

ADRIANO JALOWSKI BARBOSA

**EFEITO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SOBRE
OS RESULTADOS DO ENSAIO DE POLARIZAÇÃO
CÍCLICA PARA A LIGA HASTELLOY C276**

Trabalho de Formatura apresentado ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP

DEDALUS - Acervo - E-MT



31800004096

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Neusa Alonso

- São Paulo -

- 1995 -

ÍNDICE

1.OBJETIVOS DO TRABALHO	01
2.INTRODUÇÃO TEÓRICA	02
2.1.Características Gerais das ligas de Níquel	02
2.2.Algumas Aplicações da liga Hastelloy C276	09
2.3.Relação entre Tratamento Térmico e Microestrutura	10
2.4.Resistência à Corrosão da liga C276	12
3.MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1.Tratamento Térmico	13
3.2.Ensaio Eletroquímico	15
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1.Efeito da variação da velocidade de varredura	20
4.2.Efeito do trecho catódico	26
4.3.Efeito da concentração	35
4.4.Efeito da condição superficial do corpo-de-prova	44
4.5.Discussão dos resultados	47
5.CONCLUSÕES	54
6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	55
7.AGRADECIMENTOS	55
8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1. Objetivo do Trabalho

O presente trabalho tem por objetivo estudar a influência das condições experimentais nos resultados do ensaio de polarização cíclica em soluções de NaCl para a liga de níquel Hastelloy C276. Foram estudadas as curvas de polarização, variando alguns parâmetros e estudando seus efeitos sobre a determinação do potencial de pite (E_p) e do potencial de corrosão (E_{corr}). Os ensaios foram realizados para quatro concentrações da solução (3,5%, 10%, 15% e 20% NaCl), com superfície lixada (grana 600) e polida ($3\mu m$), com e sem trecho catódico e para as velocidades de varrimento de 5 mV/s e 1mV/s.

As etapas em que se dividiu o trabalho foram:

- Revisão Bibliográfica;
- Tratamento Térmico;
- Preparação dos corpos-de-prova;
- Parte Experimental
 - Teste de Solubilização;
 - Ensaio Eletroquímico com NaCl;
- Discussão dos Resultados;
- Conclusões.

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1. Características Gerais das Ligas de Níquel

As ligas de Níquel encontram utilização ampla devido a sua habilidade de suportar uma variedade de condições de operação severas, envolvendo as piores combinações de meios corrosivos, altas temperaturas e altas tensões. Algumas destas aplicações incluem peças para turbinas a gás para aviões, turbinas a vapor para usinas de força, aplicações na medicina (peças de implantes e uso odontológico), equipamento para tratamento térmico, equipamento para indústria química e petroquímica, equipamento para processamento de papel, plantas de dessalinização de água, equipamento exposto à ação da água do mar, (AMERICAN SOCIETY FOR METALS 1987a).

A liga Hastelloy C, em especial, tem ótima resistência à corrosão por agentes extremamente oxidantes, névoa de gás cloro e soluções cloradas, e por ácidos oxidantes e muitos ácidos orgânicos e sais. É resistente a atmosferas oxidantes e redutoras até 1093°C. A liga C276 é indicada para alta resistência à corrosão em peças soldadas (a composição difere da liga C por conter menos Carbono).

A liga C foi projetada na década de 30 e serviu bem à indústria química por 30 anos, porém ela apresentava um problema grave do ponto de vista metalúrgico: quando era soldada, a liga era muito susceptível à corrosão intergranular em meios oxidantes e contendo Cloro, requerendo uma completa solubilização da peça depois

da soldagem. Este problema foi resolvido na década de 60, quando a liga C foi modificada pela BASF na Alemanha, reduzindo a quantidade de Carbono e Silício para até um décimo do valor anterior, chamando-se esta nova liga de C276. A liga C276, com mais de 25 anos de uso difundido (mais de 22 mil toneladas já utilizadas), continua a satisfazer as necessidades da indústria, onde suas propriedades são requeridas (AGARWAL 1994).

A composição da liga Hastelloy C276 utilizada neste trabalho está indicada na Tabela 1.

O Níquel é um elemento versátil que forma ligas com a maioria dos metais. Existe boa solubilidade entre Ferro, Cromo e Níquel, possibilitando a formulação de várias ligas entre estes metais. A matriz γ do Níquel é cúbica de face centrada até seu ponto de fusão, austenítica, endurecível por solução sólida ou precipitação de intermetálicos ou carbonetos e confere ao material um caráter dútil. Os elementos que proporcionam ao níquel endurecimento por solução sólida são Cromo, Molibdênio, Ferro, Cobalto e Tungstênio (ASM 1987a). Como podemos ver, a liga C276, com altos teores destes elementos, tira partido desta propriedade para endurecer-se.

As contribuições particulares de cada elemento componente da liga são importantes para se compreender seu comportamento em diversas aplicações (ASM 1987a, 1987b):

O *Molibdênio* substancialmente melhora a resistência a ácidos não oxidantes. Ligas comerciais contendo até 28% Mo foram desenvolvidas para trabalhar em soluções não oxidantes de HCl, H₃PO₄, HF e H₂SO₄ (até 60%). A

resistência à corrosão por pite e por frestas também é melhorada com adições de Molibdênio, que ainda aumenta a resistência em materiais para trabalho a altas temperaturas.

ELEMENTO	Quantidade na Liga (%)
Molibdênio	15,80
Cromo	15,40
Ferro	6,20
Tungstênio	3,90
Cobalto	1,20
Manganês	0,57
Silício	0,46
Cobre	0,17
Enxofre	0,12
Carbono	0,05
Nitrogênio	0,04
Fósforo	0,016
Níquel	Base

Tabela 1: Composição da liga Hastelloy C276 utilizada no trabalho

O *Cromo* aumenta a resistência a meios oxidantes, como ácidos nítrico (HNO_3) e crômico (H_2CrO_4). Também melhora a resistência a oxidação a altas temperaturas e ao ataque de gases quentes contendo Enxofre.

O *Ferro*, de uma forma geral, é adicionado para reduzir o custo da liga. Porém tem também o efeito de aumentar a solubilidade do carbono no níquel, o que melhora a resistência a ambientes carburetantes a alta temperatura.

O *Tungstênio* tem efeito similar ao Molibdênio, e age complementarmente a ele: adições de Tungstênio entre 3 e 4% em combinação com 13 a 16% Mo numa base de Níquel e Cromo resulta em ótima resistência à corrosão localizada.

O *Cobalto* tem comportamento similar, em corrosão, ao Níquel. Mas o Cobalto apresenta um significativo aumento na resistência do material para uso a altas temperaturas, e, como o Ferro, também aumenta a solubilidade do Carbono, melhorando a resistência a ambientes carburetantes.

A formação da camada protetora de óxido é promovida pela ação do Cromo, sendo que o Níquel age proporcionando boa retenção desta camada, especialmente durante exposição cíclica a altas temperaturas. Em atmosferas que são oxidantes para o Cromo, mas redutoras para o Níquel, a adição de Ferro à liga impede que ocorra oxidação interna.

Deve-se salientar também que o efeito do Molibdênio nas ligas de Níquel oferece uma grande resistência da liga à formação de pites (ataque por íon cloreto), como se pode observar na Figura 1.

Quanto às propriedades mecânicas da liga C276, na tabela 2 temos alguns valores.

O limite de resistência da liga C276 varia entre cerca de 125 ksi, revenida, até 145 ksi após moderado trabalho a frio. O envelhecimento desta liga depois do revenimento aumenta a tensão até o mesmo nível proporcionado por deformação a frio de 20%, porém o envelhecimento origina uma redução menor no alongamento.

As propriedades desta liga a alta temperatura a tornam indicada para utilizações que requeiram resistência nestas condições. Em temperaturas de pelo menos 650°C, a liga retém mais de 50% de sua resistência mecânica a temperatura ambiente.

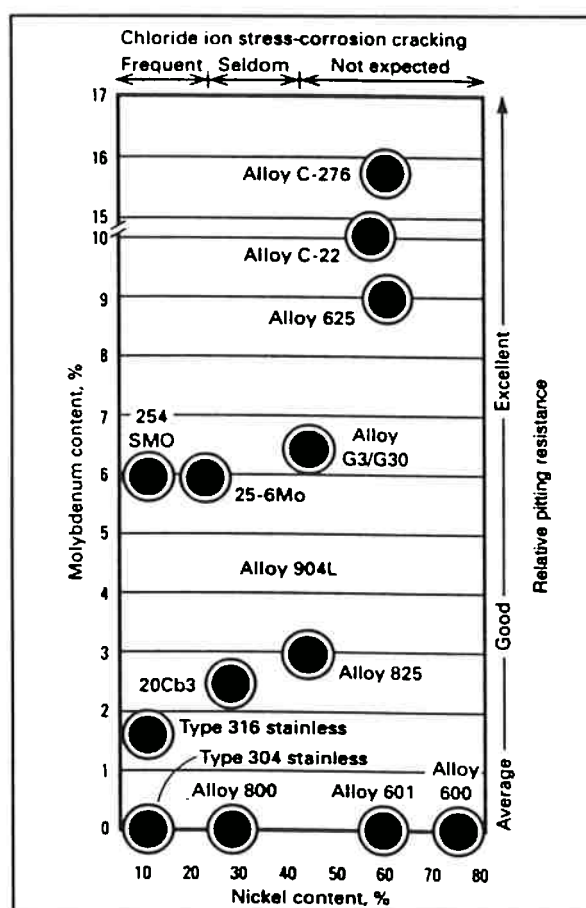


Figura 1: Efeito do teor de Molibdênio na resistência à corrosão por pite de ligas comerciais (ASM 1987b)

Elementos como Cromo, Molibdênio e Tungstênio endurecem o Níquel por solução sólida (elementos que diferem do Ni em diâmetro atômico de 1 a 13%). A altas temperaturas, este efeito é dependente da difusão, e então os elementos mais largos e de difusão mais lenta, como o Mo e W, são mais eficientes (ASM 1987b).

Quanto à formação de carbonetos, estes se formam pela combinação do Carbono com os elementos de liga, pois o Níquel não é formador de carbonetos. Os mais frequentemente encontrados nas ligas de Ni são MC, M_6C , M_7C_3 , e $M_{23}C_6$ (onde M é o elemento metálico formador). A liga C276, tratada por 1 hora a 1200°C e temperada em água, apresenta todos os elementos solubilizados, ocorrendo apenas carbonetos M_6C na forma globular, sendo M principalmente Molibdênio e Tungstênio (STREICHER 1963). Este M_6C é cúbico de face centrada e ainda contém solubilizados Cromo e Níquel.

PROPRIEDADE	VALOR
Limite de Escoamento, ksi	51
Limite de Resistência, ksi	121
Alongamento (50mm), %	50
Módulo Elástico, 10^6 psi	30
Dureza Rockwell	B94
Resist. ao Impacto (Charpy), ft-lb	80-88

*Material em barra, tratada a 1200°C por 1 hora, temperado ao ar

Tabela 2: Propriedades mecânicas da liga Hastelloy C276 (EVERHART 1971)

A matriz de Níquel é, como já foi dito, austenítica (fase γ) cúbica de face centrada, sendo esta a fase da matriz do material estudado neste trabalho (STREICHER 1963). Outras fases mais importantes que podem ocorrer em ligas de Níquel são: fase γ' , de fórmula $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, que se forma em ligas contendo Alumínio, Titânio e Nióbio, e aumenta a resistência em altas temperaturas; fase η (Ni_3Ti), hexagonal, que se forma a partir da fase γ' , em ligas com excesso de Titânio; fase γ'' (Ni_3Nb), cúbica de corpo centrado, formando-se a partir da fase metaestável η , em ligas com excesso de Nióbio; fase σ (Cr, Mo, Fe), tetragonal, se forma após longa exposição a temperaturas entre 540 e 980°C (ASM 1987b).

Material*	Limite de Resistência (ksi) em 100 horas a			
Hastelloy	650°C	730°C	815°C	871°C
C276	50	33	18	10

*Material em chapa, tratado a 1200°C por 1 hora, temperado ao ar

Tabela 3: Limite de Resistência da liga Hastelloy C276 (EVERHART 1971)

Ponto de Fusão, °C	1325-1370
Calor Específico, J/kg.K	427
Coef. Expansão Térmica, $\mu\text{m/m.K}$	11,2
Condutividade Térmica, W/m.K	9,8
Resistividade Elétrica, $\text{n}\Omega.\text{m}$	1300

Tabela 4: Propriedades Físicas da liga Hastelloy C276 (ASM 1987b).

2.2. Algumas Aplicações da Liga Hastelloy C276 (ASM 1987a, WEISERT 1956)

Em plantas de produção de produtos químicos, a utilização da liga C276 é necessária em alguns casos: na produção de soda cáustica (NaOH), quando se efetua a concentração da soda, a temperatura e o poder corrosivo do meio aumentam muito, exigindo equipamentos que resistam ao ataque; na produção e manuseio de ácido sulfúrico, se contaminado com haletos, é necessário utilizar ligas com alto teor de Molibdênio.

Quando se necessita resistência à corrosão por água do mar, é indicado o uso das ligas de Níquel, e em particular as ligas contendo Cromo e Molibdênio, que oferecem ótima proteção contra corrosão localizada em água do mar sem agitação (por serem muito resistentes aos pites). A altas temperaturas, como em trocadores de calor, também a liga C276 oferece vantagens.

No tocante à corrosão atmosférica, as ligas Ni-Cr-Mo desenvolvem uma camada muito fina de óxidos que protege o material, proporcionando um acabamento especular mesmo após longo tempo de exposição, inclusive em atmosferas industriais.

Na indústria de papel, a liga C276 é utilizada principalmente no circuito de branqueamento e no controle de efluentes, que são duas das áreas mais agressivas desta indústria. A liga tem de resistir a condições oxidantes de licores contendo cloro, cloretos, hipocloretos, e peróxidos a alta temperatura. O alto Molibdênio da liga C276 a habilita a ser usada, em raspadores, ventiladores, dutos, etc.

Por causa de sua resistência ao ataque de ácido sulfúrico contaminado com íons cloreto, a liga também é utilizada na construção de evaporadores de lixo radioativo, em plantas de energia nuclear.

2.3. Relação entre Tratamento Térmico e Microestrutura

A microestrutura do material tem importância fundamental em seu comportamento em corrosão, considerando-se o tipo e a morfologia dos carbonetos formados, e o local onde os mesmos estão precipitados (contornos de grão, defeitos internos). Vários estudos foram realizados para determinar as microestruturas resultantes de vários tratamentos térmicos (SCHÜLLER 1966), e os resultados destas estruturas na resistência do material à corrosão (STREICHER 1963, BROWN 1969).

No trabalho de STREICHER, que utilizou a liga C276 tratada termicamente de 426°C até 1287°C (a intervalos de 37°C) para analisar a microestrutura, ainda foram realizados testes de corrosão para determinar qual estrutura é a mais indicada para resistência a meios corrosivos. A partir de amostras solubilizadas, contendo apenas carbonetos globulares M_6C , não se identificaram mudanças entre 426 e 648°C. Acima de 648°C, foi identificada fase σ numa forma submicroscópica, de pré-precipitação. A partir de 871°C, ocorre significativa precipitação de fase σ nos contornos de grão e de macla, ocorrendo até cerca de 1037°C, quando esta fase está circundada de carbonetos de vários tipos. Na estreita faixa de 1200 a 1250°C, não

há ocorrência de nenhum precipitado, a não ser os carbonetos M_6C , presentes em todas as temperaturas. Acima de 1250°C , um precipitado novo se forma, resultado de fusão incipiente, sua estrutura dendrítica sugere ser o carboneto M_6C , de mais baixo ponto de fusão que o metal, que origina esta nova estrutura.

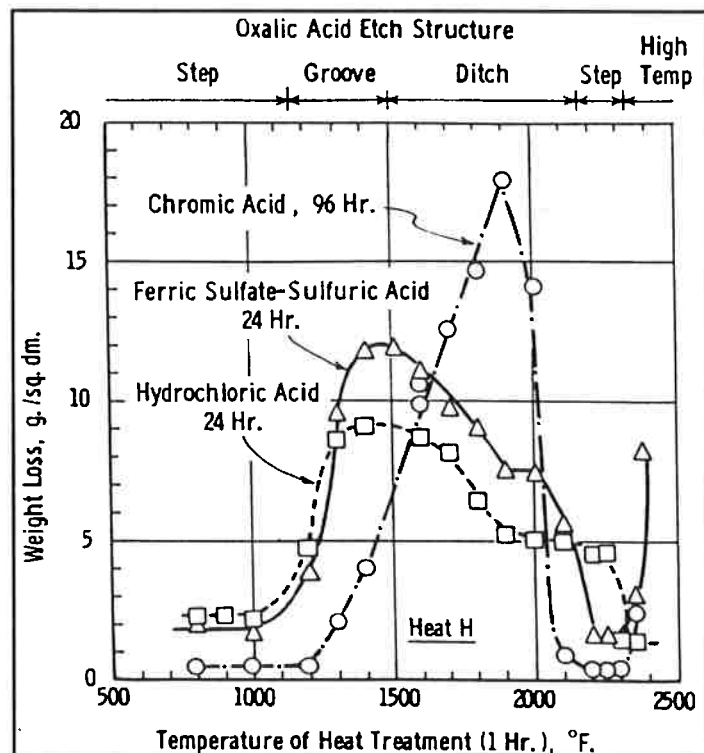


Figura 2: Efeito do tratamento térmico sobre a estrutura obtida com o ataque eletrolítico e sobre a perda de massa da liga C276. Soluções: ácido sulfúrico 50% com 42 g/l de sulfato férrico, ácido hidrocloreico 10% e ácido crômico 10%, todos em ebulição.

Um teste foi proposto para avaliar, através de ataque eletrolítico com ácido oxálico, a relação entre a temperatura de tratamento térmico e o comportamento em corrosão do metal. Este teste será detalhado na descrição dos experimentos, porém

ele baseia-se no fato de que a estrutura revelada no ataque deve ser em degrau ("step"), mostrando que não existem precipitados deletérios nos contornos de grão (STREICHER 1963). A Figura 2 resume este conceito.

Percebe-se que à temperatura onde se tem apenas os carbonetos M_6C , a resistência à corrosão é mais acentuada.

2.4. Resistência à corrosão da liga C276

A liga C276 é baseada em três metais: Níquel, Molibdênio e Cromo; que, como já foi mencionado antes, são extremamente resistentes à corrosão. A composição desta liga confere uma capacidade muito grande do metal se passivar nos mais variados meios (oxidantes ou não), principalmente devido à ação específica do Cromo e do Molibdênio, que conferem resistência a meios oxidantes e não oxidantes, respectivamente.

Sobre passividade, existem duas definições (UHLIG 1963):

"Um metal ativo na série F.E.M., ou liga destes metais, é considerado passivo quando seu comportamento eletroquímico se transforma no de um metal menos ativo."

"Um metal ou liga é passivo se ele resiste substancialmente à corrosão em um meio onde, termodinamicamente, há uma grande diminuição de energia livre associada à sua passagem do estado metálico para os produtos de corrosão."

Em outras palavras, um metal ou liga passivado tem uma taxa de corrosão menor do que a esperada para o metal no meio considerado. Este comportamento é explicado pela existência da chamada camada passiva (UHLIG 1963).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Tratamento Térmico

O material foi fornecido na forma de barra cilíndrica laminada, em um seção de cerca de 2 centímetros.

Para que fosse garantida a isenção de precipitados que pudessem ser nocivos aos resultados dos ensaios de corrosão, foi necessário solubilizar o material, deixando apenas os carbonetos M_6C , globulares e intragranulares. O tratamento térmico foi efetuado em um forno elétrico de indução, à temperatura de $1200^{\circ}C$, em atmosfera inerte de Argônio pressurizado. A amostra ficou no forno por uma hora (depois de estabilizada a temperatura), e em seguida foi temperada em água.

Em seguida a amostra foi cortada no "cut-off", e os corpos-de-prova, tendo todas as suas faces com acabamento de lixa 600 (para evitar corrosão em frestas nos ensaios), foram embutidos em baquelite. A área superficial exposta aos ensaios corresponde à face da barra, e varia entre $0,5$ a 1 cm^2 .

Foi efetuado um ataque eletrolítico com ácido oxálico (1 A/cm^2 , por quinze segundos), para confirmar a solubilização do material. Segundo STREICHER, este ataque pode revelar três tipos de estruturas, referentes ao ataque

preferencial entre os grãos: degrau ("step"), sulco raso ("groove") ou vala ("ditch"). Quando todos os constituintes estão solubilizados, exceto os carbonetos M_6C , a estrutura em degrau se deve ao ataque preferencial dos grãos orientados diferentemente. Quando existem precipitados nos contornos de grão, os mesmos originam as estruturas em sulcos rasos ou vala, dependendo do tipo de precipitado existente, significando que o material não está solubilizado.

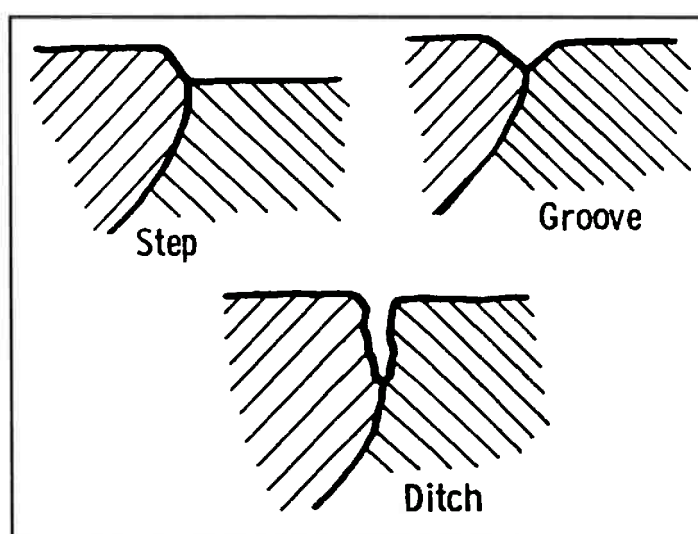


Figura 3: Representação esquemática das estruturas reveladas pelo ataque eletrolítico com ácido oxálico (STREICHER 1963).

Para que se possa definir a estrutura como degrau, é necessário que não haja evidência de nenhuma sulco raso ou vala. A Fotografia 1 revela o resultado deste teste no material deste trabalho, que foi conduzido em dois corpos-de-prova retirados de regiões distintas da amostra inicial. Não se registrou a ocorrência de nenhuma sulco raso nem vala, confirmando o sucesso do tratamento térmico de solubilização.



Fotografia 1: Corpo-de-prova solubilizado após ataque eletrolítico com ácido oxálico, revelando a estrutura em degrau. Pode-se ver os grãos austeníticos da matriz de Níquel, e os carbonetos globulares M_6C (Aumento de 100X).

3.2 Ensaaios Eletroquímicos

Neste trabalho foram levantadas as curvas de polarização anódica (e em alguns casos também a catódica) da liga Hastelloy C276, utilizando o Potenciostato/Galvanostato da Princeton Applied Research (Model 273), existente no Laboratório de Corrosão do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de

Materiais da Escola Politécnica da USP. Foi utilizado o método de polarização potenciodinâmica cíclica para se obter as curvas.

Foram realizados ensaios em condições variadas, para que pudesse ser comparada a influência destas diferentes condições sobre os resultados. As condições de ensaio mantidas constantes foram a temperatura de 20°C, o tempo de imersão de 5 minutos na solução antes do ensaio.

As condições variadas foram: a velocidade de varredura, de 1 mV/s e 5 mV/s; o potencial inicial, com trecho de polarização catódica (0,3 V abaixo do E_{corr}) e sem este trecho catódico; a concentração da solução de ensaio, de NaCl a 3,5%, 10%, 15% e 20%; e a condição superficial do corpo-de-prova, lixado até grana 600 e polido até 3 μm .

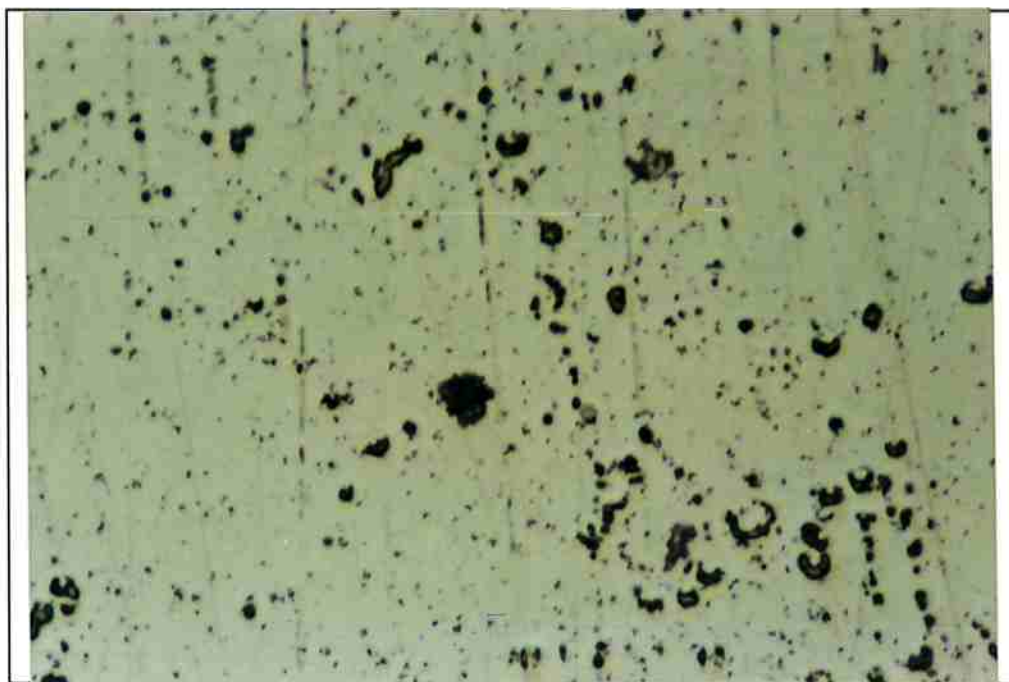
Para cada condição ensaiada foram realizados cinco ensaios, para que houvesse consistência dos resultados, a não ser no caso das curvas a 5 mV/s, que foram realizadas duas curvas para cada concentração.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após ser ensaiado, cada corpo-de-prova foi observado ao microscópio ótico, para determinar a morfologia da corrosão do material nas diferentes condições de ensaio.

Em todos os corpos-de-prova observou-se corrosão localizada de aspecto puntiforme (Fotografia 2), distribuída de forma mais ou menos igual pela superfície

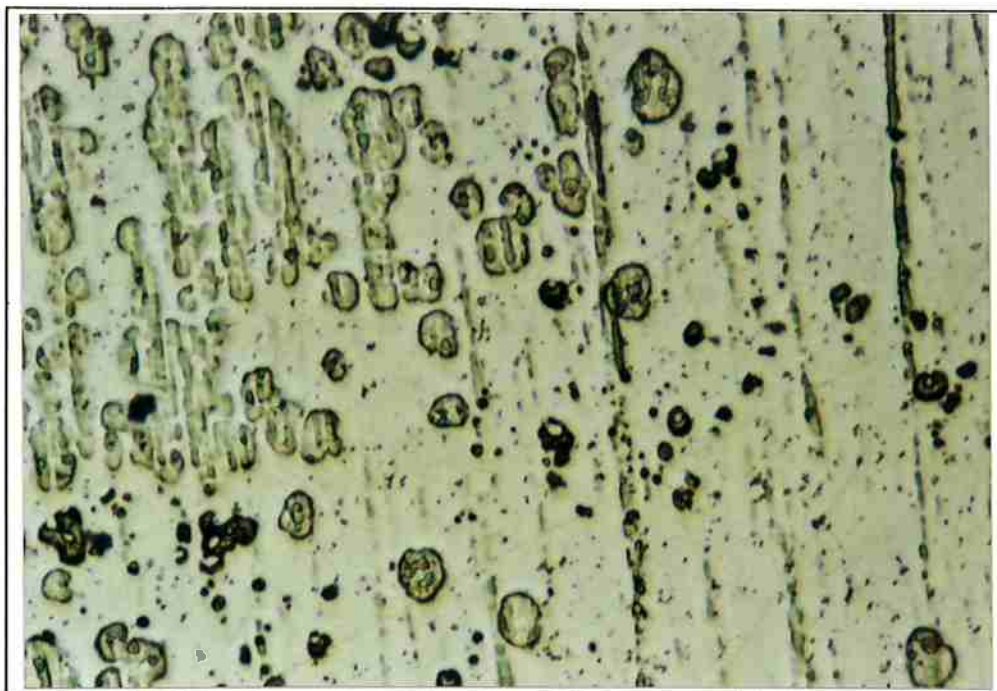
exposta ao ensaio. Pode-se perceber ainda alguns pontos mais desenvolvidos na forma de cavidades rasas (sem penetração muito grande no metal).



Fotografia 2: Aspecto da corrosão dos corpos-de-prova após ensaio.

Nota-se ver corrosão puntiforme e algumas cavidades. Corpo-de-prova ensaiado em solução 3,5% NaCl, a 1 mV/s e acabamento de lixa 600. Aumento de 100X.

Foi observada também uma outra morfologia de corrosão perto da extremidade do corpo-de-prova, sendo esta uma forma de corrosão preferencial ilustrada na Fotografia 3. As cavidades progrediram mais para os lados que no sentido de penetrar no material.



Fotografia 3: Morfologia de corrosão perto da extremidade do corpo de prova.

Corpo-de-prova ensaiado em solução 3,5% NaCl, a 1 mV/s, acabamento de lixa 600. Aumento de 100X.

Em todos os casos ocorreu a formação de uma camada de produto de corrosão amarelada, que se tornava menos espessa quanto maior fosse a concentração da solução de NaCl utilizada no ensaio.

Neste trabalho chamaremos a morfologia de ataque apresentada na Fotografia 2 de corrosão por pite para a liga Hastelloy C276.

Quanto à determinação do valor do potencial de pite, inicialmente pensou-se em utilizar o método das tangentes para extrair este dado das curvas. Este método consiste em determinar o cruzamento das retas tangentes aos dois trechos (antes e depois do E_p), e o potencial referente ao ponto de cruzamento entre estas retas é

aproximadamente aquele em que se dá a inflexão da curva, ou seja, onde os pites começam a crescer. No entanto, os problemas encontrados para determinar o E_p foram os seguintes:

- Primeiro, o desenho das curvas não possui um formato que facilita a determinação do E_p , já que a densidade de corrente não se apresenta constante no trecho passivo, dificultando determinar i_{pass} , e também não aumenta de uma forma caracterizada no potencial que seria o E_p (ver curva 4.3.7). Em outras palavras, a aplicação de métodos gráficos (das tangentes) sobre as curvas fornece dados extremamente contaminados de erro, já que não se pode determinar com certeza as tangentes (pois não existe uma curvatura bem definida) e portanto o ponto de inflexão pode variar bastante.

- E, segundo, em todas as condições ensaiadas, as curvas se apresentaram agrupadas, ou seja, não houve variação grande na região onde se esperaria ocorrer o potencial de pite, variando as condições de ensaio. Portanto, para variação tão pequena do E_p , a determinação deste potencial pelo método das tangentes (que é caracterizado por um erro grande) não geraria resultados consistentes.

Foi observado também, em algumas curvas, um pico de densidade de corrente no meio da região passiva (ver curva 4.3.4), que pode ser atribuída à dissolução de algum componente estrutural ou à oxidação de algum produto de dissolução anódica, e não a um início de pite (TRABANELLI 1970).

4.1. Efeito da variação da velocidade de varredura

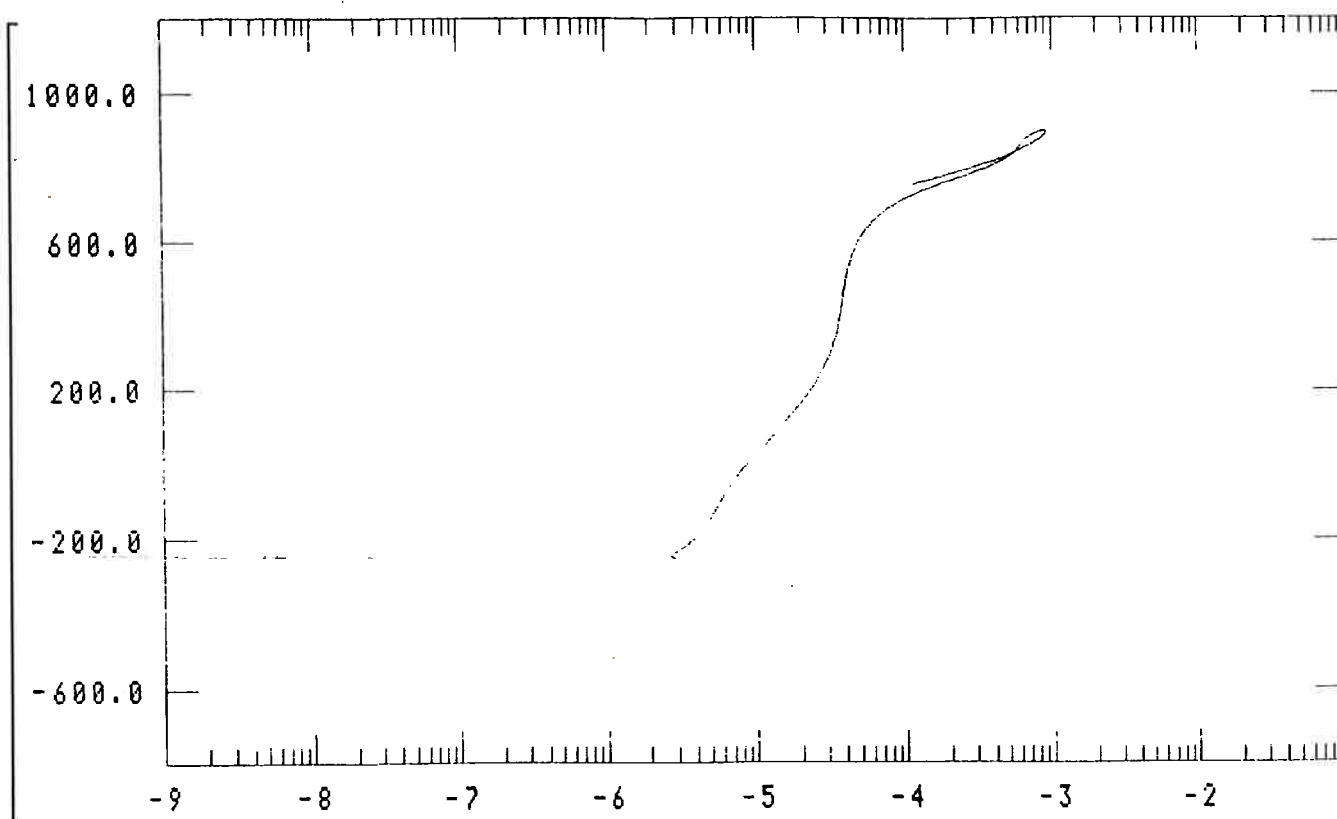
Nos ensaios para estudo do efeito da velocidade, foram efetuados ensaios para as quatro concentrações de NaCl, nas duas velocidades estudadas: 1 mV/s e 5 mV/s. Os ensaios não tiveram polarização catódica, e os corpos-de-prova foram polidos até 3 μm , para que se pudesse observar melhor os pites no microscópio ótico.

Nos ensaios efetuados a 5 mV/s (curvas seguintes), podemos perceber que a curva não caracteriza uma passivação do material, já que não existe um trecho vertical claramente definido. a corrente anódica cresce de modo mais ou menos contínuo. No trecho destas curvas que se poderia supor uma passividade, as correntes já são da ordem de 10^{-4} A/cm^2 , maiores, portanto que o intervalo de correntes passivas (10^{-6} a 10^{-5} A/cm^2).

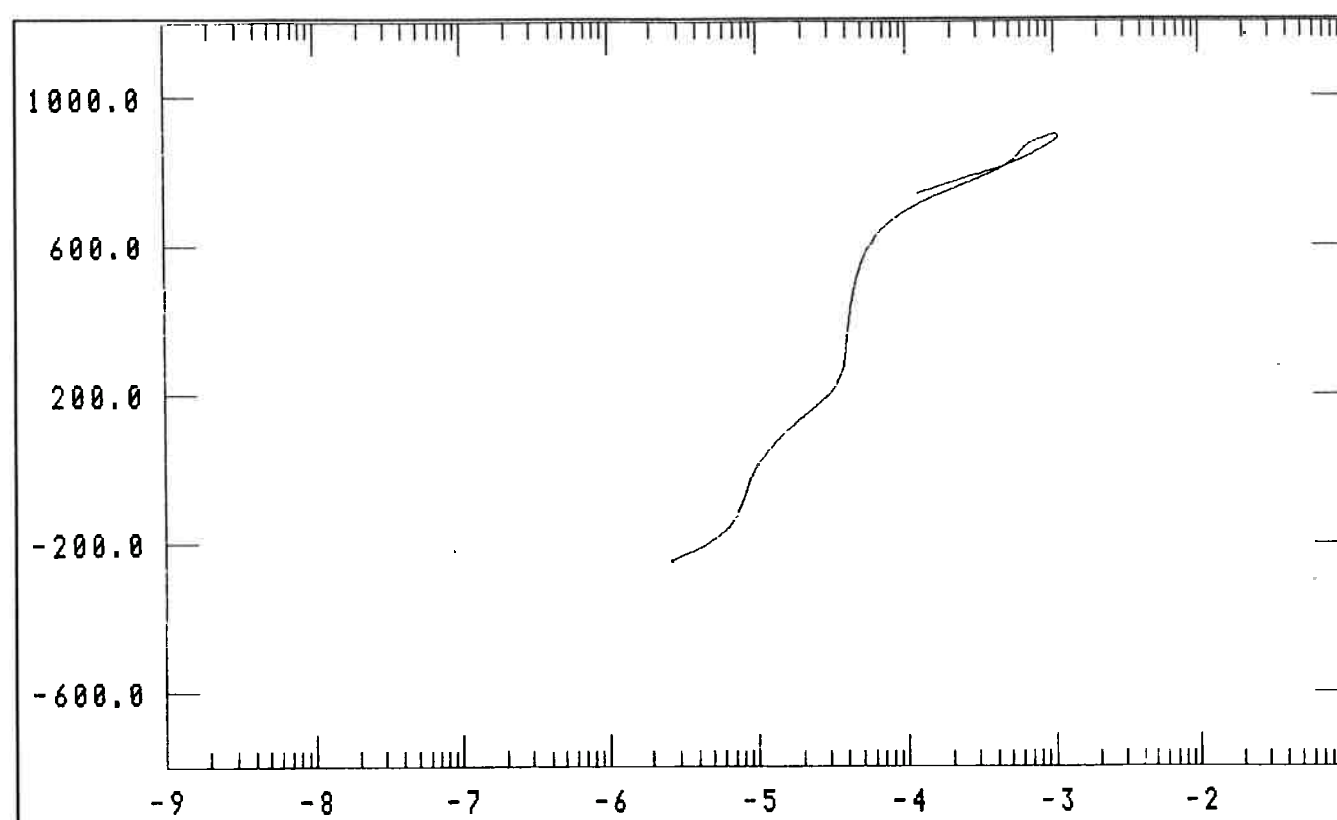
A alta velocidade de varredura, neste caso, não deixou que o material se passivasse, num determinado potencial, e portanto impossibilitando a definição de um trecho passivo. Para esta condição (velocidade de 5 mV/s), foram efetuadas apenas duas curvas para cada concentração, já que estava caracterizado o efeito deletério das altas velocidades.

O suposto potencial de pite (E_p) obtido nesta velocidade de ensaio não apresentou variação significativa para as várias concentrações ensaiadas, quando se espera que este potencial caia com o aumento da concentração de íons Cl^- , por causa justamente da impossibilidade de se confiar neste potencial obtido a esta velocidade.

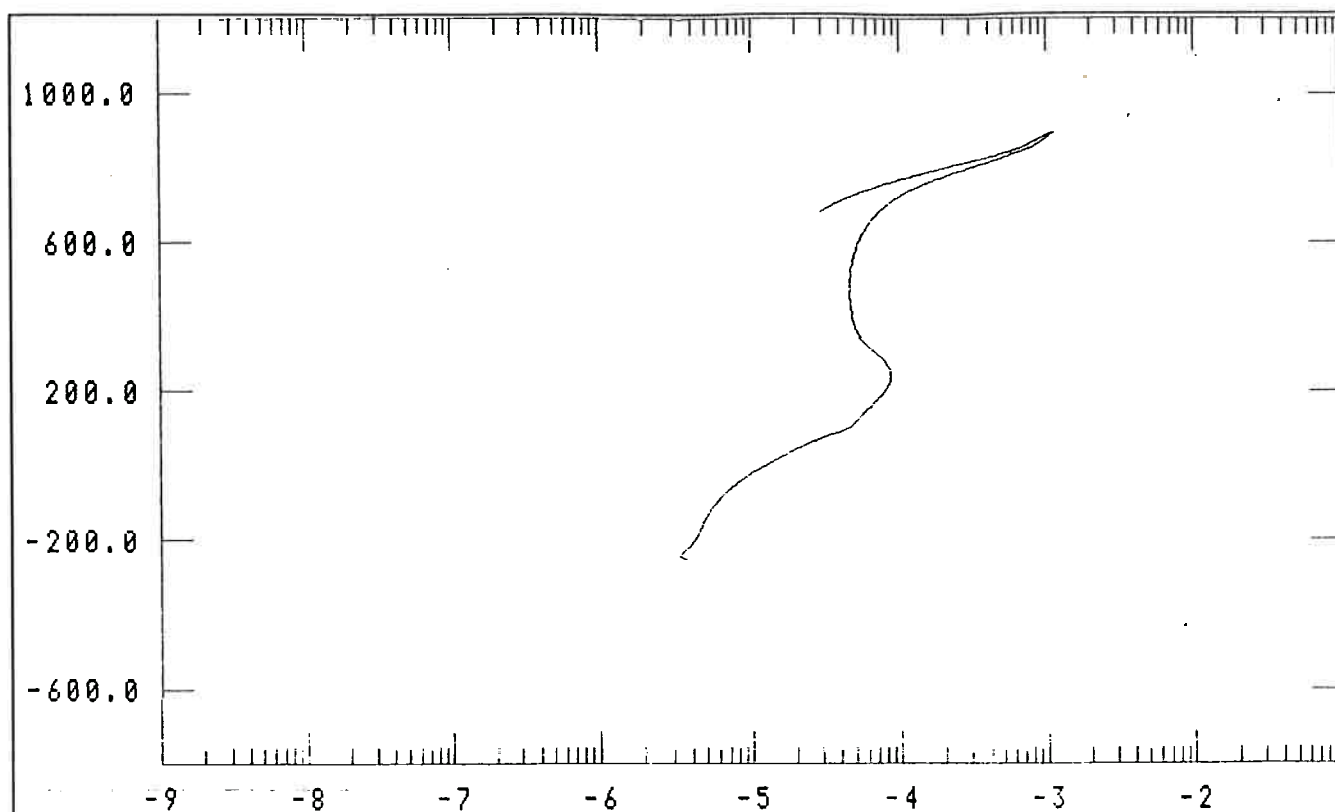
A seguir estão apresentadas as curvas para a velocidade de 5 mV/s, para as concentrações de 3,5%, 10%, 15% e 20% NaCl. As curvas para 1 mV/s, para 3,5% NaCl estão na próxima seção (curvas 4.2.6 a 4.2.10), e para 10%, 15% e 20% NaCl, estão na seção 4.3 (curvas 4.3.1 a 4.3.14).



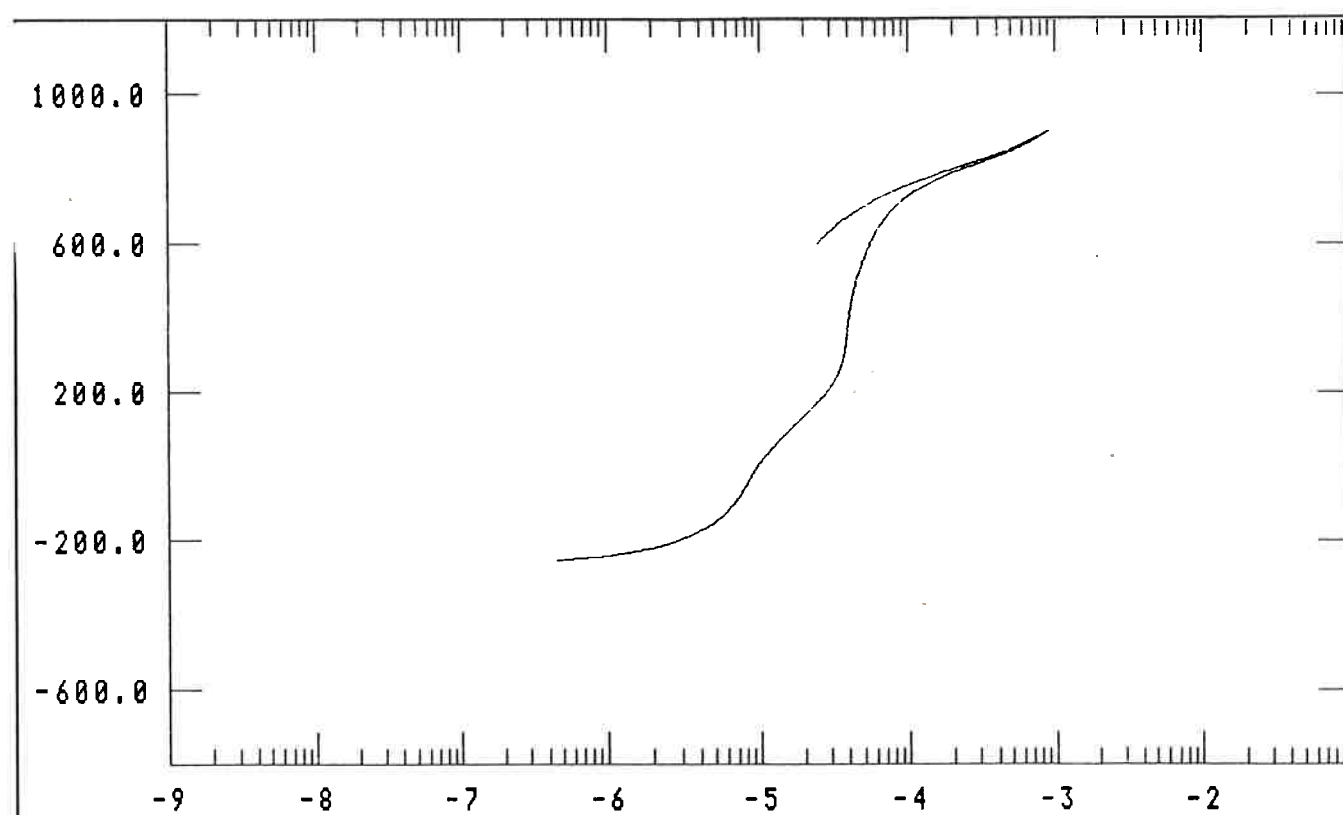
Curva 4.1.1: Curva de polarização a 3,5% NaCl (5 mV/s) $E(\text{mV})$ X $I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$.



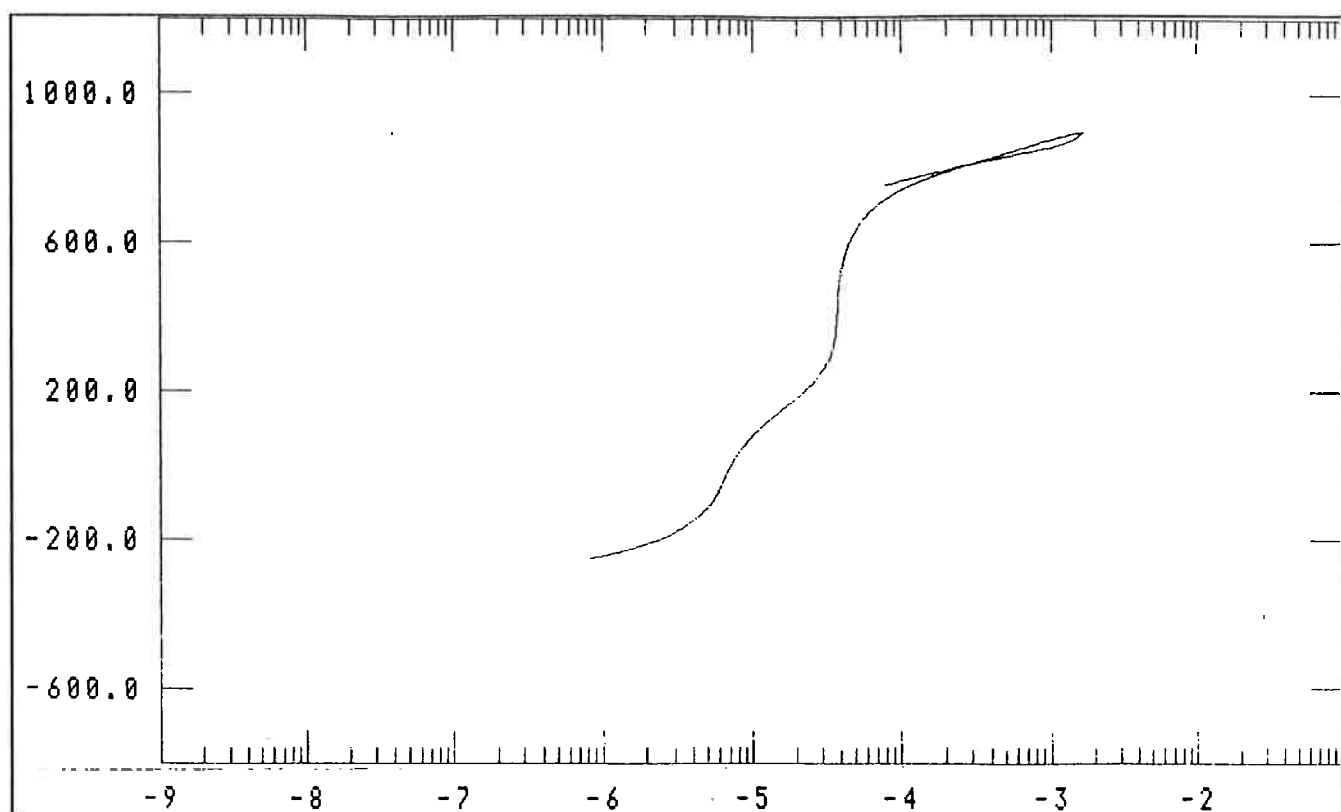
Curva 4.1.2: Curva de polarização a 3,5% NaCl (5 mV/s) $E(\text{mV})$ X $I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$.



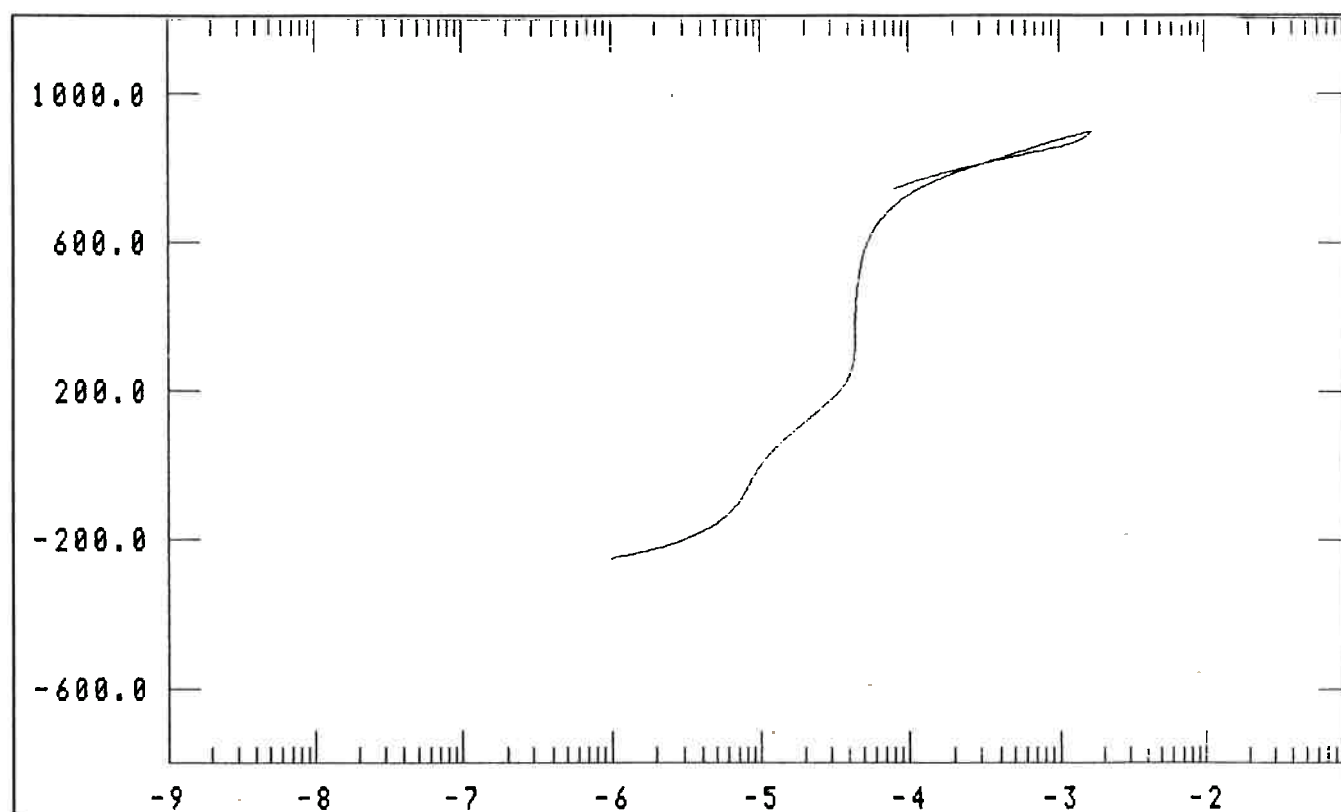
Curva 4.1.3: Curva de polarização a 10% NaCl (5 mV/s) E(mV) X I/área(A/cm²).



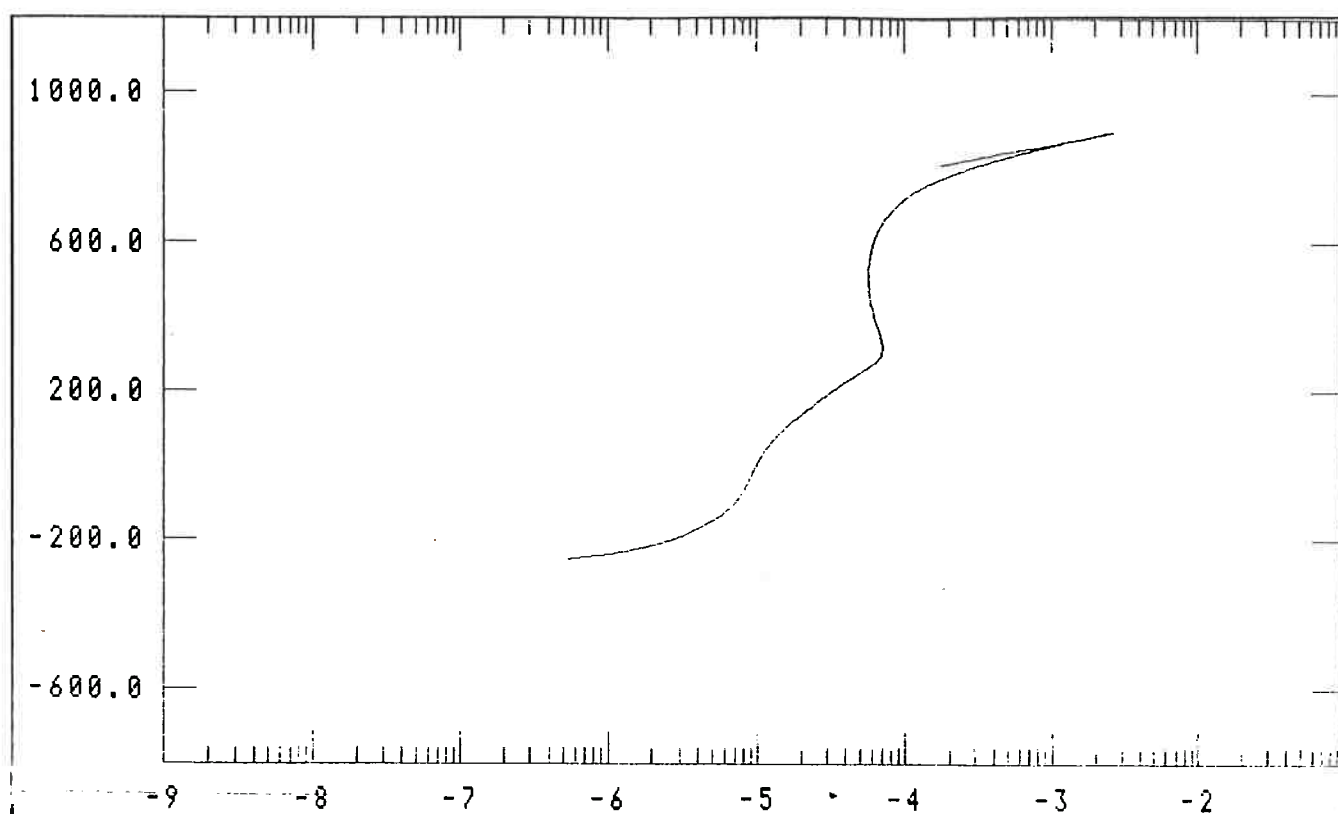
Curva 4.1.4: Curva de polarização a 10% NaCl (5 mV/s) E(mV) X I/área(A/cm²).



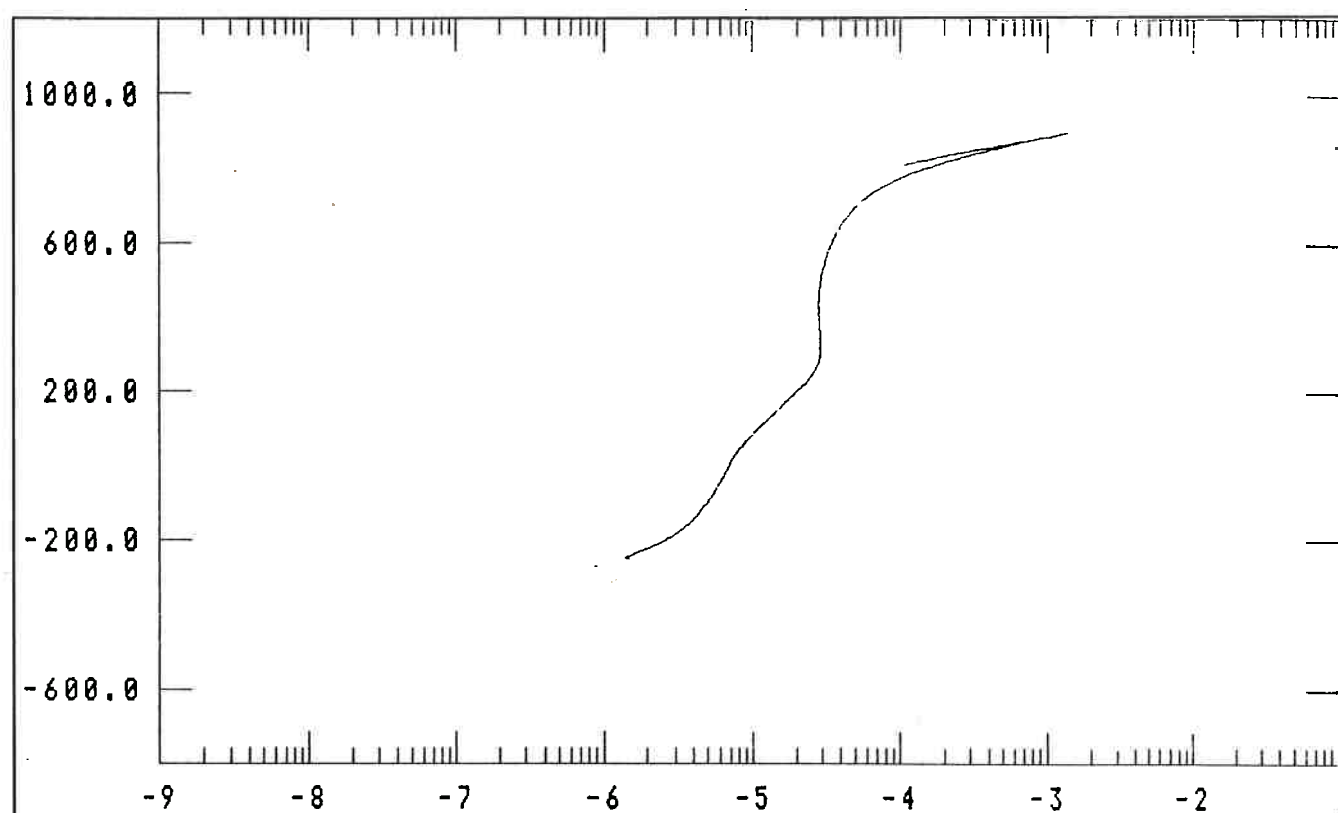
Curva 4.1.5: Curva de polarização a 15% NaCl (5 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$.



Curva 4.1.6: Curva de polarização a 15% NaCl (5 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$.



Curva 4.1.7: Curva de polarização a 20% NaCl (5 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$.



Curva 4.1.8: Curva de polarização a 20% NaCl (5 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$.

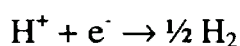
Para a velocidade de varredura de 1 mV/s, é possível definir um trecho passivo, com correntes compatíveis com a passividade, e um trecho em que esta passividade se perde, e as densidades de corrente aumentam. A observação ao microscópio ótico dos corpos-de-prova após o ensaio revela a ocorrência de um tipo de corrosão localizada sem a penetração profunda característica de um pite, ou seja, os pontos de corrosão se desenvolvem mais na largura que na profundidade, diferenciando-a de uma corrosão por pite. Observou-se também a formação de um produto de corrosão amarelado que recobriu toda a superfície do corpo-de-prova. Esta morfologia de corrosão foi observada apenas nos ensaios a 1 mV/s.

As curvas de polarização para a velocidade de varredura de 1 mV/s estão apresentadas na seção sobre a influência da concentração do eletrólito sobre os resultados. Esta velocidade foi a escolhida para a condução dos próximos ensaios.

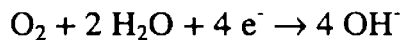
4.2. Efeito do trecho catódico

Quanto à utilização de trecho catódico nas curvas, observou-se que a polarização catódica dos corpos-de-prova antes da anódica proporciona uma maior reprodutibilidade dos resultados (comparar figuras 5 e 6).. Isto indica que esta polarização catódica inicial proporciona condições iniciais mais uniformes à superfície ensaiada.

As reações que ocorrem no trecho de polarização catódica podem ser de dois tipos:



ou



A uniformização das condições superficiais do corpo-de-prova se deve à ação destas reações sobre a superfície do material. No caso da formação de H_2 , o surgimento de bolhas do gás na superfície da liga arrasta eventuais impurezas que estejam aderidas, condicionando-a. Por outro lado, se a reação for a de formação de OH^- , este íon é formador da camada passiva (que constitui-se de oxi-hidróxidos hidratados, contendo O_2 , H_2O e OH^- adsorvidos), e portanto a fase de polarização catódica serviria para dar início à formação desta camada passiva. Para determinar qual delas ocorre no trecho catódico, é necessário calcular o potencial no qual elas ocorrem:

Para a reação de formação de H_2 (pH = 6,05):

$$E_{\text{H}/\text{H}^+} = -0,059 \cdot \text{pH}$$

$$E_{\text{H}/\text{H}^+} = -0,357 \text{ V}_{\text{EH}}$$

$$E_{\text{ECS}} = -0,357 - 0,243 = -0,600 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

Para a reação de formação de OH^- :

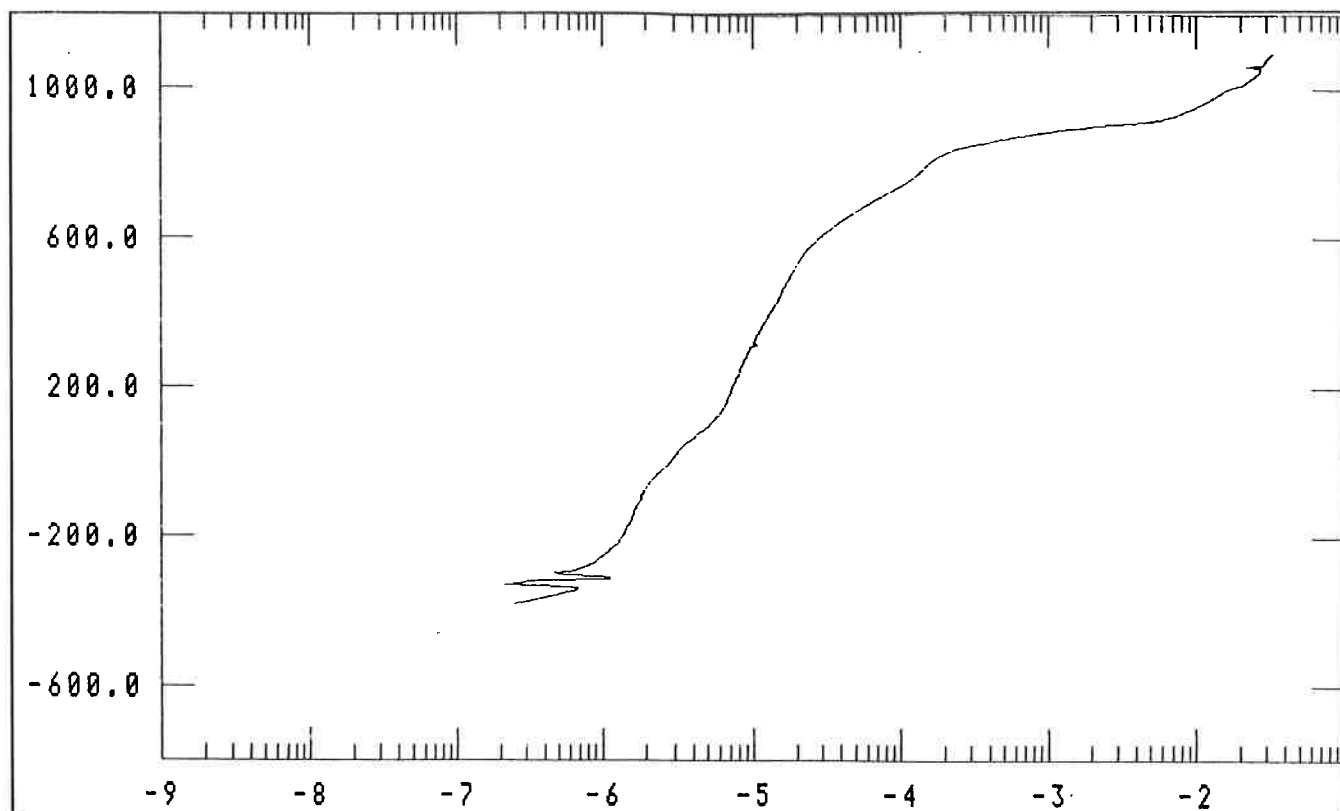
$$E_{\text{O}/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$E_{\text{O}/\text{OH}^-} = +0,873 \text{ V}_{\text{EH}}$$

$$E_{\text{ECS}} = +0,873 - 0,243 = +0,630 \text{ V}_{\text{ECS}}$$

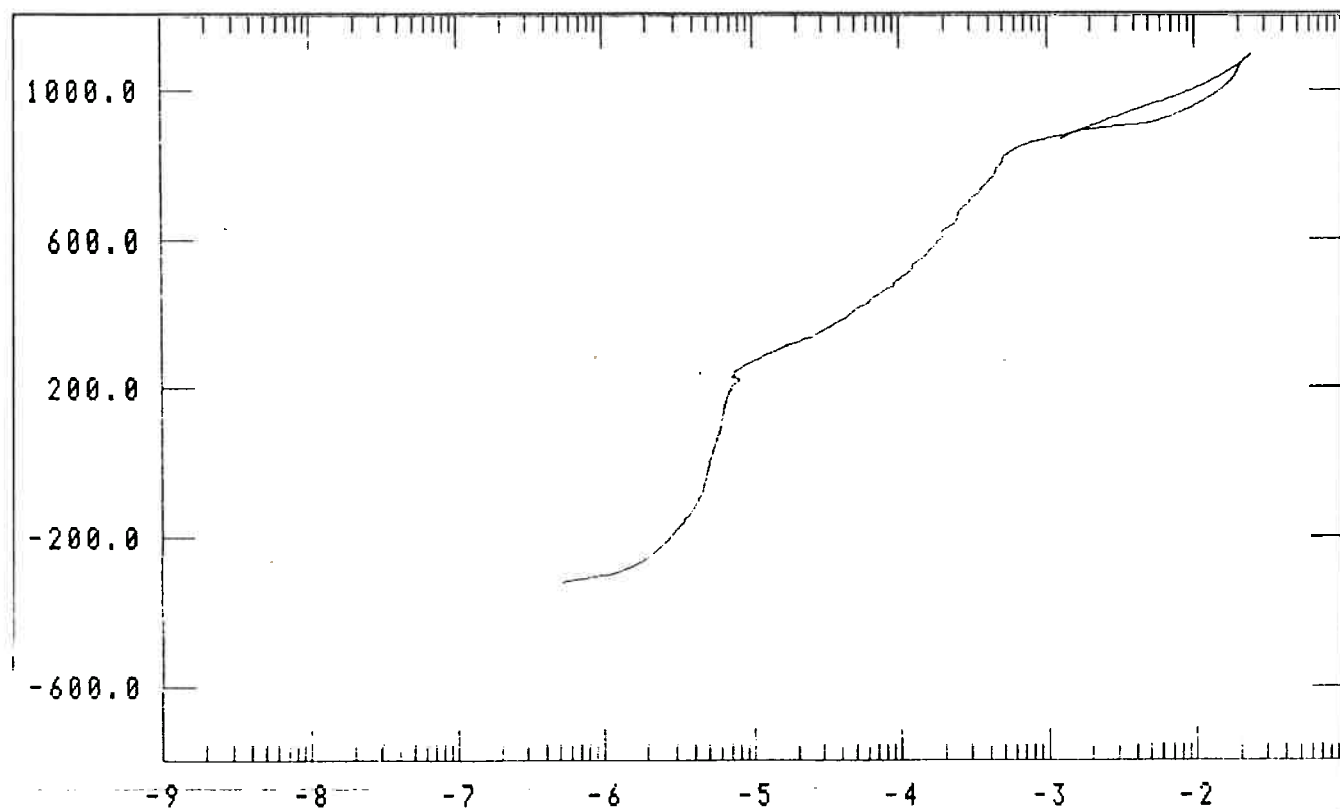
O potencial de formação do H_2 está muito abaixo do potencial de corrosão da liga (de aproximadamente $-0,400 \text{ V}_{\text{ECS}}$), portanto é improvável que o trecho catódico seja devido a esta reação. A reação catódica é provavelmente a de formação de OH^- , já que seu potencial é bem maior que o de corrosão da liga.

A seguir apresentamos as curvas de polarização sem trecho catódico (curvas 4.2.1 a 4.2.5) e com trecho catódico (curvas 4.2.6 a 4.2.10).



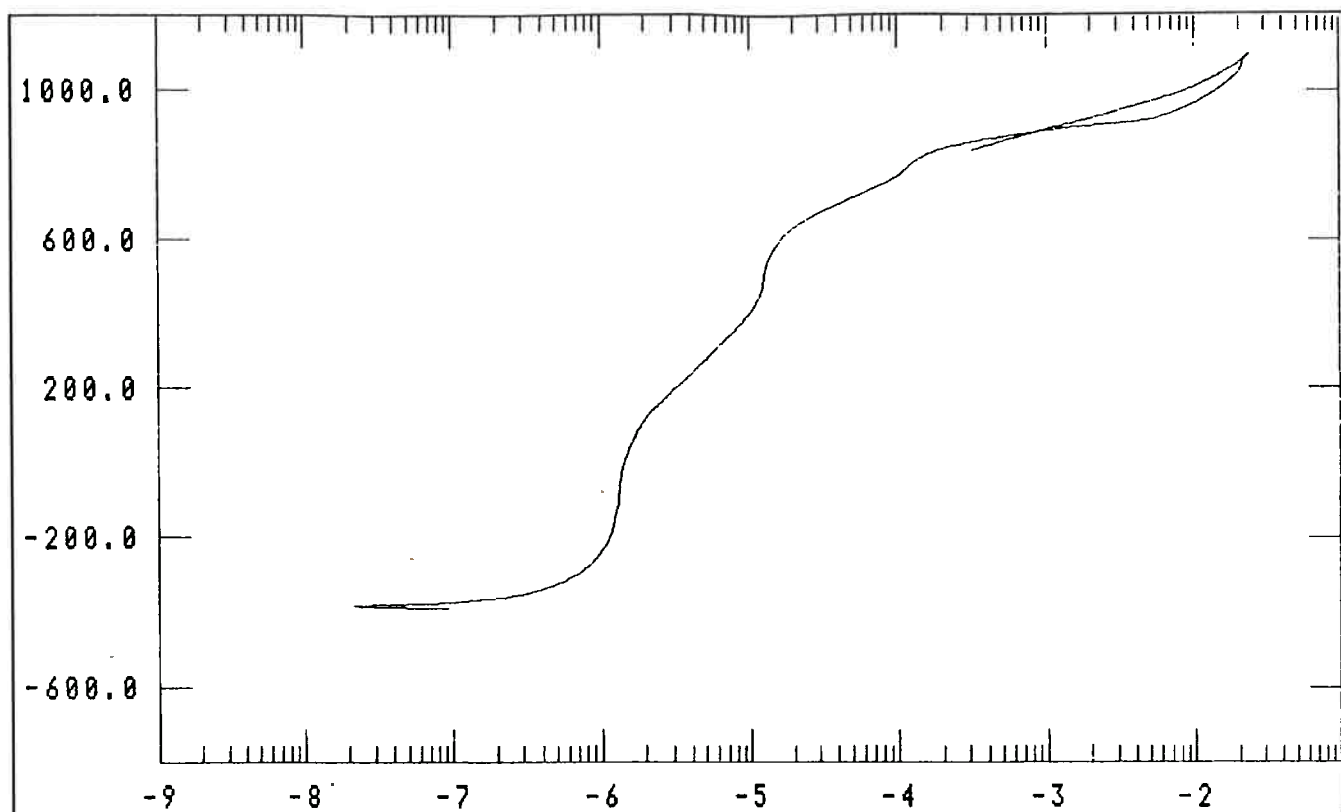
Curva 4.2.1: Curva 1 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), sem trecho catódico.



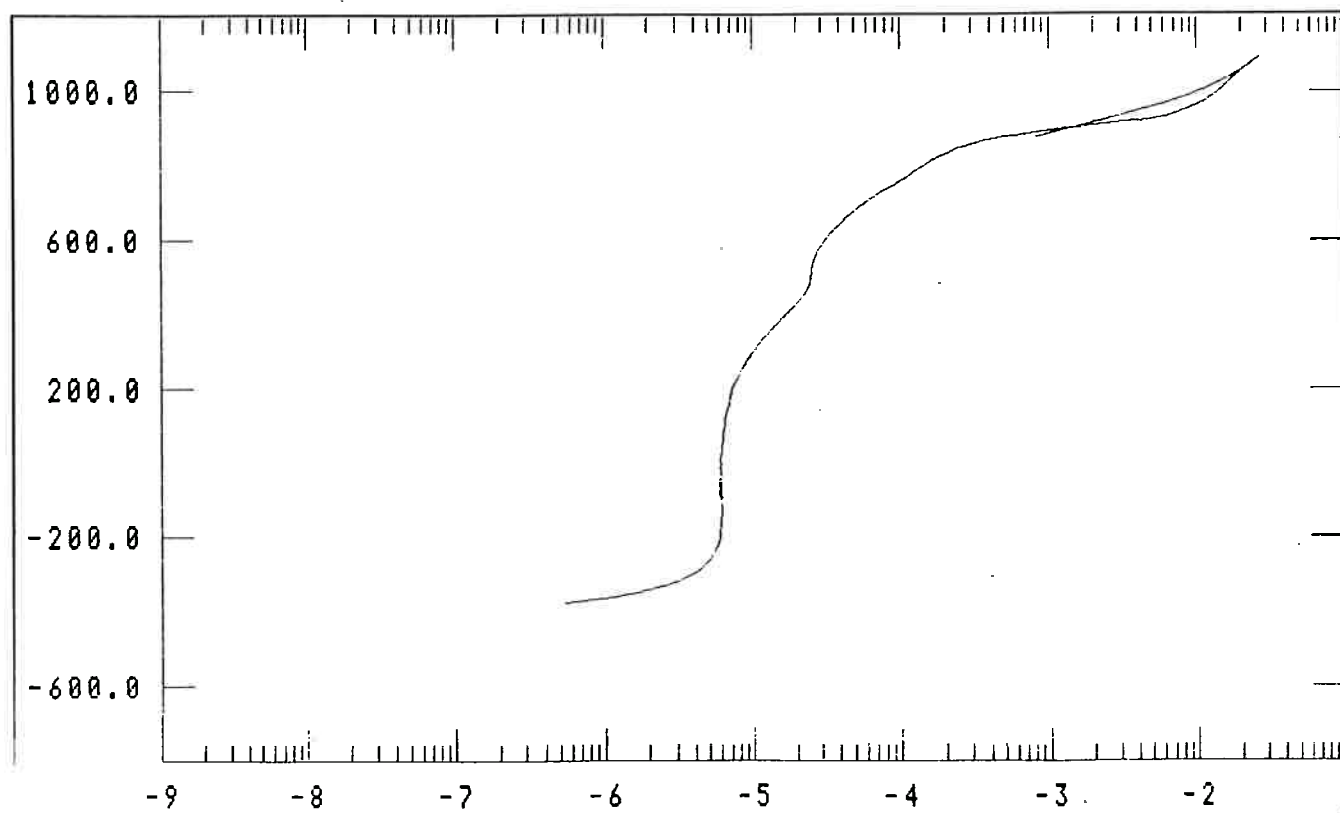
Curva 4.2.2: Curva 2 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), sem trecho catódico.



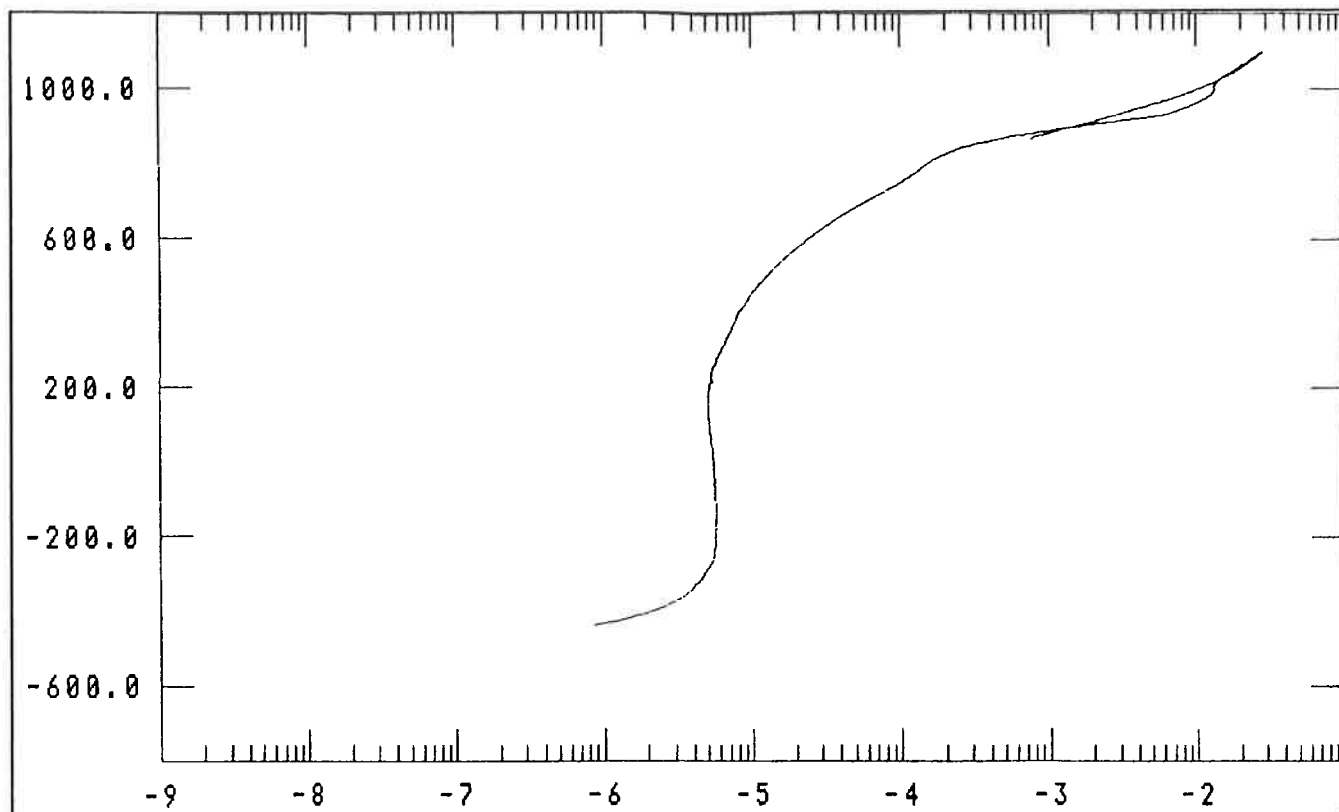
Curva 4.2.3: Curva 3 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

$E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, sem trecho catódico.



Curva 4.2.4: Curva 4 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

$E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, sem trecho catódico.



Curva 4.2.5: Curva 5 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

$E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, sem trecho catódico.

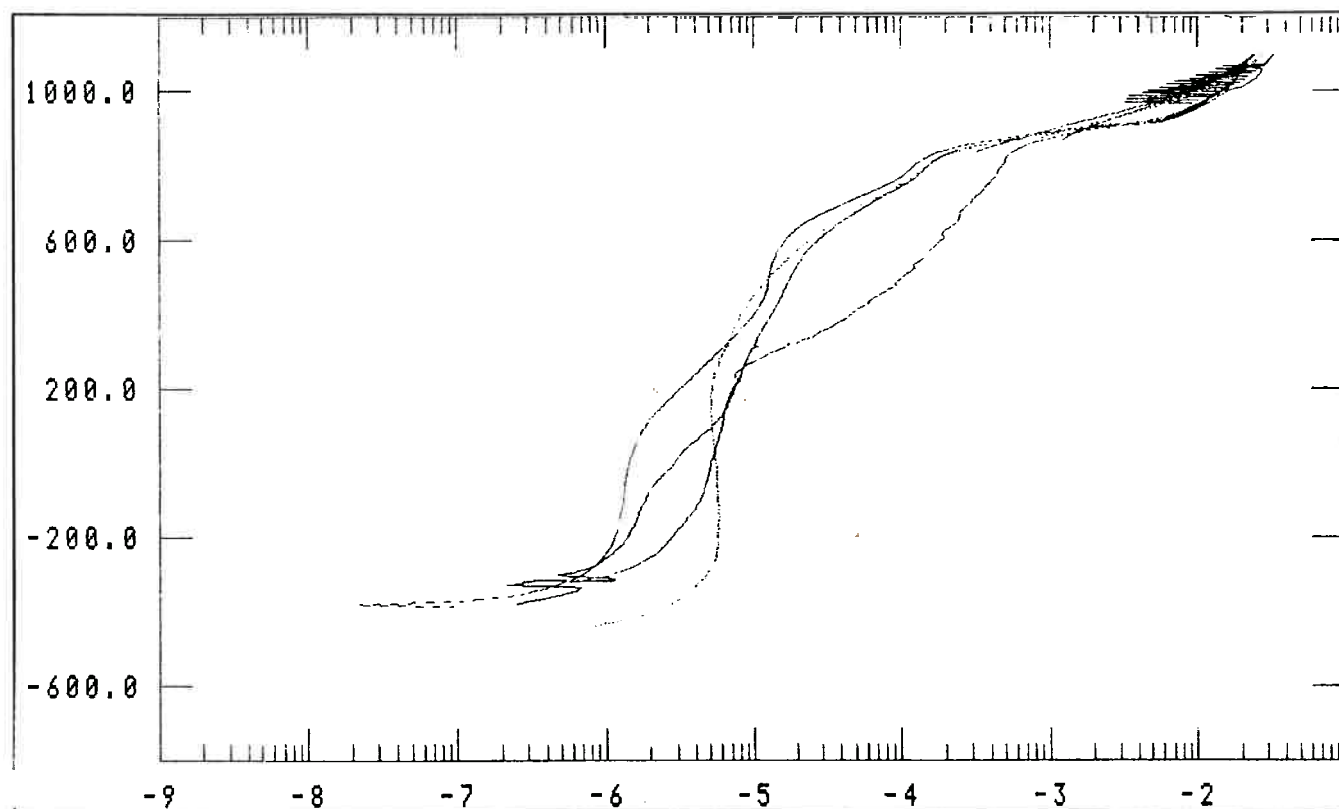
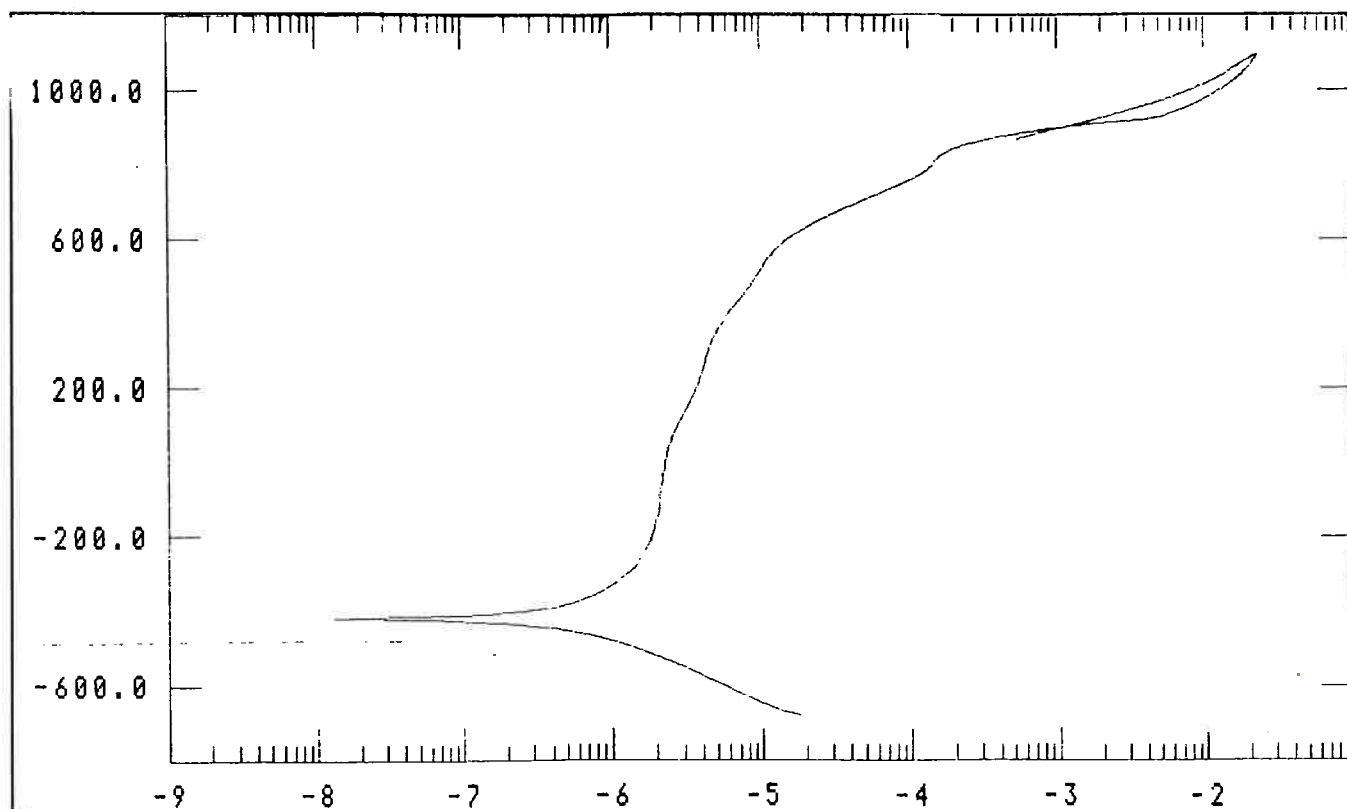
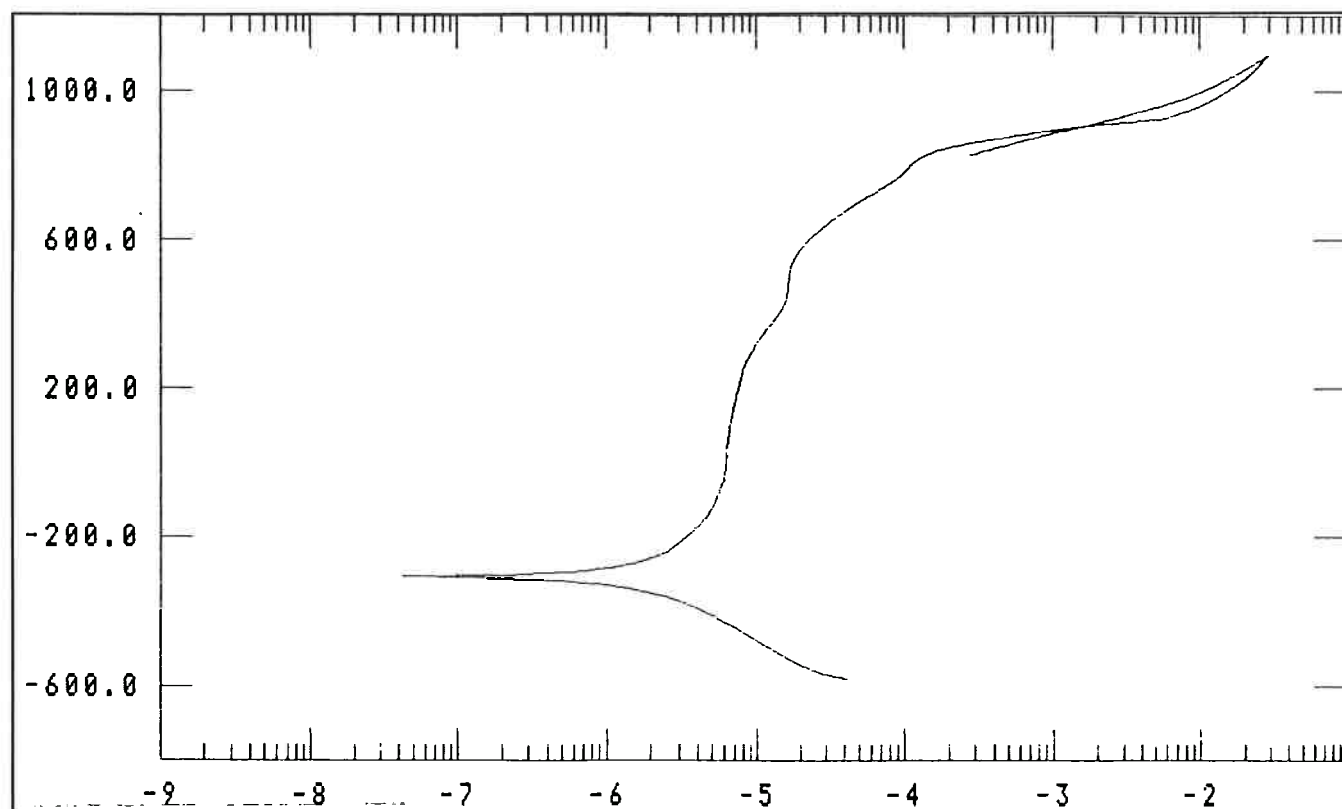


Figura 5: Comparação entre as cinco curvas de polarização sem trecho catódico.



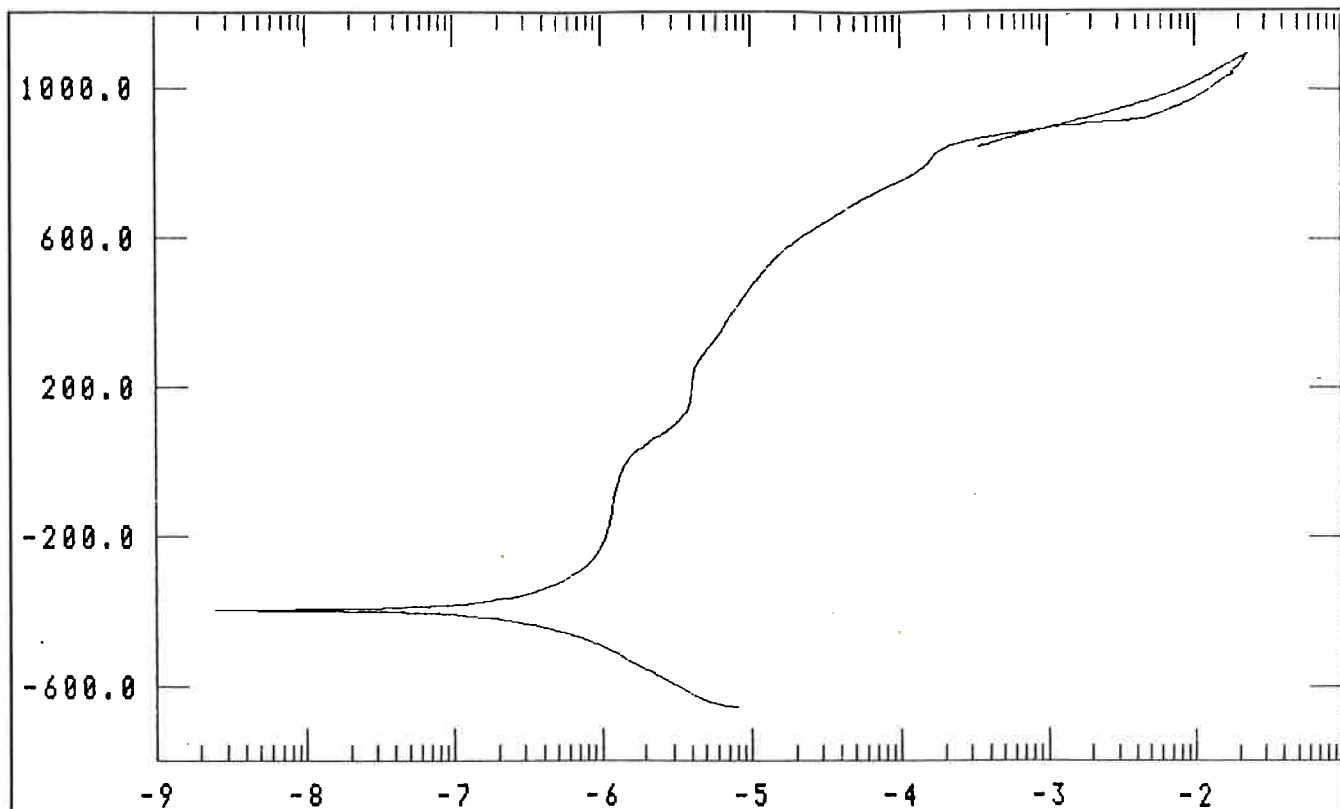
Curva 4.2.6: Curva 1 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico.



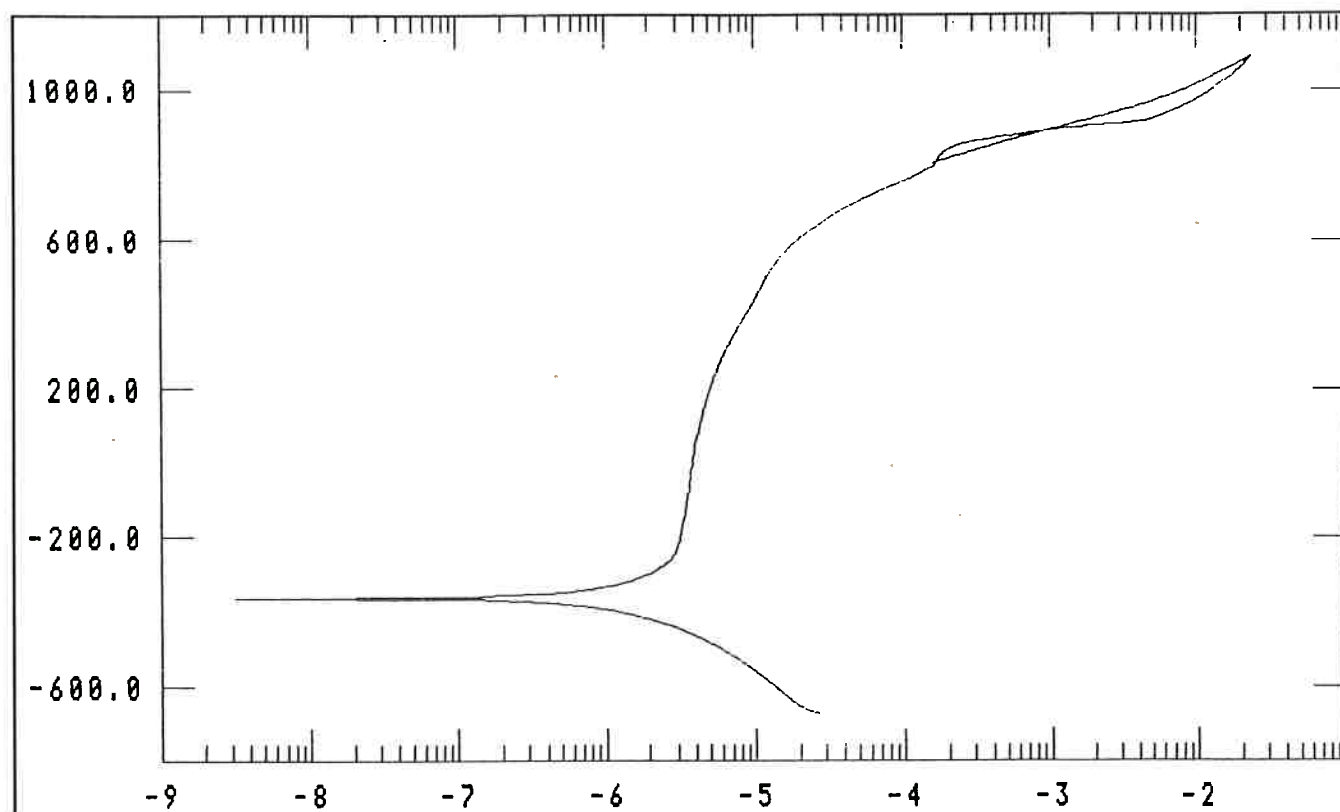
Curva 4.2.7: Curva 2 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico.



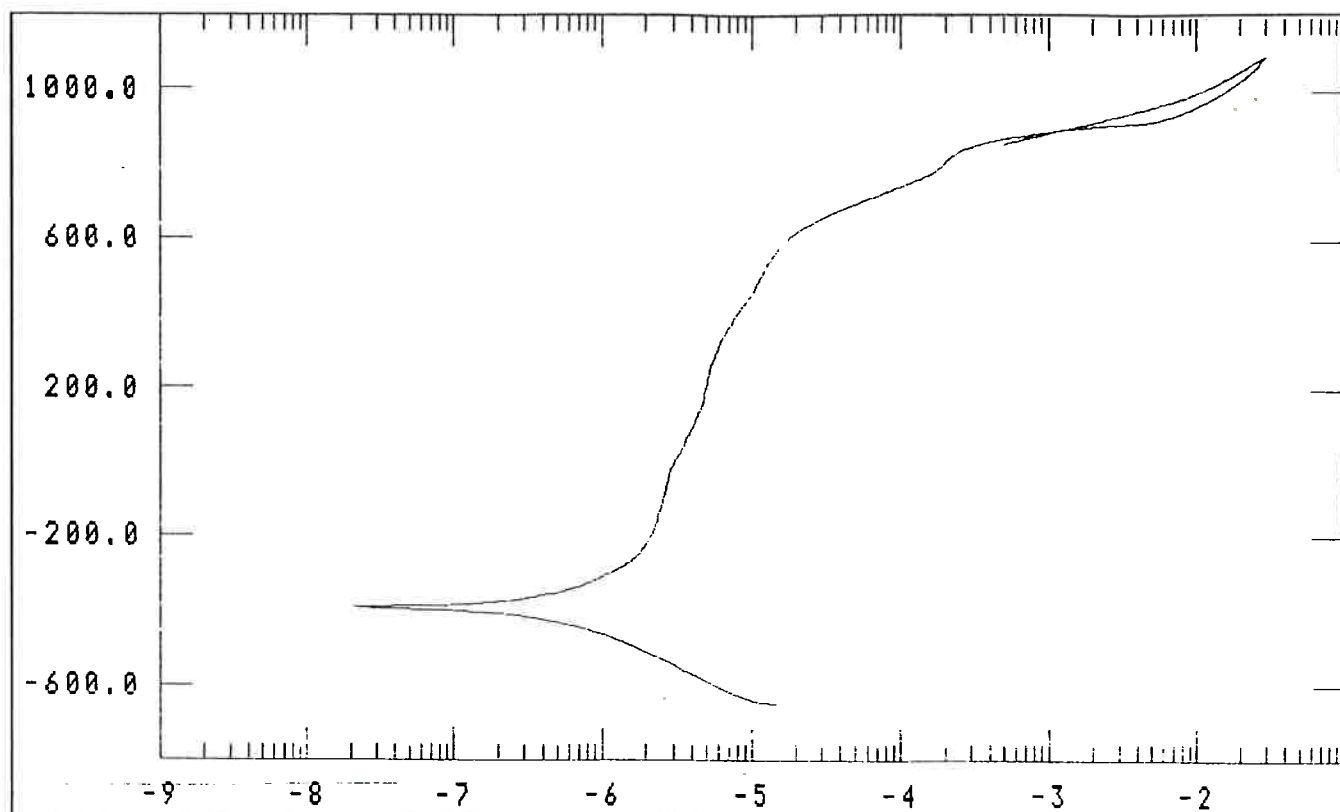
Curva 4.2.8: Curva 3 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

$E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico.



Curva 4.2.9: Curva 4 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

$E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico.



Curva 4.2.10: Curva 5 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

$E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico.

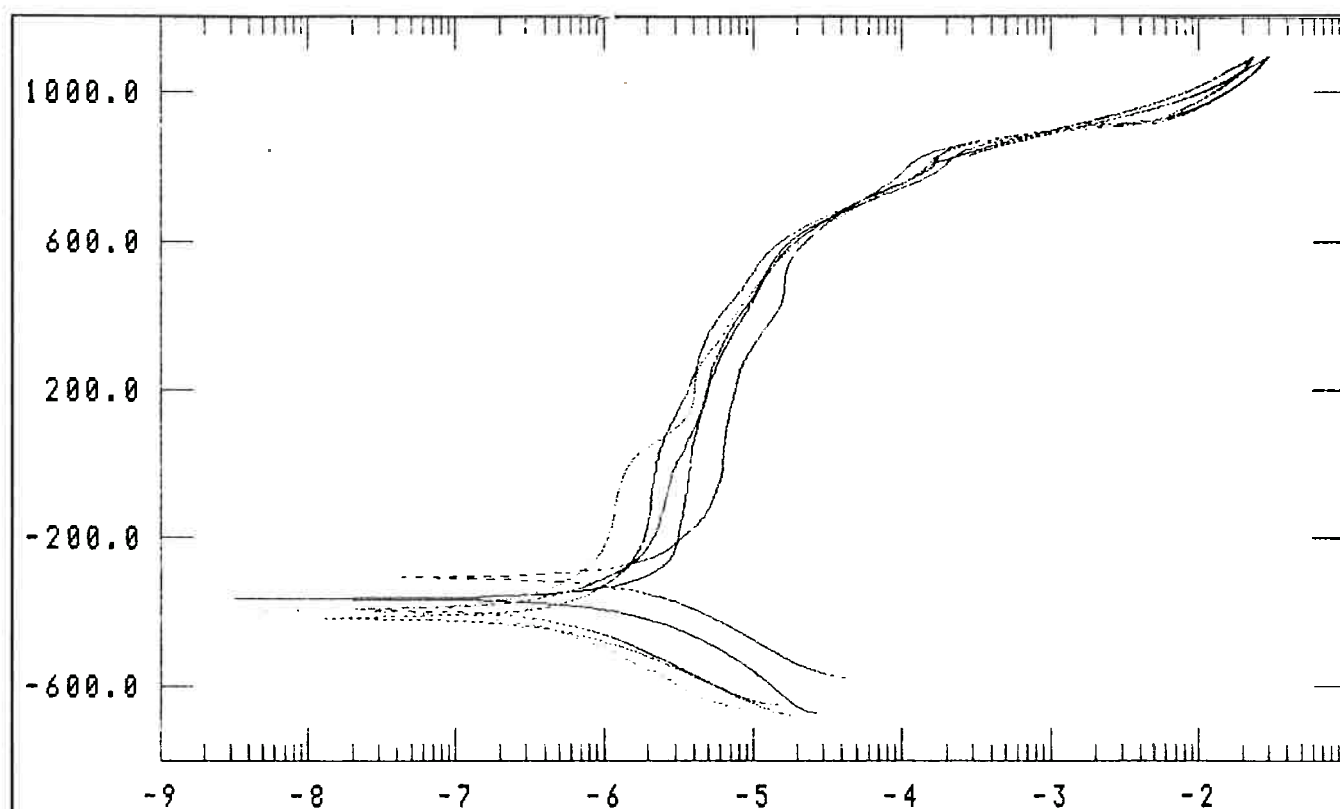


Figura 6: Comparação entre as cinco curvas de polarização com trecho catódico.

4.3. Efeito da concentração

A concentração de íons Cl^- na solução é fator chave para a nucleação dos pites no metal, já que o mecanismo de início dos pites é baseado na quantidade deste íon adsorvida na camada passiva.

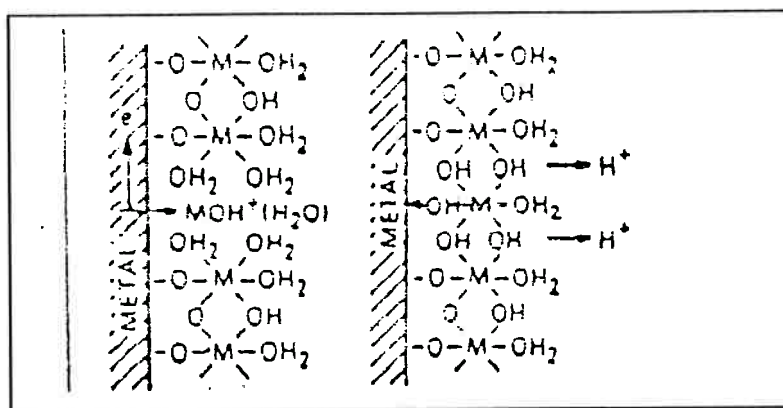
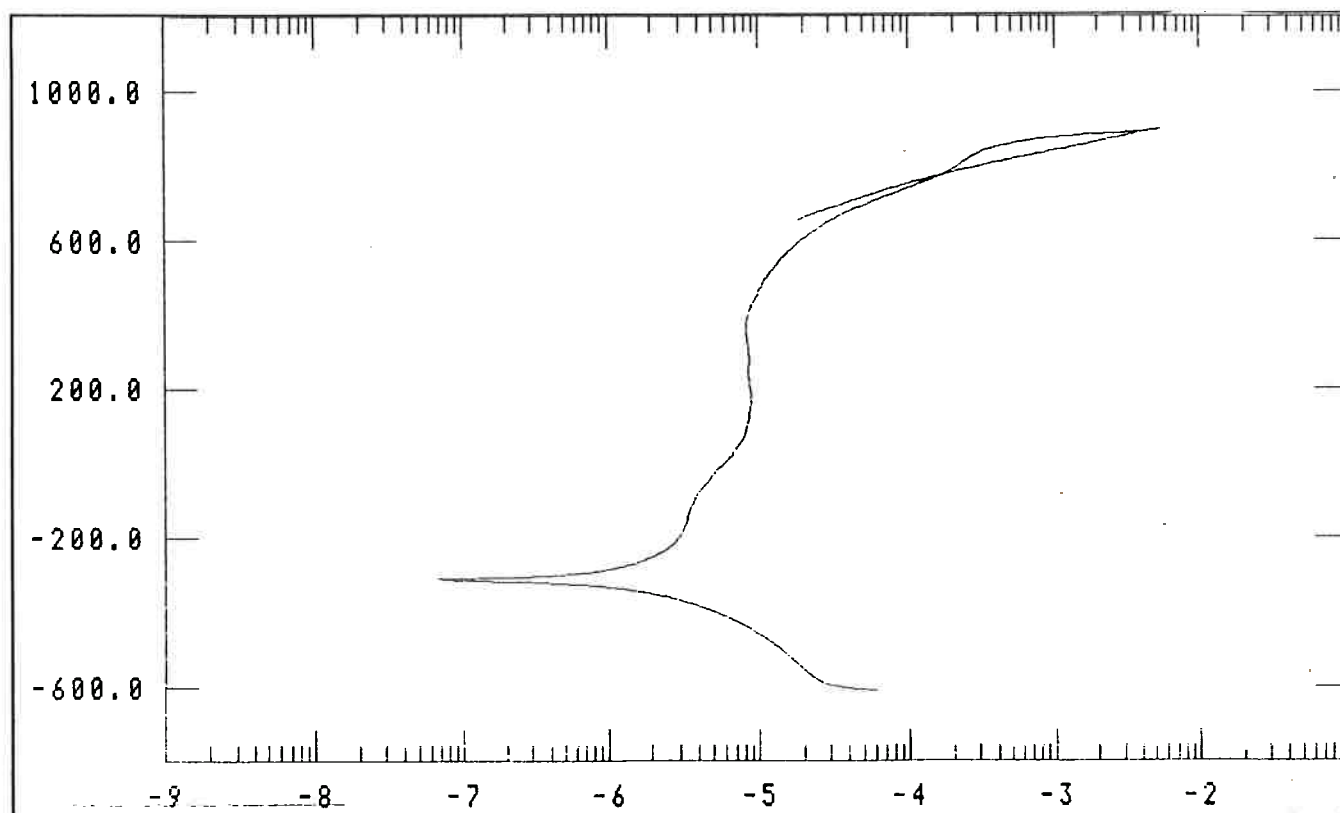


Figura 7: Modelo da película amorfa mostrando a participação do íon Cl^- na película passiva (OKAMOTO 1988).

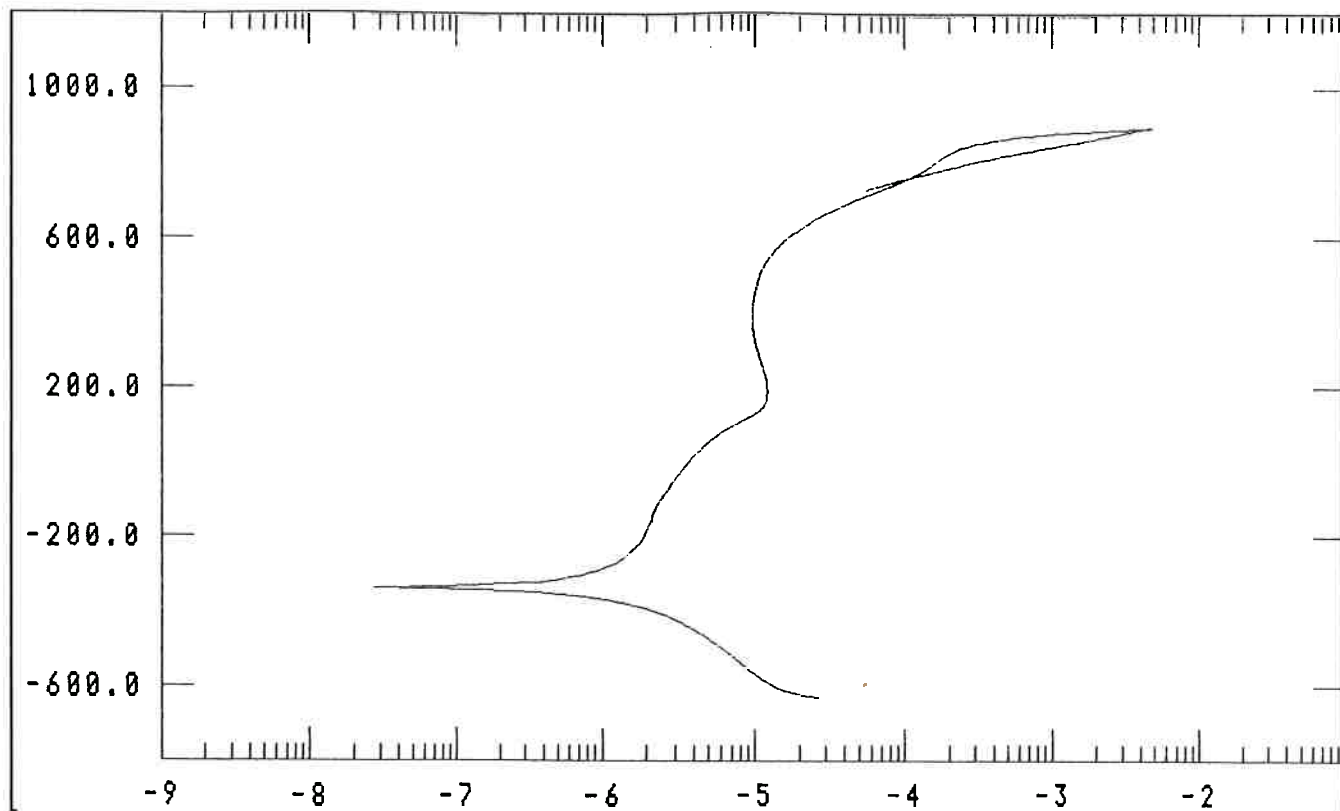
O íon Cl^- , e em menor grau outros halogênios, quebram ou impedem a formação da camada passiva no Níquel, adsorvendo-se na camada aderida à superfície do metal, competindo com o O_2 e o OH^- dissolvidos. Quando em contato com a superfície de metal, o Cl^- favorece a hidratação dos íons metálicos, facilitando a entrada em solução destes íons (em oposição ao efeito do Oxigênio adsorvido). Isto ocorre localmente na superfície, em sítios de nucleação determinados talvez pela estrutura ou espessura da camada passiva, e origina uma corrosão localizada, que é chamada de corrosão por pite (UHLIG 1963).

É fácil perceber que a concentração de íons Cl^- na solução pode facilitar a nucleação de pites no metal (abaixando o potencial de pite), no sentido em que existindo maior quantidade destes íons em solução, a adsorção deles na camada passiva é facilitada (TRABANELLI 1970).

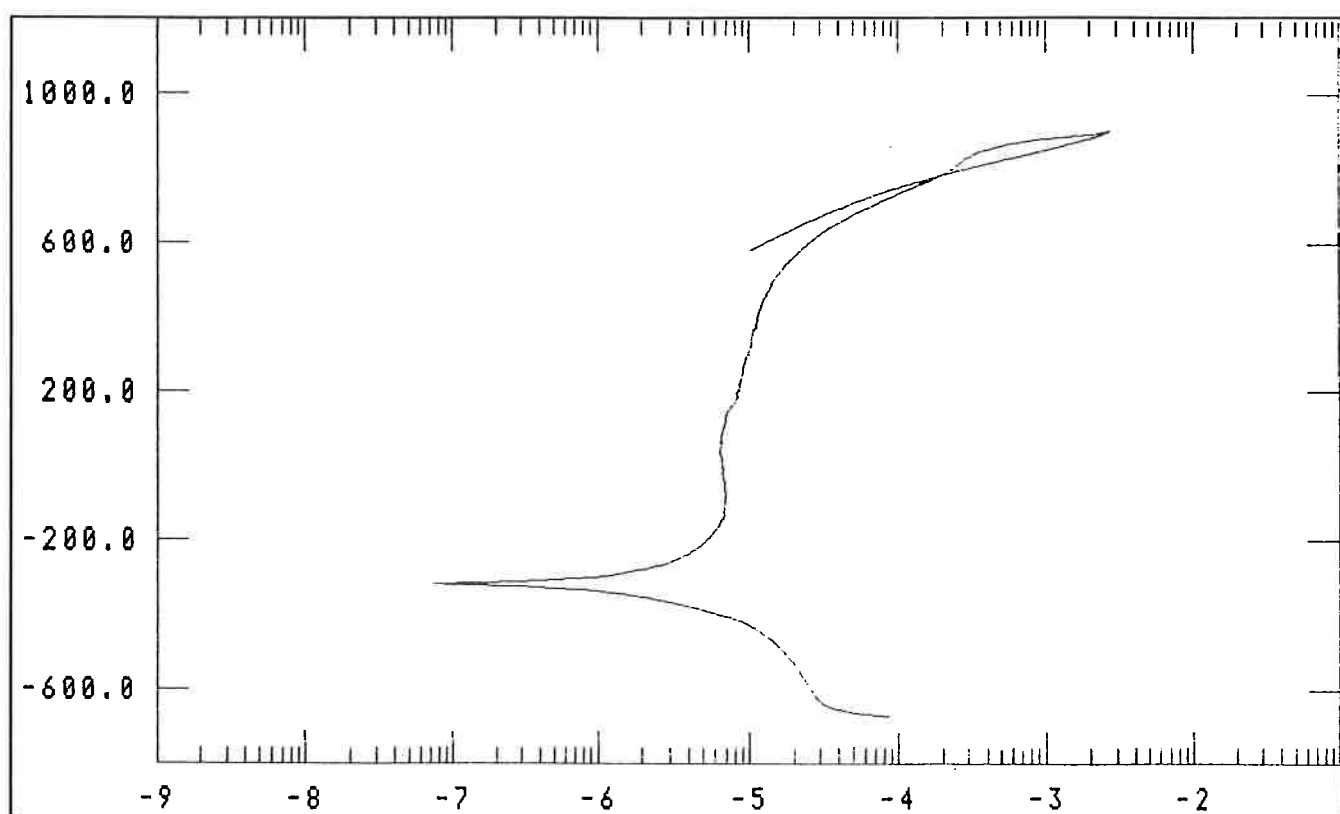
Nas páginas seguintes estão apresentadas as curvas para as concentrações de 10%, 15% e 20% NaCl. As curvas a 3,5% estão apresentadas na seção anterior (curvas 4.2.6 a 4.2.10).



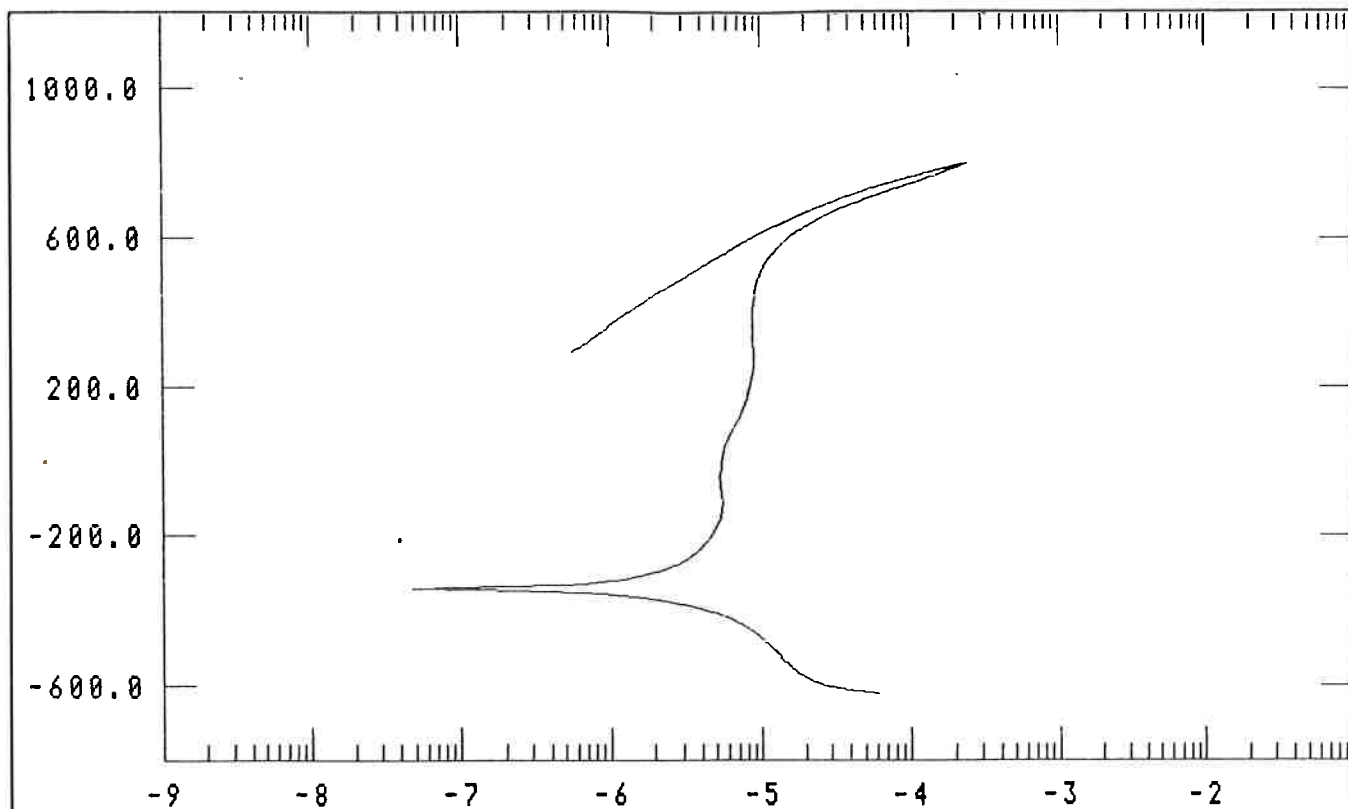
Curva 4.3.1: Curva 1 de polarização a 10% NaCl (1 mV/s) E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos polidos a 3μm.



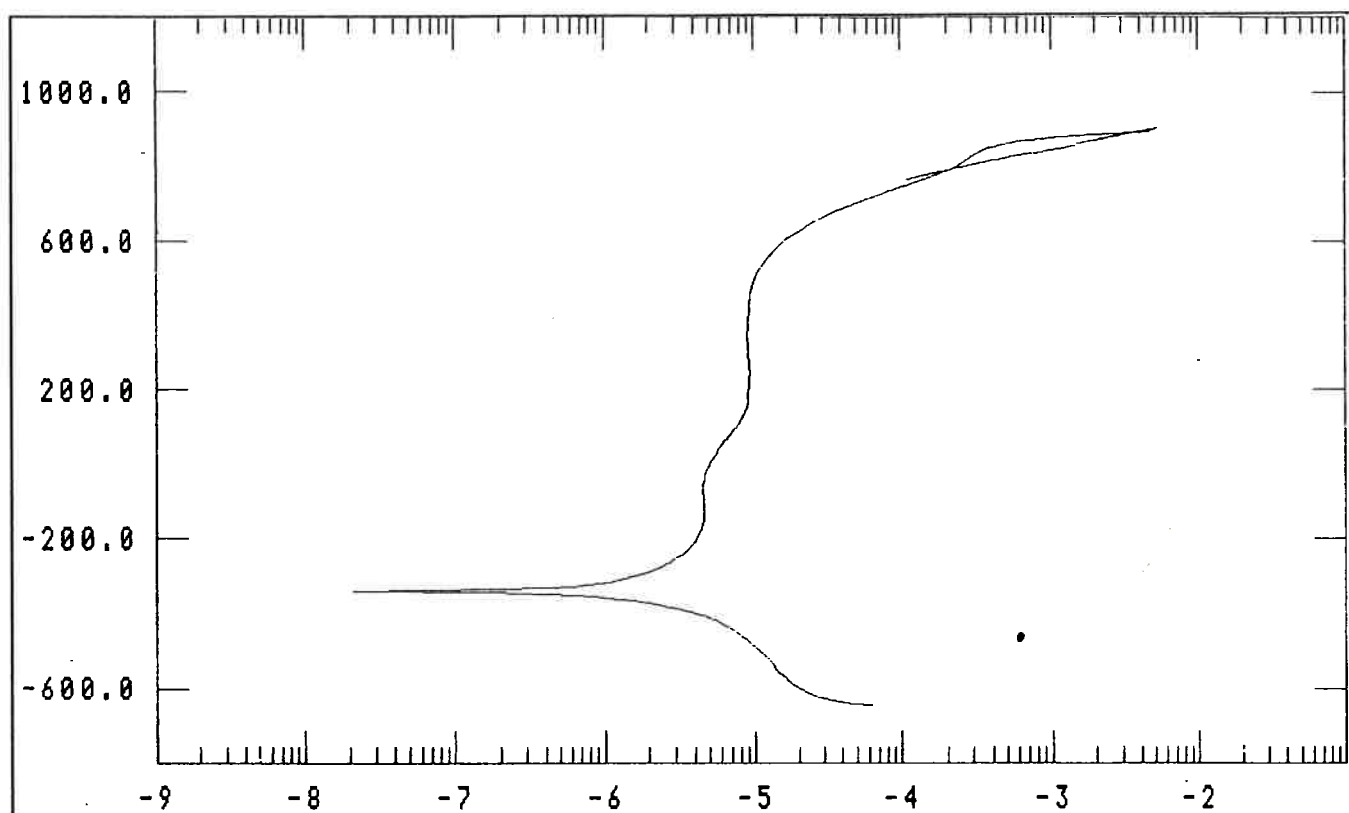
Curva 4.3.2: Curva 2 de polarização a 10% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$,
com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.



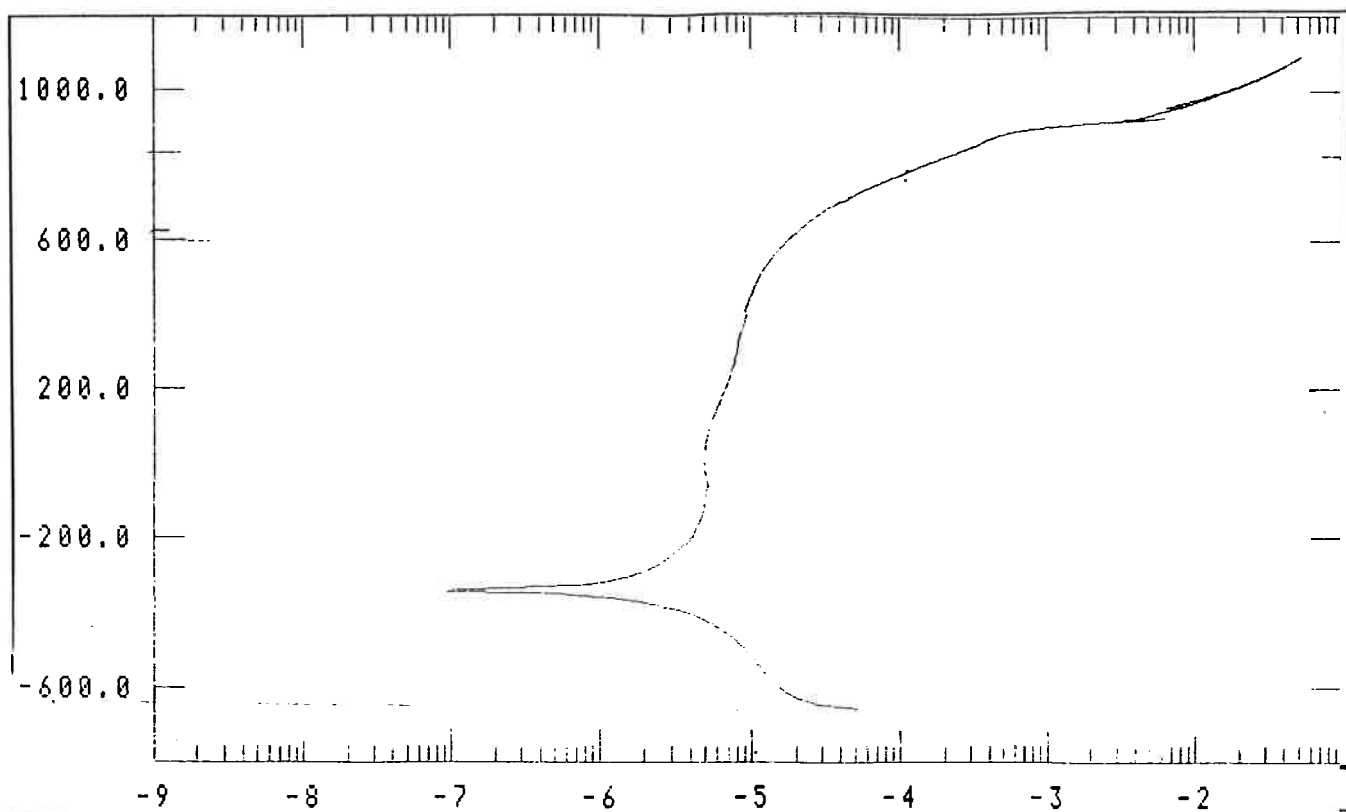
Curva 4.3.3: Curva 3 de polarização a 10% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$,
com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.



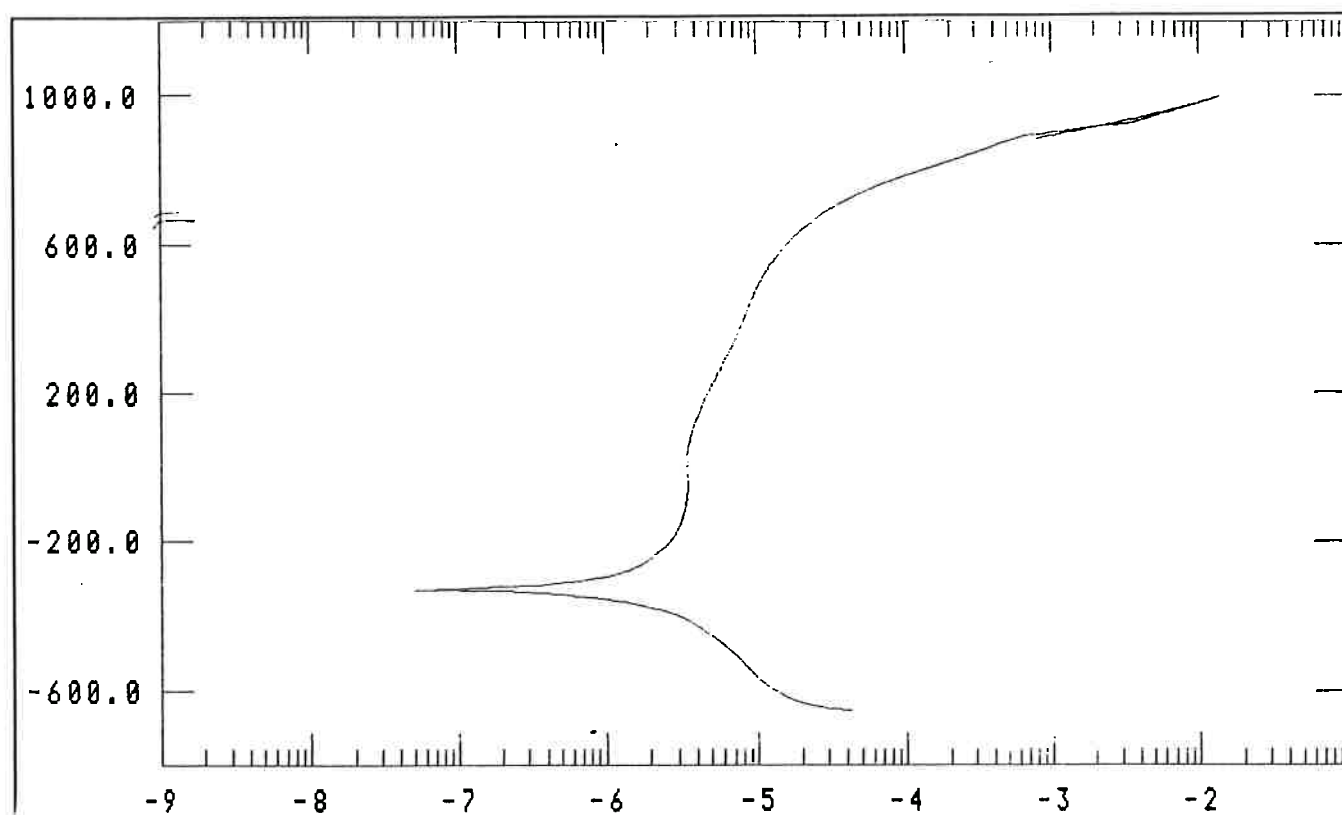
Curva 4.3.4: Curva 4 de polarização a 10% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área} (\text{A}/\text{cm}^2)$,
com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.



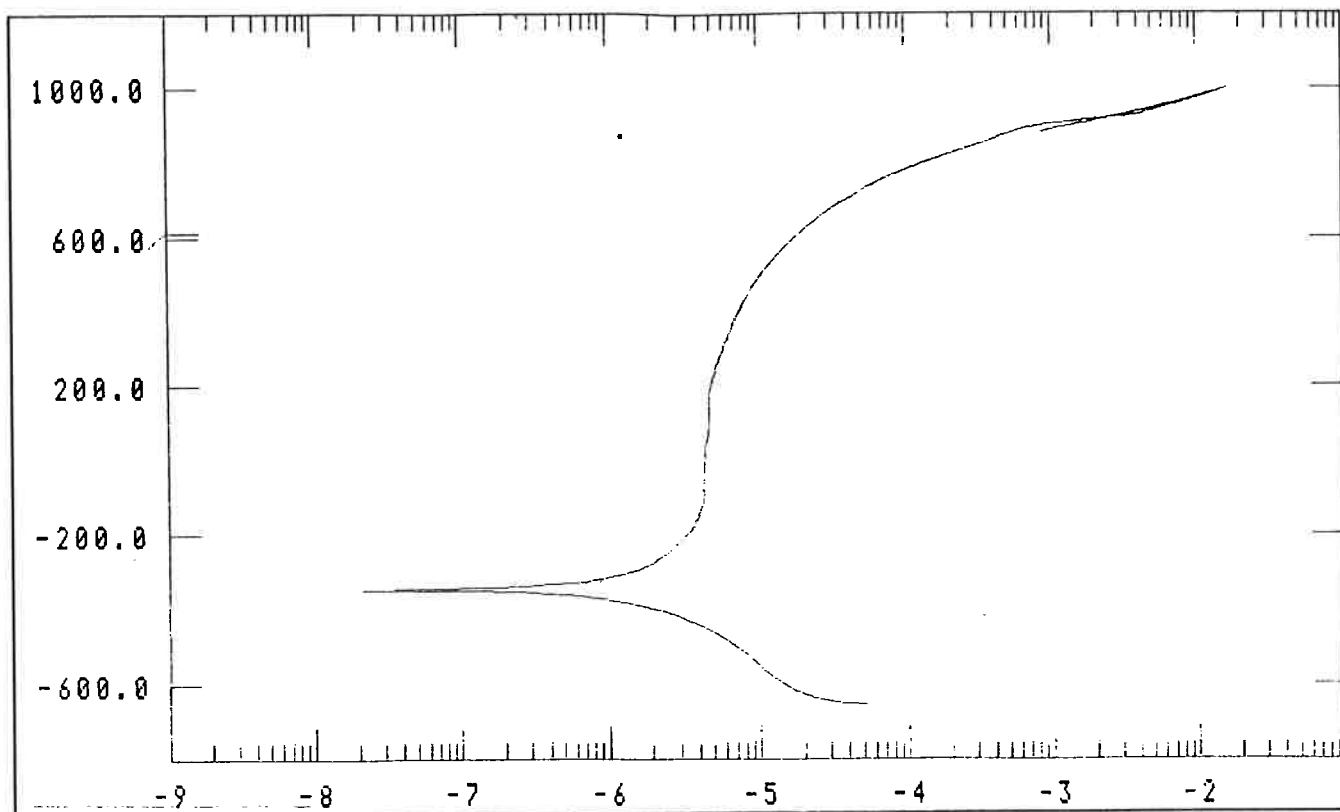
Curva 4.3.5: Curva 5 de polarização a 10% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área} (\text{A}/\text{cm}^2)$,
com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.



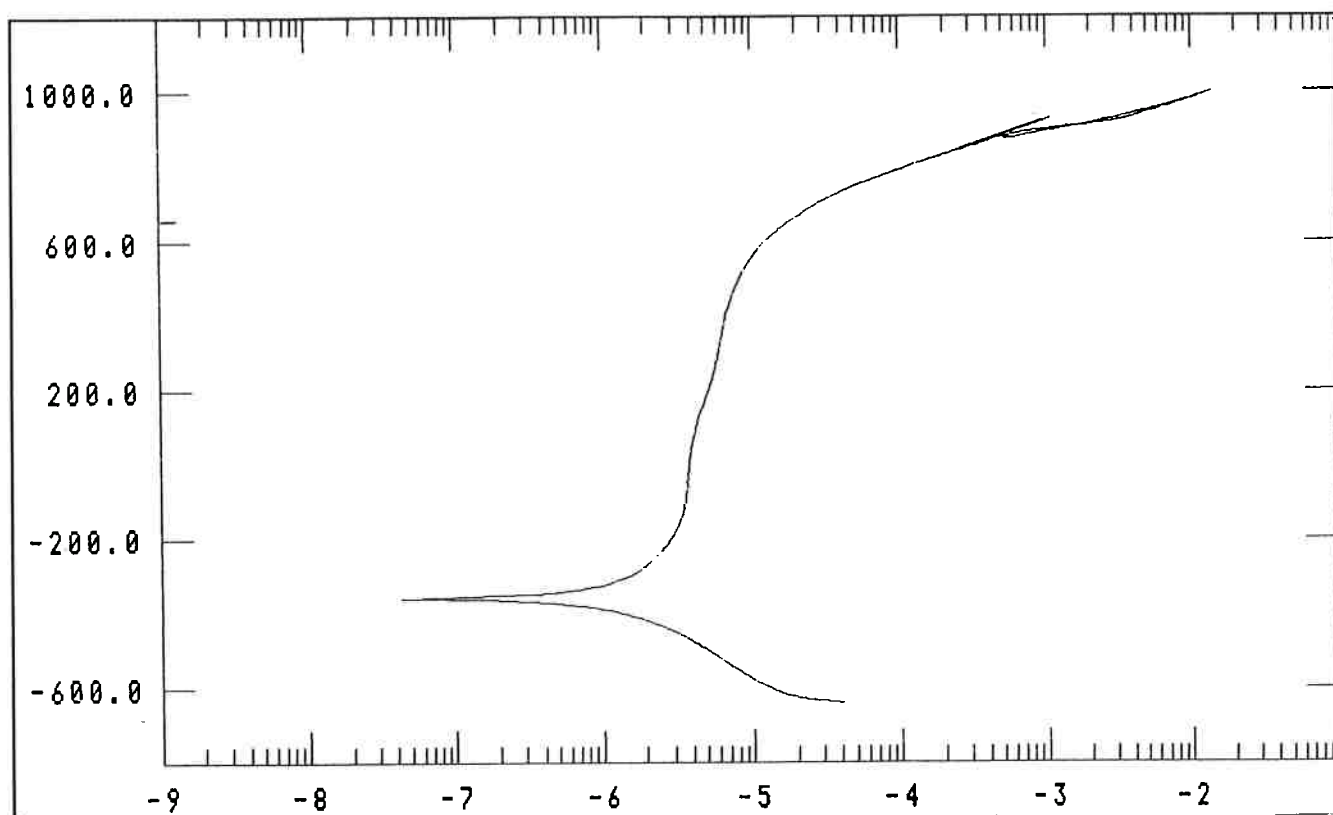
Curva 4.3.6: Curva 1 de polarização a 15% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.



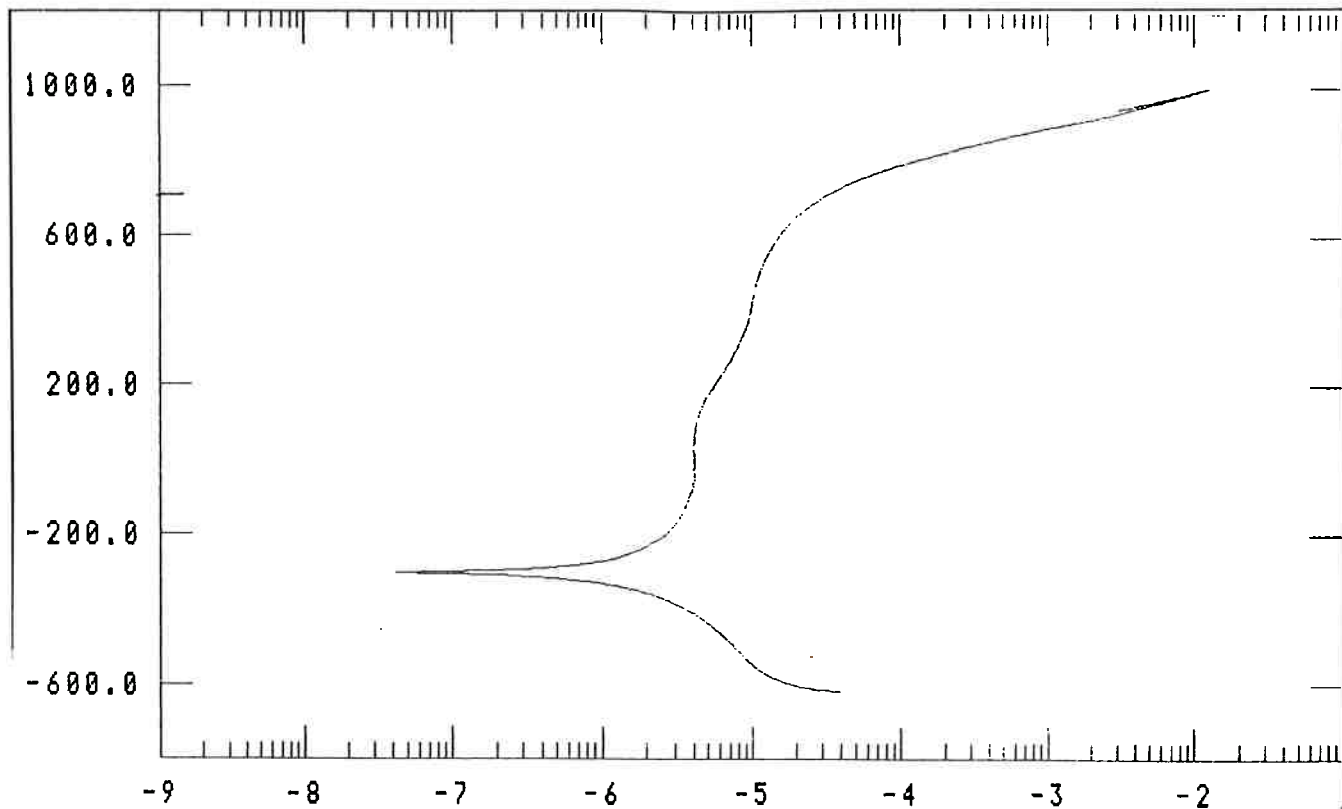
Curva 4.3.7: Curva 2 de polarização a 15% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.



Curva 4.3.8: Curva 3 de polarização a 15% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$,
com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.

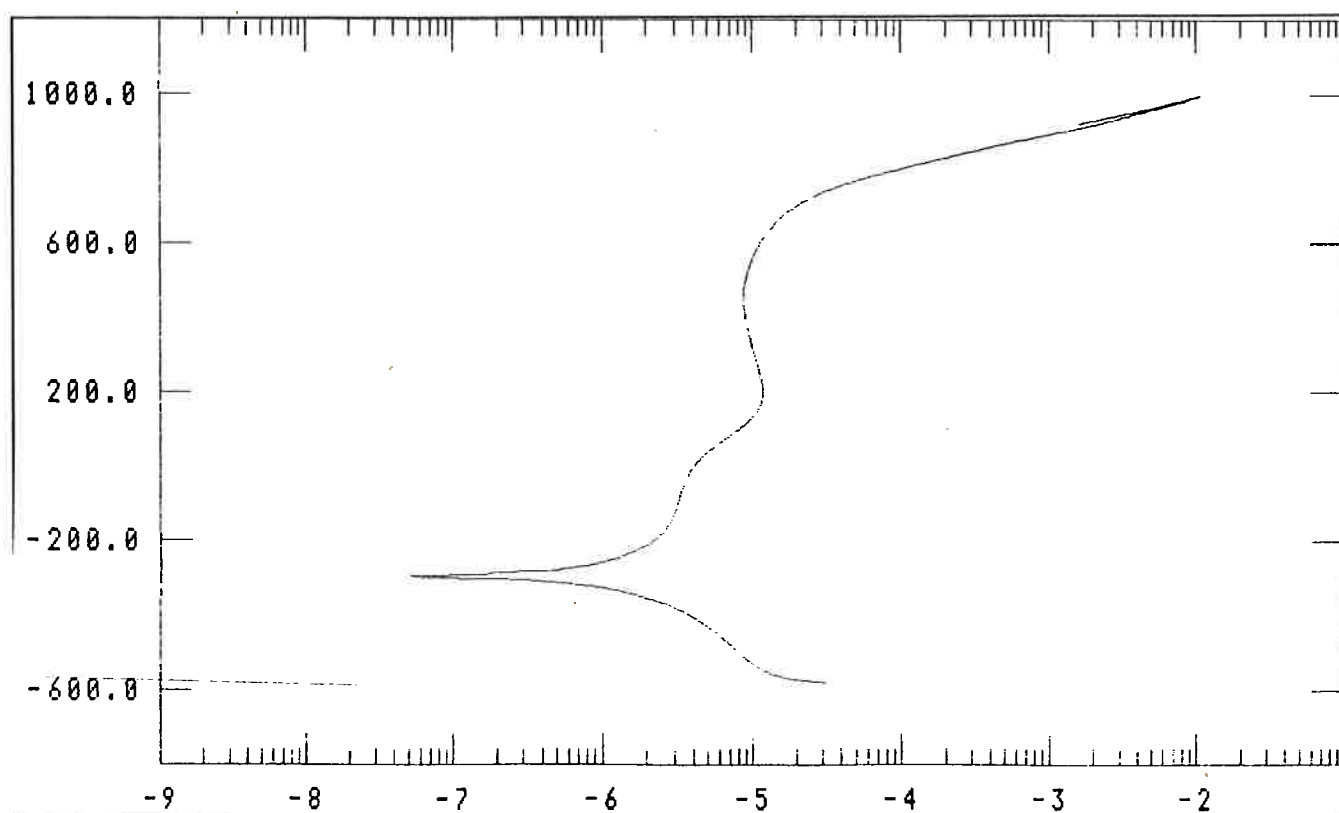


Curva 4.3.9: Curva 4 de polarização a 15% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$,
com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.



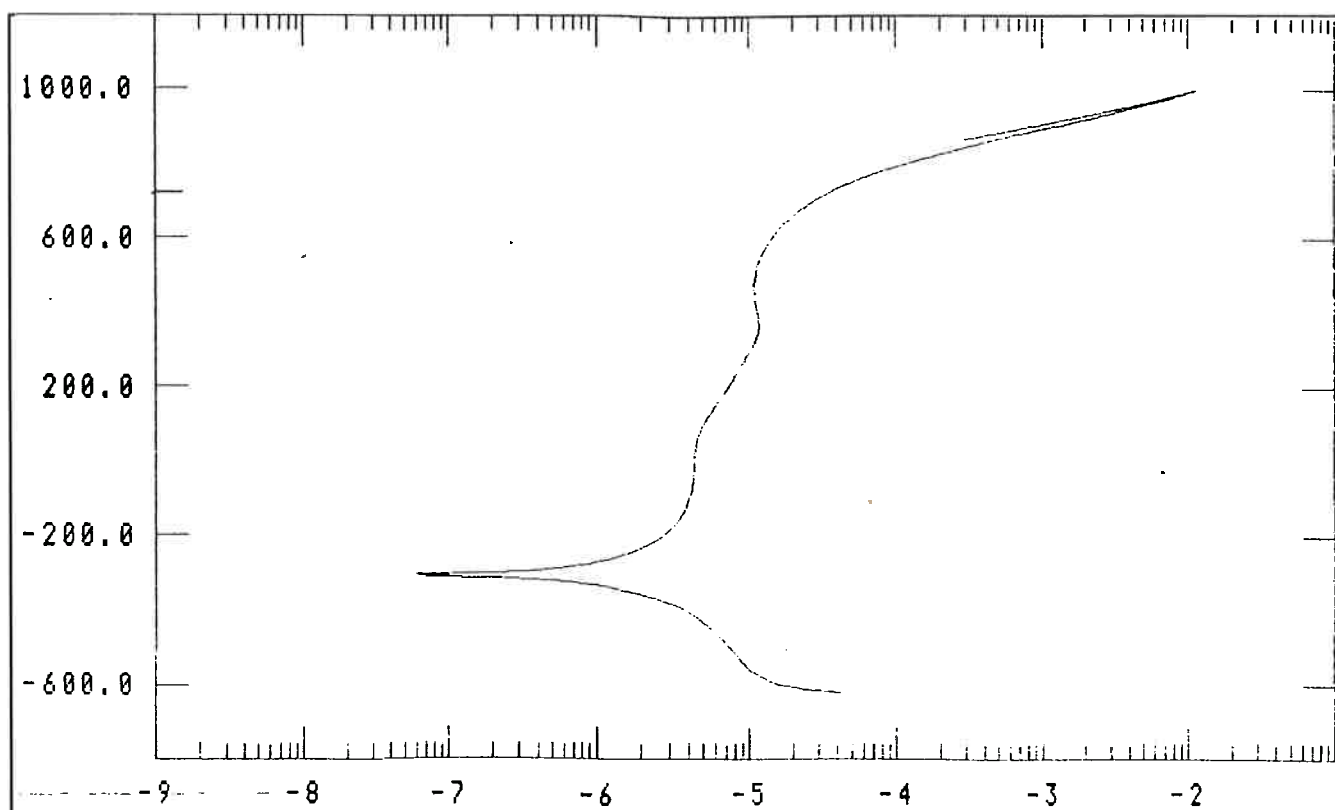
Curva 4.3.10: Curva 5 de polarização a 15% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos polidos a 3μm.

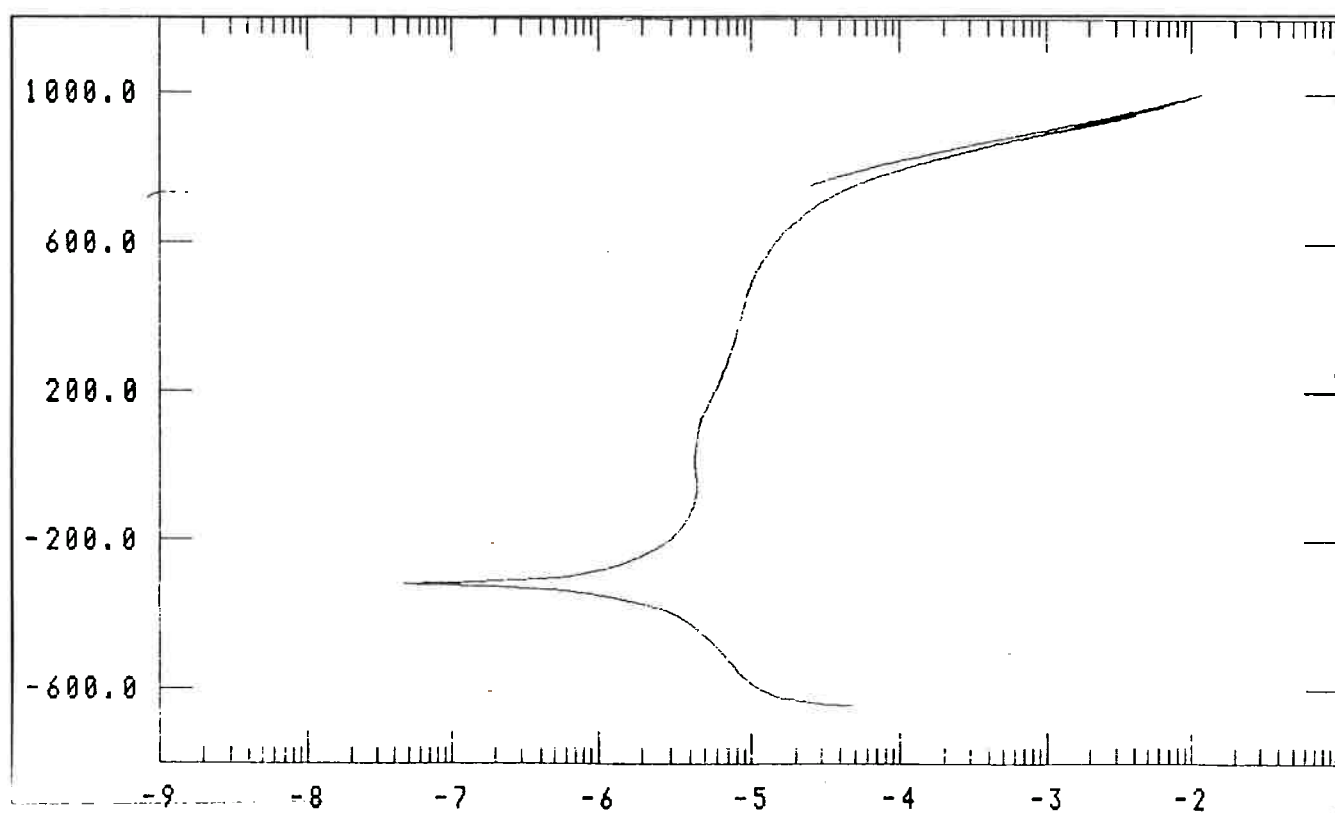


Curva 4.3.11: Curva 1 de polarização a 20% NaCl (1 mV/s)

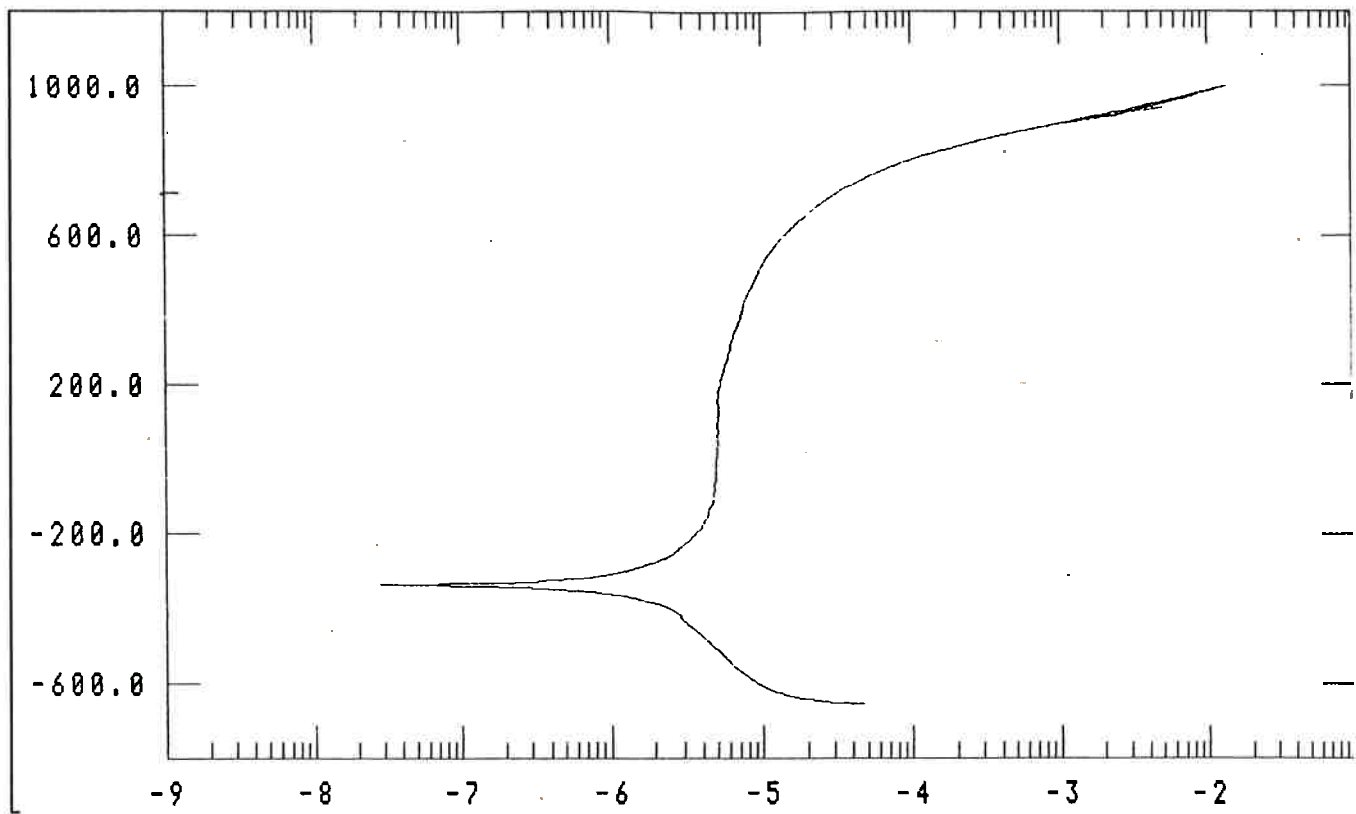
E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos polidos a 3μm.



Curva 4.3.12: Curva 2 de polarização a 20% NaCl (1 mV/s)
 $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.



Curva 4.3.13: Curva 3 de polarização a 20% NaCl (1 mV/s)
 $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico e corpos polidos a $3\mu\text{m}$.



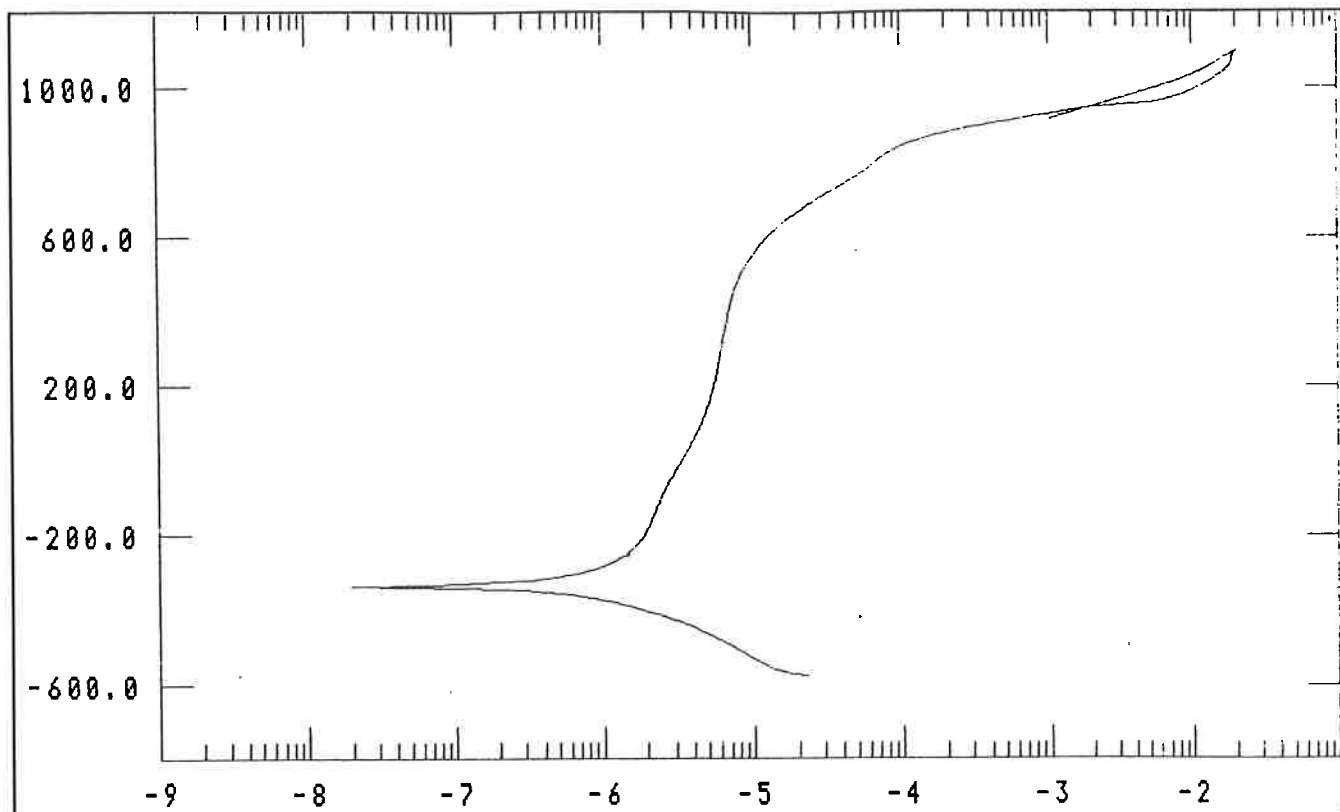
Curva 4.3.14: Curva 4 de polarização a 20% NaCl (1 mV/s)
E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos polidos a 3μm.

4.4 Efeito da condição superficial de corpo-de-prova

A condição superficial do corpo-de-prova significa o tipo de acabamento que ele recebeu antes de ser submetido ao ensaio. Uma superfície lixada possui uma rugosidade grande, ao passo que uma polida quase não apresenta riscos. Esta rugosidade significa uma falta de uniformidade da camada passiva (estrutural e de espessura), que promove adsorção de íons Cl^- , nucleando pites no material.

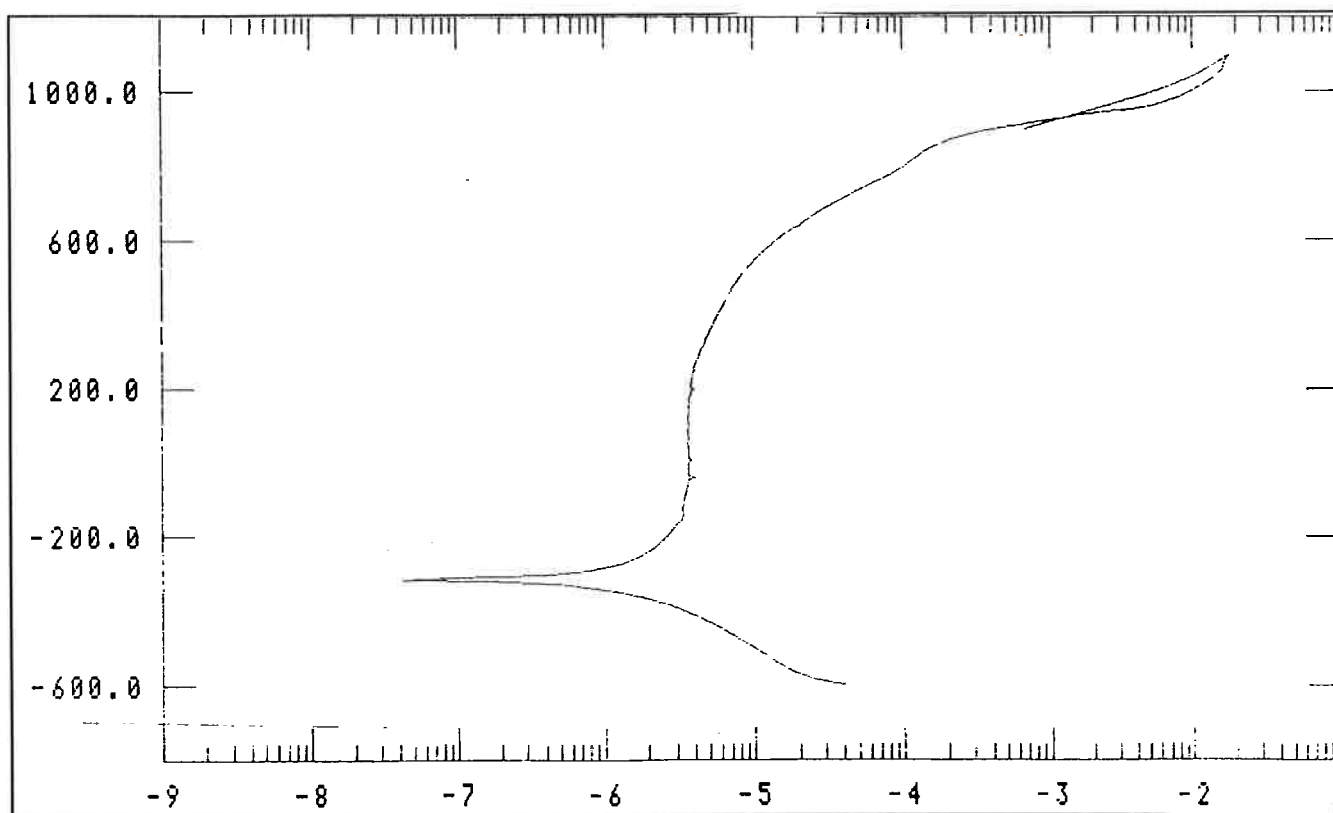
No caso da superfície polida, a camada passiva é mais uniforme, o que significa que os íons Cl^- não possuem regiões preferenciais para se adsorver. Sem estes pontos de adsorção, estes íons se adsorvem uniformemente pela superfície do metal, fazendo com que a nucleação de pites seja caracterizada apenas estatisticamente.

A seguir estão apresentadas as curvas para um acabamento de lixa grana 600, a 3,5% NaCl, que devem ser comparadas com as curvas com polimento a $3\text{ }\mu\text{m}$ (curvas da seção 4.2, numeradas 4.2.6 a 4.2.10).



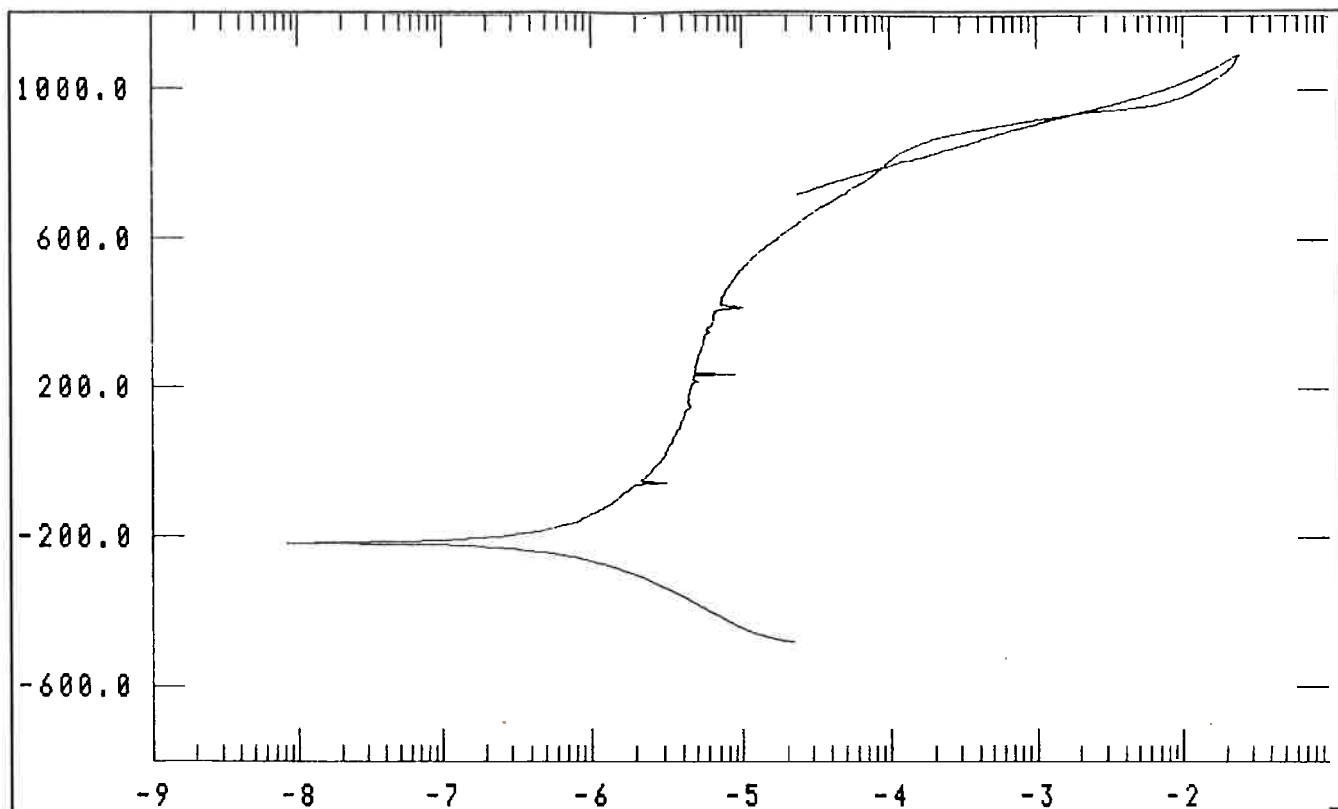
Curva 4.4.1: Curva 1 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos lixados com lixa grana 600.



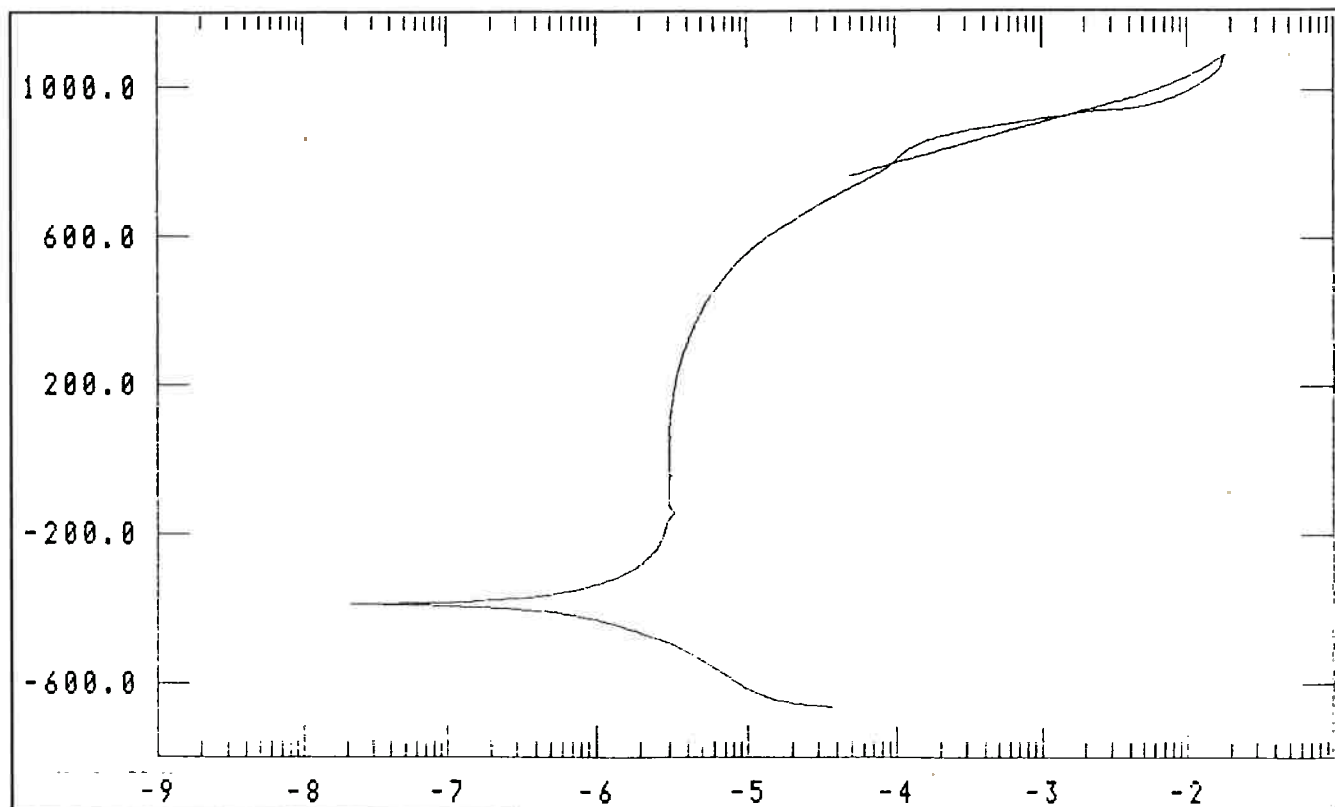
Curva 4.4.2: Curva 2 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos lixados com lixa grana 600.



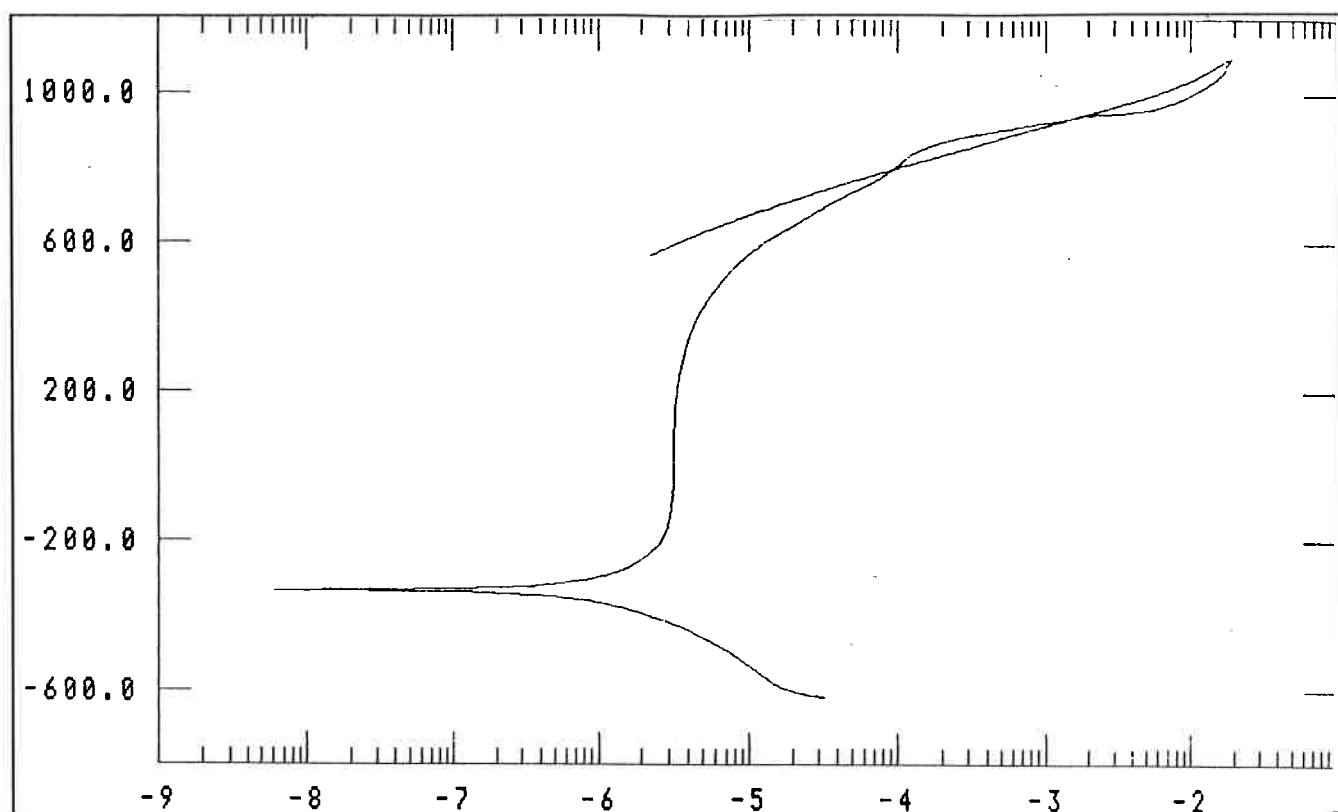
Curva 4.4.3: Curva 3 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos lixados com lixa grana 600.



Curva 4.4.4: Curva 4 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos lixados com lixa grana 600.



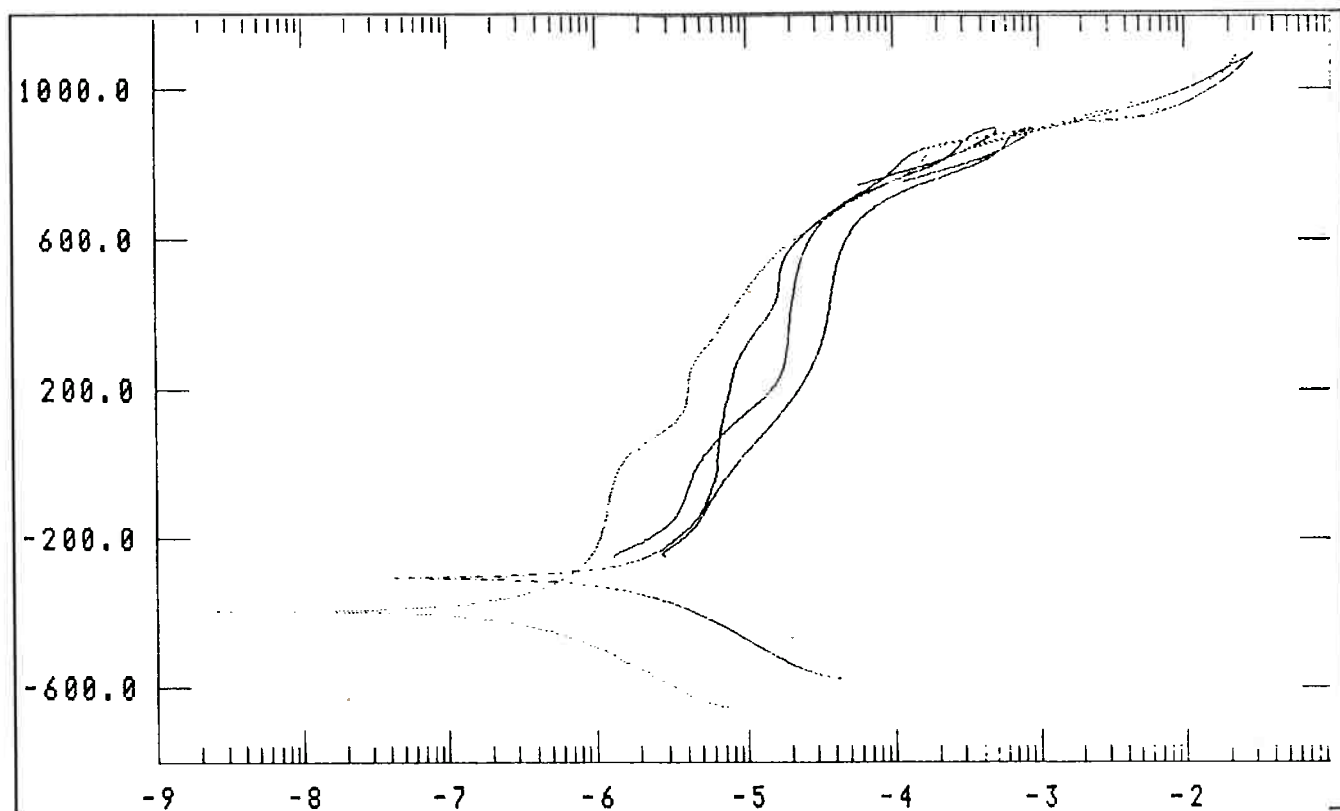
Curva 4.4.5: Curva 5 de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos lixados com lixa grana 600.

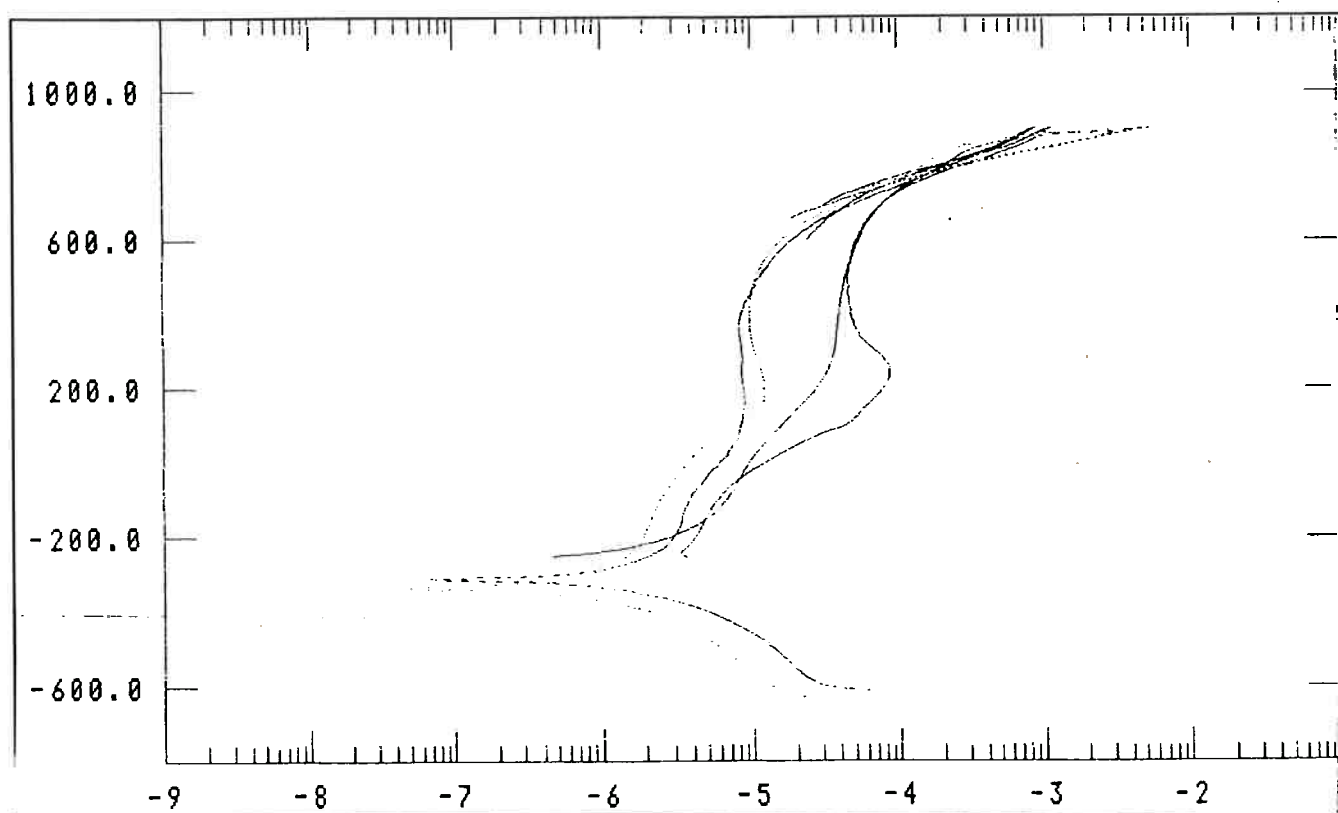
4.5 Discussão dos Resultados

Para melhor interpretação dos resultados, as próximas curvas são superposições das curvas obtidas para as diversas condições de ensaio.

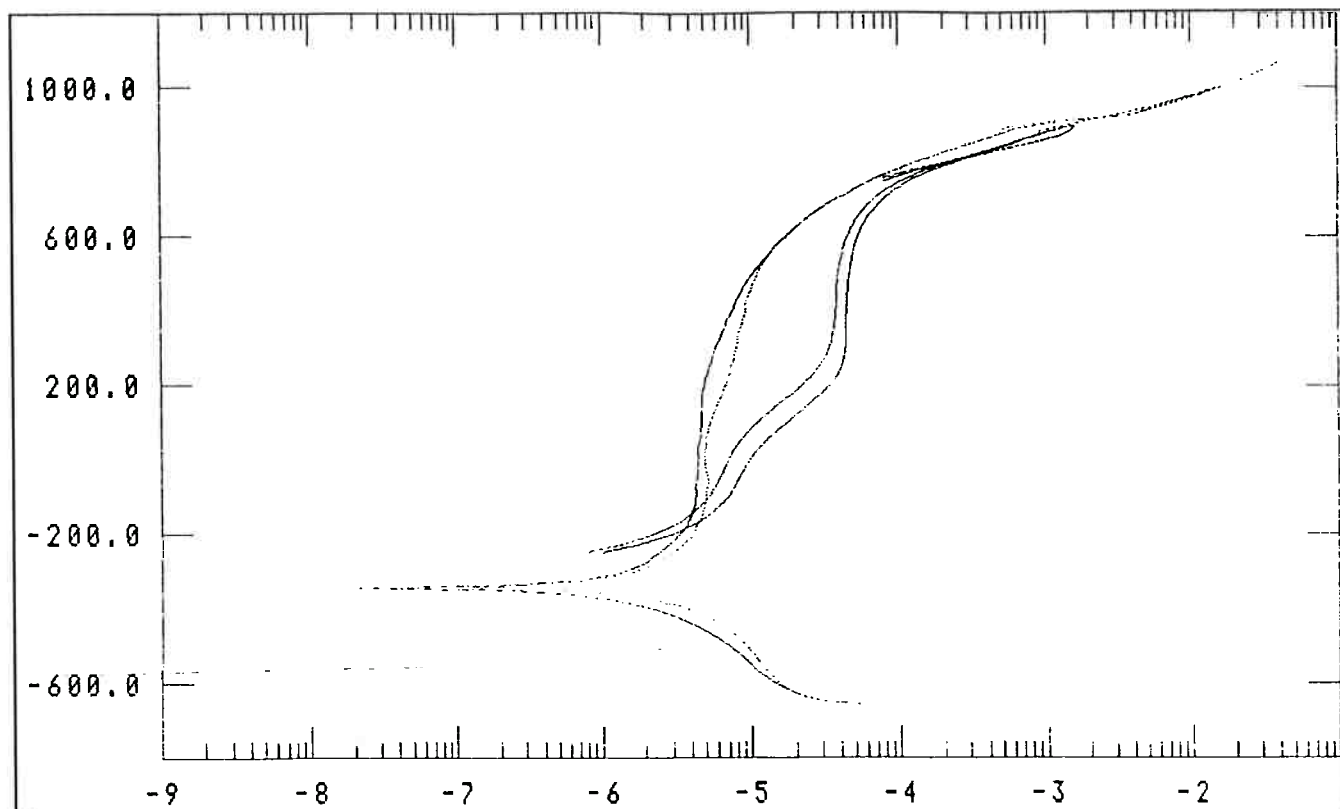
As quatro primeiras curvas (4.5.1 a 4.5.4) ilustram o efeito da velocidade de ensaio sobre os resultados, para todas as concentrações. Podemos perceber que as curvas para as diferentes velocidades ensaiadas (1 mV/s e 5 mV/s) são bem diferentes: altas velocidades geram curvas com densidades de correntes muito altas para se caracterizar um estado passivo do metal.



Curva 4.5.1: Curvas de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s e 5mV/s)
 $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico e corpos polidos a 3 μm .

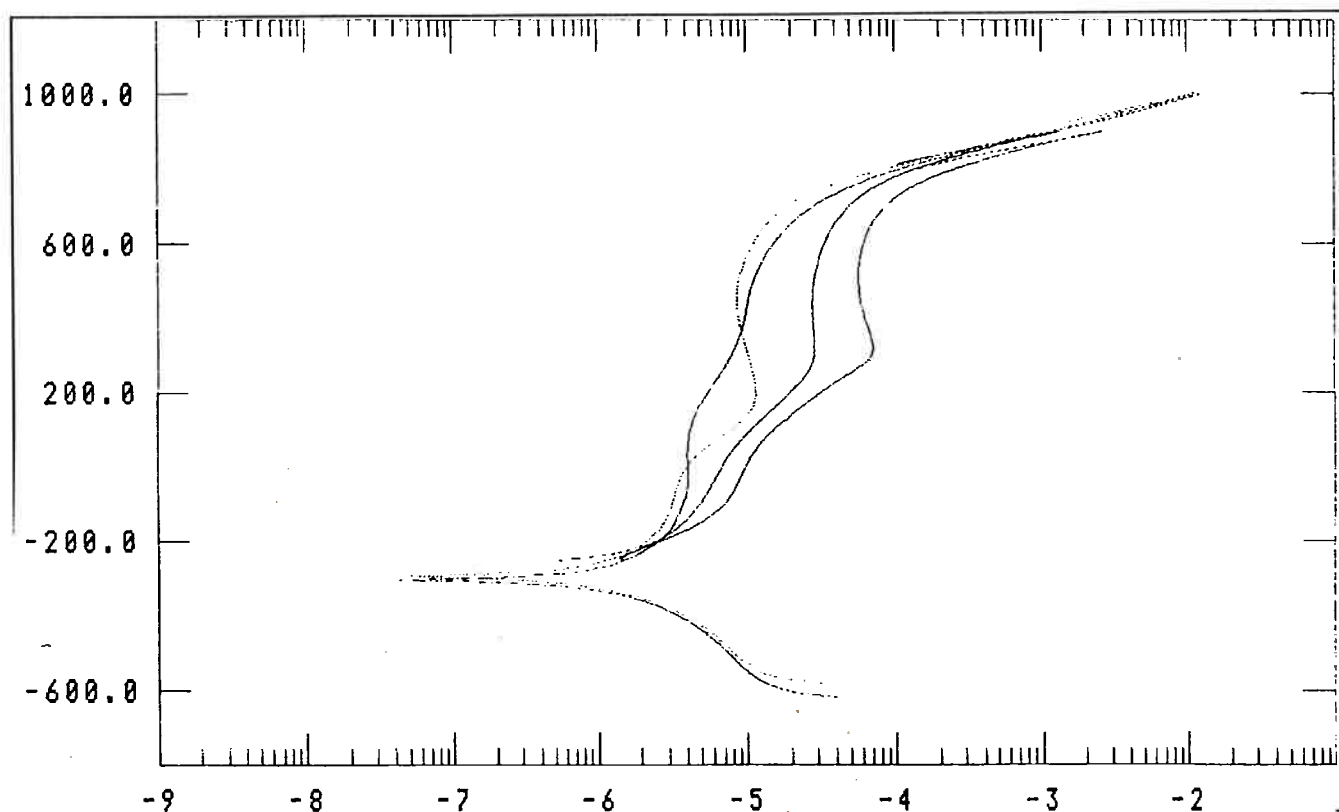


Curva 4.5.2: Curvas de polarização a 10% NaCl (1 mV/s e 5mV/s)
 $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico e corpos polidos a 3 μm .



Curva 4.5.3: Curvas de polarização a 15% NaCl (1 mV/s e 5mV/s)

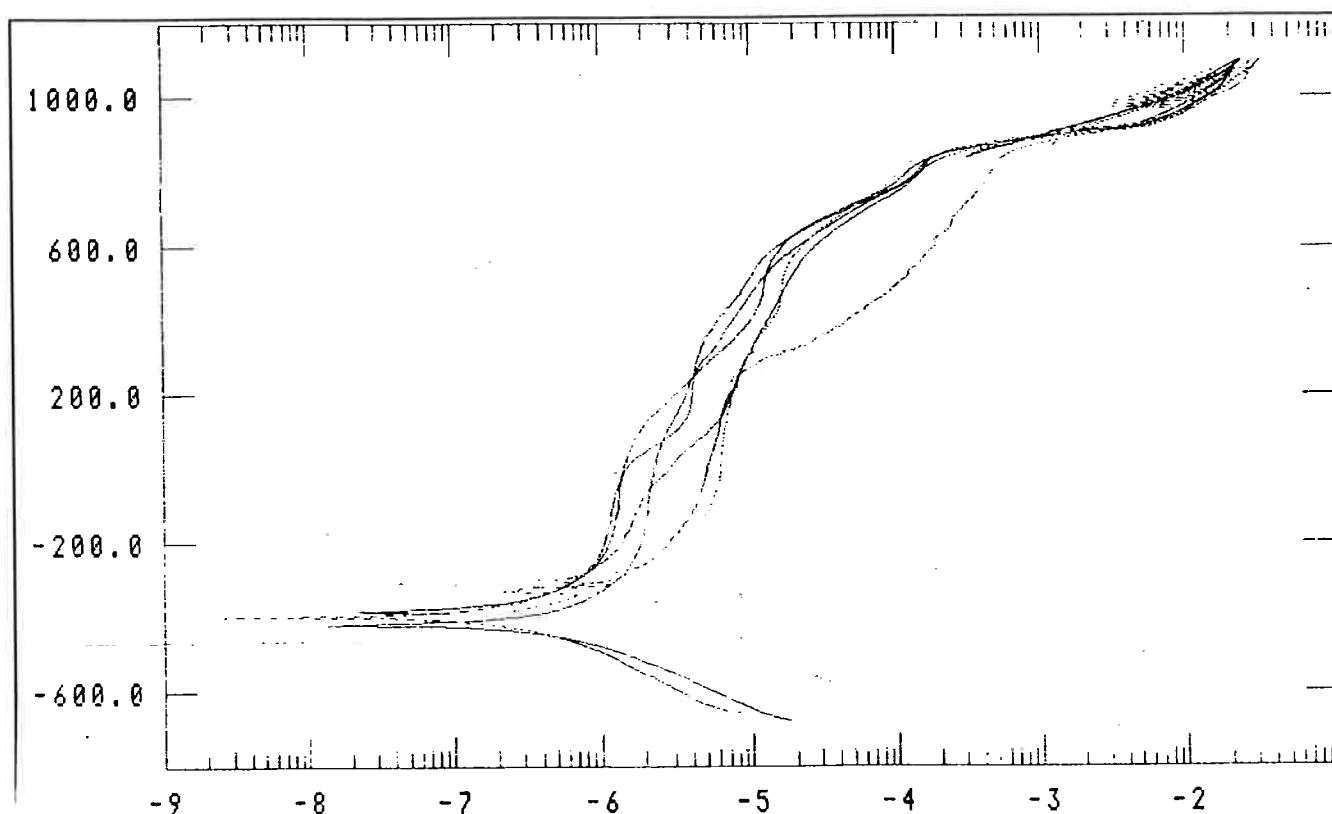
E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos polidos a 3 μ m.



Curva 4.5.4: Curvas de polarização a 20% NaCl (1 mV/s e 5mV/s)

E(mV) X I/área(A/cm²), com trecho catódico e corpos polidos a 3 μ m.

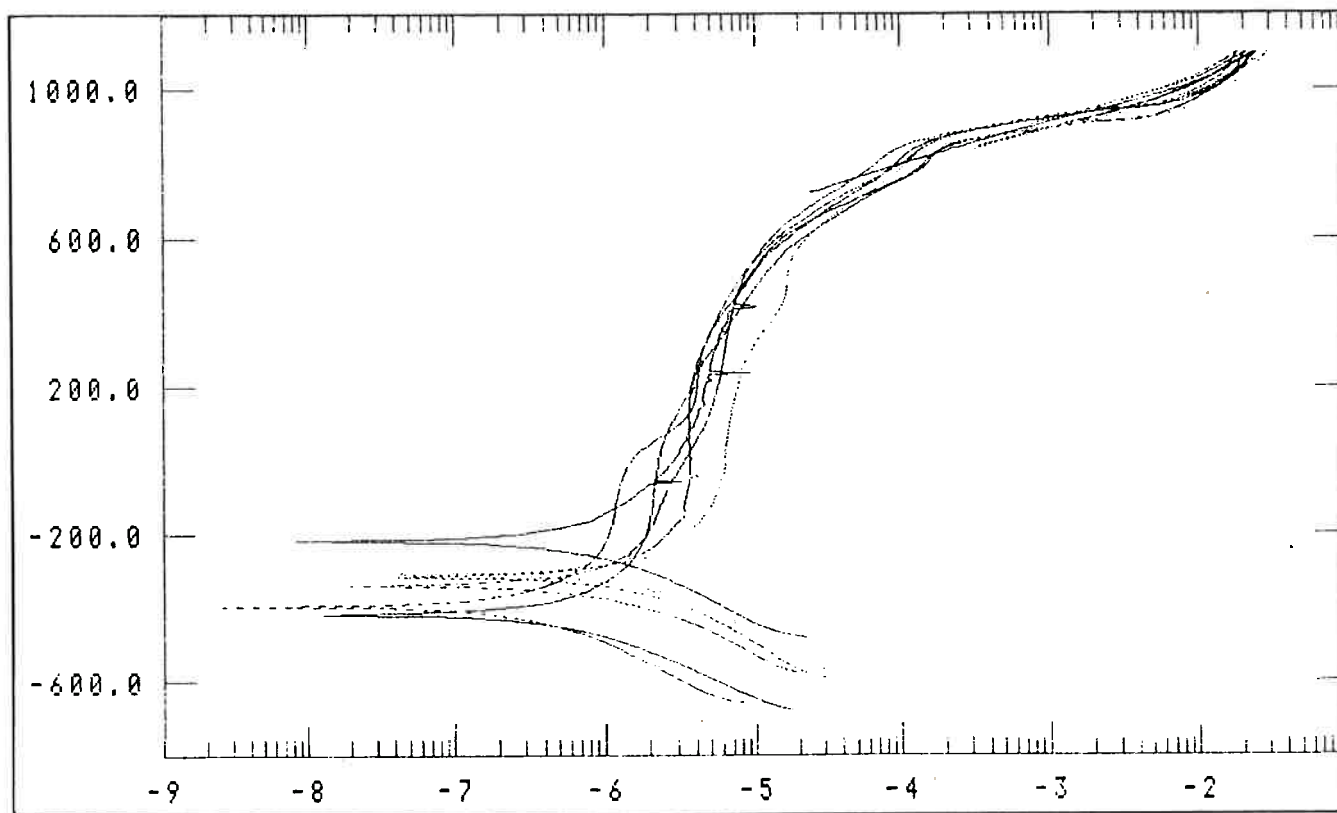
Para a utilização ou não de trecho catódico nas curvas, a principal conclusão retirada é que, como já foi dito, a utilização do trecho catódico confere maior reprodutibilidade às curvas. Quanto à alteração do potencial de pite, as curvas todas (com e sem trecho catódico), apresentaram-se aproximadamente coincidentes, indicando, talvez, que a polarização catódica não altera o potencial de pite.



Curva 4.5.5: Curvas de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com e sem trecho catódico (corpos polidos a $3 \mu\text{m}$).

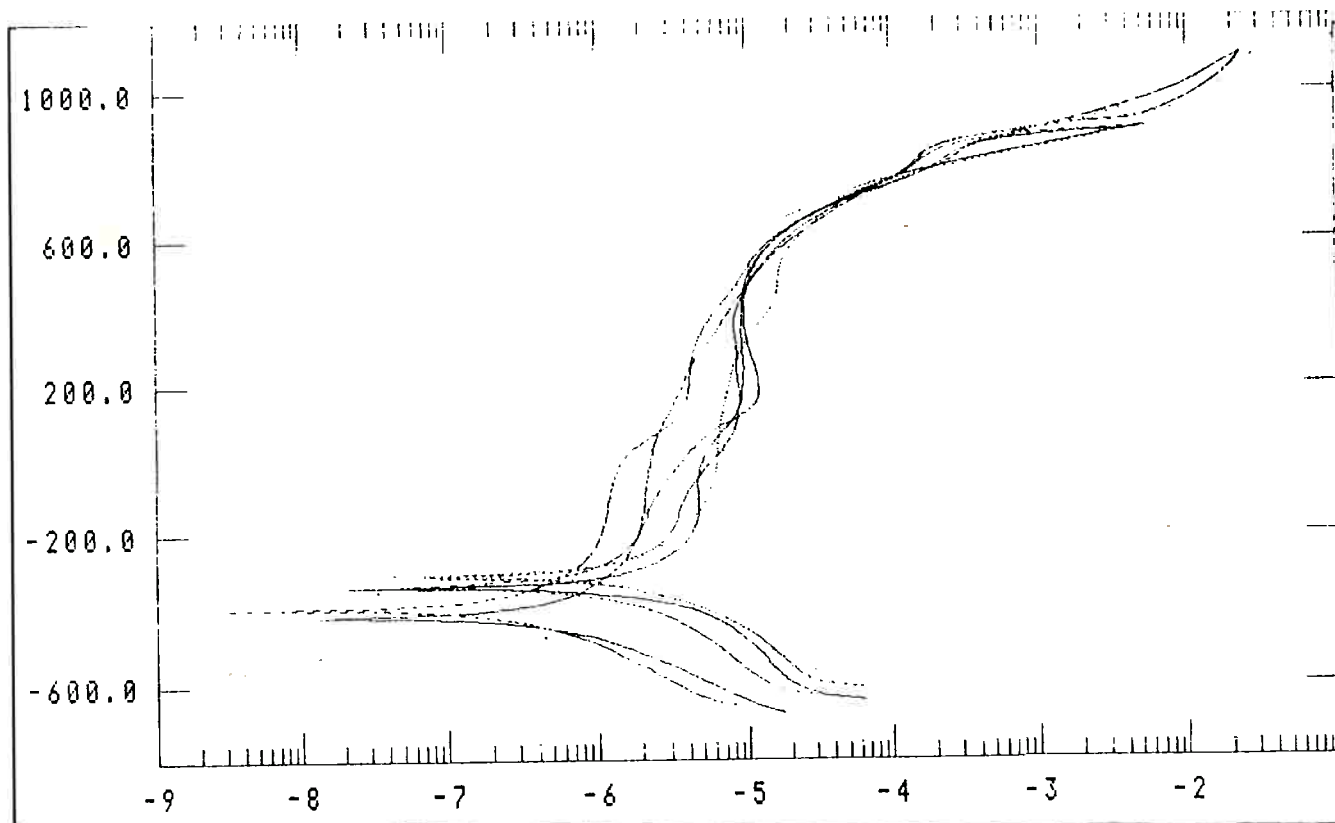
No caso da condição superficial do corpo-de-prova, as curvas novamente apresentaram-se aproximadamente coincidentes, significando que a variação do acabamento não tem influência decisiva sobre os resultados. Isto se deve à grande

resistência do material à corrosão por pite, que tanto na condição lixada como na polida tem condição de manter passivo o material.

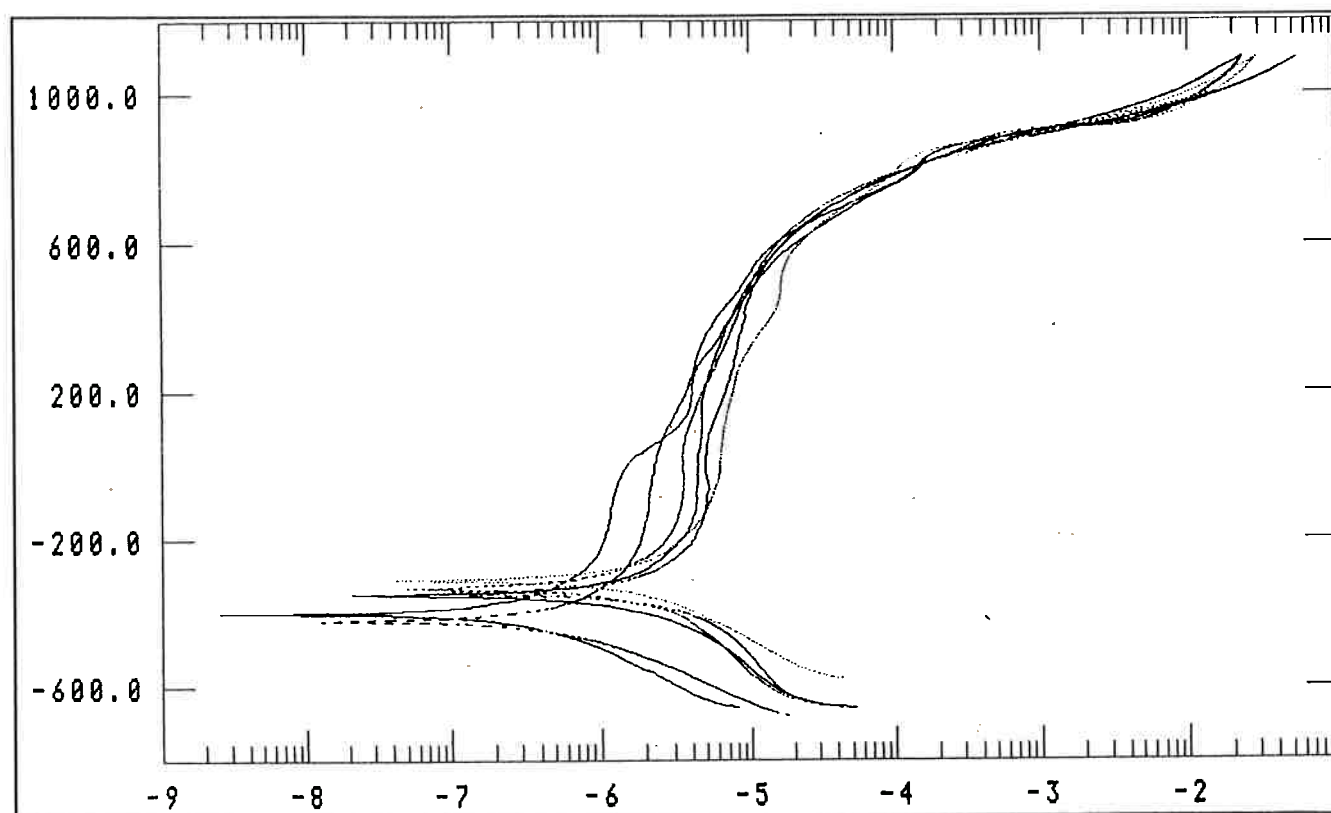


Curva 4.5.6: Curvas de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico para corpos polidos a 3 μm e lixados até lixa grana 600.

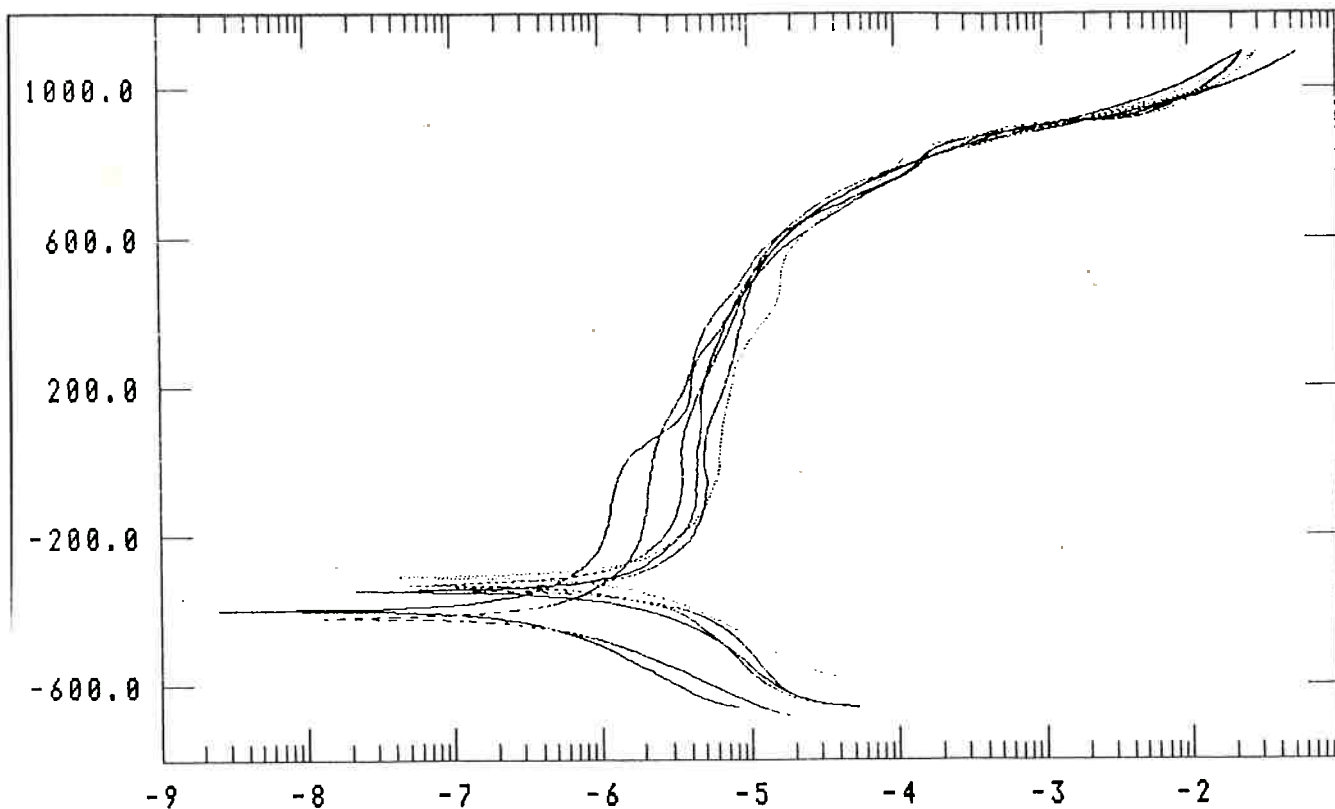
Quando a concentração foi variada, novamente as curvas se apresentaram agrupadas, para todas as concentrações. Se utilizado, o método das tangentes confirma que, na média, ocorre uma queda do valor do potencial de pite quando se aumenta a concentração do eletrólito. Entretanto, se considerarmos o erro inerente a este processo de determinação do E_p e o agrupamento das curvas, concluímos que não se pode definir com exatidão um comportamento a partir destas curvas. É necessário realizar curvas com uma amplitude maior de concentrações de NaCl, para que se possa definir um padrão de comportamento.



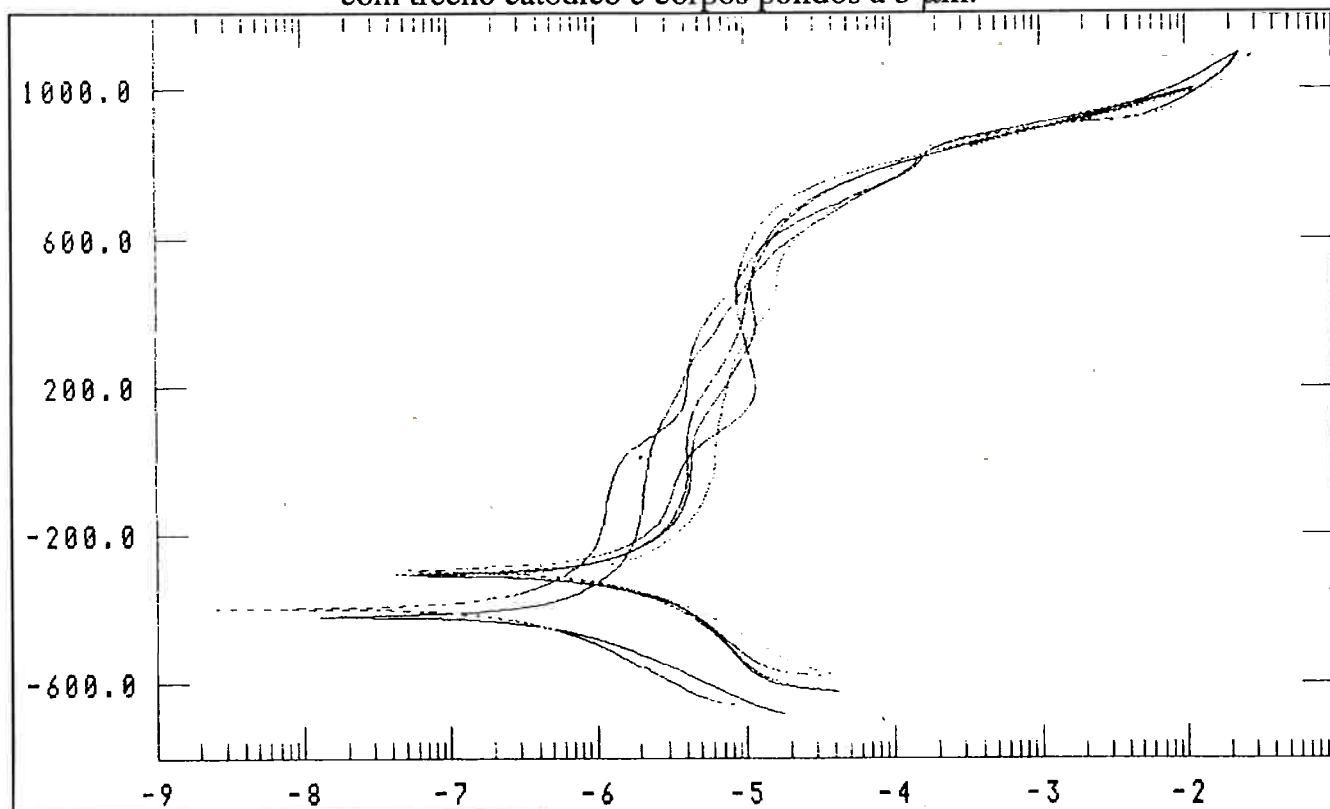
Curva 4.5.7: Curvas de polarização a 3,5% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$,
com trecho catódico e corpos polidos a 3 μm .



Curva 4.5.8: Curvas de polarização a 10% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$,
com trecho catódico e corpos polidos a 3 μm .



Curva 4.5.9: Curvas de polarização a 15% NaCl (1 mV/s) $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$,
com trecho catódico e corpos polidos a 3 μm .



Curva 4.5.10: Curvas de polarização a 20% NaCl (1 mV/s)
 $E(\text{mV}) \times I/\text{área}(\text{A}/\text{cm}^2)$, com trecho catódico e corpos polidos a 3 μm .

5. CONCLUSÕES

- A liga Hastelloy C276 não apresentou diferenças no comportamento anódico em solução de NaCl quando foram variadas as condições experimentais do trecho catódico (com e sem), do acabamento superficial (lixado e polido) e da concentração da solução (3,5%, 10%, 15% e 20% NaCl);
- Altas velocidades de varredura afetam claramente a densidade de corrente passiva (i_{pass}) para esta liga;
- A liga Hastelloy C276 sofre corrosão localizada em NaCl com morfologia similar à da corrosão por pite, sendo, no entanto, as cavidades formadas pouco profundas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- Obtenção de curvas potenciodinâmicas para soluções mais concentradas de NaCl (acima de 30%), com trecho catódico e velocidades de varredura de 1 mV/s;
- Obtenção de curvas potenciodinâmicas para velocidades de varreduras menores, por exemplo de 0,1 mV/s;
- Obtenção de curvas potenciodinâmicas, variando outros parâmetros importantes, como tempo de imersão, temperatura de ensaio e agitação da solução.
- Análise da composição e natureza da camada amarelada de produto formado na superfície dos corpos-de-prova.

7. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Neusa Alonso, pela paciência e compreensão que ela sempre teve comigo, sem as quais a realização deste trabalho teria sido bem mais difícil.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, D. C., HEUBNER, U., HERDA, W. R., Recent Alloy Development in the Ni-Cr-Mo Alloy System, In: Corrosion Review, Mar 1994. v.12, p.275-303.
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS, **Metals Handbook**, 9. ed. Metals Park, Ohio, 1978a, v.13, p.641-657
- AMERICAN SOCIETY FOR METALS, **Metals Handbook**, 9. ed. Metals Park, Ohio, 1987b, v.2, p.428-445
- BROWN, M. H., The Relationship of Heat Treatment to the Corrosion Resistance of Stainless Alloys, In: Corrosion, Out 1969. v.25, p.438-443.
- EVERHART, J. L., Engineering Properties of Nickel and Nickel Alloys, New York - London: Plenum Press, 1971. cap.3, p.46-57.
- HOAR, T. P., The Production and Breakdown of the Passivity of Metals, In: Corrosion Science, Jun 1967. v.7, p.341-355.
- OKAMOTO, G., SHIBATA, T. apud BÉRANGER, G., LEMAÎTRE, C., La Passivité des Aciers Inoxydables, In: Mémoires et Etudes Scientifiques de la Revue de Métallurgie, Dez 1988. v.85, p.675-681.
- RAMANATHAN, L. V., Corrosão e seu Controle, Hemus, 1990.
- SCHÜLLER, H. J., SCHWAAB, P., ALBRECHT, K., Untersuchungen über das Ausscheidungsverhalten von Sonderlegierungen auf der Basis Nickel-Molybdän und Nickel-Molybdän-Chrom, In: Zeit Metallkunde, Ago 1965. p. 312-317.
- STREICHER, M. A., Relationship of Heat Treatment And Microstructure to Corrosion Resistance In Wrought Ni-Cr-Mo Alloys, In: Corrosion, Abr 1963. v.19, p.272-284.
- TRABANELLI, G., ZUCCHI, F., Measuring the Corrosion Resistance of Four Alloys in Cl Solutions, In: Materials Protection & Performance, Jul 1970. v.9, p.16-19.
- UHLIG, H. H., Corrosion and Corrosion Control, New York: John Wiley & Sons Inc., 1963. cap 5, p. 60-92.

WEISERT, E. D., High Alloys to Combat Corrosion, In: Corrosion, Oct 1957.
v.13, p.659-670.