

TRABALHO DE FORMATURA

ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA
À CORROSÃO POR PITE E GENERALIZADA
DOS AÇOS V254 E AISI 316

CARLOS HENRIQUE SARAIVA MUZACHIO NUSP 1856737

ORIENTADOR: PROFESSORA DOUTORA NEUSA ALONSO

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004058

SUMÁRIO	PÁGINA
RESUMO	01
OBJETIVO	01
INTRODUÇÃO	01
CORROSÃO POR PITE	05
EFEITO DO MOLIBDÊNIO	07
CORROSÃO GENERALIZADA	09
LIGAS DE NÍQUEL	12
MATERIAIS E MÉTODOS	19
RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
CONCLUSÃO	28
AGRADECIMENTOS	28
BIBLIOGRAFIA	29

RESUMO

Foi estudado o comportamento quanto a resistência à corrosão por pite (em NaCl) e generalizada (em H_2SO_4) dos aços inoxidáveis V254 e AISI 316 à temperatura ambiente a partir de medidas do potencial de corrosão, potencial de pite e do potencial de repassivação, através de curvas de polarização anódica, realizadas sob condições potenciodinâmicas. O aço V254 apresenta uma resistência à corrosão por pite maior que o aço AISI 316. Quanto a corrosão generalizada o comportamento dos dois aços é muito semelhante. Para a liga de níquel Hastelloy C, foi realizada apenas a revisão bibliográfica sobre o assunto.

1-OBJETIVO

Comparar a resistência à corrosão generalizada e por pite do aço V254, com o aço AISI 316 e com a liga de níquel Hastelloy C. Estes materiais são diferenciados pela composição química: o aço AISI 316 é uma liga de Fe=67.22%, Cr=17.4%, Mo=2.12%; o aço V254 é uma liga de Fe=53.09%, Cr=20.0%, Mo=6.42%; e a liga Hastelloy C é uma liga a base de Ni, Cr=15.4%, Mo=15.8%.

2-INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são ligas de ferro contendo um mínimo de 12% de cromo. Esta quantidade previne a oxidação em atmosferas não

poluídas, como mostrado na figura 1; é desta característica que a sua designação "inoxidável" popular é derivada.

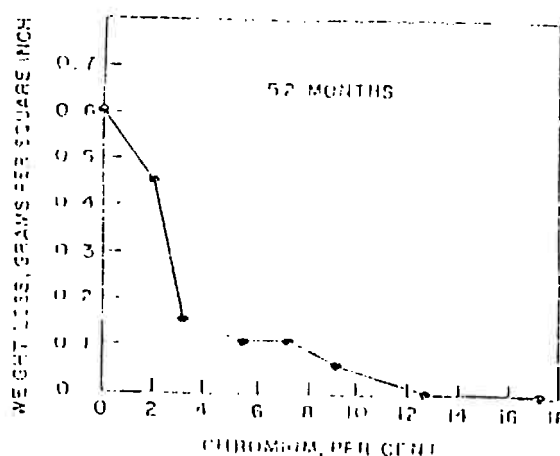


fig.1- Influência do cromo sobre a corrosão atmosférica de um aço baixo carbono.

Em alguns casos o teor de cromo chega a 30% e muitos outros elementos são adicionados para providenciar propriedades específicas ou facilidade de fabricação. Por exemplo Ni e Mo são adicionados para dar resistência à corrosão; C, Mo, Ti, Al e Cu para dar resistência; S e Se para dar usinabilidade e Ni para dar conformabilidade e tenacidade.

Normalmente os aços inoxidáveis comuns são divididos em 5 grupos, de acordo com a sua estrutura metalúrgica.

- 1- austenítico - cúbico de corpo centrado.
- 2- ferrítico - cúbico de corpo centrado
- 3- martensítico - tetragonal de corpo centrado ou cúbico.
- 4- endurecíveis por precipitação.

5- duplex (austenítico-ferrítico).

A American Iron and Steel Institute (AISI) designa a qualidade padrão trabalhada por números com 3 dígitos. Os austeníticos são designados por números 2XX e 3XX, enquanto os tipos ferríticos e martensíticos são designados por números na série 4XX.

A resistência à corrosão do aço inoxidável é devida, ainda que não totalmente investigada, pela presença de uma delgada película protetora na superfície do metal. A película varia de composição de liga para liga e com diferentes tratamentos, tais como laminação e tratamento térmico. Para qualquer aço inoxidável esta película é contínua, não porosa e insolúvel em diversos meios. Se rompida, a película se refaz espontaneamente quando expostas ao ar ou a agentes oxidantes.

Outra definição importante é a passividade, que é a resistência à corrosão produzida pela presença da película passiva. Não é um estado constante. Existe somente em certos ambientes ou sobre certas condições. A faixa de condições, sobre a qual o aço inoxidável exhibe passividade, pode ser larga ou estreita, e a passividade pode ser destruída por uma ligeira mudança de condições. Sobre condições favoráveis à passividade, aços inoxidáveis têm potenciais de solução próximos aos dos metais nobres. Quando a passividade é destruída, o potencial se aproxima ao do ferro comum.

Aços inoxidáveis são normalmente passivos, mas quando expostos a condições corrosivas de oxidação mediana eles se tornam ativos (qualquer coisa que cause ao aço inoxidável corrosão é oxidante no sentido químico que os átomos tem que perder elétrons; no presente

trabalho, oxidação significa fornecimento de oxigênio para produzir compostos oxigenados). Por isso, agentes oxidantes tem que estar presentes e precisam ser providos para manter a passivação.

Considerando o efeito da movimentação das soluções, tem-se que um aumento na velocidade da solução aumenta velocidade para qual o oxigênio dissolvido na solução é colocado em contato com o aço. Por isso, a corrosão eletroquímica tende a diminuir com o aumento da velocidade. Entretanto, o aumento da velocidade tende a aumentar as ações mecânicas, tal como erosão e cavitação, as quais podem impedir a formação da película passiva ou retirar a película originalmente presente. Assim para muitos aços inoxidáveis, a corrosão tende a diminuir com o aumento da velocidade até um certo valor limite, então seu aumento, devido aos efeitos mecânicos, começam a competir com a corrosão puramente eletroquímica. Esta velocidade limitante varia não somente com a composição do aço, mas também com a temperatura, a quantidade de sólidos suspensos, tipo e concentração do agente corrosivo e outros fatores ambientais.

Tomando dois exemplos temos

- um tipo com 12% de cromo, 2,8 mm de espessura, exposto em óleo, desenvolve buracos de até 13 mm de diâmetro, em menos de um ano;

- aço comum não é perfurado no mesmo período, ainda que a perda de peso seja superior ao outro tipo contendo cromo.

Isto se deve a tendência a alta dissolução quando a película passiva é destruída localmente. Se isto acontece, o aço inoxidável pode falhar por um mecanismo localizado, tal como pite, corrosão por fresta,

corrosão intergranular ou corrosão-sob-tensão. A corrosão localizada pode ser catastrófica. Normalmente uma pequena área do aço está envolvida e o dano pode ser dificultoso de encontrar antes que a falha ocorra.

Os aços inoxidáveis devem sua resistência à corrosão à presença do cromo. Aumentando o teor de cromo no aço aumenta-se, progressivamente, a resistência à corrosão desse aço. A velocidade para qual o aço desenvolve uma película passiva depende dos teores de cromo. Assim, somente os tipos contendo 10% ou mais de cromo desenvolve passividade.

A presença do níquel, em aço inoxidável com alto cromo, melhora muito sua resistência à corrosão para certos meios não oxidantes.

O manganês é um efetivo estabilizador da austenita e não altera significativamente a resistência à corrosão. Ele substitui o níquel da série 2XX.

A presença do molibdênio nos aços inoxidáveis melhora em muito a resistência para soluções de sais halogênios e em água do mar. Adições de molibdênio reduzem a incidência de corrosão por pite. Entretanto, quando os pites ocorrem como no AISI 316, eles aparecem tão profundos como nos tipos sem molibdênio, como no AISI 304.

3-CORROSÃO POR PITE

Como foi dito anteriormente, na corrosão por pite uma pequena área do metal sofre corrosão acentuada. Neste tipo de corrosão visualiza-

se dois processos: a nucleação e o crescimento do pite. Tanto a nucleação do pite quanto o seu crescimento ocorrem sob determinadas condições eletroquímicas. Assim é necessário um agente agressivo específico e potenciais maiores que um certo valor crítico para o desenvolvimento do pite.

Os agentes agressivos específicos são os ânions Cl^- , Br^- e I^- . Eles afetam apenas levemente a cinética de dissolução anódica dos metais na região ativa. No entanto, na região passiva estes ânions são a origem da ruptura localizada da película passiva e do desenvolvimento dos pites.

Na presença destes ânions existe o potencial de pite E_p no qual a corrente aumenta sem a variação do potencial. Quanto mais estável for a passividade do metal mais positivo é o valor de E_p .

No presente trabalho a corrosão por pite será estudada pela presença do ânion Cl^- . O efeito da concentração sobre a suscetibilidade ao pite de vários metais e ligas tem sido estudada extensivamente por numerosos pesquisadores e largamente revisto. Tem sido encontrado que o potencial de nucleação do pite (E_{np}) e o tempo de indução para a iniciação do pite (t_i) são funções logarítmicas da concentração de Cl^- .

Estudos do efeito da temperatura sobre E_{np} de diferentes metais e ligas, tem sido conduzido mais freqüentemente. Como uma regra geral, E_{np} diminui com o aumento da temperatura. A queda mais pronunciada ocorre dentro da faixa da temperatura ambiente, até 100 a 160 °C. Um aumento de temperatura adicional causa relativamente pequena mudança em E_{np} . E_{np} é igual ao valor do potencial inferior, no qual o pite começa a nuclear e se desenvolver sobre a superfície do metal

em contato com uma dada solução. Em situações reais (sobre condições de circuito aberto), o pite ocorre quando o potencial de corrosão (E_{corr}) é maior ou a E_{np} , o qual acontece quando uma reação redox, de um potencial de equilíbrio apropriado, opera na interface metal/eletrólito.

O tempo de indução para a iniciação do pite (t_i) é bem conhecido como um outro importante parâmetro do pite.

O mecanismo do processo, o qual ocorre durante t_i , não é bem entendido e é, ainda, intensamente estudado. Obviamente, estes processos são afetados pela composição e variação das estruturas das películas passivas sobre a superfície do metal. É também óbvio que as propriedades físicas e químicas das películas passivas e sua habilidade para proteger a superfície do metal contra a corrosão localizada, são influenciadas pela composição dos eletrólitos, tempo de exposição e temperatura.

4-EFEITO DO MOLIBDÊNIO

Durante os últimos anos, alguns trabalhos⁽⁷⁾ foram feitos sobre este assunto, devido a utilização crescente do molibdênio nas formulações dos aços inoxidáveis. Este elemento serve para melhorar sua passividade, especialmente em meios contendo íons cloreto. Muitos pesquisadores têm estudado este assunto e várias teorias tem sido formuladas para interpretar o efeito benéfico do molibdênio. Uhlig e Horvath⁽⁸⁾ explicaram o efeito benéfico do Mo e do Cr, em soluções de cloreto, num modelo de adsorção competitiva. Muitos pesquisadores tem encontrado que o molibdênio aumenta espessura da película passiva.

Entretanto, este efeito não foi observado por Olefjord e Elfstrom⁽⁹⁾. Ambrose e Kruger⁽¹⁰⁾ tem apresentado evidências que na presença de íons cloreto, a película vai constantemente rompendo e sendo refeita. Asami, et al⁽¹¹⁾ também tem ilustrado o efeito do molibdênio em termos da atividade e repassivação dos microporos. O efeito do molibdênio foi explicado pela formação de uma barreira iônica, altamente resistiva, impedindo a migração de íons ou transporte através dela. Outros autores⁽¹²⁾ tem sugerido que a melhoria de resistência à corrosão do aço inoxidável se deve a mudança na qualidade da película passiva pelo enriquecimento com o molibdênio ou pela absorção de íons MoO_4^{4-} , formado pela dissolução transpassiva do molibdênio, durante os primeiros estágios de ruptura. É acreditado que o local de ruptura da película passiva cause a dissolução ativa da liga, produzindo íons molibdato solúveis, os quais agem como um inibidor, desse modo atuando sobre o processo de repassivação.

O modelo é amparado pelas seguintes observações:

(1) O molibdênio não tem sido freqüentemente observado, por técnicas de análise de superfície, dentro da película passiva dos aços contendo molibdênio;

(2) Quando os aços inoxidáveis estão no estágio passivo, o potencial corresponde à dissolução transpassiva do molibdênio puro.

Baseado neste modelo de dissolução-adsorção, é sugerido que o molibdênio em um aço é equivalente a adição de íons molibdato no eletrólito. Entretanto, pesquisas recentes têm demonstrado as limitações deste modelo, pela comparação dos efeitos do molibdênio em aços e a adição de molibdato no eletrólito

Trabalhos anteriores tem examinado o comportamento do aço inoxidável quanto à corrosão pela adição de molibdênio e tungstênio. Estes estudos mostraram que o molibdênio é mais eficiente que o tungstênio na melhoria da passividade.

Alguns trabalhos trazem referência de que não se obtém passivação com molibdênio puro. Este elemento pode formar uma película protetora somente pela interação com algum elemento de liga. Guenbour, Facheu e Bachir⁽¹³⁾ propõem que certa quantidade de cromo é essencial para aumentar a resistência à corrosão dos aços na presença de molibdênio.

Os dados sobre o efeito do molibdênio, no crescimento dos pites, apresentam divergências. Algumas pesquisas alegam que a proteção é restrita aos estágios de nucleação do pite e que este elemento não afeta a velocidade de crescimento do pite já nucleado. Entretanto, Yang e Pourbaix⁽¹⁴⁾ sugerem que o efeito benéfico do molibdênio consiste da retardação da propagação do pite em um estágio mais avançado da corrosão localizada, quando condições ácidas são criadas no pite. Nestas condições MoO é estável e altamente protetor.

5- CORROSÃO GENERALIZADA

É a corrosão que se desenvolve uniformemente em toda a superfície da peça atacada. Os dados constantes nas tabelas de corrosão são normalmente obtidos através de ensaios de laboratório em que corpos-de-prova ficam preponderantemente expostos à solicitação de corrosão generalizada.

Os aços inoxidáveis podem exibir corrosão generalizada em ácidos fortes e álcalis. Falhas por corrosão generalizada são menos temerosas porque elas são, muitas vezes, fáceis de prevenir, por um simples teste de imersão ou por uma consulta na literatura de corrosão. Há numerosas publicações listando as velocidades de corrosão generalizada dos aços inoxidáveis mais comumente utilizados em uma larga variedade de ambientes químicos.

O desenvolvimento de um potencial misto teórico (em essência esta teoria separa as reações de oxidação e redução da corrosão e postula que as velocidades totais de todas as reações de oxidação são iguais as velocidades totais das reações de redução, sobre a superfície de corrosão) estabelece um critério útil, em termos de parâmetros eletroquímicos, prontamente mensuráveis, para a determinação de que um certo aço inoxidável, em um dado meio, exibirá corrosão generalizada. Alguns exemplos são ilustrados na figura 2 em termos da posição relativa do potencial de corrosão, E_{corr} , com respeito à curva de polarização anódica, ABCDE.

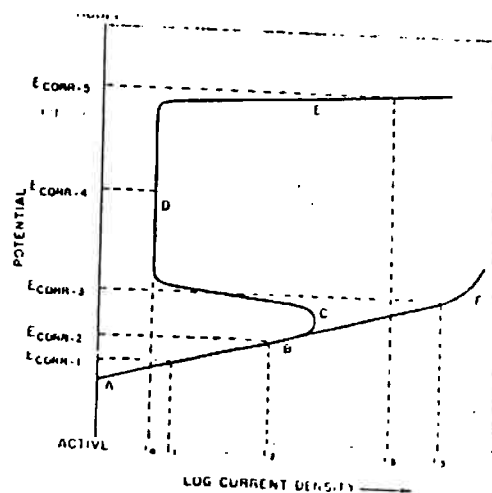


fig 2 - Curvas de polarização mostrando alguns exemplos de corrosão generalizada

O potencial de corrosão corresponde à intersecção das curvas de polarização anódica e catódica, e a densidade de corrente i representa a velocidade de corrosão. A situação mais desejável é representada por $E_{\text{corr-4}}/i_4$, a qual é típica de um aço inoxidável em água. Enquanto alguma corrosão generalizada está ocorrendo a uma velocidade proporcional a i_4 , a velocidade de corrosão é muito baixa e o aço inoxidável não é passivo. Entretanto, baixa velocidade de corrosão generalizada pode ser obtida igualmente sobre condições onde o aço inoxidável não é passivo.

Assim, como exemplo, podemos dizer que a velocidade de corrosão obtida sobre condições definidas por $E_{\text{corr-1}}/i_1$ é baixa e pode ser aceita para certas operações industriais, tal como as instalações industriais que contêm ácido sulfúrico diluído em equipamentos de aço inoxidável.

O ácido sulfúrico mais concentrado, dará velocidades de corrosão superiores, caracterizadas por $E_{\text{corr-2}}/i_2$. Corrosão generalizada pode também ocorrer na região transpassiva, $E_{\text{corr-5}}/i_5$, que pode ser caracterizado pela corrosão do aço inoxidável em meios de ácido nítrico, altamente concentrados. Neste regime, severa corrosão intergranular pode também ocorrer.

Pode ser notado que em alguns meios, tal como soluções de ácidos fortes de hidrócloro e hidrófluoreto, o comportamento ativo-passivo caracterizado pela curva ABCDE não é desenvolvido e a densidade de corrente aumenta com o aumento do potencial, por exemplo, a parte ABF na figura 2. Altas velocidades de corrosão, caracterizadas por

$E_{corr} - 3/i_3$, podem resultar sobre estas condições, particularmente na presença de oxidantes (por exemplo Fe^{+3} ou Cu^{+2}), os quais aumentam E_{corr} .

Muitos casos de corrosão generalizada dos aços inoxidáveis podem ser racionalizadas em termos do simples critério definido na figura 2, e pode ser previsto pela técnica de perda de massa, ou por técnicas eletroquímicas.

6-LIGAS DE NÍQUEL

Materiais de níquel e aços inoxidáveis de alta liga especiais, estão continuamente aumentando em importância para a indústria química e outras áreas da engenharia. Em muitos casos, a definição como aço ou liga de níquel é de uma forma puramente natural. Por esta razão é aproveitável tratar ligas de níquel e aços inoxidáveis de alta liga especiais como um simples grupo de materiais.

Estes materiais tem sido desenvolvidos de circunstâncias específicas para aplicações particulares e, assim, é necessário subdividir os materiais sumariamente para ser colocado no trabalho, de acordo com as suas aplicações.

A tabela 1 mostra os materiais que podem ser considerados para ataque corrosivo pelo ácido sulfúrico. Nos pares de figuras, as designações Cronifer, Nicrofer e Nimofer, indicam a porcentagem contida dos dois principais componentes de liga Cr ou Ni (ou vice-versa) em concordância com a ordem das sílabas. Entretanto, desenvolvimentos têm colocado os nomes sem mudanças. O sufixo LC significa uma liga

particularmente com baixo teor de carbono (Low Carbon) e as adições N, Nb e Ti indicam a presença dos elementos nitrogênio, nióbio e titânio, respectivamente. A designação hMo indica alto-molibdênio, W indica a adição de tungstênio e Si delibera a adição de silício. Algumas adições de ligantes menores, devido aos requerimentos de fabricação, em particular manganês e silício, e alguns outros elementos, não são incluídos. Examinando a tabela 1 de cima para baixo, ou seja, do baixo para alto teores de níquel, é aparente que os teores de cromo estão sempre na faixa de 15 a 28%. Como já foi dito, um teor de cromo de, aproximadamente, no mínimo 12% é necessário para a formação da película passiva estável, pré-requisito destes materiais resistentes à corrosão. Se a tabela é examinada através dos teores superiores de níquel, em geral a resistência à corrosão aumenta. Isto é devido somente ao seu teor de níquel, que nas ligas inoxidáveis ferro-cromo acrescenta resistência aos ácidos. Por exemplo, para baixa concentração de ácidos e baixas temperaturas, os dois aços inoxidáveis austeníticos, no topo da tabela, são um pouco superiores às subseqüentes ligas austeníticas baixa liga, e Cronifer 2328 (Material Nº 14503), com somente 27% de níquel, podem demonstrar corrosão generalizada inferior em ácido sulfúrico do que o Nicrofer 4221 - liga 825 (material Nº 24858), o qual tem um teor de níquel superior. Além do mais, o aumento dos teores de níquel também é de ótima significância para resistência aos ions cloreto. Cobre, citado como um elemento de liga principal na faixa do teor de níquel médio e que pode estar presente em proporção em massa superior a 4%, facilita a passivação em meios redutores em H_2SO_4 e assim reduz a perda de massa por corrosão. O molibdênio, como foi dito anteriormente, aumenta a

resistência à corrosão por pite, e também a resistência à corrosão generalizada e é, portanto, de considerável importância para a resistência aos ácidos, da mesma forma que o cromo é de suma importância para a resistência à corrosão por pite e fresta.

Os materiais altamente ligados ao molibdênio são assim usados para combater o ataque corrosivo do ácido sulfúrico, contaminado por cloretos e fluoretos. Neste contexto, muitos materiais também têm um teor superior de níquel se a concentração de cloreto aumenta e o pH diminui. O molibdênio é o mais importante elemento ligante depois do níquel e do cromo e pode ser visto na tabela 1 que ele pode estar presente em proporções abrangendo uma faixa de 2 a 28%.

Sabe-se ainda que as ligas Ni-Cr apresentam boa performance em meios oxidantes; as ligas Ni-Mo apresentam boa performance em meios redutores. Assim, pode-se esperar que as ligas Ni-Cr-Mo apresentem boa performance em meios oxidantes e redutores. Para uma extensa faixa esta expectativa é realizada, em prática com um grupo de ligas Ni-Cr-Mo comerciais, as quais mostram uma boa resistência para uma larga variedade de meios corrosivos. Estas ligas comerciais possuem teores de cromo que vão da faixa de 15 a 22% e os teores de molibdênio de 6,5 a 18%. Em alguns casos ferro adicional é colocado para substituir parte do níquel, para reduzir custo ou para outros propósitos. Algumas das ligas contêm elementos adicionais, tal como tungstênio, nióbio ou cobalto, ambos para melhoria na resistência a altas temperaturas de oxidação. As ligas com elevados teores de molibdênio tem, usualmente, melhor resistência a meios redutores, tal como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico e para ataque de pite em meios com íons cloreto.

Já as ligas a base de Ni, tendo alto cromo e alto molibdênio, mostram boa resistência à corrosão no manuseio de misturas de ácidos oxidantes e redutores, tais como nítrico-sulfúrico e nítrico-fluorídrico; em algumas misturas de ácidos contendo sais oxidantes, tais como sais férrico, cúprico, crômico e também na resistência à corrosão e ataque de pite por soluções de cloreto oxidante, tais como cloreto férrico, cloreto cúprico e hipoclorito.

Dentre as ligas de níquel mais conhecidas podemos destacar a liga trabalhada Hastelloy C. Seu desenvolvimento foi descrito por McCurdy⁽¹⁵⁾ em 1939. Esta liga, juntamente com a equivalente fundida, foi a mais largamente utilizada e pesquisada em meios severamente corrosivos.

As propriedades de resistência à corrosão e aplicações desta liga tem sido utilizadas em vários lugares. Entre os usos mais notáveis estão aqueles no manuseio do cloro úmido, cloretos e hipoclorito; cloretos oxidantes, tais como férrico, cúprico e cloreto mercúrico; soluções efervescentes de sais concentrados de cloretos, tais como cálcio, magnésio e cloretos de alumínio; misturas de ácido sulfúrico com sais oxidantes tais como sulfatos férrico e cúprico; ácido sulfuroso e ácidos orgânicos efervescentes concentrados; aplicações à temperatura ambiente, em água do mar, onde um alto grau de resistência à corrosão e ataque de pite é desejada.

Com referência ao diagrama constitucional do sistema Ni-Cr-Mo temos que a liga Ni-16Cr-16Mo tem uma estrutura homogênea (fase simples) somente à temperaturas acima de 1150°C. Quando aquecido a temperatura abaixo de 1150°C, particularmente na faixa de 700 a

1150⁰C, uma estrutura heterogênea se desenvolve, envolvendo a precipitação de uma fase intermetálica, onde o intervalo de temperatura e a velocidade de precipitação dependem, consideravelmente, da presença na liga de outros elementos, mais particularmente do silício. Uma estrutura homogênea, associada com ótima resistência à corrosão, pode ser conseguida por tratamento térmico de 1200 a 1240⁰C, seguido por resfriamento rápido, como têmpera em água.

As ligas trabalhadas comerciais tem sido fornecidas, pela produção, nestas condições, mas as ligas soldadas, contendo mais que 0,05% de silício, pode estar sujeita a ataque intergranular em áreas adjacentes à solda em alguns meios corrosivos severos, a menos que ela seja tratada termicamente depois da soldagem.

Várias pesquisas tem sido realizadas sobre o modo de precipitação das ligas Ni-Cr-Mo, correspondendo à liga Hastelloy C, dentro da faixa de temperaturas de 480 a 1315 ⁰C. É geralmente aceito que uma fase intermetálica se forma dentro da faixa de temperaturas de 700 a 1150 ⁰C, ainda que não haja completa concordância sobre a estrutura e composição desta fase. Esta tem sido referida como sigma, fase-P, tipo Ni₇Mo₆, entre outras. Foi encontrado que esta fase forma primeiramente no contorno de grão do material tanto como uma estrutura contínua ou descontínua. Quando a estrutura é contínua, foi encontrado que a causa do ataque intergranular é devido à exposição em alguns meios corrosivos severos.

Os elementos predominantes na fase intergranular são o Ni, Mo e Cr. Dependendo da composição da liga pode também conter algum ferro.

De acordo com Bloom e Grant⁽¹⁶⁾, a composição limite fica entre 23-32% de Ni, 18 a 54% de Cr e 15-58% de Mo. Samans e Meyer⁽¹⁷⁾ descobriram um precipitado isomorfo com $(Fe,Co)_7(Mo,W)_6$ e relativamente rico em W, na liga comercial contendo 4% de W e 1,86% Co. É aparente que a soma do Cr e do Mo na fase intergranular é muito superior do na liga matriz.

Vários carbetos, incluindo aqueles com composição aproximadas M_6C , $M_{23}C_6$ e M_2C_6 , também tem sido encontrado na liga matriz depois do tratamento térmico. Grafen⁽¹⁸⁾, em estudo dos níveis de vários elementos que promovem a fase sigma, os quais podeam estar presentes nas ligas comerciais, achou que o Si foi o mais efetivo. Uma liga contendo 0,61% de Si forma um precipitado intergranular, contínuo, muito mais rapidamente do que uma liga com 0,01% de Si, quando ambos são aquecidos a $970^{\circ}C$

TABELA 1- LIGAS DE NÍQUEL E AÇOS INOXIDÁVEIS ESPECIAIS PARA ATAQUE CORROSIVO POR ÁCIDO SULFÚRICO.

NOME COMERCIAL VDM	DIN MATERIAL NÚMERO	PRINCIPAIS ELEMENTOS LIGANTES (% EM PESO)					
		Ni	Cr	Mo	Cu	Fe	OUTROS
NIMOFER							
6928 LIGA B-2	2.4617	69	-	28	-	-	-
CRONIFER							
1805 LC	1.4417	5	19	2.7		70	1.8 Si
2205 LCN LIGA 318 LN	1.4462	6	22	2.8	-	66	0.14 N
1810 LC LIGA 316 L	1.4404	12	17	2	-	66	-
1810 Ti	1.4571	12	17	2.3	-	66	0.4 Ti

CONTINUAÇÃO DA TABELA 1

NOME COMERCIAL VDM	DIN MATERIAL NÚMERO	PRINCIPAIS ELEMENTOS LIGANTES (% EM PESO)					
		Ni	Cr	Mo	Cu	Fe	OUTROS
1812 LCN LIGA 316 LN	1.4429	14	18	2.6	-	64	0.17 N
1713 LCN LIGA 317 LN	1.4439	13	18	4.5	-	62	0.16 N
1914 LC LIGA 317 L	1.4415	14	19	3.3	-	61	-
1925 LC LIGA 904 L	1.4539	-	25	21	4.8	1.5	46
NICROFER							
3620 Ni LIGA 20	2.4660	38	20	2.4	3.4	34	0.60 Nb
4221 LIGA 825	2.4858	40	21	2.7	2.2	33	0.80 Ti
4221 hMo LIGA 825 hMo	2.4641	41	21	6.1	2.2	28	0.80 Ti
4520 hMo LIGA G	2.4618	45	22	6.4	2	19	2.0 Nb
4823 hMo LIGA G-3	2.4619	48	23	7	2	19	0.30 Nb
6020 hMo LIGA 625	2.4856	63	22	9	-	2	3.40 Nb
5621 hMoW LIGA C-22	2.4602	57	21	13	-	4	3.20 W

7- MATERIAIS E MÉTODOS

7.1- MATERIAIS

A composição química dos materiais utilizados no presente trabalho são dadas na tabela 2.

TABELA 2- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NO TRABALHO

ELEMENTO	AISI 316	V254	HASTELLOY C
C	0.035	0.018	0.05
Si	0.40	0.42	0.46
Mn	1.73	0.49	0.57
Cr	17.4	20.0	15.4
Ni	10.5	18.5	BASE
Mo	2.12	6.42	15.8
P	0.040	0.020	0.016
S	0.027	0.0047	0.12
Cu	0.28	0.77	0.17
Al	0.054	-	-
W	0.020	<0.050	3.90
N	0.070	0.205	0.04
Ti	0.007	-	-
Co	0.10	<0.010	1.20
Fe	BASE	BASE	6.20

7.2-Procedimento Experimental

Os materiais foram solubilizados a 1150 °C por 30 minutos e, depois, foram temperados em água, para posterior ensaio de corrosão em H₂SO₄ e NaCl. Para a realização dos ensaios utilizou-se o potenciostato/galvanostato do PAR, modelo 273. Dividiu-se as experiências em dois ensaios:

ENSAIO 1:

Determinação do potencial de pite em solução 3,5% de NaCl, através do levantamento de curvas potenciodinâmicas. Essas curvas foram levantadas com velocidade de varrimento inicial de 1 mV/s.

O corpo-de-prova foi embutido em baquelita e adaptado à célula de corrosão com 700 ml de solução de NaCl. As condições iniciais do ensaio foram:

1-os corpos-de-prova foram embutidos no baquelite e imediatamente antes do ensaio eletroquímico o corpo-de-prova foi lixado com as lixas de grana 180, 240, 320, 400, 600, com posterior lavagem com água destililada, álcool e secagem;

2-a amostra foi imersa na célula de corrosão, com 700 ml de solução 3,5% de NaCl, por cinco minutos antes do início da polarização;

3-a solução foi naturalmente aerada;

4-a temperatura de ensaio foi a temperatura ambiente controlada (23 + 2) °C;

5-a polarização anódica teve início no potencial de corrosão;

6-a velocidade de varrimento do potencial foi de 1 mV/s;

7-depois de atingido o potencial de pite, a polarização foi

7.2- Procedimento Experimental

Os materiais foram solubilizados a 1150 °C por 30 minutos e, depois, foram temperados em água, para posterior ensaio de corrosão em H₂SO₄ e NaCl. Para a realização dos ensaios utilizou-se o potenciostato/galvanostato do PAR, modelo 273. Dividiu-se as experiências em dois ensaios:

ENSAIO 1:

Determinação do potencial de pite em solução 3,5% de NaCl, através do levantamento de curvas potenciodinâmicas. Essas curvas foram levantadas com velocidade de varrimento inicial de 1 mV/s.

O corpo-de-prova foi embutido em baquelita e adaptado à célula de corrosão com 700 ml de solução de NaCl. As condições iniciais do ensaio foram:

1-os corpos-de-prova foram embutidos no baquelite e imediatamente antes do ensaio eletroquímico o corpo-de-prova foi lixado com as lixas de grana 180, 240, 320, 400, 600, com posterior lavagem com água destililada, álcool e secagem;

2-a amostra foi imersa na célula de corrosão, com 700 ml de solução 3,5% de NaCl, por cinco minutos antes do início da polarização;

3-a solução foi naturalmente aerada;

4-a temperatura de ensaio foi a temperatura ambiente controlada (23 + 2) °C;

5-a polarização anódica teve início no potencial de corrosão;

6-a velocidade de varrimento do potencial foi de 1 mV/s;

7-depois de atingido o potencial de pite, a polarização foi

revertida, a fim de se obter o potencial de proteção.

8-Após o ensaio eletroquímico a amostra foi examinada no microscópio óptico.

ENSAIO 2:

Ensaio de corrosão generalizada em solução 2M de H_2SO_4 . O procedimento experimental é análogo ao descrito no ensaio 1. Assim foram levantadas curvas de polarização anódica pelo método potenciodinâmico. Assim, as condições gerais do ensaio foram:

1-os corpo-de-prova foram embutidos em baquelite e imediatamente antes do ensaio eletroquímico o corpo-de-prova foi lixado com as lixas de grana 180, 240, 320, 400, 600, com posterior lavagem em água destilada, álcool e secagem;

2-A amostra foi imersa na célula de corrosão, com 700 ml de H_2SO_4 , por cinco minutos antes do início da polarização;

3-a solução foi naturalmente aerada;

4-a temperatura de ensaio foi a temperatura ambiente controlada $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$;

5-a polarização anódica teve início à 300mV abaixo do potencial de corrosão;

6-a velocidade de varrimento de potencial foi de 1mV/s;

7-a polarização prosseguiu até dentro da região transpassiva;

8-após o ensaio eletroquímico a amostra foi examinada em microscópio óptico.

Os dados obtidos foram coletados em forma de gráficos, para os dois tipos de ensaio.

8 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada caso foram levantadas de 3 a 5 curvas, que revelaram boa reprodutibilidade.

Através da análise dos gráficos, obtidos no ensaio 1 e 2, pode-se observar os resultados desejáveis para a verificação do comportamento dos aços V254 e AISI 316, quanto a sua resistência à corrosão por pite e generalizada, que é um dos objetivos do trabalho.

No gráfico 1, tem-se a curva de polarização anódica do aço V254 em solução 3,5% de NaCl. O E_{corr} apresentado por este material é, aproximadamente, -200mV_{ECS} , que foi obtido através de cálculos via computador. O potencial de pite, E_p , ficou ao redor de 900mV_{ECS} e o valor do potencial de repassivação, E_{pp} , muito próximo ao seu E_p .

Já no gráfico 2, tem-se a curva de polarização anódica do aço 31 em solução 3,5% de NaCl. Nesta curva o E_{corr} é próximo de -300mV_{ECS} . O E_p está entre 350 e 400mV_{ECS} .

A comparação dos resultados mostra, de uma forma bem nítida, que o aço V254 é superior ao aço AISI 316, no que tange a resistência à corrosão por pite. Observou-se também, que o potencial de repassivação do V254 é muito próximo ao seu potencial de pite. Consultando-se a literatura, verificou-se que para o aço AISI 316 isto não acontece. Portanto, pode-se dizer que a histerese apresentada pelo V254 é bem menor que a histerese do AISI 316, novamente indicando a superior resistência à corrosão por pite do aço V254.

A maior resistência à corrosão por pite pode ser explicada pela análise da composição química dos dois materiais. Como foi dito anteriormente o Mo é um dos principais elementos para um aço inoxidável apresentar uma boa resistência ao pite, pois, ele melhora a passividade de um aço inoxidável. O V254 apresenta uma quantidade muito maior que o AISI 316 e assim, uma maior

resistência ao pite.

Os gráficos 3 e 4 foram obtidos através do Ensaio 2. Assim, estas curvas foram levantadas para se determinar o comportamento desses aços quanto à corrosão generalizada em solução 2M de H_2SO_4 .

No gráfico 3 tem-se a curva de polarização anódica do V254. O E_{corr} para este aço é, aproximadamente, -100 mVECS. Já a curva de polarização anódica do aço AISI 316 é dada no gráfico 4. Para este material o E_{corr} é, ao redor de -300 a -350 mVECS.

A análise das curvas para os dois aços são muito semelhantes:

- a região passiva tem início praticamente no mesmo potencial ($E=0$ mVECS). A densidade de corrente também é próxima, onde i está ao redor de 10^{-1} mA/cm^2 ;

- a região transpassiva tem início, aproximadamente, quando $E=1000$ mVECS;

- a densidade de corrente crítica, no entanto, apresentou significativa diferença. Para o aço V254 vale $2 \times 10^{-1} \mu\text{A/cm}^2$, enquanto que para o aço AISI 316 vale $8 \times 10^{-2} \mu\text{A/cm}^2$. Isto indica uma melhor capacidade de passivação do aço V254.

- análise dos corpos-de-prova, ao microscópio óptico, também mostrou que o comportamento dos aços é muito parecido, pois a quantidade de produtos de corrosão é semelhante. O corpo-de-prova do aço V254, após este ensaio, revelou a macroestrutura do material, conforme indica esquema junto ao gráfico 3.

- a resistência a polarização para o aço V254 ficou entre 0,60 e 0,72 (k.ohms.cm^2). Já para o aço AISI 316 houve uma variabilidade muito grande de valores (entre 0,4954 a 1,7449 k.ohms.cm^2).

GRAFICO 1- CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA DO AÇO V254 EM
SOLUÇÃO 3,5% DE NaCl E EXAME VISUAL DO CORPO-DE-PROVA.

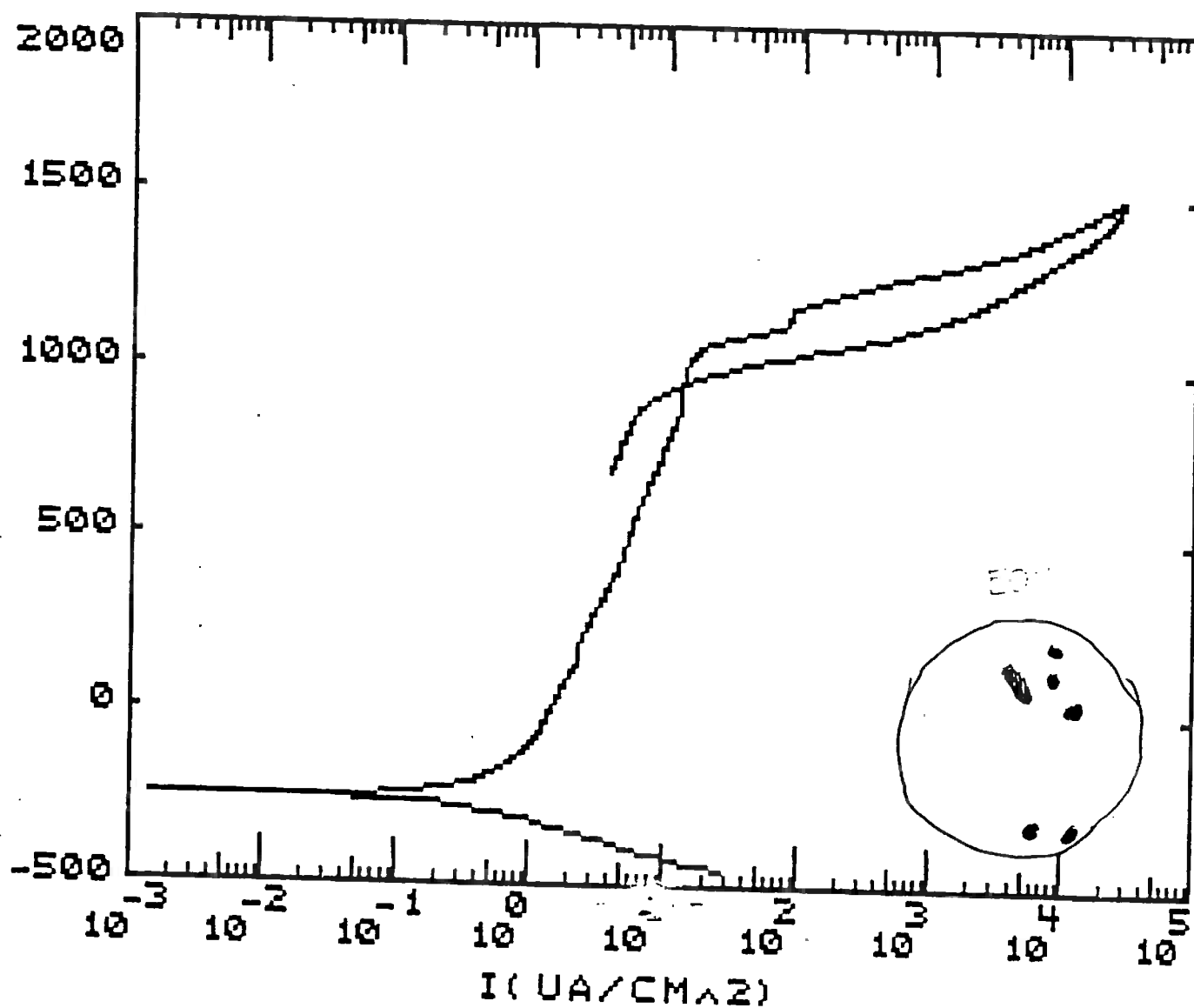


GRÁFICO 2- CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA DO AÇO AISI 316 EM
SOLUÇÃO 3,5% DE NaCl E EXAME VISUAL DO CORPO-DE-PROVA.

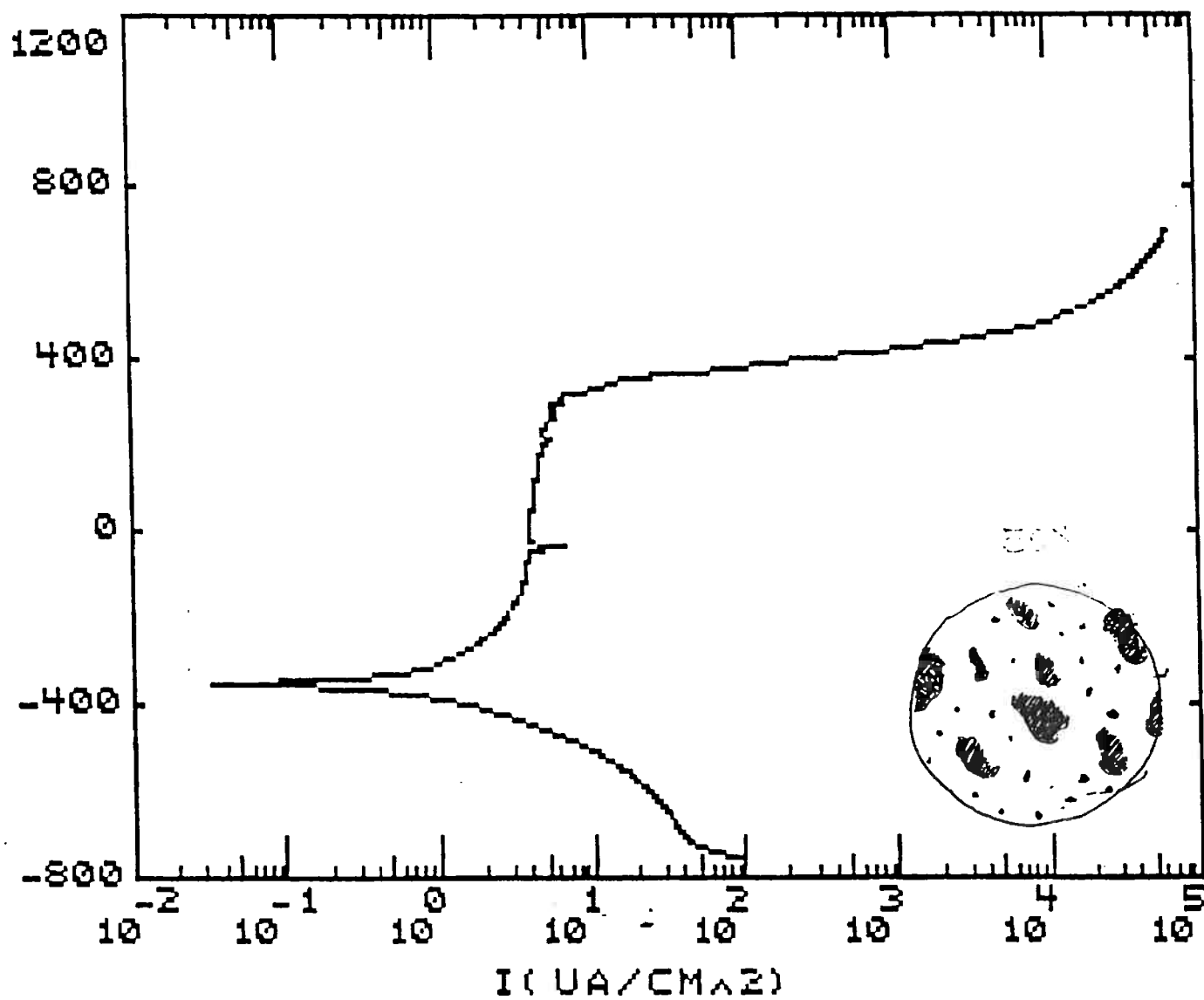


GRÁFICO 3- CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA DO AÇO V254 EM
SOLUÇÃO 2M DE H_2SO_4 E EXAME VISUAL DO CORPO-DE-PROVA.

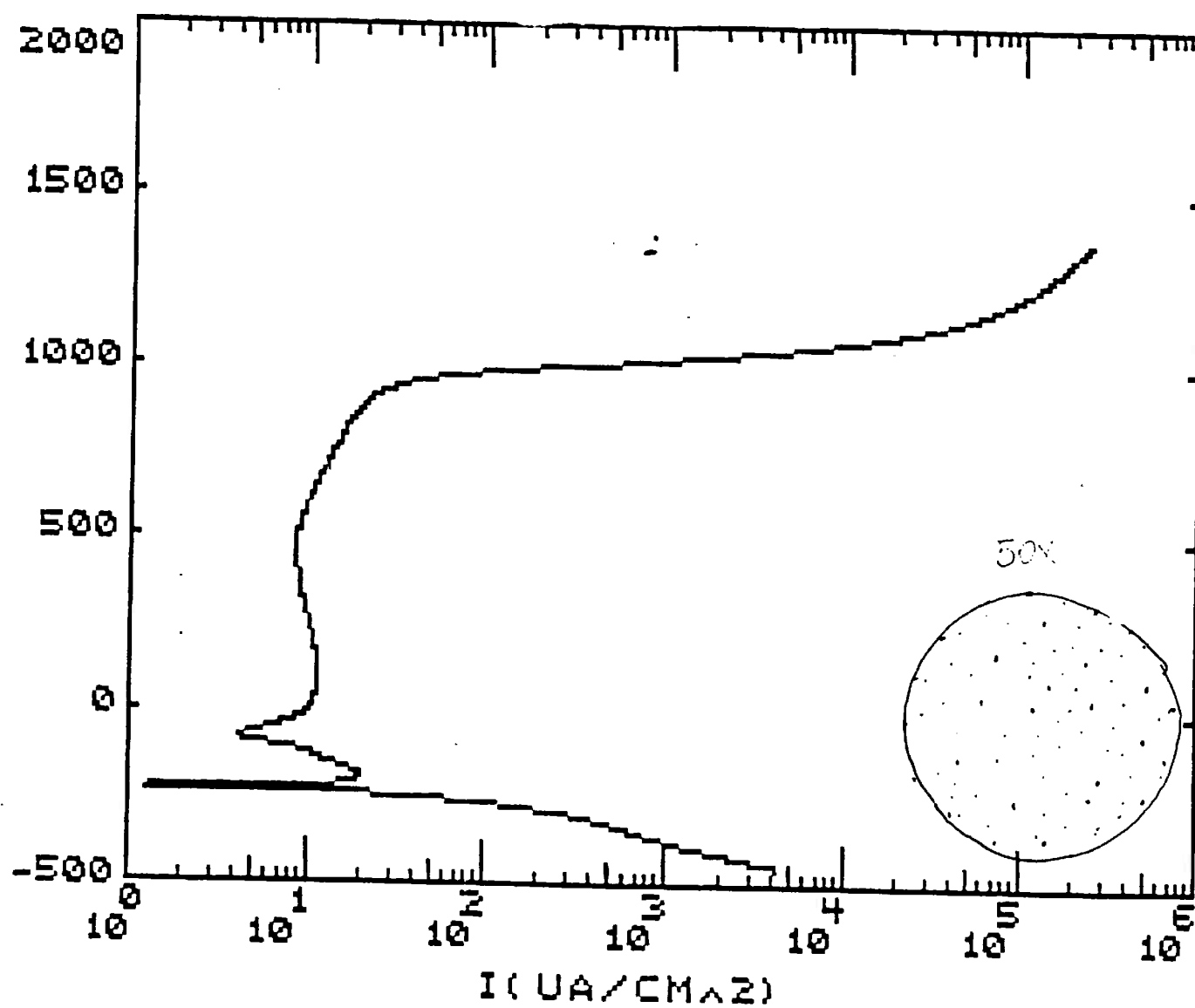
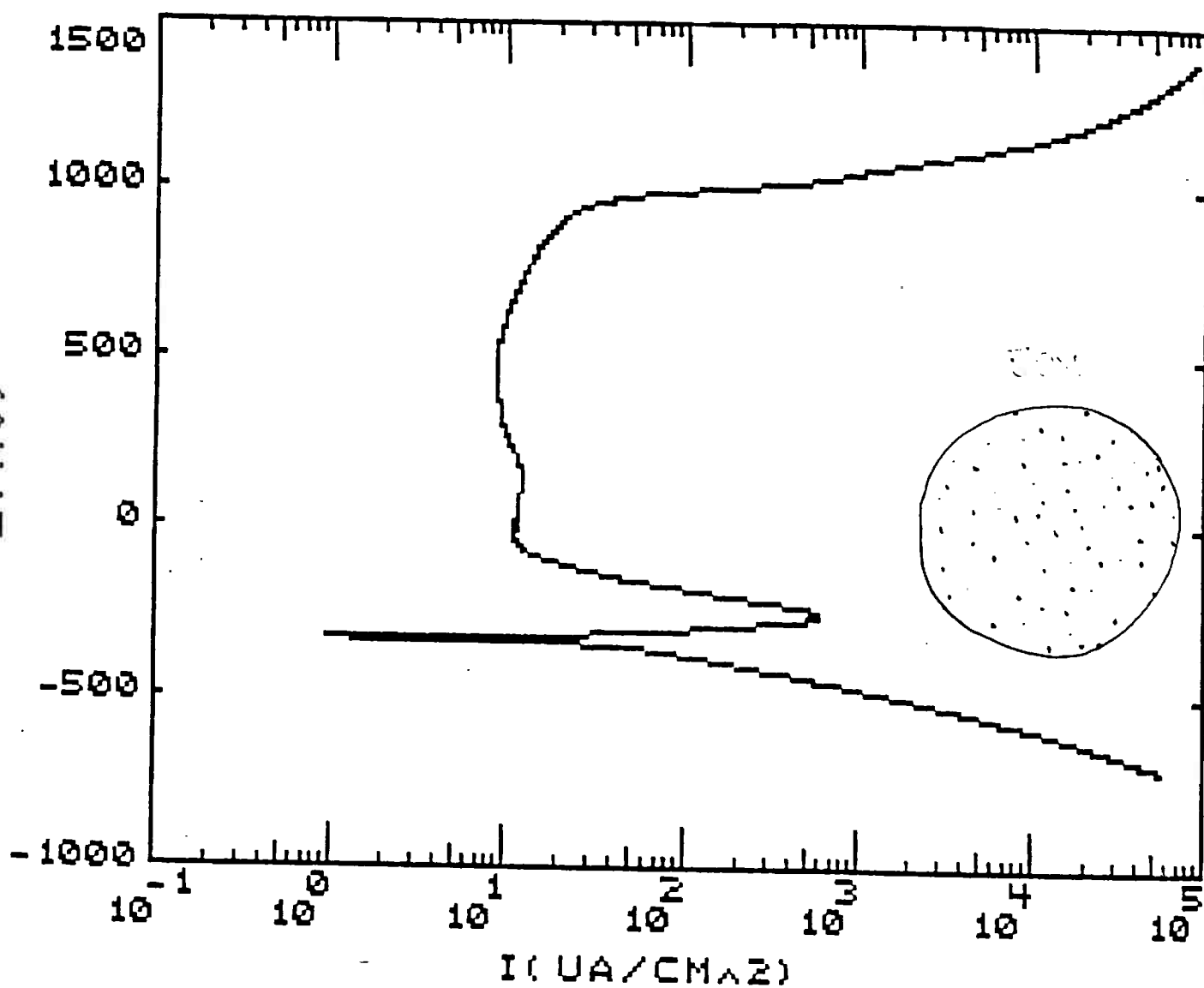


GRÁFICO 4- CURVA DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA DO AÇO AISI 316 EM
SOLUÇÃO 2M DE H_2SO_4 E EXAME VISUAL DO CORPO-DE-PROVA.



9 - CONCLUSÃO

Pela análise dos resultados pode-se dizer que:

1-o aço V254 é muito superior ao aço AISI 316 no que tange a sua resistência à corrosão por pite. Assim, em aplicações que necessitem de uma excelente resistência ao pite o V254 é o mais indicado.

2-quanto ao comportamento da resistência a corrosão generalizada, deve-se realizar mais ensaios, variando-se a concentração do ácido sulfúrico e tempo de imersão, para se saber até onde estes dois aços apresentam comportamento semelhante quanto a corrosão generalizada. No presente trabalho foi detectada apenas uma diferença na densidade de corrente crítica. Para o aço V254 ela é cerca de 40 vezes menor. Sobre a resistência de polarização nada se pode afirmar pois existe uma grande dispersão nos resultados para o aço AISI 316.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Aços Villares pelo fornecimento das amostras de ligas metálicas utilizadas no presente trabalho.

Agradeço também à prof. Dra. Neusa Alonso pelo total apoio e paciência.

10 - BIBLIOGRAFIA

- 1-AMERICAN SOCIETY FOR METALS// Metals Handbook// 9. ed// Metals park, ASM , 1991 V.3, P.56-60.
- 2-Aços Inoxidáveis - Catálogo VILLARES., 1991.
- 3-Alonso, Neusa. Análise do Método Potenciodinâmico de Determinação do Potencial de Pite. Tese apresentada à Escola Politécnica da USP para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, São Paulo, 1992.
- 4-WANG, J. H.; Su, C.; Szklarska, Z.//Effects of Cl⁻ Concentration and Temperature on Pitting of AISI 304 Stainless Steels// Corrosion, v.44 ,n^o 10, p.732-740, 1988.
- 5-RULJINI,G; Ives, M.B.// The influence of Addition of Molibdate Ions on Pit Growth in UNS 30100 Stainless Steels in Chloride Solution//Corrosion, V. 45, n^o.7, p.572, 1989.
- 6-DAUFIN,G. et all .//Pitting Initiation of Stainless Steels Electrochemical and macroographic Aspects, Corrosion, v.41, n^o9,p.593-602, 1985.
- 7-UHLIG,H.H. Seminar of Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloy, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, 1976.
- 8-HORVATH; Uhlig, H.H., .Electromchem. Soc., v.115, p.1130, 1968.
- 9-OLFJORD, I., Elfestrom, B.O.//The Composition of Surface During Passivation of Stainless Steels//Corrosion, v.38, p.46, 1982.
- 10-KRUGER, J; Ambrose, R.R.Ambrose, Nat. Bur. Stand. Report, NBSIR, Washigton, DC, p.74-583, September 1974.

- 11-HASHIMOTO, K.; Asami, K.;//Passivity of Metals,// Electrochem. Soc., p.749-751, 1978.
- 12-BELO, M. C;J.Electrochem. Soc., v.124, p.1317, 1977.
- 13-GUENBOUR, A. et al;Electrochem. Acta, to be published.
- 14-YANG, W; Pourbaix, A. IN: INTERNATIONAL CONGRESS MET.- Corrosion, 8., Maine. , 1981. v.1, p172.
- 15-MACCURDY, F.T, Proc.Am.Soc. Testing Mater. v.39, p.698-707, 1939.
- 16-BLOOM, P. S; Grant, N.// An Investigation of System Formed by Chromium, Molybdenum, and Nickel.// Trans. AIME, v.6, p.261, 1954.
- 17-DE MICHELI, L. et al.//Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão em Meio de Cloreto de Sódio dos Aços Inoxidáveis Austeníticos tipo 254, 316 e 304.//IN; CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 17⁰, Rio de Janeiro, 1993// Anais. Rio de Janeiro, ABRACO, 1993. V.1, P.108-117.