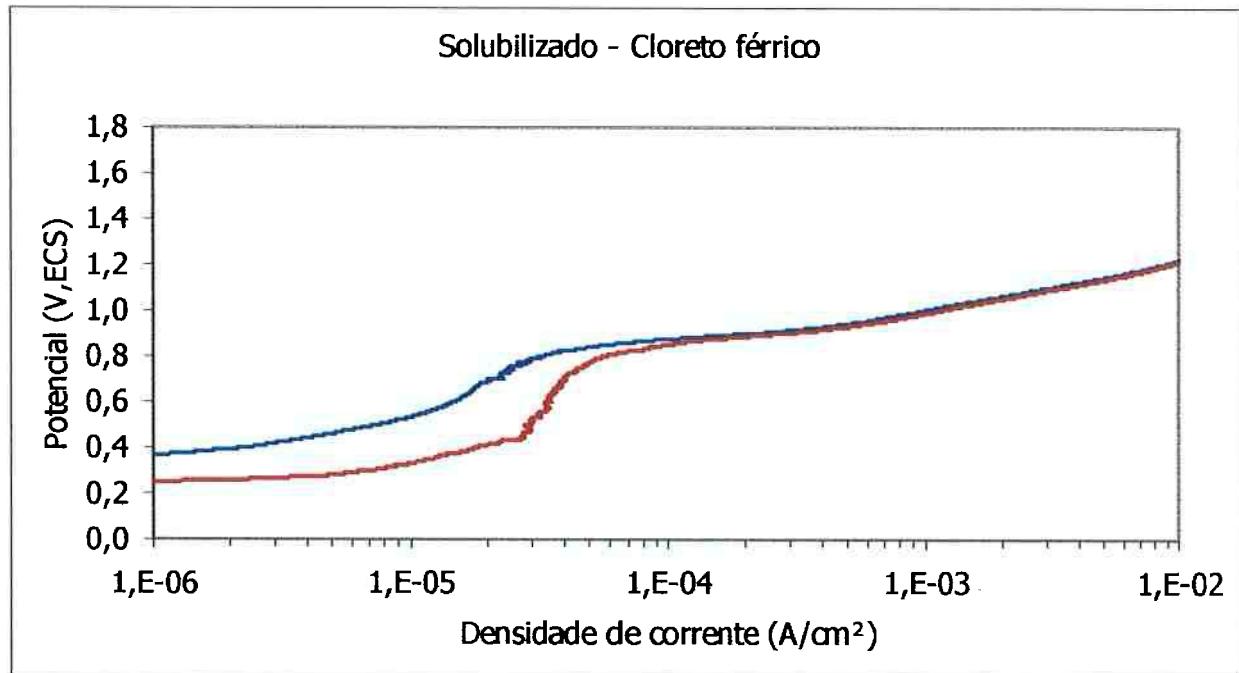
#### ***4.3 Polarização potenciodinâmica em solução de cloreto férrico.***

Após a realização de ensaios potencios estáticos, onde foi verificada uma resistência elevada do 254 à corrosão por pite, foram realizados dois ensaios potenciodinâmicos para cada temperatura de tratamento utilizando-se solução de cloreto férrico, que é uma solução mais agressiva do que a de 3,5% NaCl.

As curvas obtidas nos ensaios, bem como as micrografias de cada um deles após os ensaios, estão apresentadas de acordo com a temperatura de tratamento. Todas as curvas demonstraram disparos de densidade de corrente em potenciais bem definidos e todas as amostras apresentaram pites.

- Solubilizado

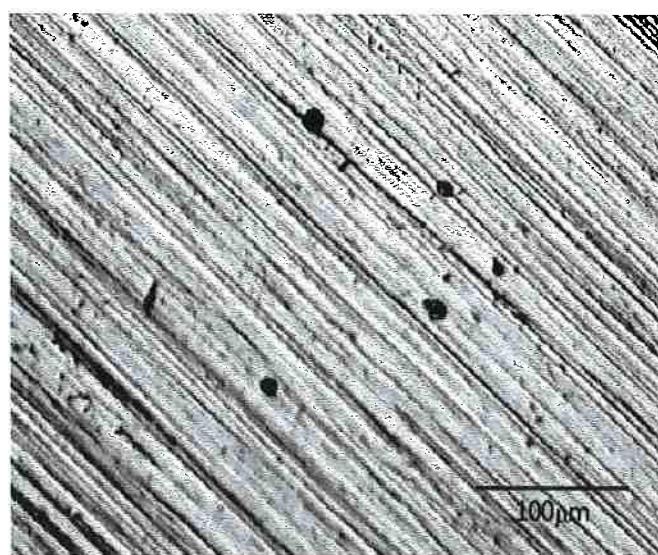
O material apresenta um aumento de densidade de corrente pequeno até aproximadamente o potencial de 800mV<sub>ECS</sub>, e após ele apresenta um disparo de densidade de corrente bem definido.



**Figura 25.** Curvas obtidas em ensaios potenciodinâmicos em solução de cloreto férreo para amostra solubilizada.

Os potenciais de pite foram determinados em  $823mV_{ECS}$  e  $830mV_{ECS}$ .

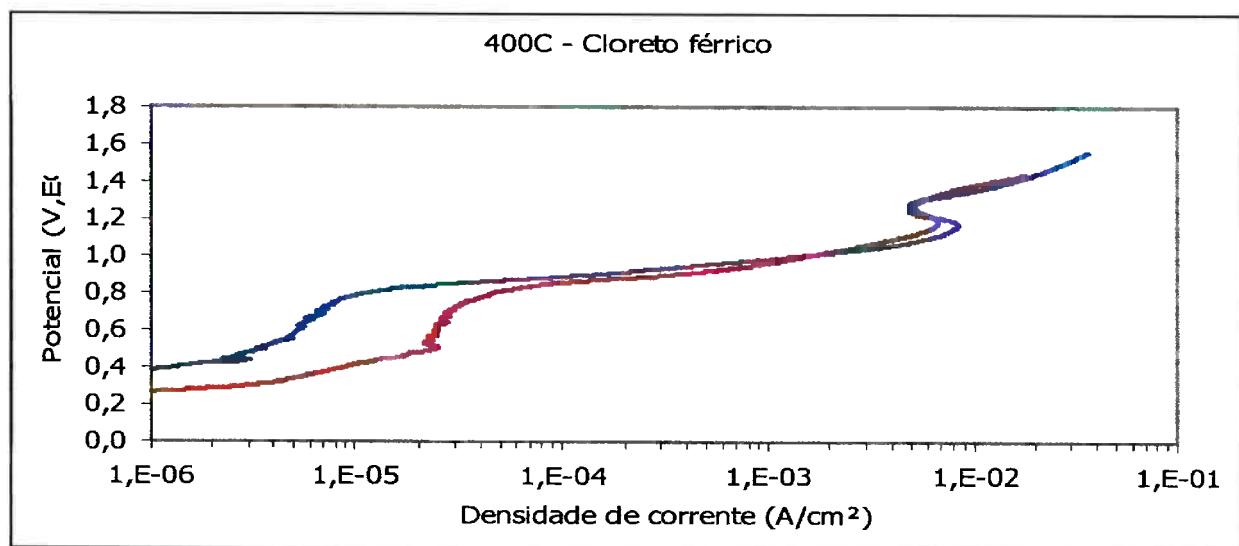
Na figura 25 pode-se ver as curvas resultantes dos ensaios e na figura 26 pode-se ver a micrografia obtida por meio de microscópio óptico (MO).



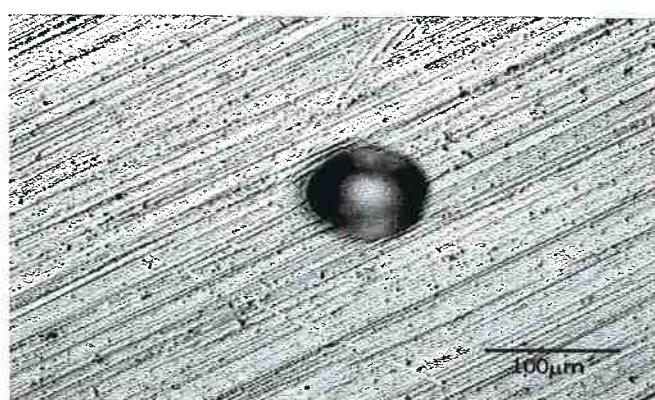
**Figura 26 .** Imagem de MO mostrando pite em amostra solubilizada.

• 400°C

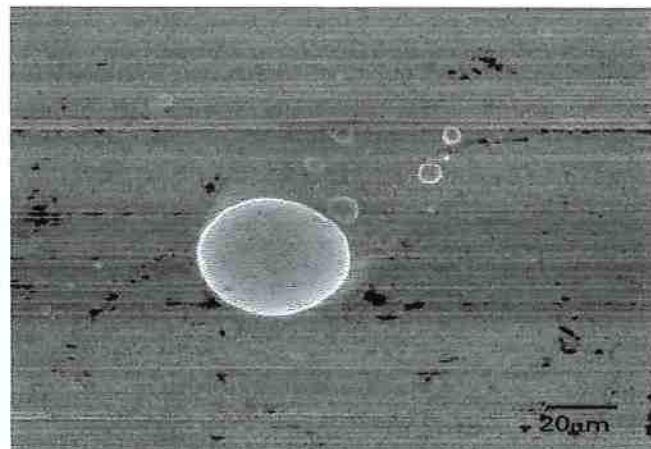
Na figura 27 estão as curvas obtidas para os ensaios da amostra tratada a 400°C. Os potenciais de pite determinados para estes ensaios foram de 793mV<sub>ECS</sub> e 800mV<sub>ECS</sub>. As micrografias realizadas por meio de MO e MEV, revelando a presença de pites, podem ser visualizadas nas figuras 28 e 29 respectivamente.



**Figura 27.** Curvas obtidas em ensaios potenciodinâmicos em solução de cloreto férreo para amostra tratada a 400°C.



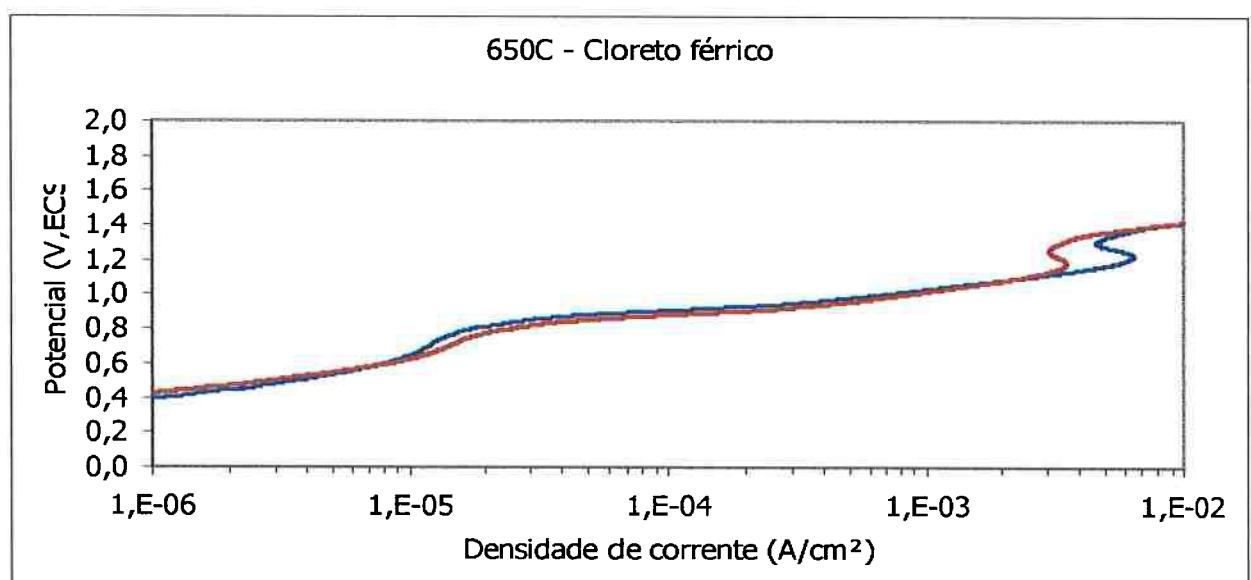
**Figura 28 .** Imagem de MO mostrando pite em amostra tratada a 400°C.



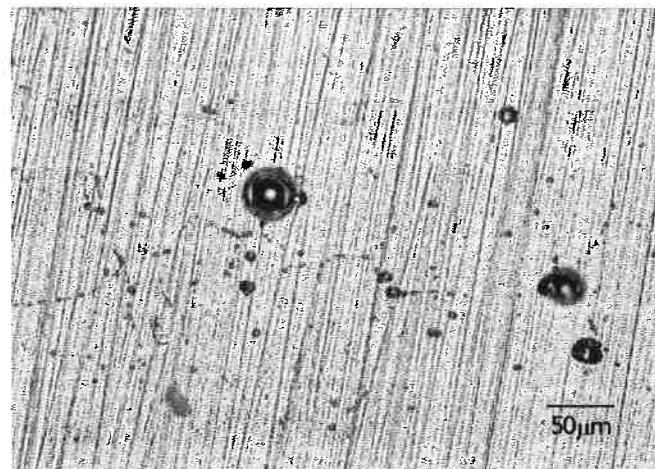
**Figura 29. Imagem de MEV, revelando pites em amostra tratada a 400°C.**

• 650°C

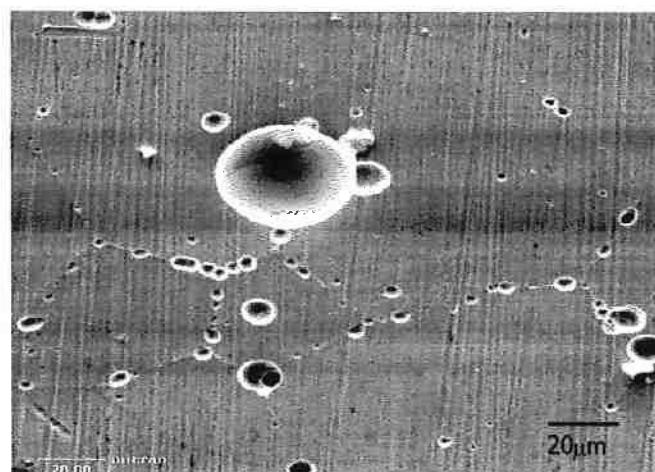
As curvas dos ensaios para a amostra tratada a 650°C podem ser visualizadas na figura 30. Os potenciais de pite desta amostra para os dois ensaios são de 829mV<sub>ECS</sub> e 792mV<sub>ECS</sub>. Nas figuras 31 e 32 estão as micrografias da amostra.



**Figura 30. Curva obtida em ensaio potenciodinâmico em solução de cloreto férrico para amostra tratada a 650°C.**



**Figura 31. Imagem de MO de amostra tratada a 650°C, revelando pites grandes e pites pequenos em contorno de grão.**

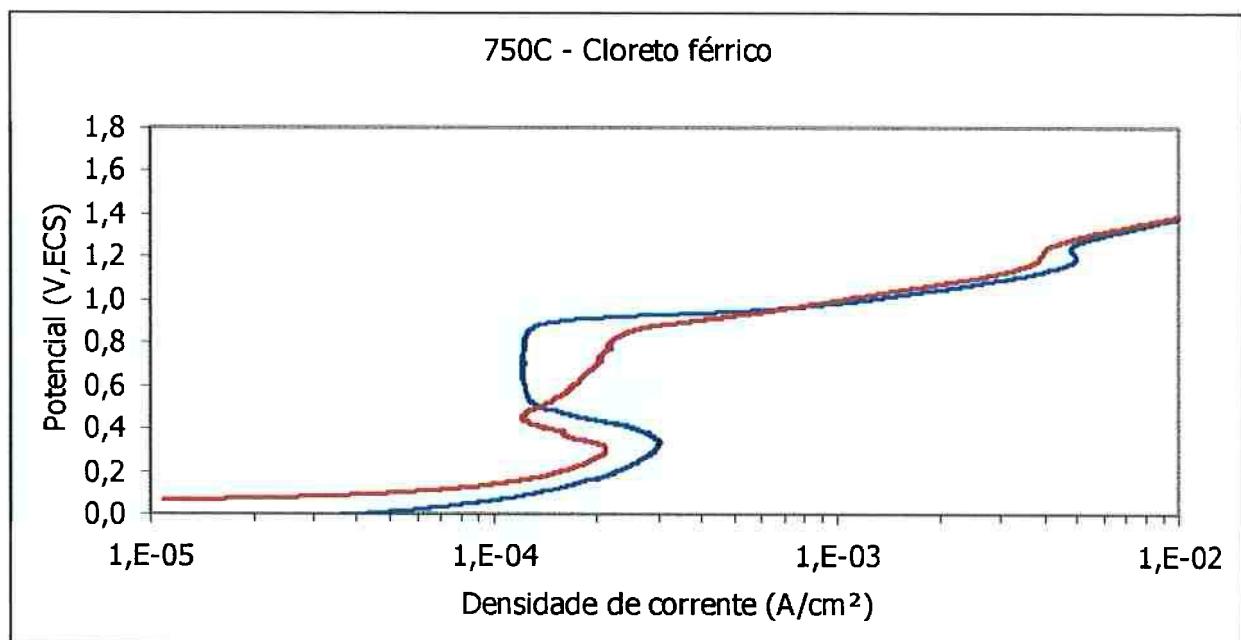


**Figura 32. Imagem de MEV de amostra tratada a 650°C, revelando pites pequenos em contorno de grão.**

Nas figuras 31 e 32 se observa a formação de pites preferencialmente em contorno de grão.

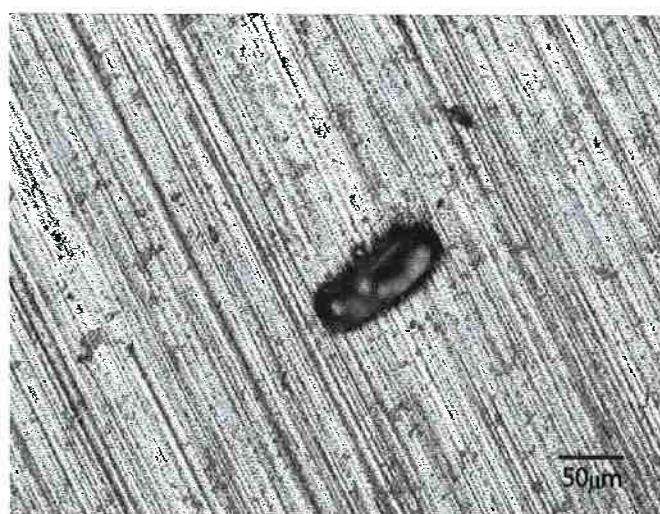
#### • 750°C

A amostra tratada a 750°C apresentou as curvas demonstradas na figura 33. Os potenciais de pite foram determinados em 887mV<sub>ECS</sub> e 840mV<sub>ECS</sub>. Nas figuras 34, 35 e 36 estão as micrografias da amostra.

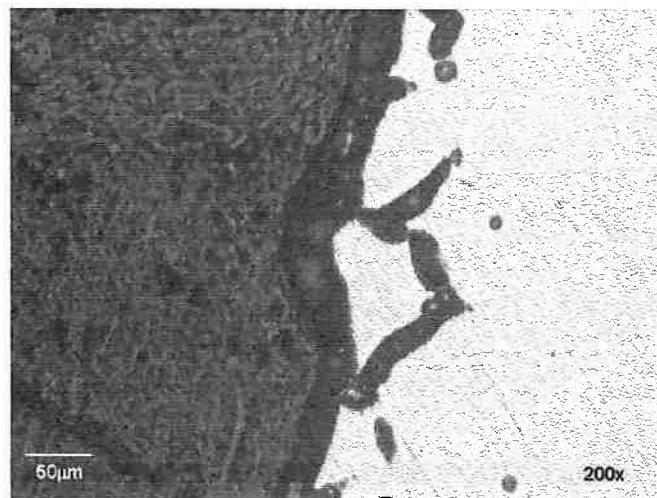


**Figura 33. Curvas obtidas em ensaios potenciodinâmicos em solução de cloreto férreo para amostra tratada a 750°C.**

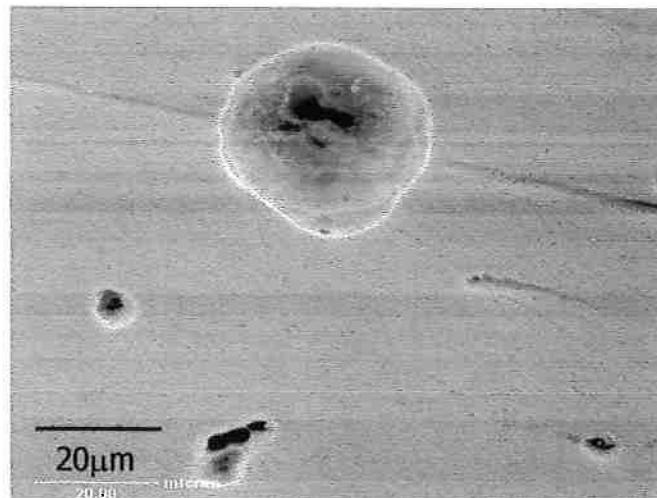
Pode-se ver que esta amostra sofreu corrosão ativa até um potencial em torno de 300 mV<sub>ECS</sub> com a correspondente densidade de corrente de  $2.10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. Após este potencial o material sofreu um processo de passivação. Deve-se reparar que esta foi a única amostra em que tal fenômeno ocorreu.



**Figura 34. Imagem de MO evidenciando a formação de pites em amostra tratada a 750°C.**



**Figura 35. Amostra tratada a 750°C revelando severo ataque em contorno de grão.**

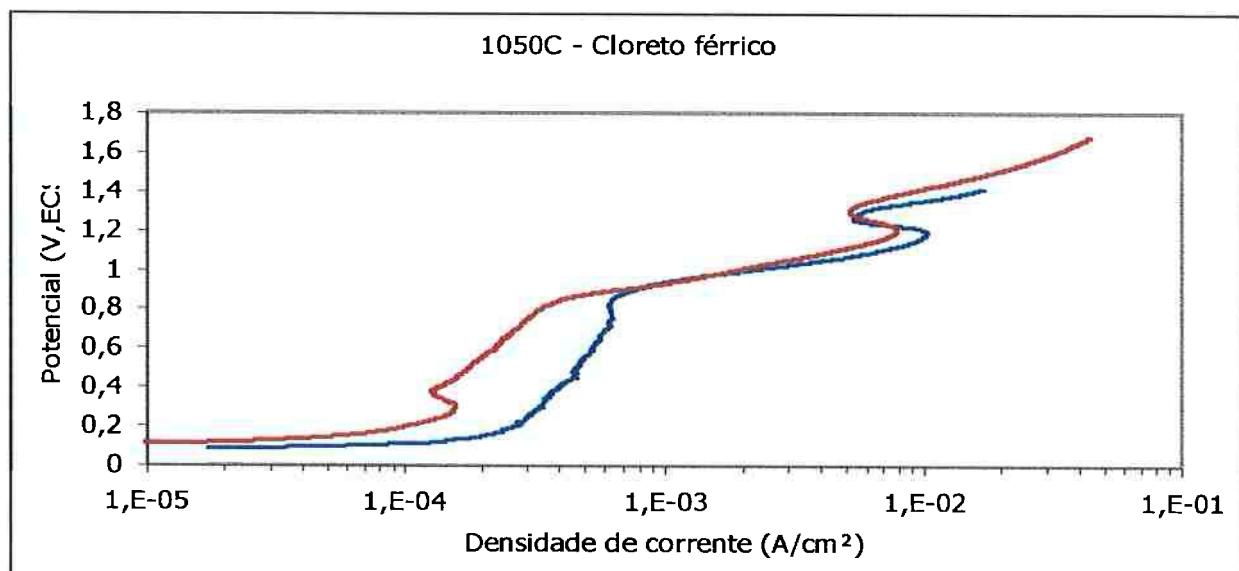


**Figura 36. Imagem de MEV revelando a presença de pites em amostra tratada a 750°C.**

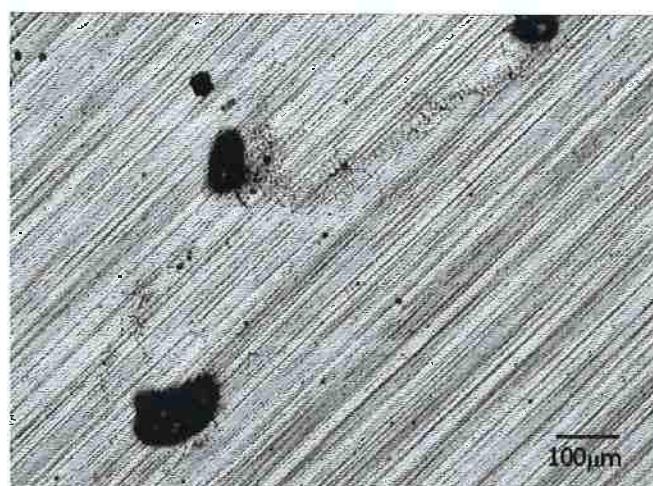
A amostra tratada a 750°C foi a que apresentou ataque em contorno de grão de forma mais severa (figura 35). Coincidentemente, como já mencionado, foi a única que apresentou trecho de corrosão ativa seguida de passivação.

- 1050°C

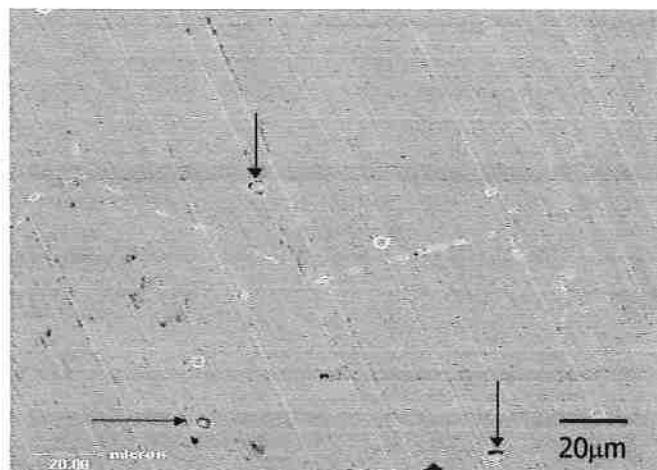
Na figura 37 pode-se visualizar as curvas resultantes dos ensaios da amostra tratada a 1050°C. Os potenciais de pite destas curvas foram de 886mV<sub>ECS</sub> e 825mV<sub>ECS</sub>. Nas figuras 38, 39, 40 e 41 pode-se observar as micrografias da amostra.



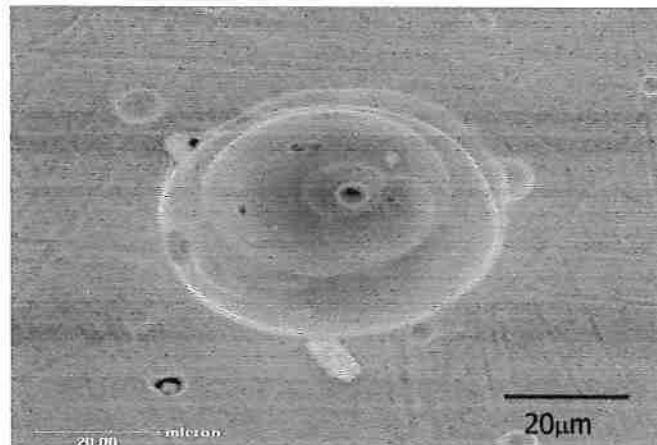
**Figura 37.** Curvas obtidas em ensaios potenciodinâmicos em solução de cloreto férreo para amostra tratada a 1050°C.



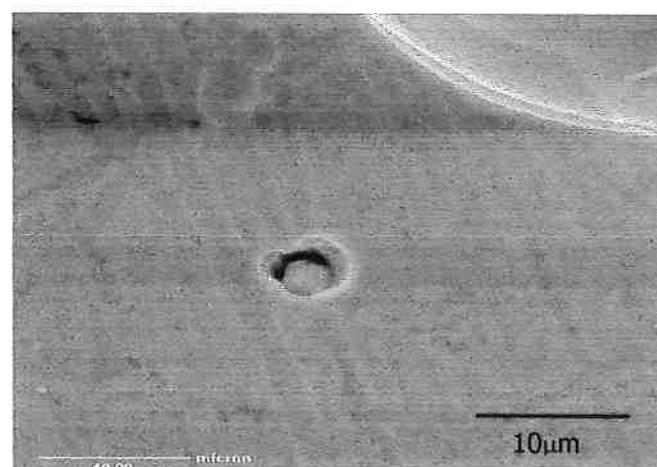
**Figura 38.** Imagem de MO de amostra tratada a 1050°C revelando pites e pequeno ataque intergranular.



**Figura 39.** Imagem de MEV de amostra tratada a 1050°C revelando formação de pequenos pites em inclusões (indicado pelas setas) e corrosão intergranular.



**Figura 40.** Imagem de MEV de amostratratada a 1050°C revelando a presença de pites.

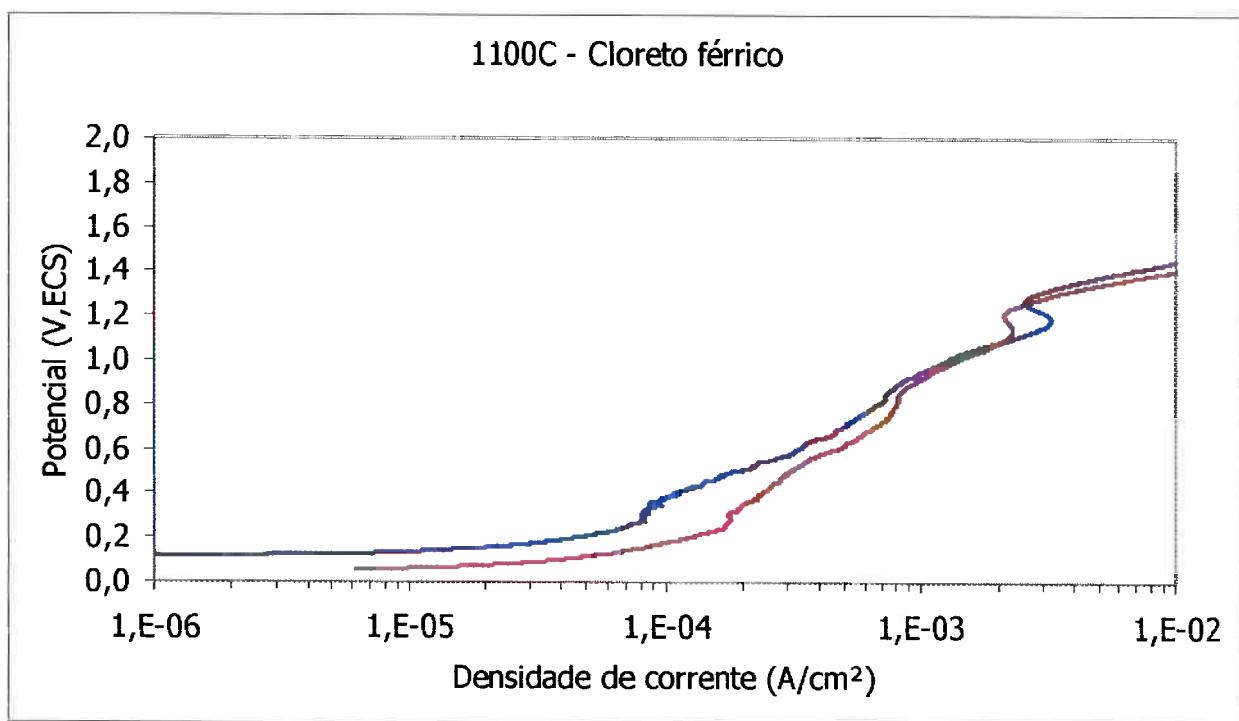


**Figura 41.** Imagem de MEV de amostra tratada a 1050°C revelando um pequeno pite com uma inclusão no centro.

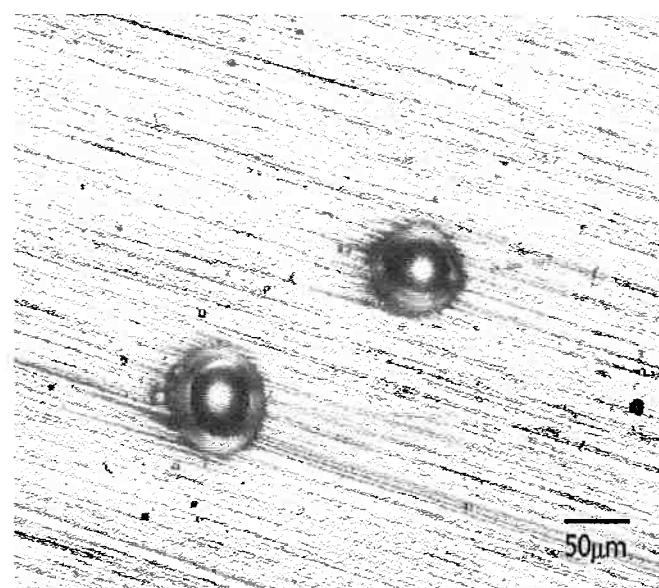
As figuras 39 e 41 revelam a formação de pites em inclusões no material.

- 1100°C

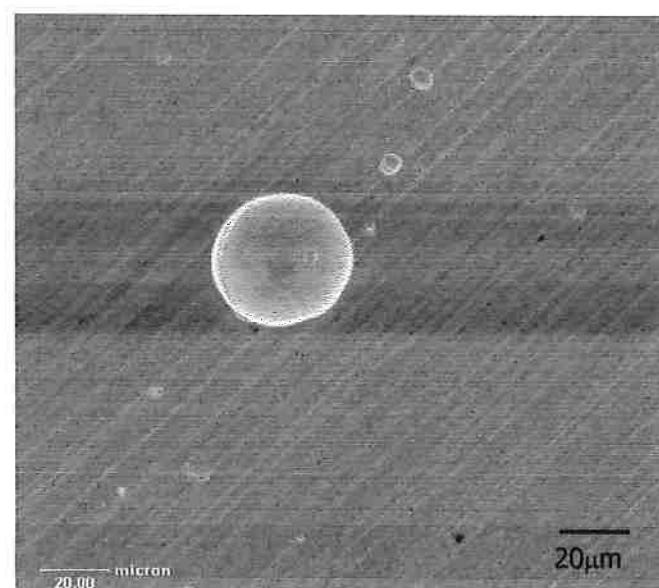
As curvas de polarização da amostra tratada a 1100°C podem ser visualizadas na figura 42. Nas figuras 43 e 44 pode-se ver as micrografias da amostra. Os potenciais de pite obtidos foram de 856mV<sub>ECS</sub> e 847mV<sub>ECS</sub>.



**Figura 42 . Curvas obtidas em ensaios potenciodinâmicos em solução de cloreto férrico para amostra tratada a 1100°C.**



**Figura 43. Imagem de MO de amostra tratada a 1100°C revelando a presença de pites.**



**Figura 44. Imagem de MEV de amostra tratada a 1100°C revelando pites.**

## 5. Discussão dos resultados.

Apesar de três técnicas diferentes terem sido utilizadas, somente serão discutidos os resultados dos ensaios de polarização cíclica e potenciodinâmicos, uma vez que os ensaios potenciosstáticos serviram de base para se mudar o eletrólito e a técnica.

Os ensaios potenciosstáticos tinham a intenção de esclarecer os resultados obtidos nos ensaios de polarização cíclica. Entretanto, como mencionado anteriormente, o material supostamente com o menor potencial de pite apresentou excelente resistência nos ensaios potenciosstáticos. A seguir, os resultados serão discutidos de acordo com a técnica utilizada.

### **5.1 Ensaios de polarização cíclica em solução de 3,5% NaCl.**

Como pode ser visto na apresentação dos resultados, a maioria das curvas obtidas nos ensaios de polarização cíclica para as amostras tratadas estão deformadas e sem disparos de densidade de corrente que defina o potencial de pite. Desta forma, a fim de se obter dados qualitativos sobre a influência do tratamento isotérmico em relação a resistência à corrosão por pite, nesta seção, serão comparadas as curvas obtidas nas várias temperaturas de tratamento em relação ao material solubilizado, que apresentou resistência à corrosão por pite muito elevada.

O critério de comparação se baseia no fato que quanto mais abaixo e à direita a curva estiver no gráfico  $E \times \log(I/cm^2)$ , pior será a sua resistência.

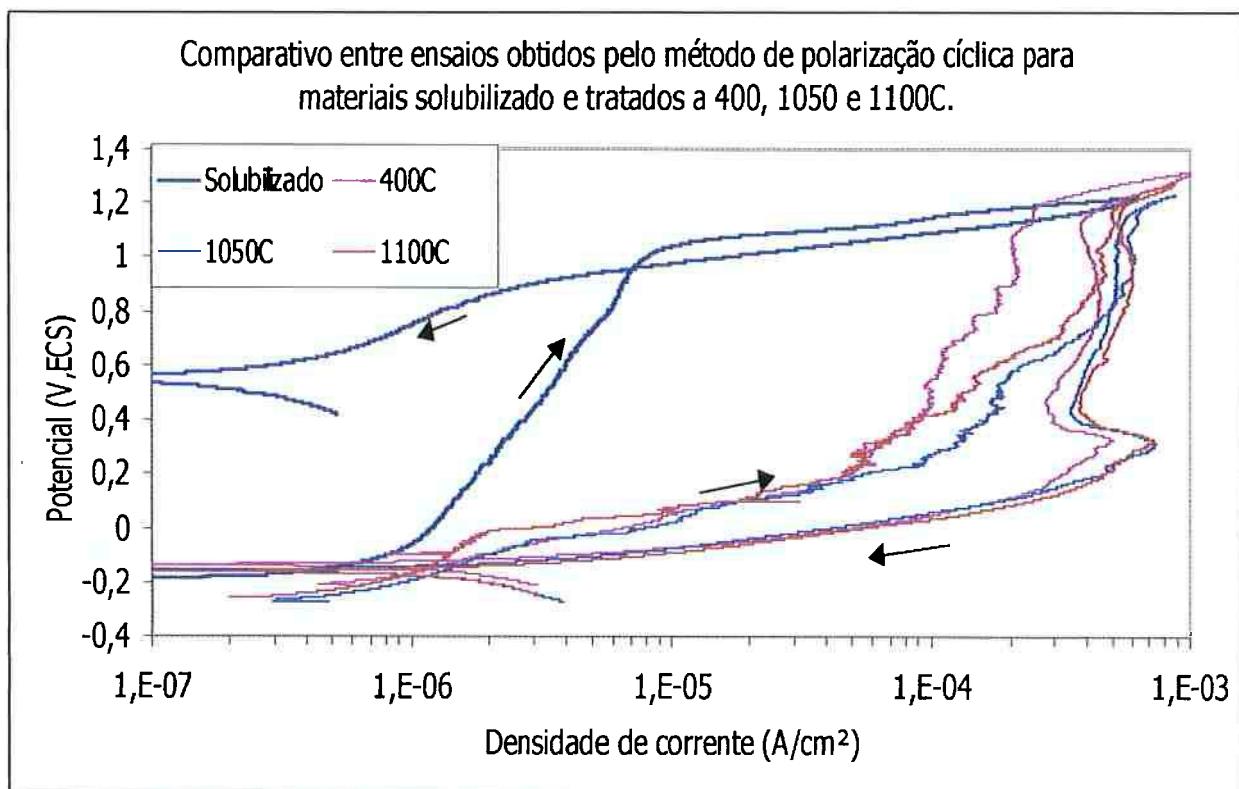
As curvas utilizadas nas comparações foram, para cada temperatura de tratamento, as que tiveram pior desempenho.

O critério foi aplicado e discutido agrupando-se materiais que apresentaram comportamento semelhante. O primeiro grupo a ser discutido é o que comprehende as amostras tratadas a 400, 1050 e 1100°C e no segundo grupo as amostras dos ensaios a 650 e 750°C. Para efeito de comparação, serão apresentadas também as curvas referentes aos ensaios a 400 e 750°C num único gráfico, para um maior entendimento de como os dois grupos estão relacionados.

### 5.1.1 Amostras tratadas a 400, 1050 e 1100°C.

As curvas dos ensaios que tiveram pior resultado para estas temperaturas, bem como a do material solubilizado podem ser vistas na figura 45.

Como pode ser visto no gráfico da figura 45, as curvas dos materiais tratados a 400, 1050 e 1100°C se encontram praticamente sobrepostas no trecho de subida dos potenciais até aproximadamente  $6 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> e no trecho restante das curvas elas se apresentam muito próximas, demonstrando deste modo, que as amostras possuem resistência à corrosão praticamente igual.

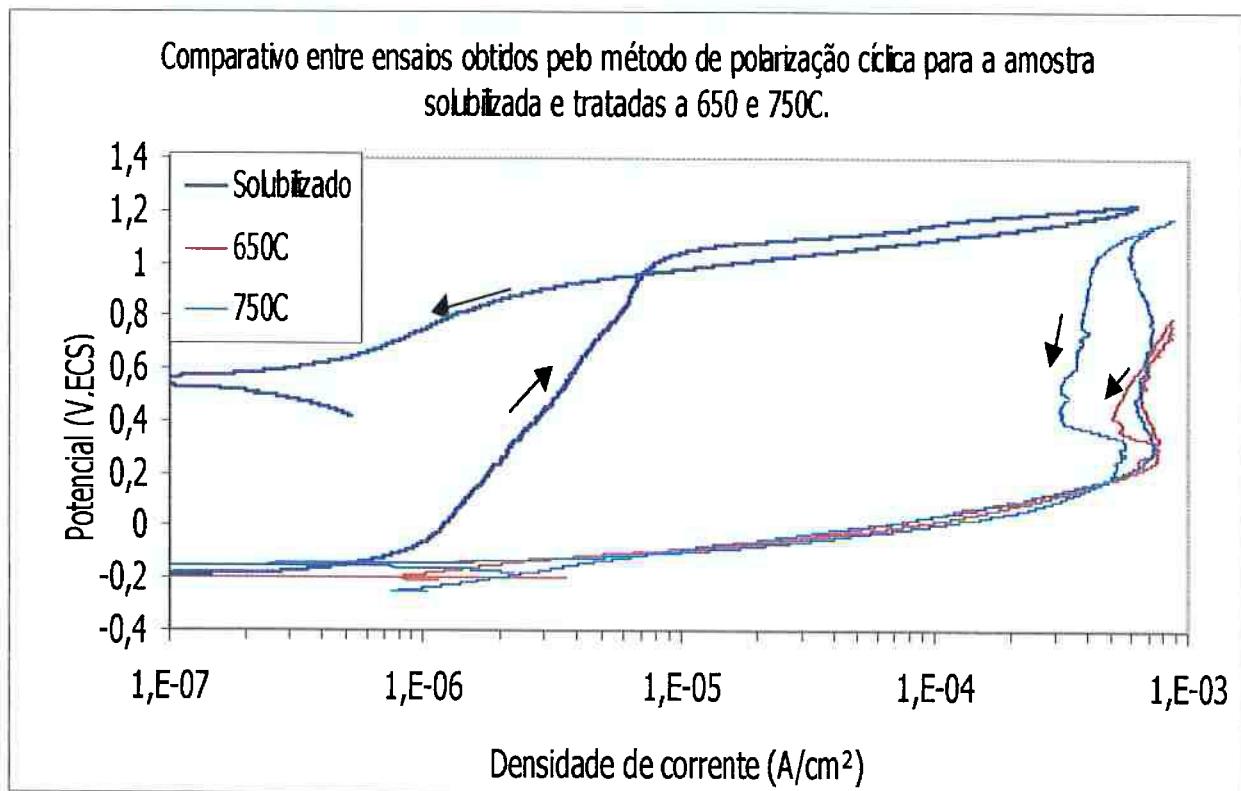


**Figura 45 . Curvas obtidas nos ensaios de polarização cíclica para o material solubilizado e os tratados a 400, 1050, 1100°C.**

Com relação à resistência das amostras tratadas quando comparadas a da amostra de material solubilizado, nota-se que os tratamentos afetam de maneira acentuada a resistência do material, tornando-os menos resistentes à corrosão. Uma vez que a densidade de corrente atinge  $1.10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ , as curvas dos materiais tratados apresentam aumento de densidade de corrente significativo para um pequeno aumento de potencial, ao passo que o material solubilizado apresenta densidade de corrente menor que  $1.10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$  até 1000mV<sub>ECS</sub>.

### 5.1.2 Amostras tratadas a 650 e 750°C.

Na figura 46 pode-se ver as curvas com pior desempenho para as amostras tratadas a 650°C e 750°C em comparação à solubilizada.



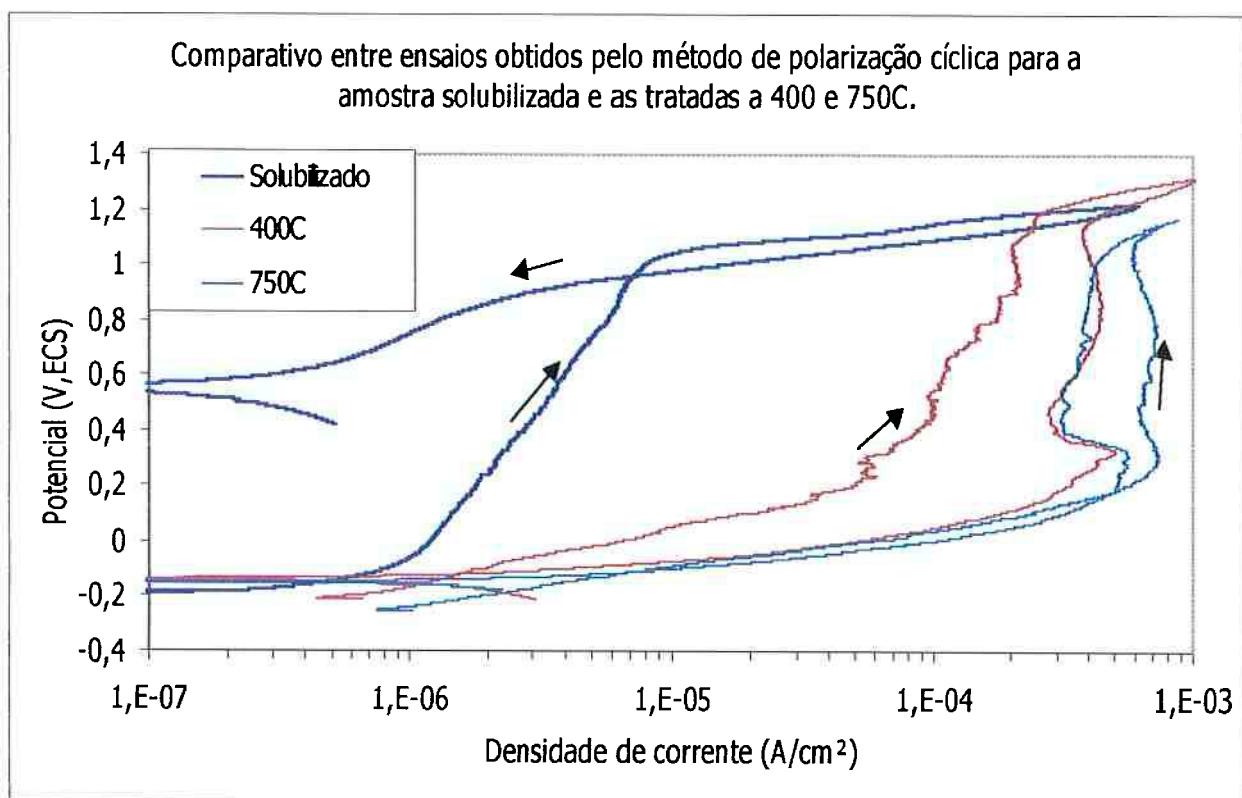
**Figura 46 . Curvas obtidas nos ensaios de polarização cíclica para o material solubilizado e os tratados a 650 e 750°C.**

Pelas curvas dos materiais tratados a 650 e 750 °C, fica evidente que ambas possuem o mesmo comportamento no que se refere à resistência à corrosão. Para potenciais em torno de 0mV<sub>ECS</sub>, a densidade de corrente para ambas amostras já se encontram na faixa de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ .

Quando comparadas com a curva do material solubilizado, pode-se ver que a resistência à corrosão de tais amostras se encontra muito diminuída.

### 5.1.3 Amostras tratadas a 400 e 750°C.

Para que se possa compreender qual a relação entre os grupos de amostras mencionados nos items 5.1.1 e 5.1.2, comparou-se as curvas obtidas nos ensaios dos materiais tratados a 400 e 750°C. Na figura 47 elas podem ser visualizadas.



**Figura 47. Curvas obtidas nos ensaios de polarização cíclica para o material solubilizado e os tratados a 400 e 750°C.**

Na figura 47 pode-se ver que a curva do material tratado a 400°C se encontra em uma posição intermediária a das curvas do material solubilizado e tratado a 750°C. Isto demonstra que o grupo do item 5.1.1 se encontra

ligeiramente mais resistente à corrosão do que o grupo do item 5.1.2. Desta maneira, pode-se concluir que tratamentos na faixa de 650 a 750°C são os mais prejudiciais para o material quando exposto à solução de 3,5% NaCl.

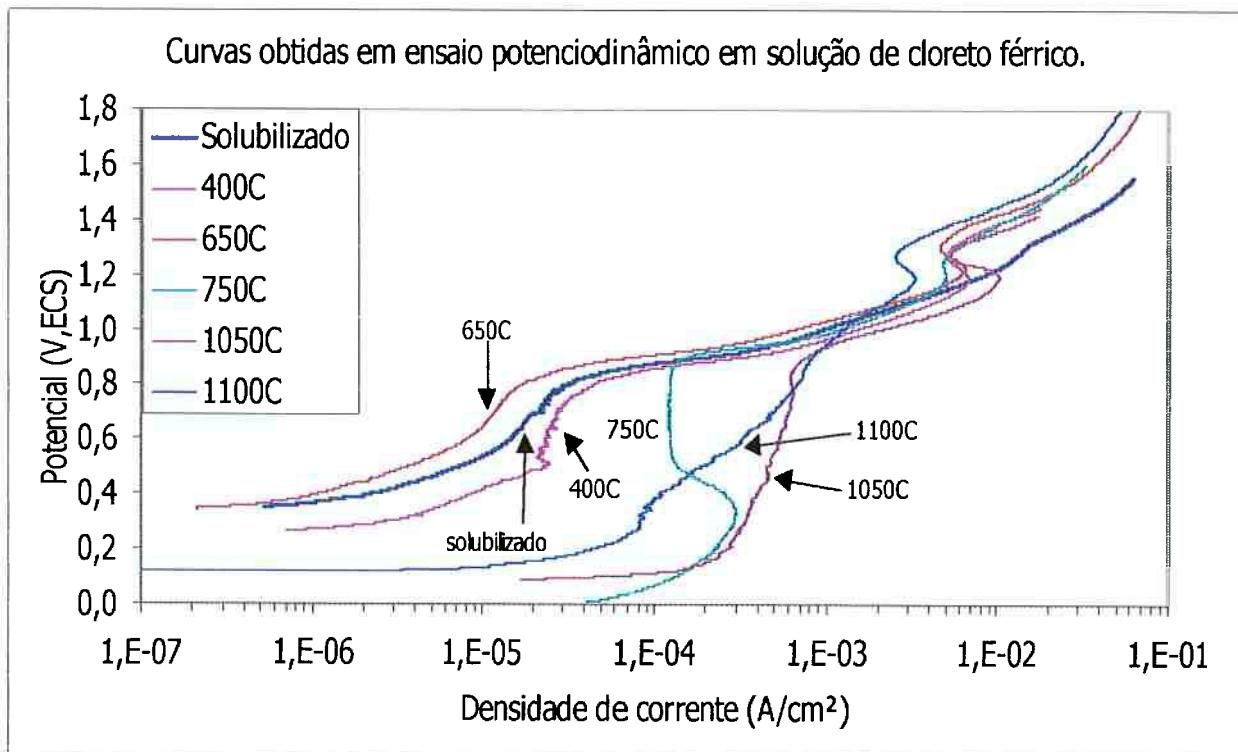
## **5.2 Ensaios potenciodinâmicos em solução de cloreto férrico.**

Os resultados obtidos nos ensaios potenciodinâmicos serão analisados todos juntos, uma vez que apenas duas curvas de cada material foram levantadas. Na tabela 10 pode-se ver os dois valores de potencial de pite (Ep) determinados para as várias amostras.

**Tabela 10 . Valores de potenciais de pite obtidos para todas as amostras por meio de ensaio potenciodinâmico em solução de cloreto férrico.**

|             | <b>solubilizado</b> | <b>400C</b> | <b>650C</b> | <b>750C</b> | <b>1050C</b> | <b>1100C</b> |
|-------------|---------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Ep (mV,ECS) | 830                 | 820         | 792         | 840         | 825          | 856          |
|             | 823                 | 793         | 829         | 887         | 886          | 847          |

Pode-se concluir pela tabela acima que o potencial de pite para o aço 254 no estado solubilizado e tratado isotermicamente não varia de maneira acentuada em solução de cloreto férrico, ou seja, para tratamentos realizados durante 40 minutos, a resistência à nucleação de pites praticamente não varia. Deve-se reparar também que o potencial de corrosão (figura 48) é diferente para amostras tratadas em temperaturas diferentes; fato este que não ocorria nos ensaios realizados em solução de cloreto de sódio, onde o potencial de corrosão foi praticamente uma constante.



**Figura 48. Curvas obtidas para todas amostras em ensaios potenciodinâmicos.**

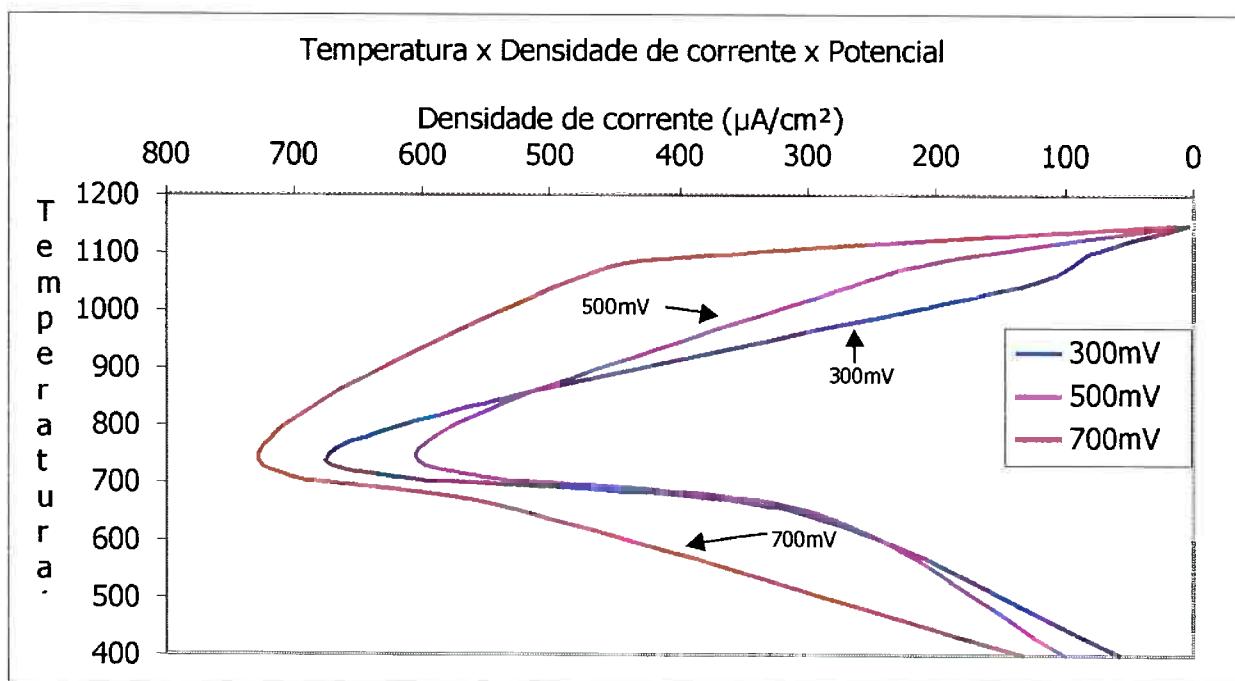
Pelo gráfico pode-se concluir que apesar do potencial de pite para as amostras ser praticamente constante, os corpos de prova tratados a temperaturas mais altas (1050 e 1100°C) estão com as maiores densidades de corrente.

A amostra tratada em temperatura intermediária (750°C) foi a única que apresentou trecho de corrosão ativa com posterior passivação e nucleação de pites. A presença deste trecho ativo pode significar uma perda de resistência à corrosão, comparativamente com as demais.

As amostras tratadas a 400 e 650°C apresentaram comportamento semelhante ao material solubilizado na solução de cloreto férrico. Isto indica que tratamentos nestas temperaturas pouco influem na resistência à corrosão do material neste tipo de solução.

### 5.3 Considerações finais.

A partir dos ensaios de polarização cíclica em 3,5% NaCl foi construído o gráfico apresentado na figura 49. A curva é construída de modo a relacionar a densidade de corrente para um dado potencial para as várias temperaturas de tratamento isotérmico. Nota-se que a resistência à corrosão dos materiais segue um comportamento semelhante à curva TTP (tempo, temperatura, precipitação).



**Figura 49. Curva Temperatura x Densidade de corrente x Potencial para ensaios de polarização cíclica em solução 3,5%NaCl.**

Pode-se reparar que a temperatura de tratamento mais prejudicial à resistência à corrosão para os ensaios em solução 3,5% NaCl é a de 750°C.

Apesar das amostras terem apresentado comportamento diferente quando ensaiadas em solução de cloreto férrico e cloreto de sódio, em ambas técnicas, o corpo de prova que apresentou pior resistência à corrosão foi o tratado a 750°C. Este resultado concorda com o trabalho de Vannevik e colegas<sup>8</sup> que determinaram a temperatura de tratamento de 800°C como sendo a mais prejudicial à resistência à corrosão do aço.

A causa da perda da resistência à corrosão deve estar associada à precipitação de fases ricas em Mo. De fato, foram encontrados precipitados em contorno de grão nas amostras tratadas a 850 e 1000°C (Figuras 10, 11 e 12). Para a temperatura de 1000°C foi possível realizar a análise química quantitativa dos precipitados, o que mostrou que estes são ricos em Mo (tabela 9).

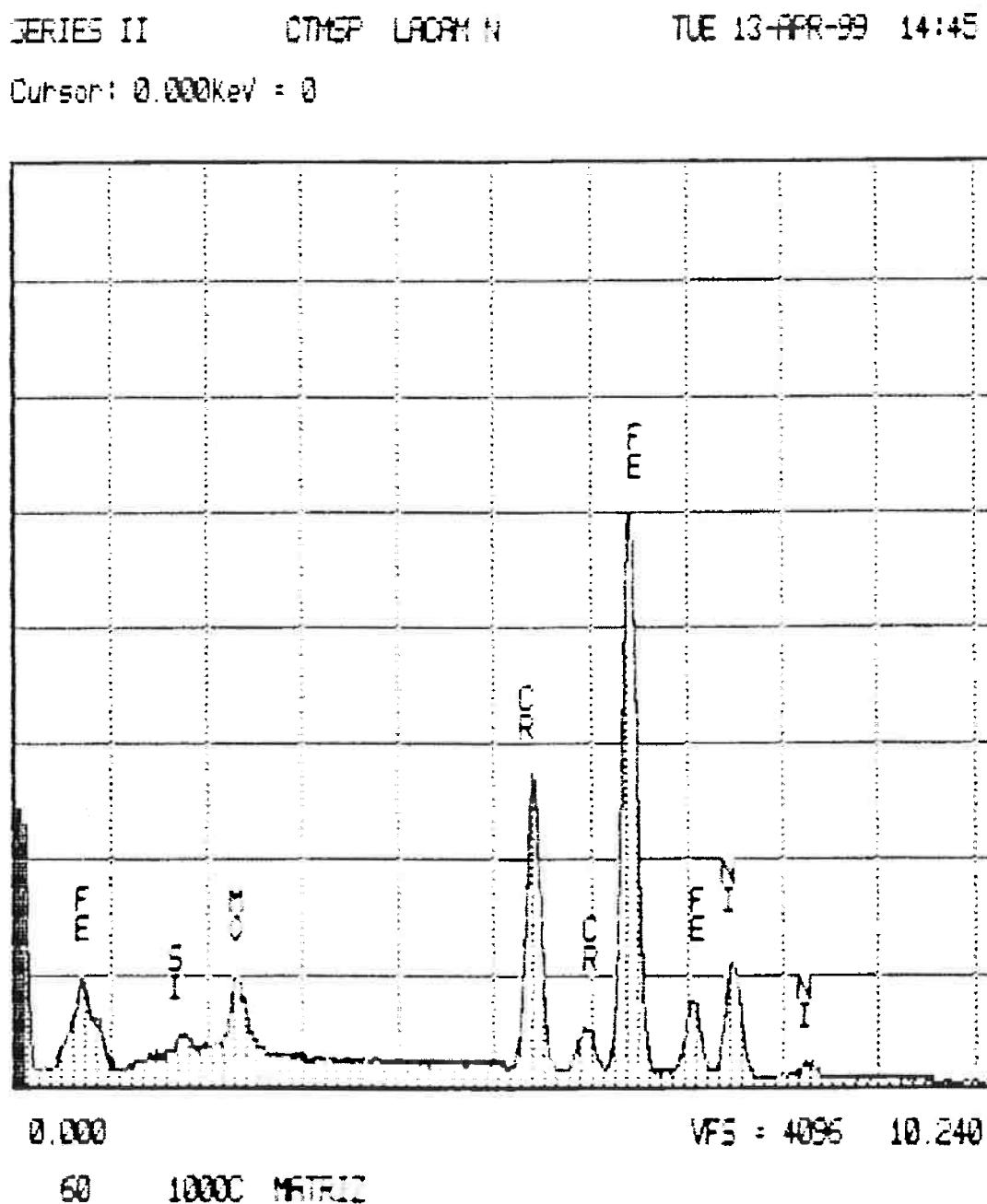
Não foi possível realizar estes exames e análises para a temperatura de 750°C, mas pode-se pensar que a precipitação esteja de fato, ocorrendo nesta temperatura e originando regiões pobres em Mo que são mais suscetíveis à corrosão. Nas temperaturas mais elevadas, embora os precipitados continuem a existir, pode ter ocorrido homogeneização das regiões pobres em Mo, através do processo de difusão.

## 6. Conclusões.

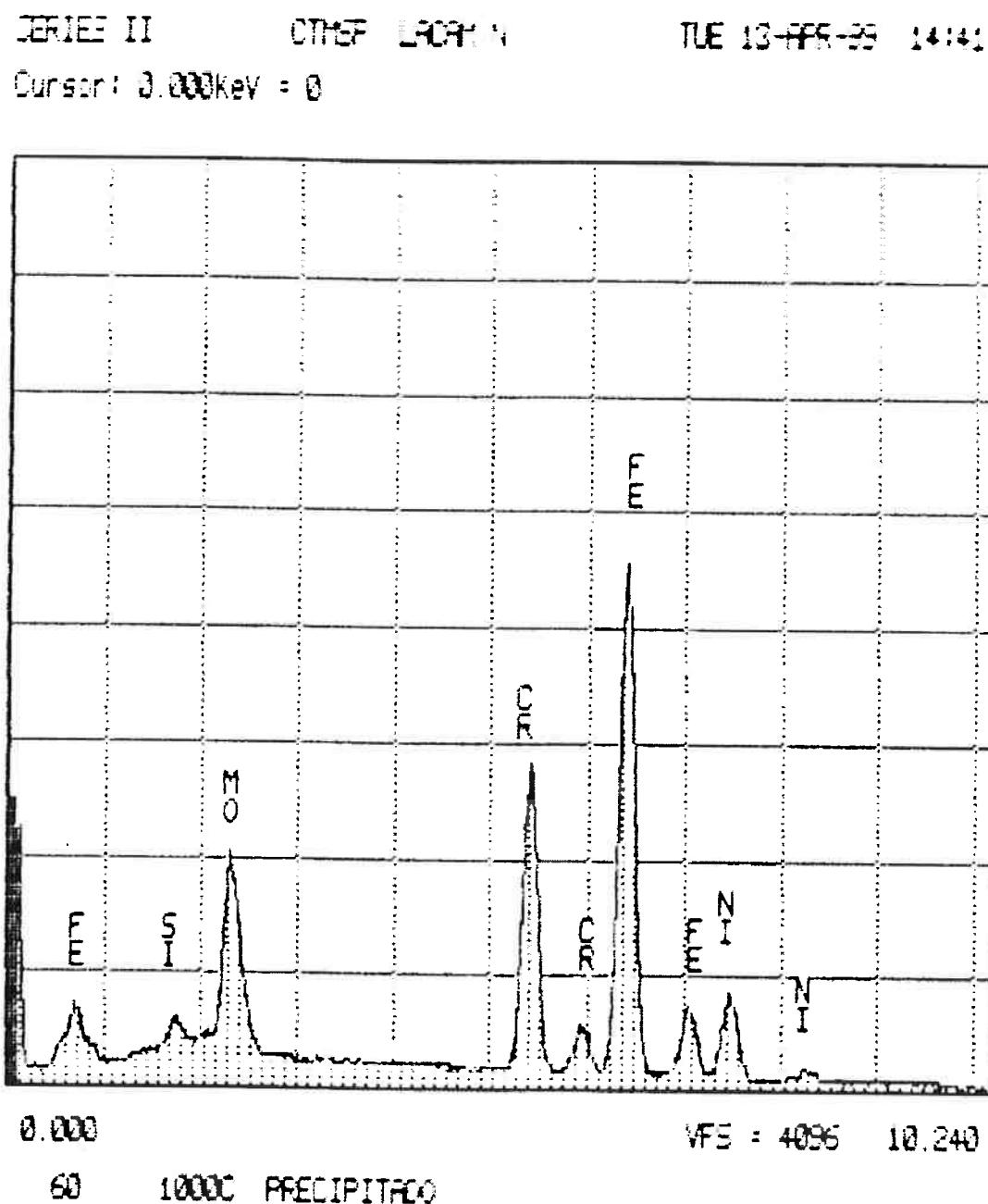
1. Existe uma faixa de temperatura de tratamento isotérmico que é a mais prejudicial à resistência à corrosão. Esta faixa de temperatura se situa ao redor de 750°C em ambos os meios testados (solução 3,5%NaCl e solução de cloreto férrico).
2. Apesar do aço 254 apresentar em ambas soluções a menor resistência à corrosão na temperatura ao redor de 750°C, para as demais temperaturas o material apresenta respostas diferentes quando testado nas duas soluções utilizadas, ou seja, para uma mesma temperatura de tratamento (i.e. 650°C) o material apresenta boa resistência em um meio e baixa em outro. Nos ensaios em solução de 3,5%NaCl apesar de não ter sido possível a determinação do potencial de pite, a resistência pode ser comparada baseando-se no formato das curvas, ao passo que nos ensaios em solução de cloreto férrico, além da comparação entre as curvas, foi possível a determinação de potencial de pite.
3. Em solução de cloreto férrico o potencial de pite do material praticamente não se alterou com os tratamentos térmicos.
4. Os sítios de nucleação dos pites foram determinados como sendo os contornos de grão e as interfaces matriz/precipitados. No primeiro caso é provável que regiões empobrecidas em elementos de liga, devido à

precipitação de fases ricas em Mo, gerem condições favoráveis à nucleação de pites.

**ANEXO 1.**



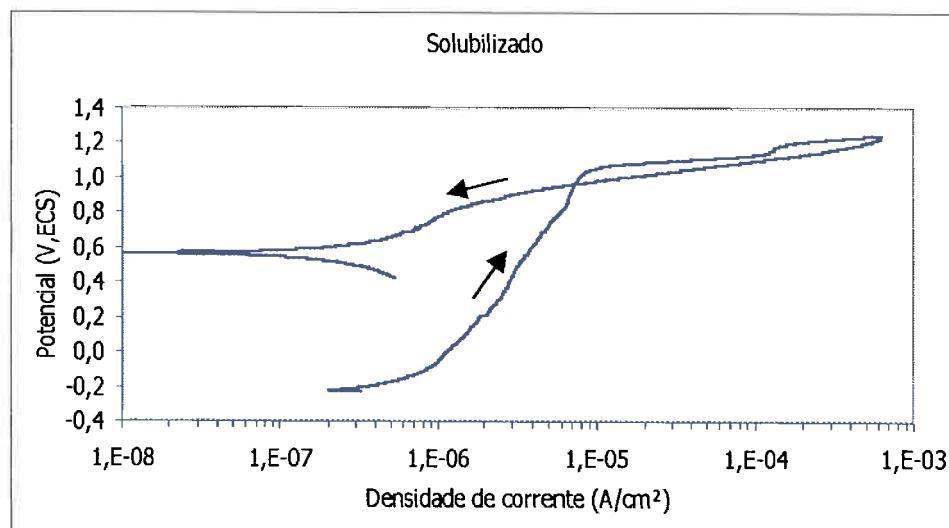
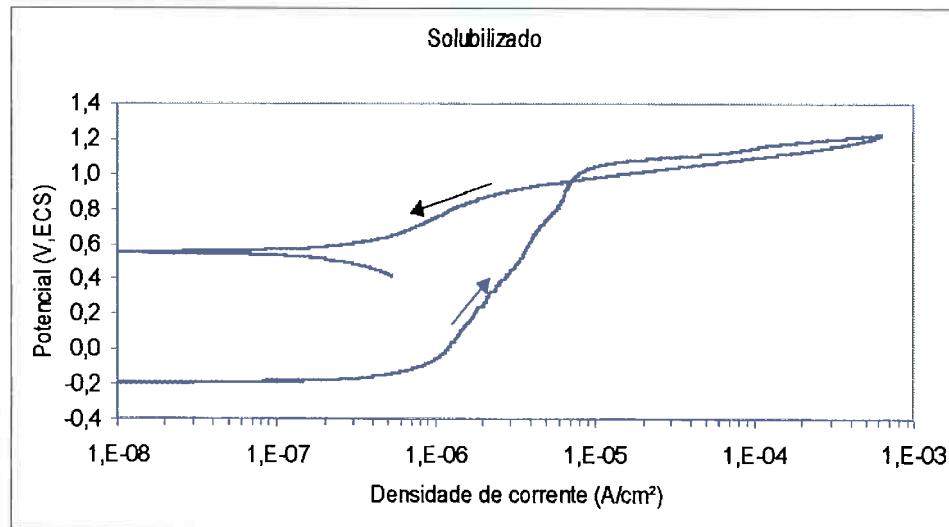
**Figura 50 . Espectro da análise por microsonda da matriz do aço 254 tratado a 1000°C.**

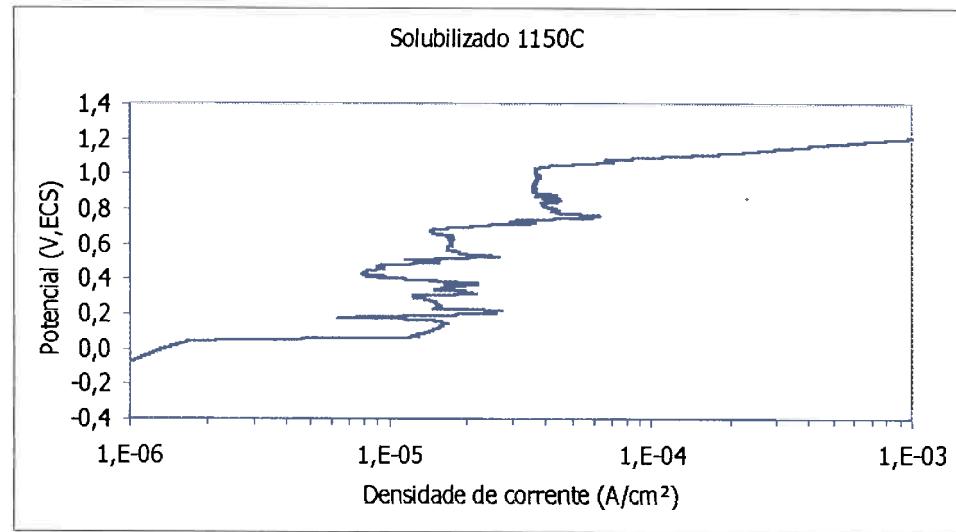
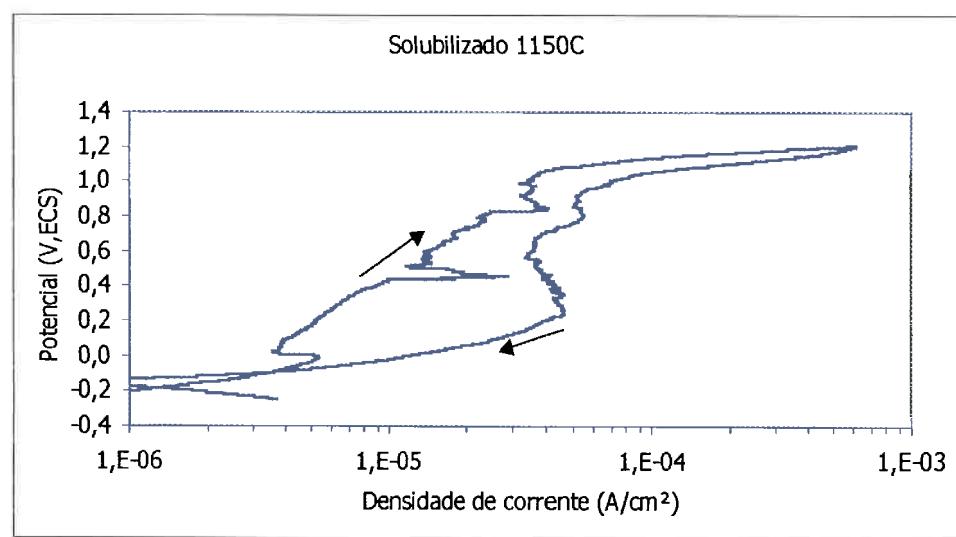
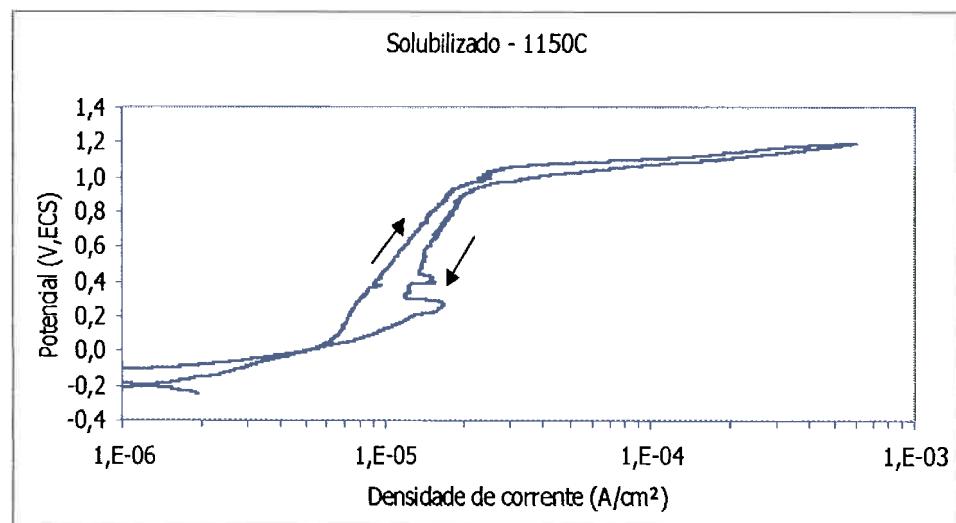


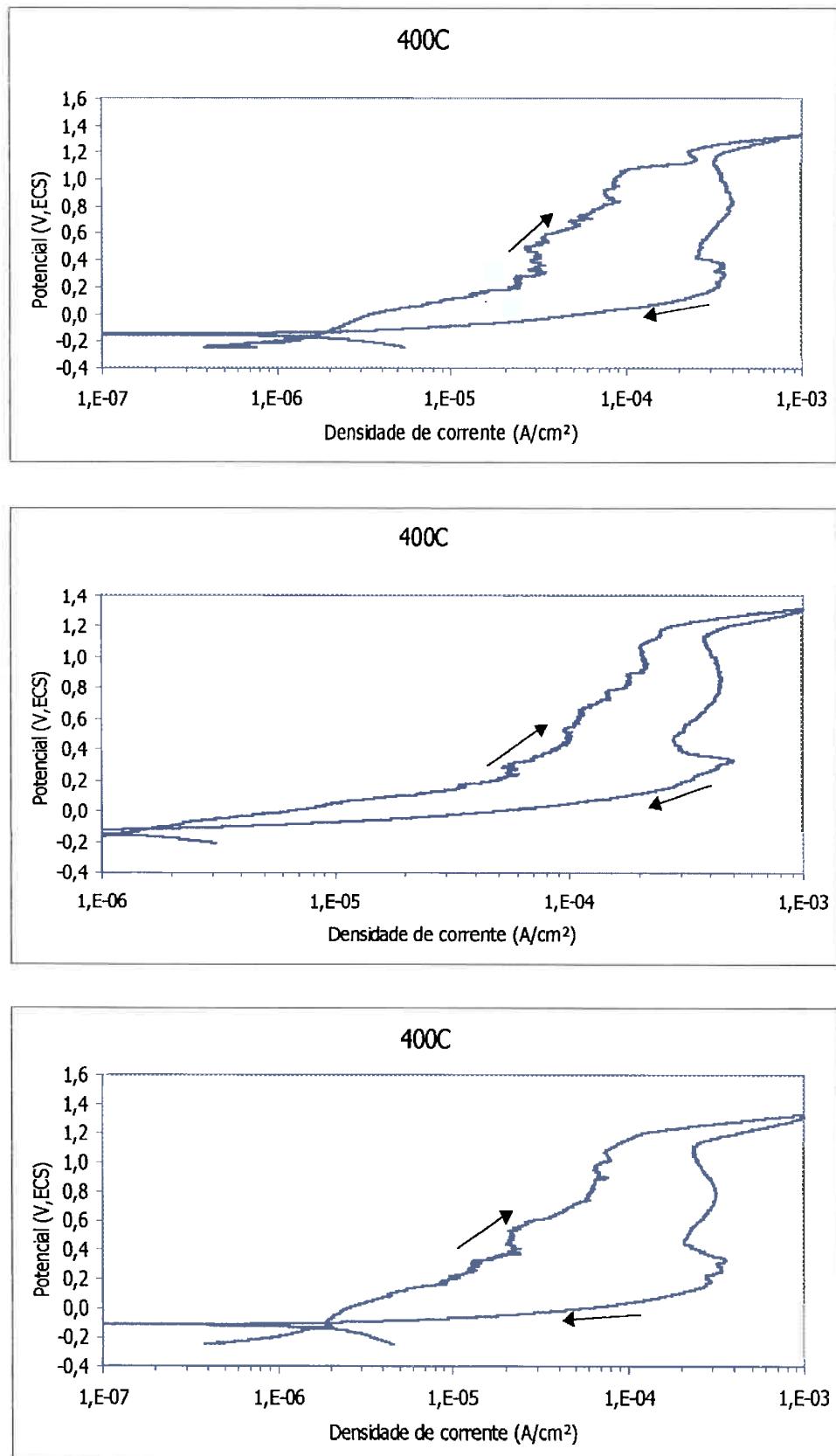
**Figura 51.** Espectro da análise dos precipitados intergranulares de amostra tratada a 1000°C.

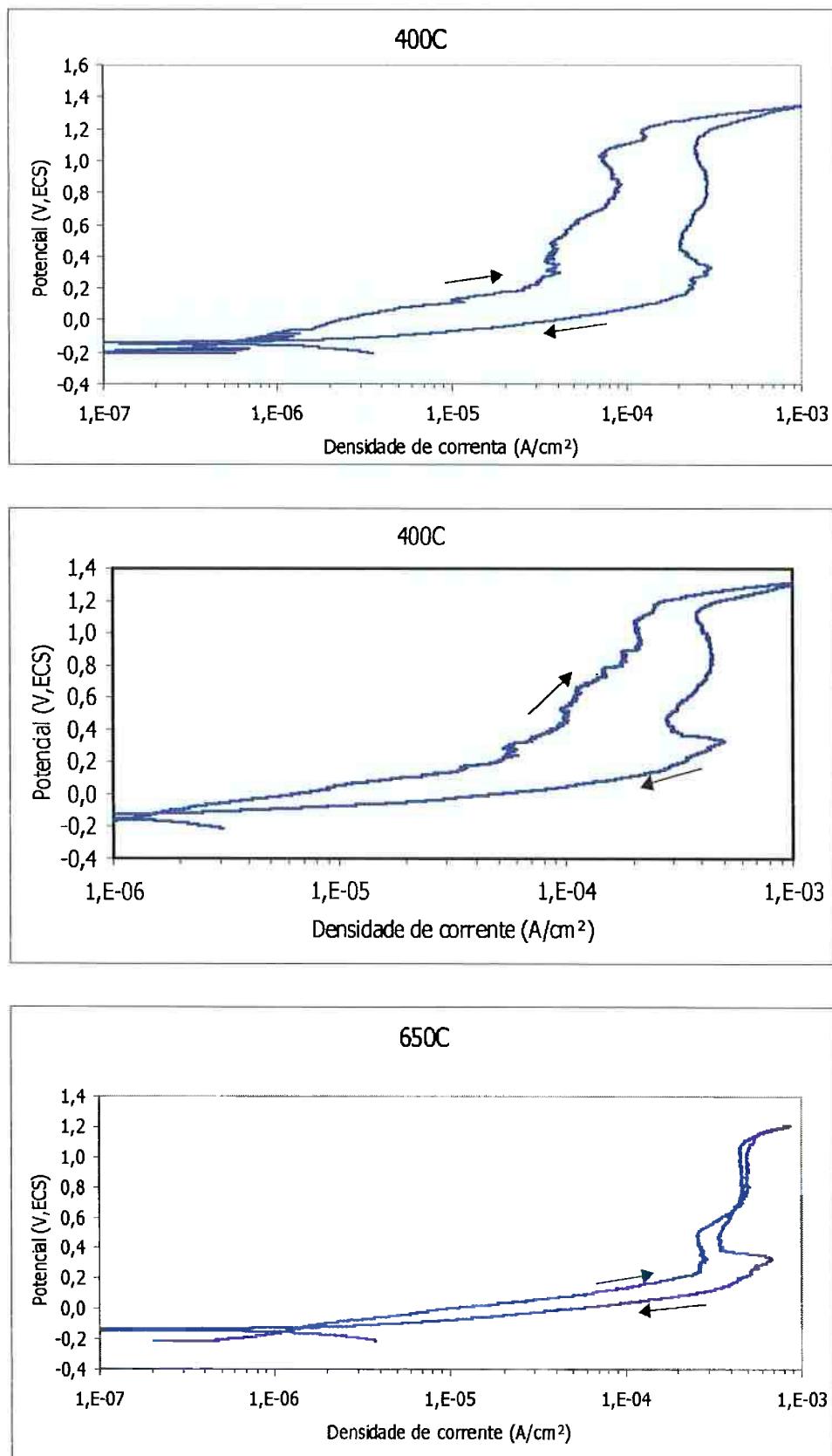
## ANEXO 2

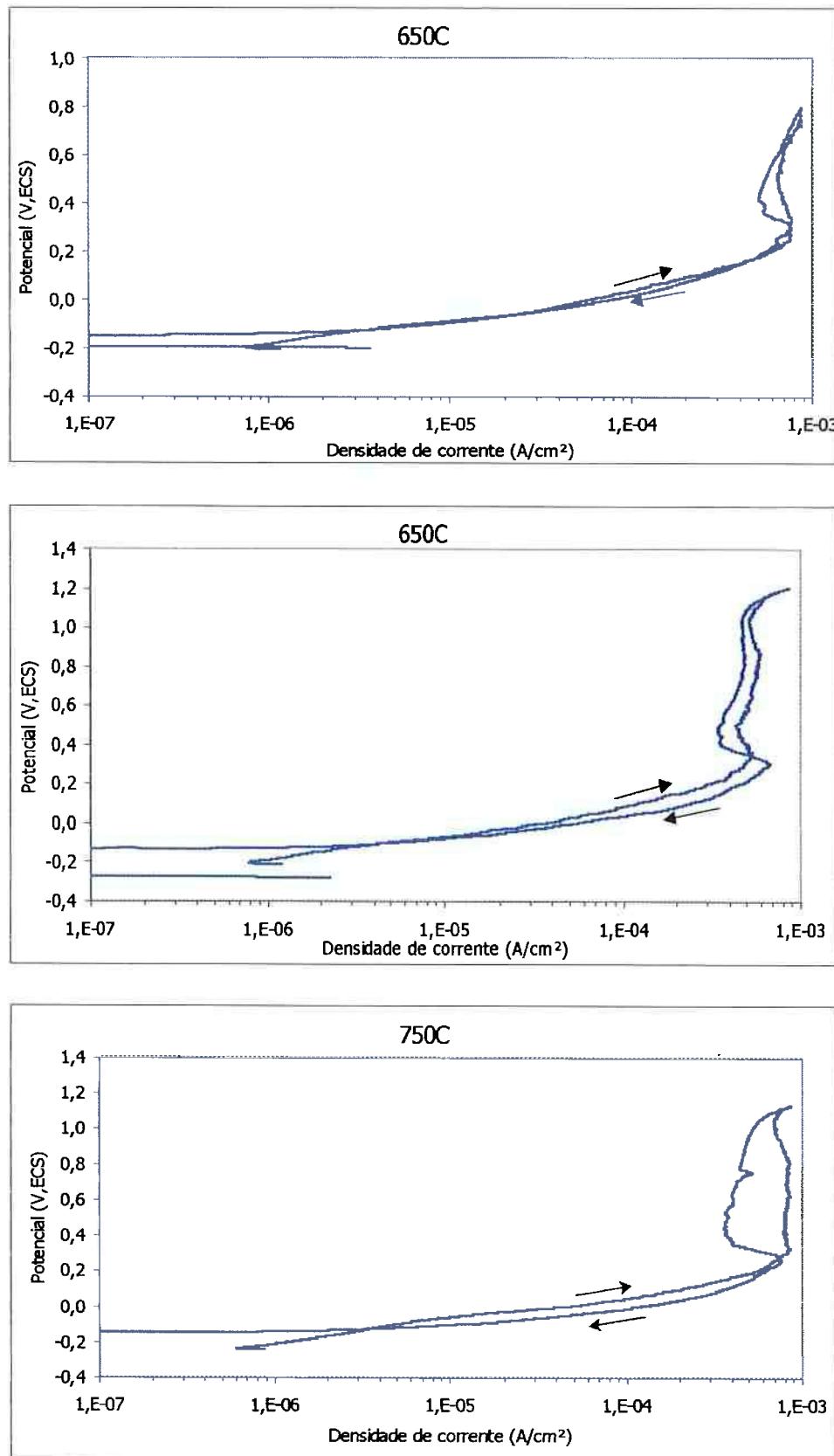
Curvas obtidas nos ensaios de polarização cíclica.em solução 3,5% NaCl.

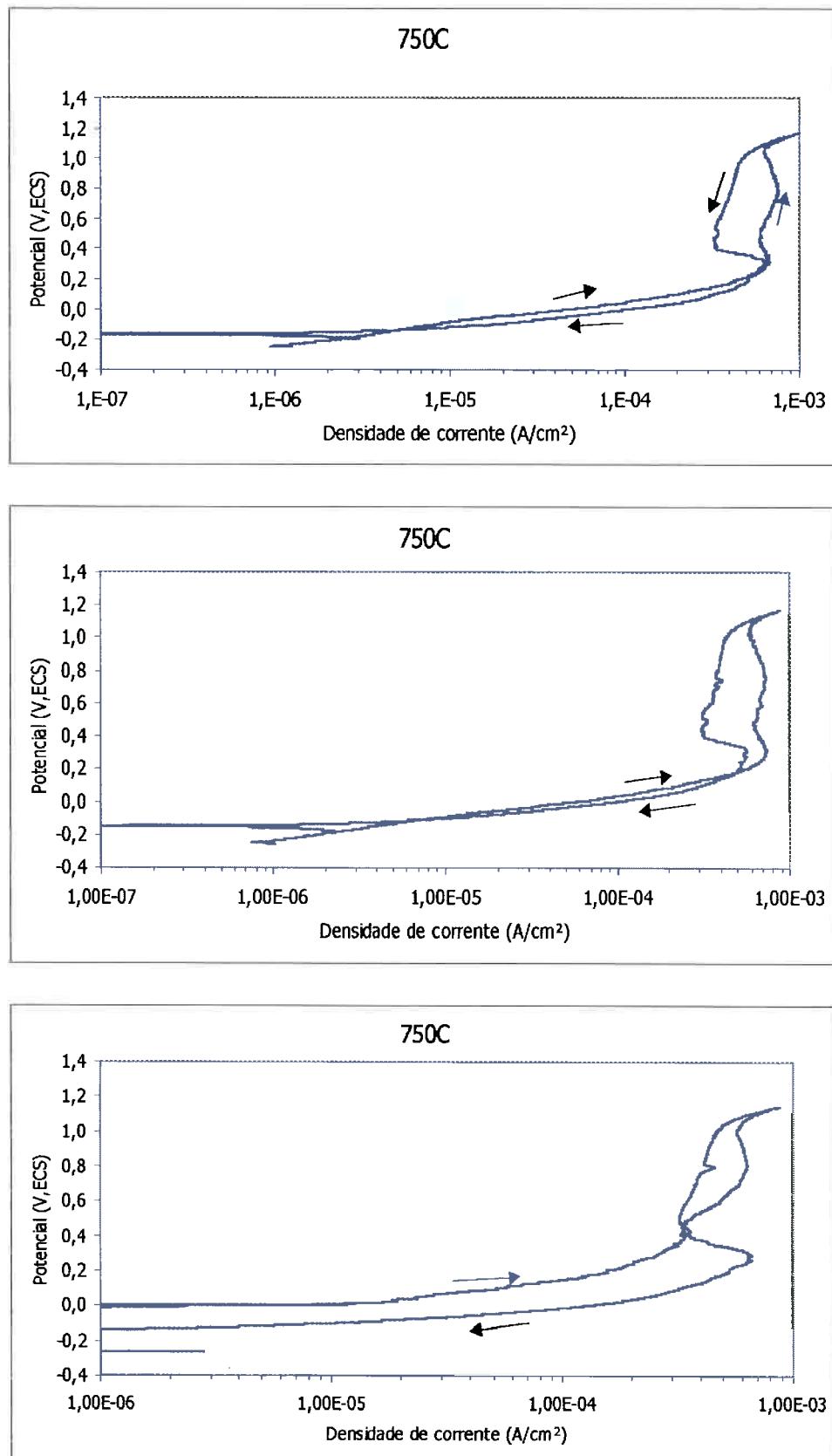


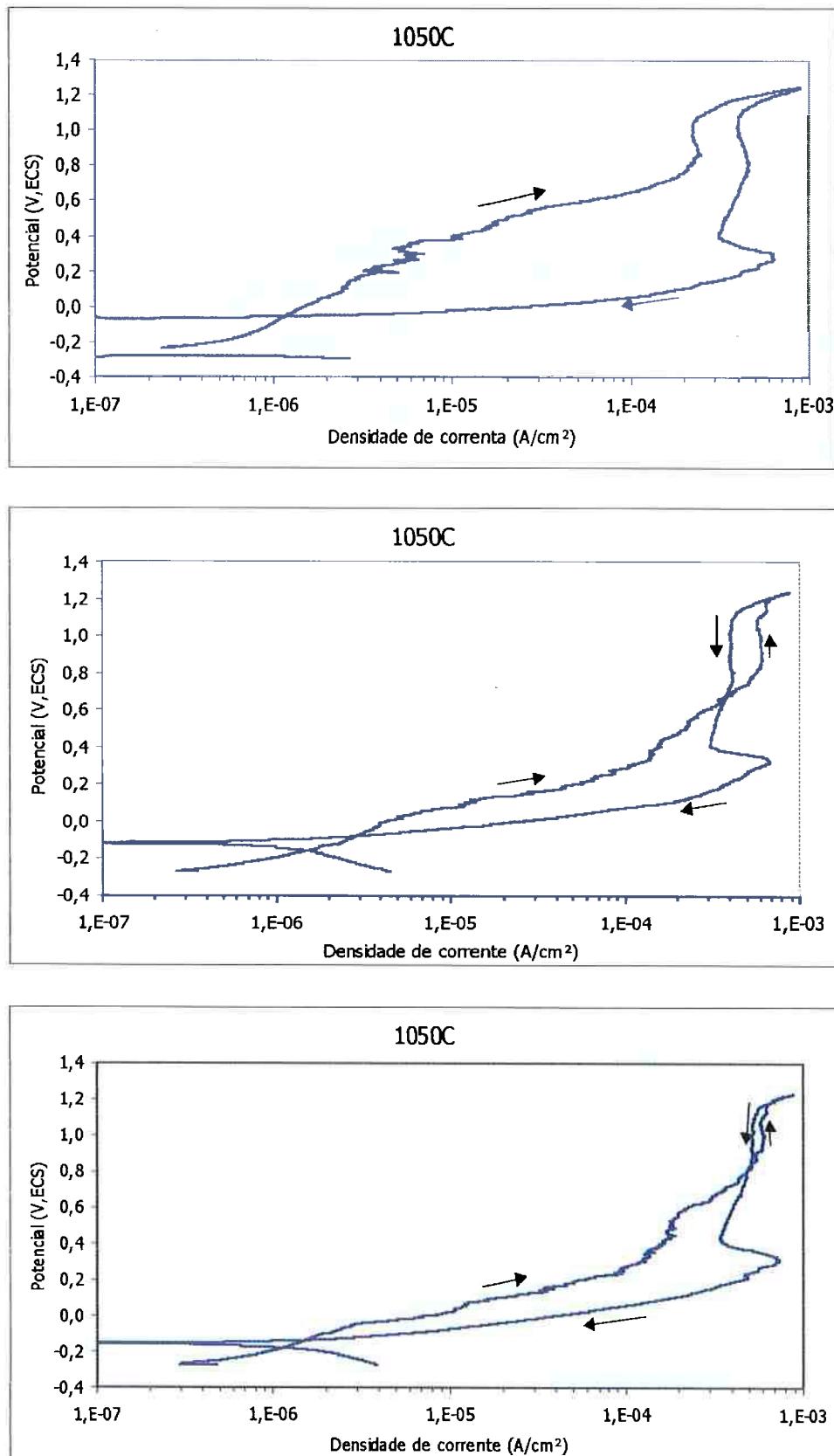


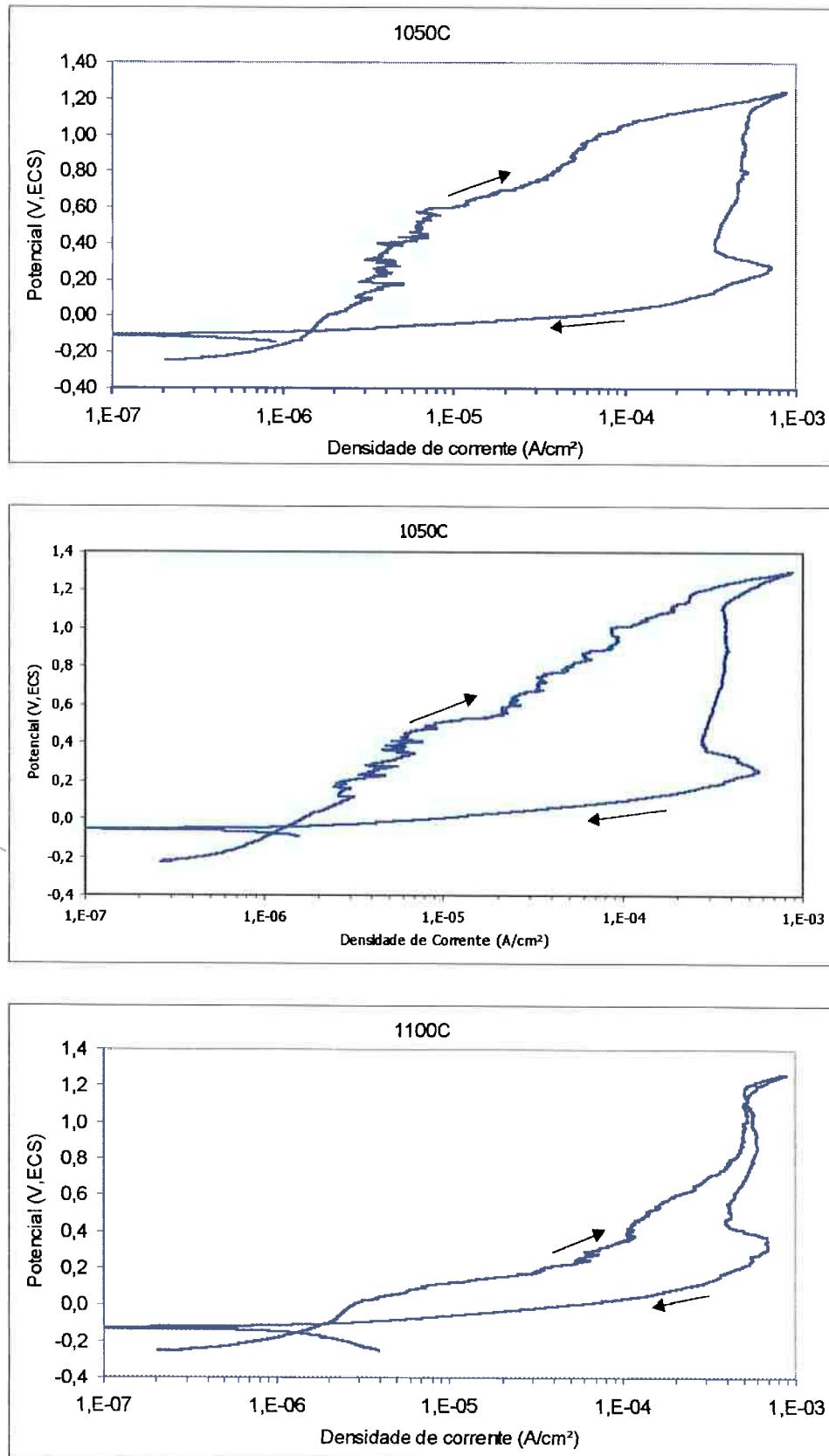


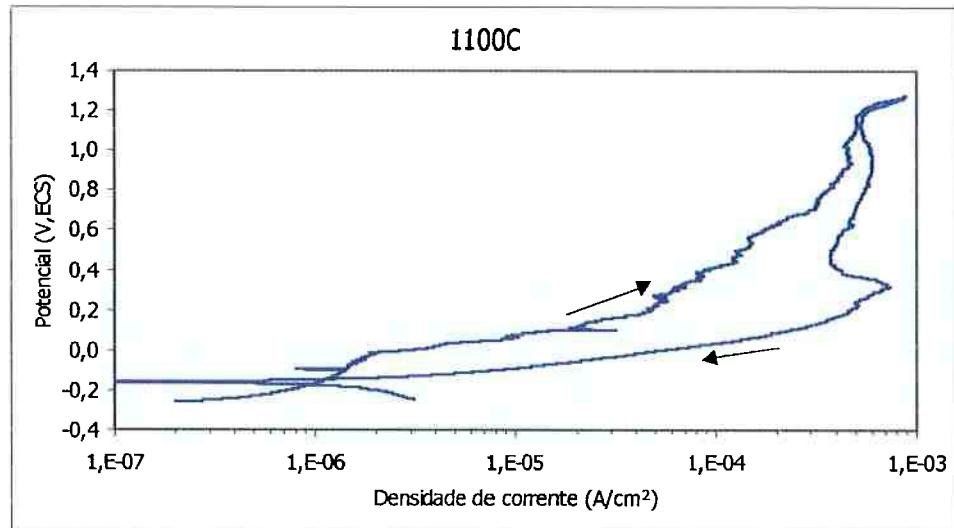




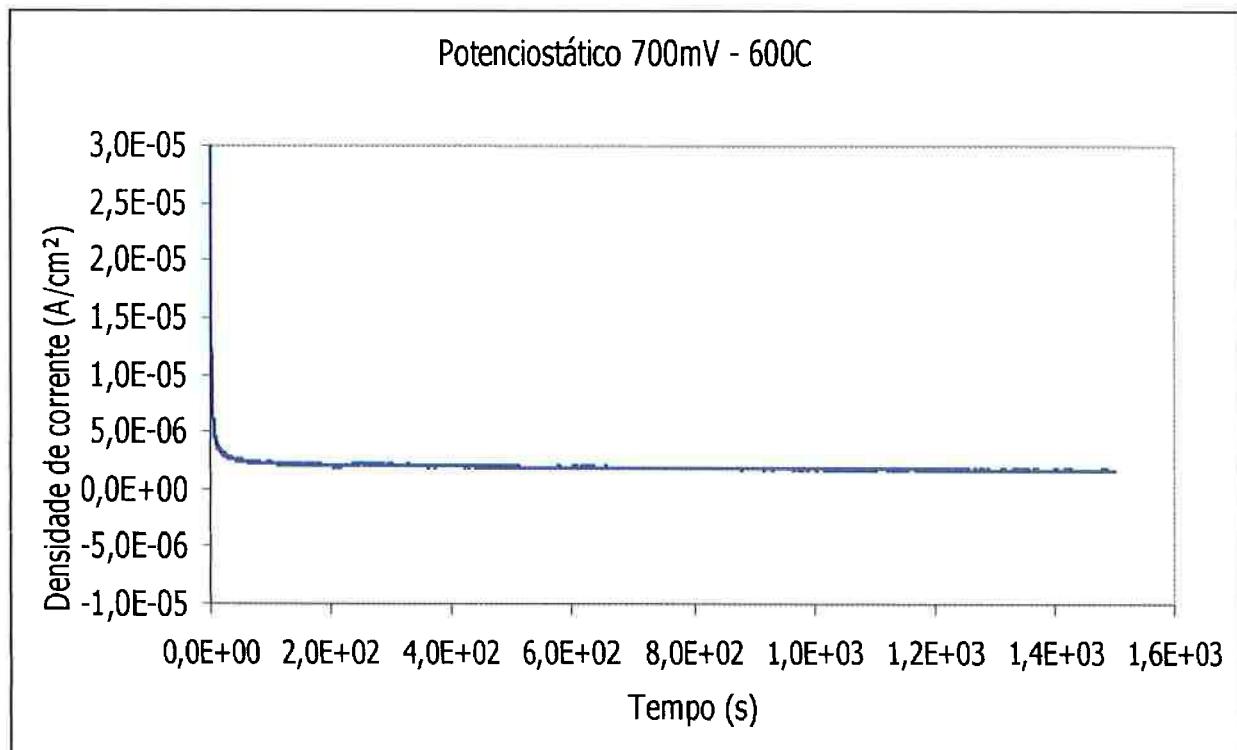
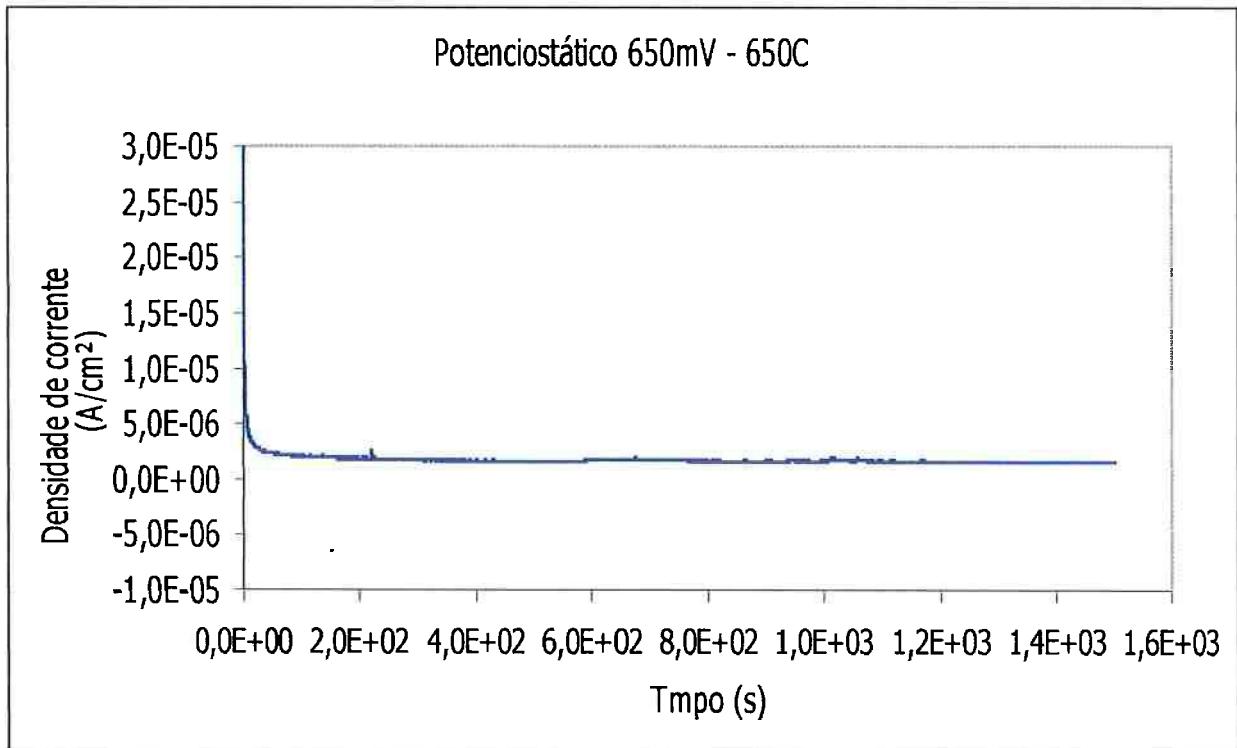








### ANEXO 3



## Bibliografia

1. Atmospheric and Aqueous Corrosion in *Stainless Steel*, ASM-Specialty Handbook – Dez,1994, p. 131.
2. Asphahani,A.I., Silence,W.L., *Pitting Corrosion*, in *Metals Handbook*, ASM International – Set,1989, p 113-114.
3. Sedrick,A.J. , *Corrosion of Stainless Stells*, 2.ed, Jonh Wiley & Sons Inc, 1996.
4. Strehblow,H. H., *Mechanisms of Pitting Corrosion*, Dusseldorf, Germany, in Marcus,P., Oudar,J., *Corrosion mechanismn in theory and practice*, Marcel Dekker Inc., 1995.
5. Lovland,P. , *Super Stainless Steel: Review of Norwegian Offshore Practice*. , 25<sup>th</sup> Annual Offshore Tecnology Conference, Huston, Texas, Maio, 1993, p 529-544.
6. Sandvik Steel, *Sandvik 254 SMO*, S-1884-ENG, Sandviken-Swedwn, Junho 1992.
7. Davidson,R.M., Redmond,J.D., *Practical Guide to Using 6% Mo Austenitic Stainless Steel*, Niquel Development Institute, tecnhical series n° 10032, p1-5, 1998.
8. Vannevik,H., Flyg, J., Johansson,P.,Nilsson,J.O., Pettersson,R.J., *Corrosion Behaviour and Microestructure in 254 SMO-Comparison between Conventional and P/M HIP production*, Scandinavian Journal of Metallurgy, 1997, p85-92.
9. Nicodemi, W. Gli acciai inossidabili. *L'Acciaio Inossidabili*, ano 57, n 3, set, p4, 1990.
10. De Micheli, L. *Caracterização eletroquímica do aço inoxidável especial UNS S31254 em diferentes meios aquosos*, Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de doutor em engenharia, São Paulo, 1998.
11. Pastore, T, *Comportamento degli acciai inossidabili in acqua di mare*. L'Acciaio Inossidabile, ano 58, n 3, p 75, Março 1963.

12. Giampetri-Lebrão, S. M., *Investigação sobre a resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável austenítico UNS S31254*, Tese apresentada à Escola Politécnica de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia, São Paulo, 1998.
13. Clayton, C. R., Olefjord, I., *Passivity of Austenitic Satinless Steels*, in Marcus,P., Oudar,J., *Corrosion mechanismn in theory and practice*, Marcel Dekker Inc., 1995.
14. Carew, J. A., Abdel-Jawad, M., Julka, A., Corrosion performance of selected stainless steels in brine from reverse osmosis desalination plants, British Corrosion Journal, Volume 29, nº 1, 1994.
15. Davidson,R.M., DeBold,T., Jonhson,M.J., *Corrosion of stainless steel.in Stainless Steel*, ASM-Specialty Handbook – Dez,1994, p547-554.
16. Wallén, B., Liljas, M., Olsson, J., *Performance of high molybdenum stainless steel in gas cleaning systems with particular reference to the pulp and paper industry*, Corrosio, paper 83, p 1 – 21, março, 1982.
17. Wallén, B., *Seawater resistance of a high molybdenum stainless steel*, 2<sup>nd</sup> BSE-NACE Corrosion Conference, Bahrain, 1981, p. 140.
18. Wallén, B., Bergqvist, A., Olsson, J., *Testing of three highly alloyed stainless steels according to the MIT corrosion tests*, 11<sup>th</sup> Scandinavian Corrosion Congress, Stavanger, 1989, p. 1.
19. Fornecido pela Aços Villares (atual Villares Metals) – trabalho não publicado. Corpos de prova ensaiados de acordo com a norma ASTM G48-76 – 1982.