

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE  
MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À  
CORROSÃO POR PITE DO AÇO AISI 304L**

**FABIO OGASSAWARA**

**ORIENTADORA : NEUSA ALONSO**

**SÃO PAULO  
Dezembro de 1995**

## ÍNDICE

|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <u>CAPÍTULO 1 - ASPECTOS GERAIS DA CORROSÃO POR PITE EM AÇOS INOXIDÁVEIS.....</u> | <u>1</u>  |
| 1.1- A PELÍCULA PASSIVA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS.....                                 | 2         |
| 1.2- NUCLEAÇÃO.....                                                               | 3         |
| 1.2.1- TEORIA DA ADSORÇÃO.....                                                    | 3         |
| 1.2.1.1 -OS ÍONS $Cl^-$ E A TEORIA DA ADSORÇÃO.....                               | 3         |
| 1.2.2 -TEORIA DA QUEBRA DA PELÍCULA PASSIVA.....                                  | 3         |
| 1.2.3 - SÍTIOS DE NUCLEAÇÃO DE PITE.....                                          | 4         |
| 1.3 - CRESCIMENTO.....                                                            | 4         |
| 1.4 -EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....                                            | 5         |
| <u>CAPÍTULO 2 -MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>                                       | <u>6</u>  |
| 2.1 - MATERIAIS.....                                                              | 6         |
| 2.1.1- MATERIAL UTILIZADO.....                                                    | 6         |
| 2.1.2 - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....                                       | 7         |
| 2.1.3 - PREPARAÇÃO DO ELETRÓLITO.....                                             | 7         |
| 2.2 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....                                                | 7         |
| 2.3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....                                                  | 8         |
| 2.3.1- CONDIÇÃO SUPERFICIAL.....                                                  | 8         |
| <u>CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</u>                                  | <u>10</u> |
| 3.1 - O POTENCIAL DE PITE.....                                                    | 10        |
| 3.1.1 - VARIAÇÃO DO FORMATO DA CURVA.....                                         | 10        |
| 3.1.2 - INFLUÊNCIA DO ACABAMENTO SOBRE O VALOR DE $E_p$ .....                     | 25        |
| 3.2 - POTENCIAL DE PROTEÇÃO.....                                                  | 28        |
| <u>CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS.....</u>                          | <u>30</u> |
| <u>BIBLIOGRAFIA.....</u>                                                          | <u>32</u> |



## INTRODUÇÃO

O aço inoxidável austenítico AISI 304 L e outros materiais capazes de se passivar estão sujeitos a uma forma particular de corrosão caracterizada pela formação de cavidades superficiais, principalmente na presença de ânions cloretos ( $\text{Cl}^-$ ).

Esta forma localizada de corrosão possui um valor crítico de potencial anódico, potencial de pite ( $E_p$ ), que determina a formação ou não dos pites. Tal valor é dependente de uma série de fatores como a condição superficial, pH do meio, do tempo de imersão do eletrólito e, no caso de sua determinação pelo método de polarização potenciodinâmica, da velocidade de varrimento.

O presente estudo é fruto de sugestões feitas no trabalho de Alonso<sup>(1)</sup> e tem como objetivo investigar, através de método potenciodinâmico o comportamento de  $E_p$  em solução 3,5 % NaCl em diferentes acabamentos superficiais:

- Polido até pasta de diamante  $1\mu\text{m}$ ;
- lixado até lixa 600 e decapado com solução 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- lixado até lixa 600 e passivado com solução 20 %  $\text{HNO}_3$ ;

e condições de exposição:

- 5 minutos ao ar antes da imersão em solução 3,5 % NaCl e início da polarização;
- 88 horas de imersão em água destilada e deionizada antes da imersão em solução 3,5 % NaCl e início da polarização;
- 88 horas de exposição em dessecador antes da imersão em solução 3,5 % NaCl e início da polarização.

Este trabalho é constituído de 4 capítulos, a saber:

- aspectos gerais sobre a corrosão por pite (cap. 1);
- descrição de equipamentos, materiais e métodos utilizados (cap. 2);
- apresentação e discussão dos resultados experimentais (cap. 3);
- conclusões e comentários finais. (cap. 4).

## CAPÍTULO 1

### ASPECTOS GERAIS DA CORROSÃO POR PITE EM AÇOS INOXIDÁVEIS

A maior resistência dos aços inoxidáveis à corrosão é explicada pela presença de Cr, responsável pela formação da película protetora.

A corrosão por pite é caracterizada pelo aspecto localizado do ataque, principalmente em soluções contendo íons  $\text{Cl}^-$ . Neste capítulo serão apresentados os aspectos básicos sobre a película passiva, nucleação dos pites e seu crescimento.

#### 1.1 - A película passiva dos aços inoxidáveis

A suscetibilidade de um metal à corrosão por pite está relacionada com a qualidade da película passiva.

Sua composição é afetada pelas condições nas quais ela é desenvolvida. Olejford e Fischmeister apud Szklarska <sup>(2)</sup> encontraram variações na composição química de uma película de uma liga Fe-Cr imersa em um ambiente aquoso em relação a de um liga exposta ao ar. Asami e colaboradores <sup>(2)</sup> constataram que o teor de Cr na película formada em solução desaerada 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aumenta drasticamente em ligas Fe-Cr quando o teor de Cr se aproxima de 13 %. Hashimoto e colaboradores verificaram que a película de Fe-30%Cr e Fe-30%Cr-2%Mo passivadas em 1 M HCl é um óxido-hidróxido de cromo hidratado.

O potencial anódico aplicado, exerce influências sobre o espessamento da película protetora e também em sua composição química <sup>(2)</sup>.

De acordo com Okamoto, a película passiva dos aços inoxidáveis possui 3 tipos de ligações cujo elemento principal é a água:  $\text{H}_2\text{O-M-H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO-M-HO}$  e  $\text{O-M-O}$ . A quantidade de água depende do potencial e do tempo de passivação.

Constatou-se que em água, a temperatura de exposição afeta a cinética de crescimento da película.

As estruturas da película passiva são classificadas de acordo com 2 modelos. O primeiro modelo considera a película um óxido cristalino geralmente do tipo  $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ . No outro modelo, a película é tratada como não cristalina formada na presença de água por óxido-hidratado pouco organizado.

## **1.2 - Nucleação**

Os mecanismos que explicam o fenômeno de nucleação de pites podem ser explicados de acordo com duas teorias. Uma diz que o fenômeno de nucleação é resultado de fenômenos de adsorção; outra, que é resultado da quebra da película protetora.

### **1.2.1 - Teoria da adsorção**

De acordo com a teoria de adsorção, o pite nucleia-se nos locais onde o oxigênio adsorvido é substituído pelos íons cloreto. Acima de um potencial crítico, a adsorção de  $\text{Cl}^-$  seria favorecida e a película passiva seria rompida.

Segundo Szklarska-Smialowska<sup>(2)</sup> a teoria acima é insatisfatória devido ao fato da película passiva existir como uma fase separada.

#### **1.2.1.1 - Os íons $\text{Cl}^-$ e a teoria da adsorção**

A particular influência dos íons cloreto na corrosão por pite é justificada pelo seu diâmetro, que seria pequeno o suficiente para permitir sua incorporação à película. De acordo com Hoar apud Alonso<sup>(1)</sup>, os ânions incorporados iniciam o pite devido à ação do campo eletrostático.

O modelo de Okamoto<sup>(4)</sup> estabelece que os íons cloreto substituem as moléculas de água que, juntamente com os cátions do metal, são responsáveis pela formação de um complexo amorfo. A resistência à corrosão por pite está relacionada com a estabilidade deste complexo.

### **1.2.2 - Teoria da quebra da película passiva**

Esta teoria assume que a nucleação ocorre devido a quebra localizada da película passiva.

De acordo com Evans apud Greene e Fontana<sup>(5)</sup>, a transformação da película passiva em colóide pelos íons cloreto provoca sua ruptura em pontos isolados e permite o ataque por pite. A teoria da adsorção poderia ser aplicada para explicar como os cloretos iniciam a reação com a película.

Um outro modelo proposto por Chao apud Alonso<sup>(3)</sup> considera a película passiva como um material cristalino contendo inúmeros defeitos pontiformes. Durante o crescimento da película ocorre a difusão de ânions da interface película / solução para a interface metal / película.

Se a difusão for de cátions ocorre a dissolução da película passiva e a criação de lacunas na interface metal / película que tendem a difundir para o metal e desaparecer. Quando a velocidade de difusão de cátions é maior que a de difusão de lacunas, ocorre a formação de poros na interface

metal / película devido ao crescimento da lacuna. Quando o poro atinge um tamanho crítico, a película sofre ruptura localizada. A presença do íon cloreto aumenta as lacunas catiônicas, uma vez que as aniônicas estão localizadas na parte mais externa da película.

### 1.2.3 - Sítios de nucleação de pite

Uma superfície metálica apresenta heterogeneidades físicas ou químicas que são mais suscetíveis ao início da corrosão por pite.

As inclusões, especificamente de sulfeto, apresentam maior reatividade e quando dissolvidas originam um pite.

Além do efeito químico, existe o efeito físico devido à diferença entre o coeficiente de expansão térmica da matriz e do sulfeto.

Os contornos do grão devido a segregação de impurezas possuem maior reatividade e podem originar pontos suscetíveis ao pite<sup>(3)</sup>.

Os precipitados de 2ª fase, como os carbonetos no caso da sensitização, também podem ser considerados sítios de nucleação.

## 1.3 - Crescimento

O processo de crescimento é consequência de uma acidificação no interior do pite. A alteração do pH conduz a um processo autocatalítico<sup>(4)</sup>.

Após a nucleação do pite na área em que ocorre a ruptura da película, o metal entra em contato com a solução e é dissolvida de acordo com a reação:

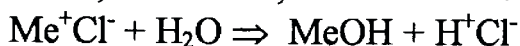


Os elétrons gerados são consumidos em reações de redução, entre elas a do oxigênio:



O excesso de cargas positivas geradas pela dissolução do metal atrai os ânions  $\text{Cl}^{-}$  presentes na solução, havendo desta forma uma alta concentração do cloreto do metal no interior do pite.

O sal  $\text{MeCl}$ , entretanto, é hidrolisado segundo a reação:



Os íons  $\text{H}^{+}$  e  $\text{Cl}^{-}$  gerados estimulam a dissolução de  $\text{Me}^{+z}$  do metal e todo o processo descrito é repetido e acelerado com o tempo.

A diferença da área do pite formado e do restante da superfície, gera uma alta densidade de corrente no interior do pite diminuindo localmente o pH, repetindo o processo catalítico.

A repassivação dos pites impede a continuidade do processo autocatalítico. Entretanto, acima de um determinado valor crítico de pH, ela não é possível.

#### 1.4 - Efeito da composição química

Os efeitos da composição química sobre a resistência à corrosão por pite estão compilados na tabela 1.1<sup>(5)</sup>.

| Elemento | Efeito sobre a resistência ao pite  |
|----------|-------------------------------------|
| Cr       | aumenta                             |
| Ni       | aumenta                             |
| Mo       | aumenta                             |
| Si       | diminui ; aumenta na presença de Mo |
| S        | diminui                             |
| C        | Diminui, principalmente sensitizado |
| N        | aumenta                             |

**TABELA 1.1 - EFEITO DOS ELEMENTOS SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE<sup>(5)</sup>.**

## CAPÍTULO 2

### MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foi utilizado o aço inoxidável austenítico AISI 304L . Os ensaios foram do tipo potenciodinâmico em solução 3,5 % NaCl a temperatura ambiente (22° C) .

#### 2.1- Materiais

##### 2.1.1 - Material utilizado

Para a obtenção dos resultados experimentais , foi utilizado o aço inoxidável 304L cuja composição química está listada na tabela 2.1 .

| elemento ( % ) | 304L ( ensaiado ) | AISI 304L ( especificado ) |
|----------------|-------------------|----------------------------|
| C              | 0,014             | 0,03                       |
| P              | 0,035             | 0,045                      |
| S              | 0,021             | 0,030                      |
| Mo             | 0,30              | -                          |
| Cr             | 18,6              | 18,0 - 20,0                |
| Ni             | 10,3              | 8,0 - 12,0                 |
| Si             | 0,45              | 1,0                        |
| Mn             | 1,76              | 2,0                        |
| N              | 0,032             | -                          |
| Cu             | 0,21              | -                          |

**TABELA 2.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL ENSAIADO E DA ESPECIFICAÇÃO AISI 304L<sup>(6)</sup>.**

O aço utilizado foi fabricado e doado pela Aços Villares na forma de cantoneiras de dimensões 38mm X 5mm , resultantes de laminação a quente. A composição química foi fornecida pela fabricante .



### **2.1.2 - Preparação dos corpos de prova**

Os corpos de prova utilizados foram os mesmos do trabalho de Pulino <sup>(7)</sup>.

O procedimento de preparação dos corpos de prova foi descrito por por Alonso <sup>(6)</sup>. As amostras foram solubilizadas a 1050 °C por 40 minutos e temperadas em água. Desta forma eliminou-se possíveis influências da sensibilização. Posteriormente as amostras foram decapadas com solução 25% HNO<sub>3</sub> + 5% HF a 60 °C a fim de remover a camada de ácido formada.

As amostras foram recortadas para serem embutidas em baquelite. Com o intuito de evitar a corrosão preferencial na região da interface metal / baquelite, as faces das amostras foram lixadas até lixa 600. Em seguida realizou-se um tratamento de passivação em solução 20% HNO<sub>3</sub> por uma hora. A seguir, as amostras foram embutidas em baquelite, deixando exposta para ensaio a seção transversal.

### **2.1.3 - Preparação do eletrólito**

Os ensaios foram realizados em solução 3,5% NaCl preparada com água destilada e deionizada.

## **2.2 - Equipamentos utilizados**

Os ensaios potenciodinâmicos foram realizados no potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 273 conectado em um computador 386 SX 40Mhz.

O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (ECS). Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina com cerca de 1,0 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento.

O eletrodo de trabalho foi embutido metalograficamente conforme o item 2.1.2, deixando exposta uma área entre 0,3 a 1,0 cm<sup>2</sup>. Em cada corpo de prova foi feito um orifício na baquelite até ser atingido o metal. Por este orifício era rosqueado uma haste de aço inoxidável para sustentar o corpo de prova e promover o contato elétrico, que era comprovado por meio de um multímetro.

A célula eletroquímica era preenchida com cerca de 700mL de eletrólito, renovado a cada 3 ensaios.

Os corpos de prova antes do início de cada ensaio eram lavados com água deionizada, destilada e secos com jato de ar quente.

Depois de introduzidos na célula eletroquímica, os corpos de prova permaneciam imersos no eletrólito durante 5 minutos antes do início do

ensaio. Ao final do experimento , as amostras eram lavadas com água destilada e deionizada.

## 2.3 - Métodos Experimentais

Os ensaios realizados tinham como objetivo o levantamento das curvas de polarização cíclica , pelo método potenciodinâmico , a fim de se estudar o comportamento do valor de  $E_p$  conforme as diversas condições superficiais e de exposição. O programa utilizado para controlar os parâmetros dos ensaios foi o *Corrosion Analysis Software 2.10* da EG&G Instruments.

Todos os ensaios foram conduzidos com velocidade de varrimento do potencial igual a 1mV/s.; o potencial inicial considerado foi o de corrosão e a densidade de corrente de reversão foi no máximo 10 mA/cm<sup>2</sup> para evitar que a amostra fosse muito atacada e não pudesse ser reutilizada posteriormente em outros ensaios após lixamento.

### 2.3.1 - Condição Superficial

As condições superficiais escolhidas são complementares às condições de Alonso<sup>(6)</sup>.

Os corpos de prova foram lixados no mínimo com lixa 600. Nas condições onde as superfícies eram melhor acabadas (S6, S7 e S8) , as amostras foram polidas com pasta de diamante de 1 $\mu$ m.

Quando utilizados (S9, S10, S11 e S12) , os ataques químicos foram a decapagem com solução 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 35°C durante 30 minutos ou a passivação com solução 20% HNO<sub>3</sub> durante 1 hora a 35°C. Nas superfícies polidas com diamante não foram feitos ataques químicos.

A exposição das amostras foi em água destilada e deionizada (S7, S9, S11) e ao ar em dessecador (S8,S10 e S12).

Os ensaios foram realizados após 88h de exposição ( S7, S8, S9, S10, S11, S12) ou imediatamente após o polimento (S6).

| Condição | Descrição                                                                                                                                                                                                             |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| *S1      | Lixamento com lixa 600 imediatamente antes da imersão no eletrólito.                                                                                                                                                  |
| *S2      | Lixamento com lixa 600 seguido de imersão em H <sub>2</sub> O destilada e deionizada por 88 h.                                                                                                                        |
| *S3      | Lixamento com lixa 600 seguido de exposição ao ar em dessecador por 88 h.                                                                                                                                             |
| *S4      | Lixamento com lixa 600 seguido de decapagem em 30 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 35°C durante 30 minutos. Lavagem com água destilada e secagem                                                                    |
| *S5      | Lixamento com lixa 600 seguido de passivação em 20 % HNO <sub>3</sub> , 35°C durante 60 minutos. Lavagem com água destilada e secagem.                                                                                |
| S6       | Polido com pasta de diamante 1µm imediatamente antes da imersão no eletrólito.                                                                                                                                        |
| S7       | Polido com pasta de diamante 1µm seguido de imersão em H <sub>2</sub> O destilada e deionizada por 88 h.                                                                                                              |
| S8       | Polido com pasta de diamante 1µm seguido de exposição ao ar em dessecador por 88 h.                                                                                                                                   |
| S9       | Lixamento com lixa 600 seguido de decapagem em 30 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 35°C durante 30 minutos. Lavagem com água destilada e secagem . Imersão durante 88 h em H <sub>2</sub> O destilada e deionizada. |
| S10      | Lixamento com lixa 600 seguido de decapagem em 30 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 35°C durante 30 minutos. Lavagem com água destilada e secagem . Exposição durante 88 h ao ar em dessecador.                      |
| S11      | Lixamento com lixa 600 seguido de passivação em 20 % HNO <sub>3</sub> , 35°C durante 60 minutos. Lavagem com água destilada e secagem . Imersão durante 88 h em H <sub>2</sub> O destilada e deionizada.              |
| S12      | Lixamento com lixa 600 seguido de passivação em 20 % HNO <sub>3</sub> , 35°C durante 60 minutos. Lavagem com água destilada e secagem. Exposição durante 88 h ao ar em dessecador.                                    |

**TABELA 2.2 - CONDIÇÕES SUPERFICIAIS DOS ENSAIOS . AS CONDIÇÕES (\*) SÃO DE ALONSO<sup>(6)</sup>.**

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados neste capítulo os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica . A partir das curvas obtidas pode-se determinar os valores dos seguintes parâmetros :

- Potencial de Pite (  $E_p$  ) ;
- Potencial de Proteção (  $E_{pp}$  ) .

#### 3.1 - O Potencial de Pite ( $E_p$ )

As curvas anódicas representativas das diversas condições de ensaio são apresentadas nas figuras 3.1 a 3.28 . Conforme pode ser visto , ocorrem significativas alterações no formato da curva e nos valores de  $E_p$  .

##### 3.1.1 - Variação no formato da curva

No trabalho de Alonso<sup>(8)</sup> , os formatos das curvas anódicas foram classificadas em normais (N) , sem definição de pite (SDP) , com densidade de corrente ativa (DCA) e aparentemente sem pite (ASP) . As duas últimas curvas não foram encontradas no presente trabalho .

A curva normal (N) caracteriza-se pelo valor bem definido do potencial de pite  $E_p$  . A figura 3.24 representa uma curva N .

Quando a curva não permite claramente a determinação de  $E_p$  devido ao aumento gradativo da densidade de corrente e do potencial , ela é do tipo SDP . A figura 3.2 é um exemplo de curva SDP .

Neste trabalho especificamente encontrou-se um outro tipo de curva , que define o potencial de pite e apresenta fortes oscilações de densidade de corrente . Este tipo de curva foi denominada como normal oscilatória (NO) . A figura 3.9 é um exemplo de curva NO .

A tabela 3.1 mostra a porcentagem de cada tipo de curva obtida para as diferentes condições superficiais .

| CONDIÇÃO | S6 | S7 | S8 | S9 | S10 | S11 | S12 |
|----------|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| N(%)     | 22 | 12 | 20 | 80 | 27  | 100 | 85  |
| SDP(%)   | 33 | 50 | 70 | 20 | 63  | -   | 15  |
| NO(%)    | 33 | 38 | 10 | -  | 10  | -   | -   |

**TABELA 3.1 - PORCENTAGEM DOS TIPOS DE CURVA EM FUNÇÃO DO ACABAMENTO .**



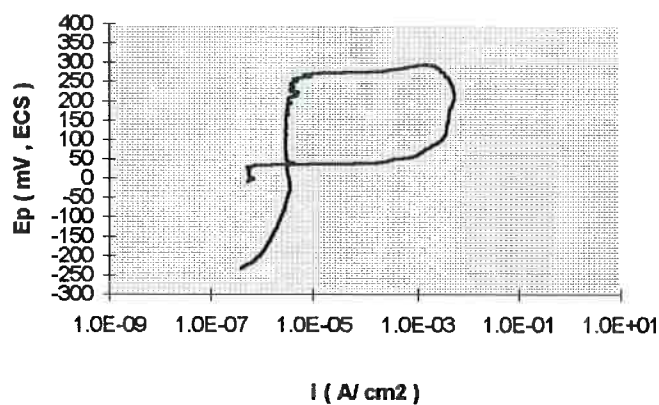


Fig. 3.1 -Curva tipo N

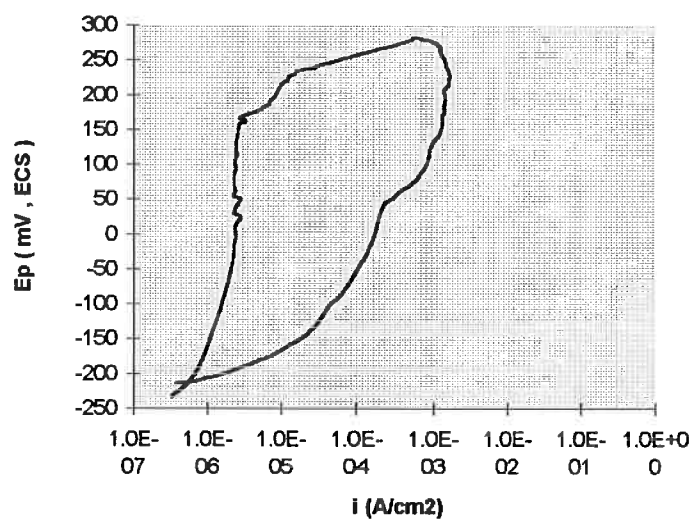
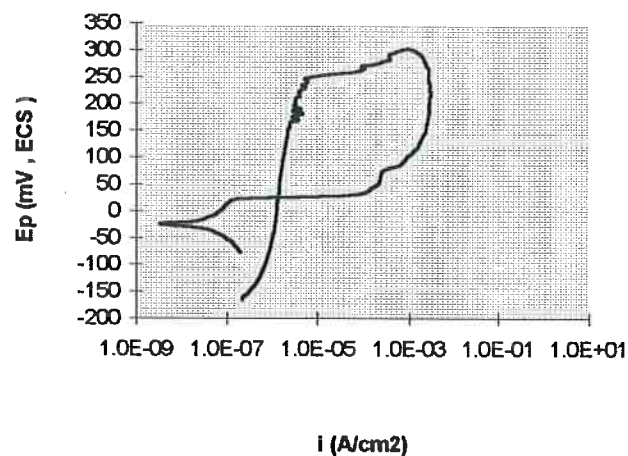
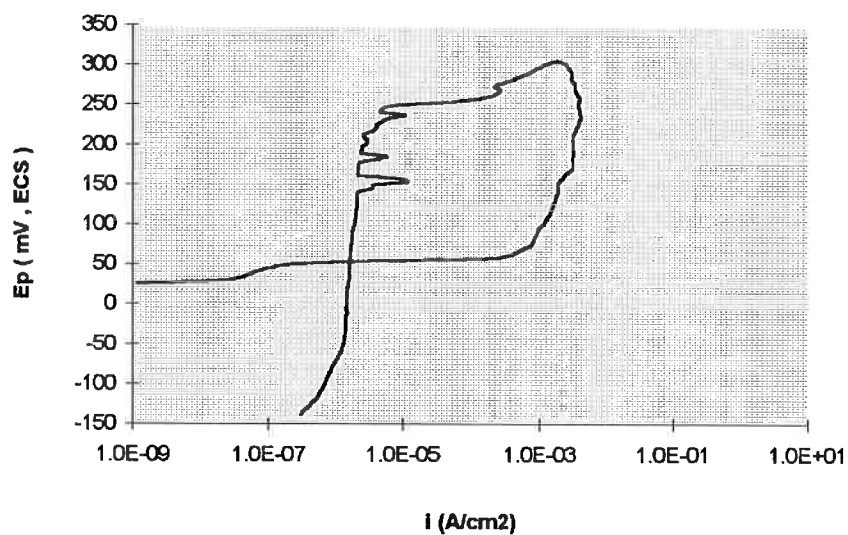


Fig. 3.2 - Curva tipo SDP

**Figs. 3.1 e 3.2. Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas . Polido até  $1\ \mu\text{m}$  ( Pasta de Diamante ) e ensaiado 5 minutos depois da imersão em 3.5 % NaCl.( Condição S6).**

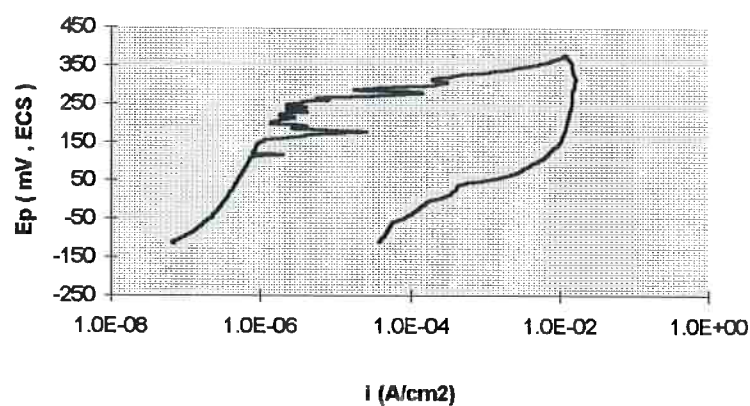


**Fig. 3.3 - Curva tipo NO**

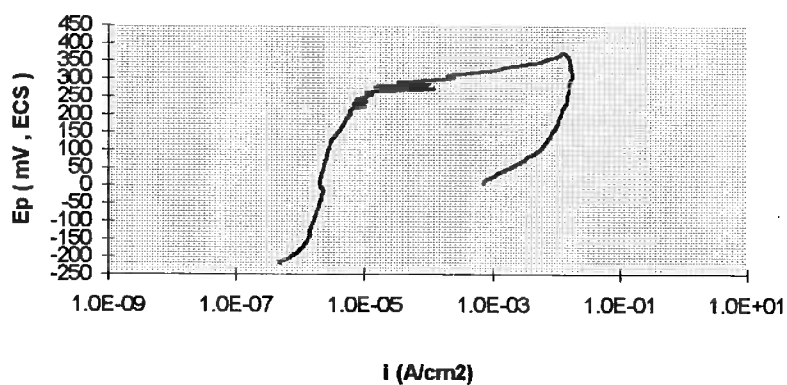


**Fig. 3.4- Curva tipo NO**

**Figs. 3.3 e 3.4-Curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas . Polido até 1  $\mu\text{m}$  ( Pasta de Diamante ) e ensaiado 5 minutos depois da imersão em 3.5 % NaCl. (Condição S6).**



**Fig. 3.5- Curva tipo SDP**



**Fig. 3.6 - Curva tipo SDP**

**Figuras 3.5 e 3.6 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas . Polido até  $1\mu\text{m}$  e ensaiado após 88 horas de permanência em dessecador . (Condição S7).**

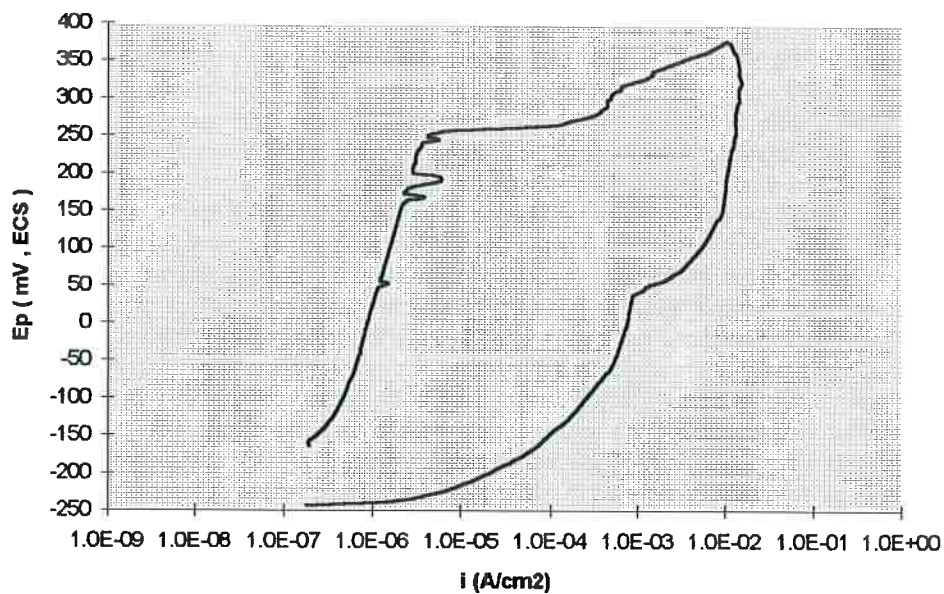


Fig. 3.7 - Curva tipo N

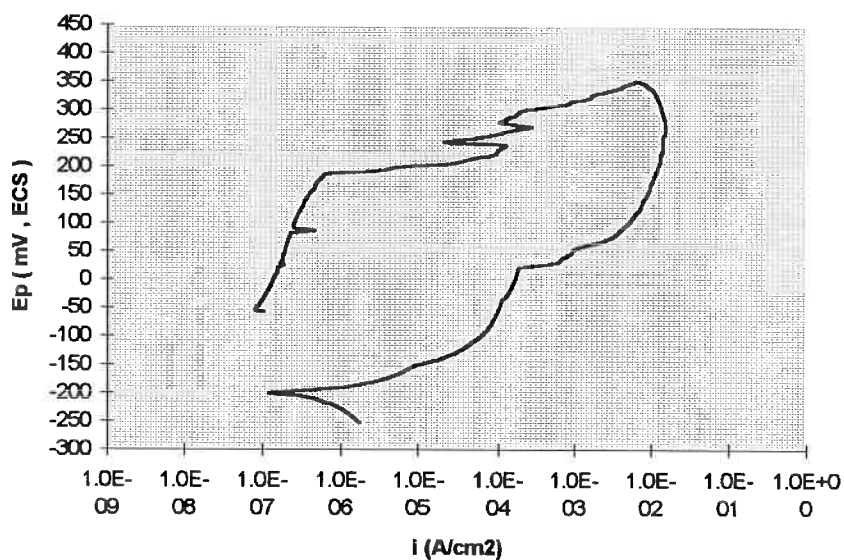
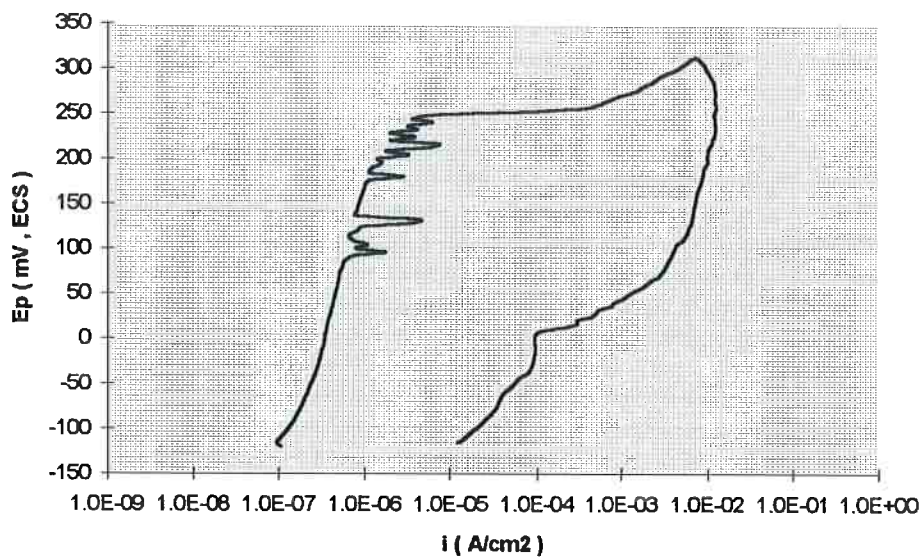


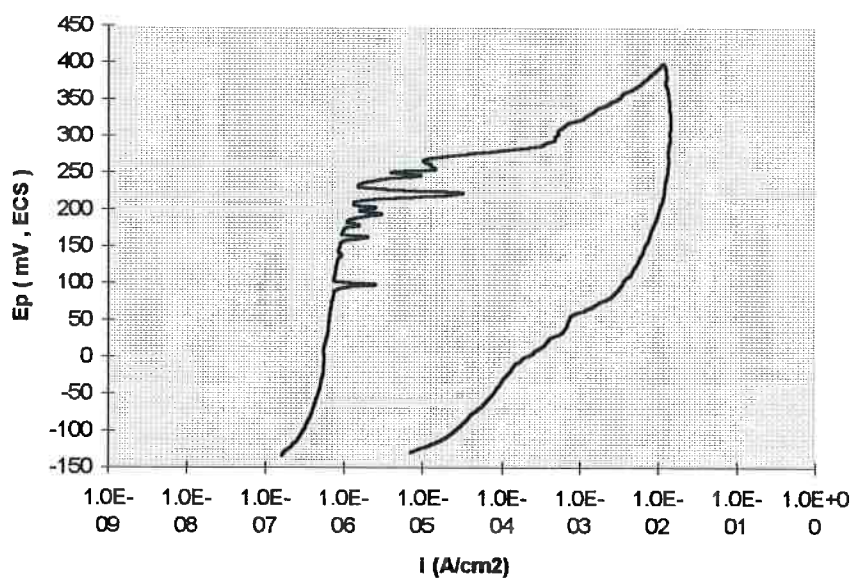
Fig. 3.8 - Curva tipo N

**Figuras 3.7 e 3.8 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas . Polido até  $1\mu\text{m}$  e ensaiado após 88 horas de permanência em dessecador . (Condição S7).**





**Fig. 3.9 - Curva tipo NO**



**Fig. 3.10 - Curva tipo NO**

**Figuras 3.9 e 3.10- Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas . Polido até  $1\mu\text{m}$  e ensaiado após 88 horas de permanência em água deionizada e destilada . (Condição S8).**



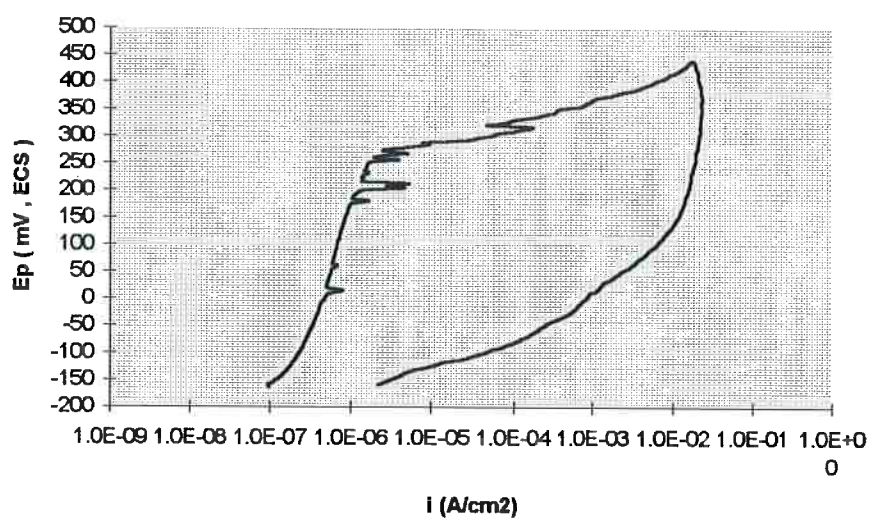


Fig. 3.11 - Curva tipo NO

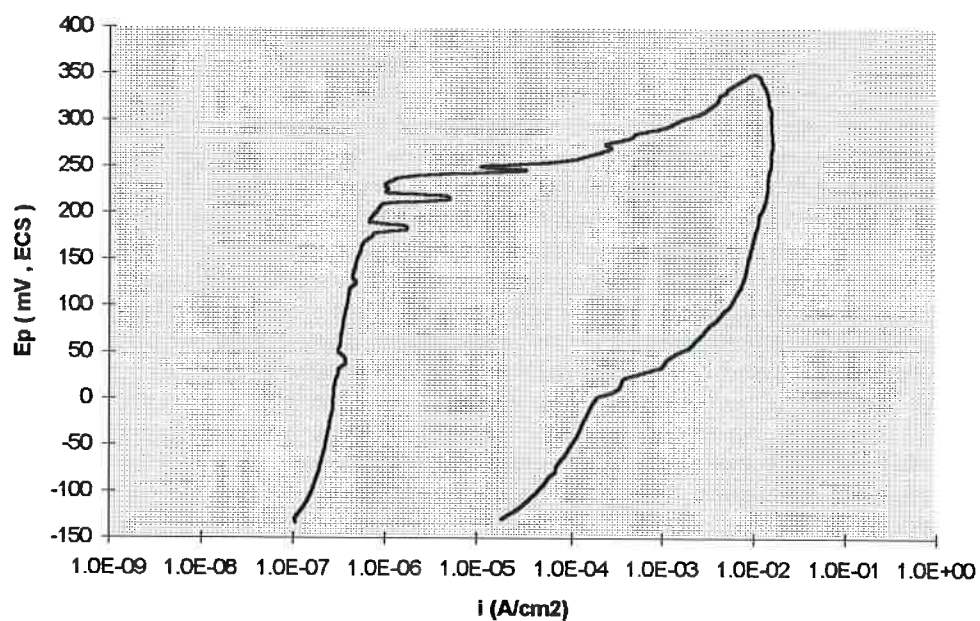


Fig. 3.12 - Curva tipo NO

**Figuras 3.11 e 3.12 - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas. Polido até 1  $\mu\text{m}$  e ensaiado após 88 horas de permanência em água deionizada e destilada . (Condição S8).**

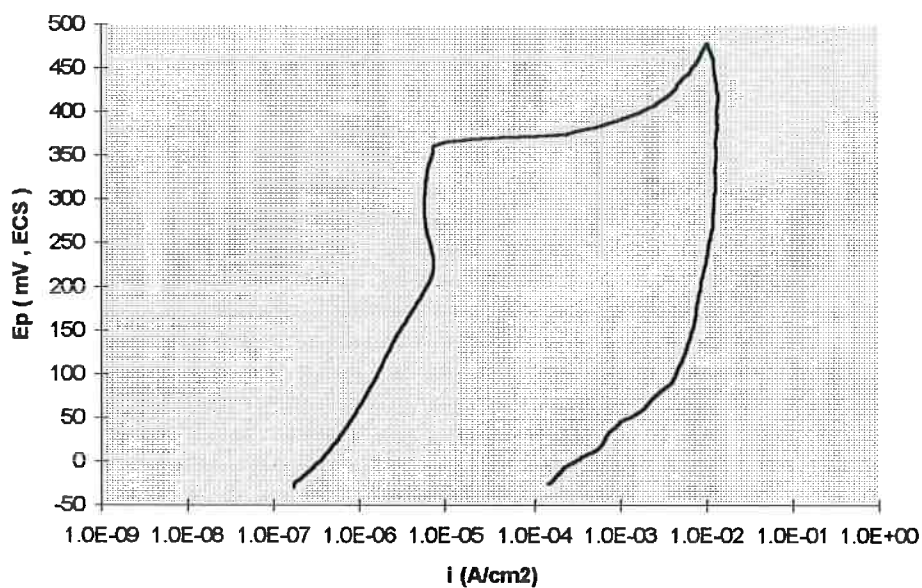


Fig. 3.13 - Curva tipo N

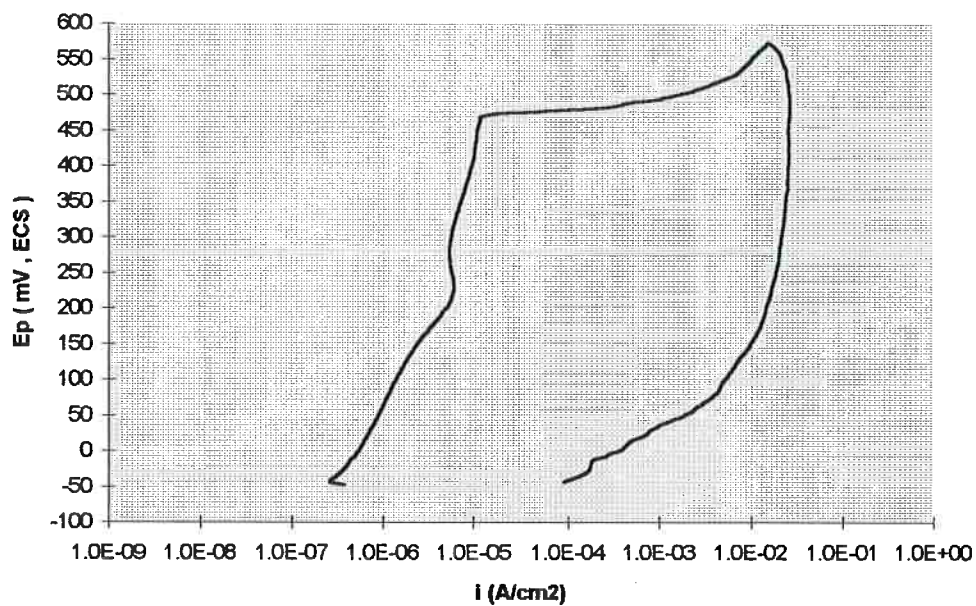
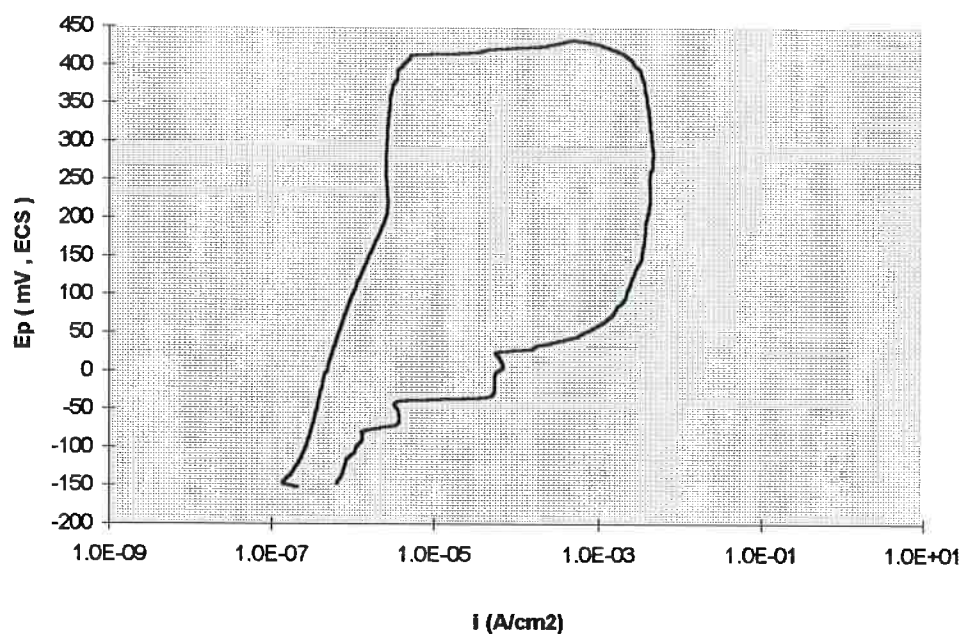


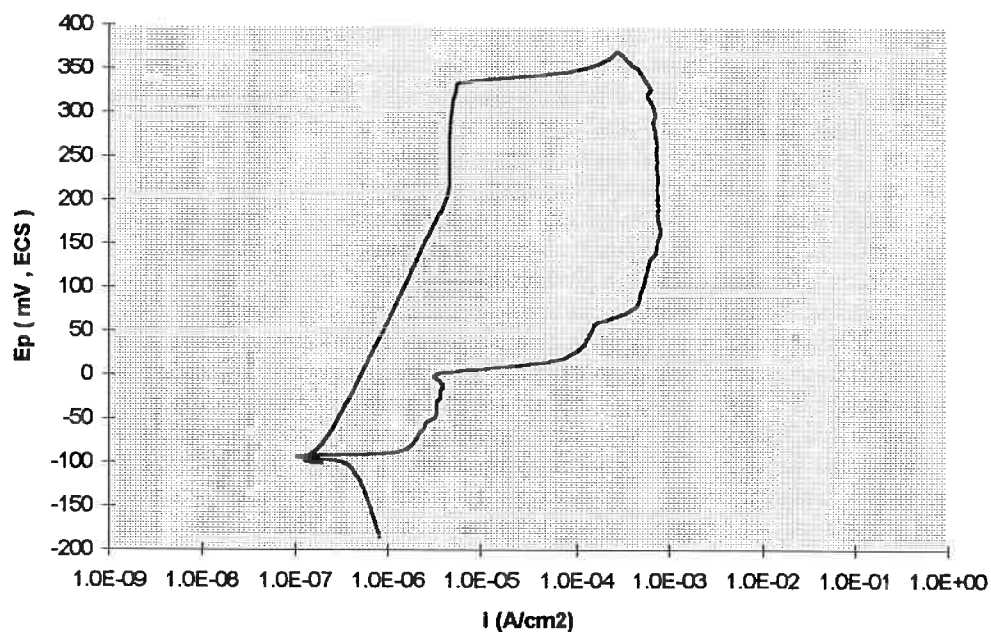
Fig. 3.14 - Curva tipo N

**Figuras 3.13 e 3.14. - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas . Polido até lixa 600 , decapado com solução 30%  $H_2SO_4$  e ensaiado após 88 horas de permanência em água deionizada e destilada . (Condição S9).**



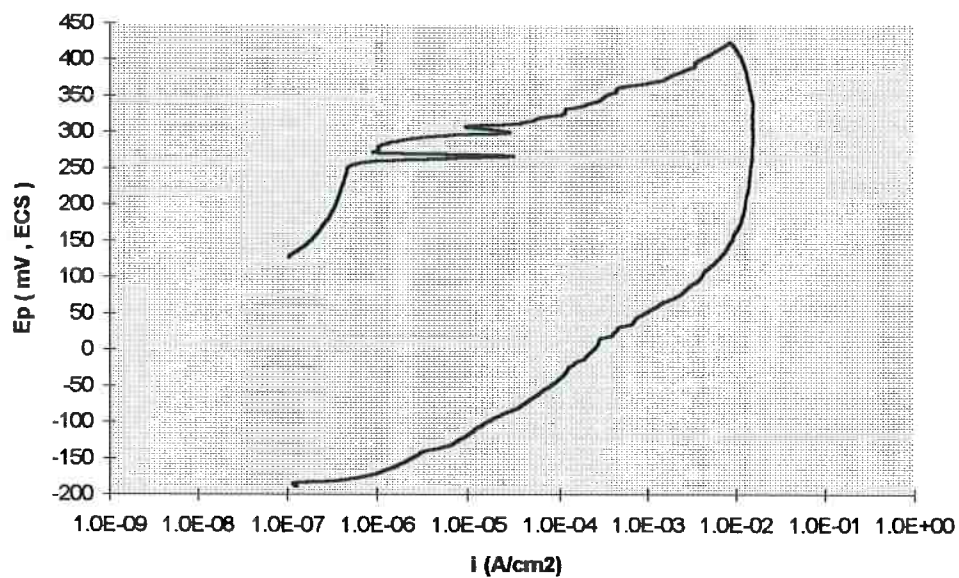


**Fig. 3.15 - Curva tipo N**

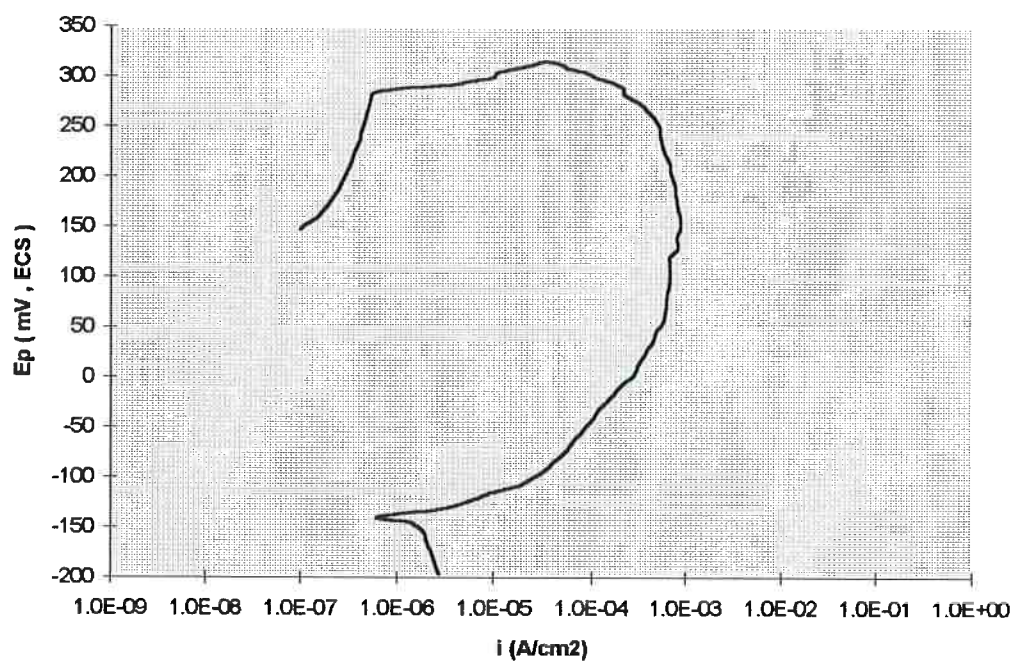


**Fig. 3.16 - Curva tipo N**

**Figuras 3.15 e 3.16. - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas. Polido até lixa 600 , decapado com solução 30%  $H_2SO_4$  e ensaiado após 88 horas de permanência em água deionizada e destilada . (Condição S9).**



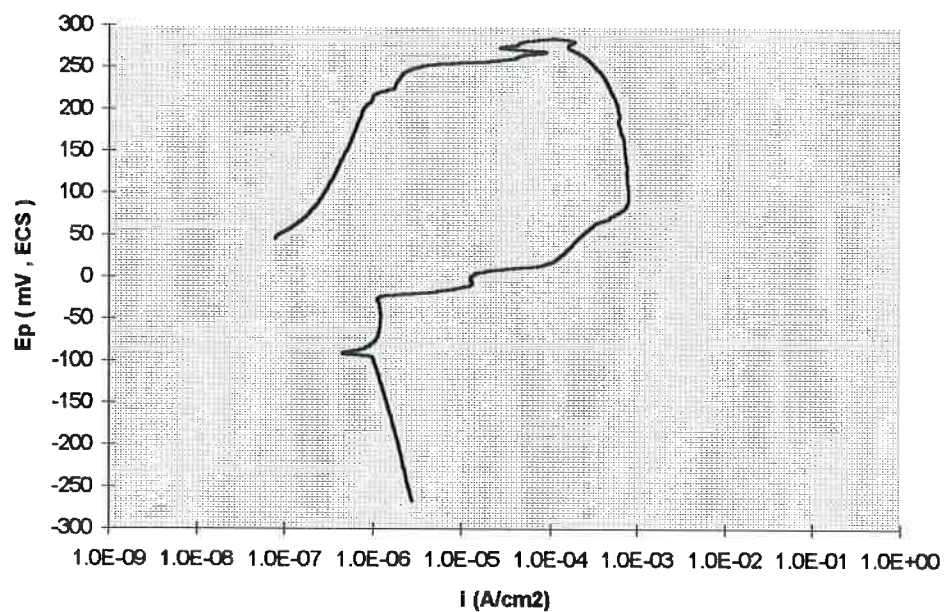
**Fig. 3.17 - Curva tipo SDP**



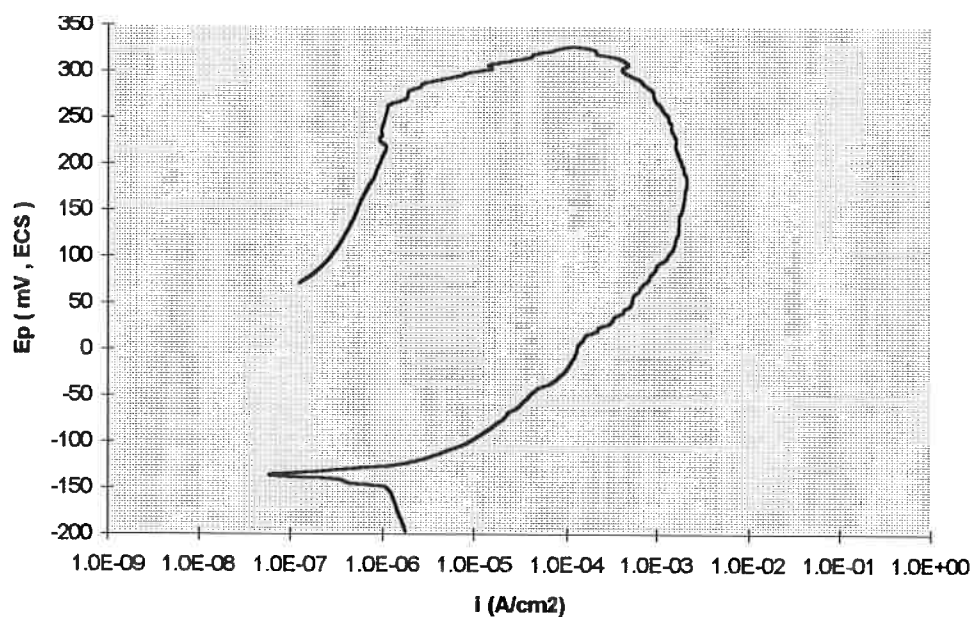
**Fig. 3.18 - Curva tipo N**

**Figuras 3.17 e 3.18. - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas . Polido até lixa 600 , decapado com solução 30%  $H_2SO_4$  e ensaiado após 88 horas de permanência em dessecador . (Condição S10).**





**Fig. 3.19 - Curva tipo SDP**



**Fig. 3.20 - Curva tipo SDP**

**Figuras 3.19 e 3.20. - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas . Polido até lixa 600 , decapado com solução 30%  $H_2SO_4$  e ensaiado após 88 horas de permanência em dessecador . (Condição S10).**

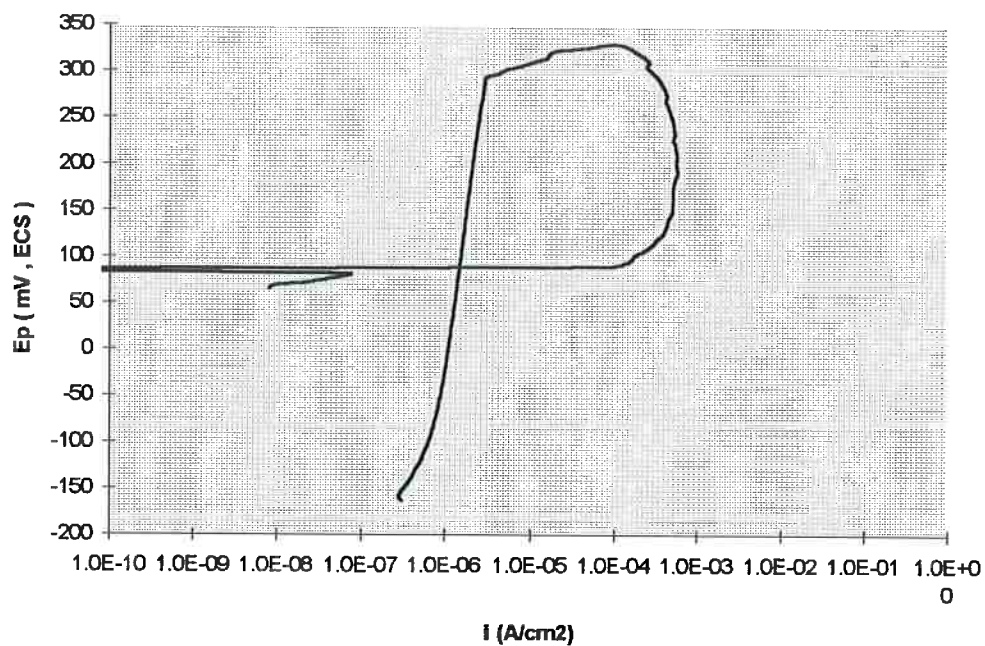


Fig. 3.21 - Curva tipo N

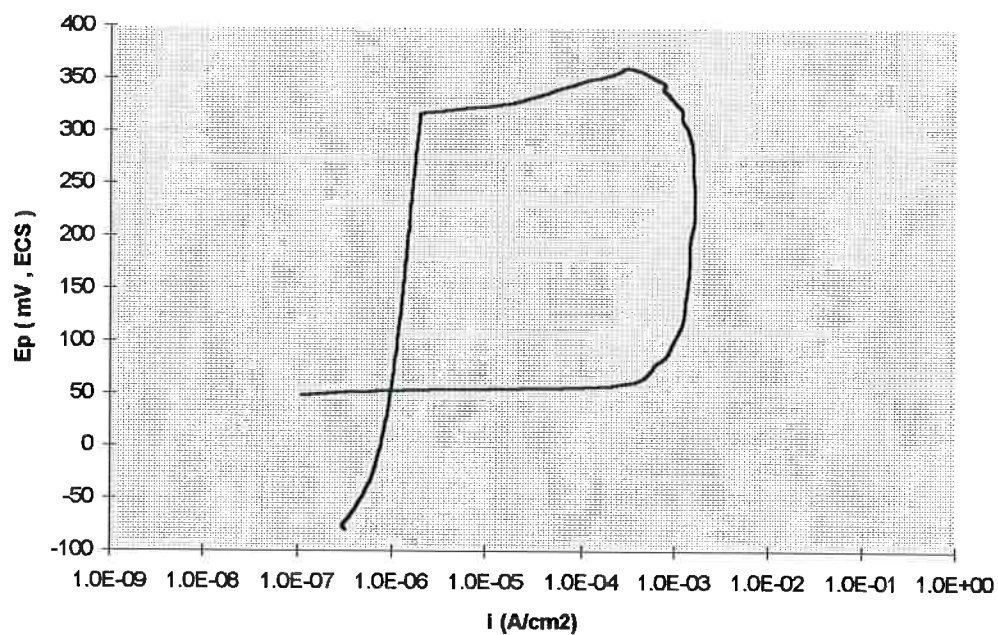


Fig. 3.22 - Curva tipo N

**Figuras 3.21 e 3.22. - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas . Polido até lixa 600 , passivado com solução 20%  $\text{HNO}_3$  e ensaiado após 88 horas de permanência em água deionizada e destilada . (Condição S11).**



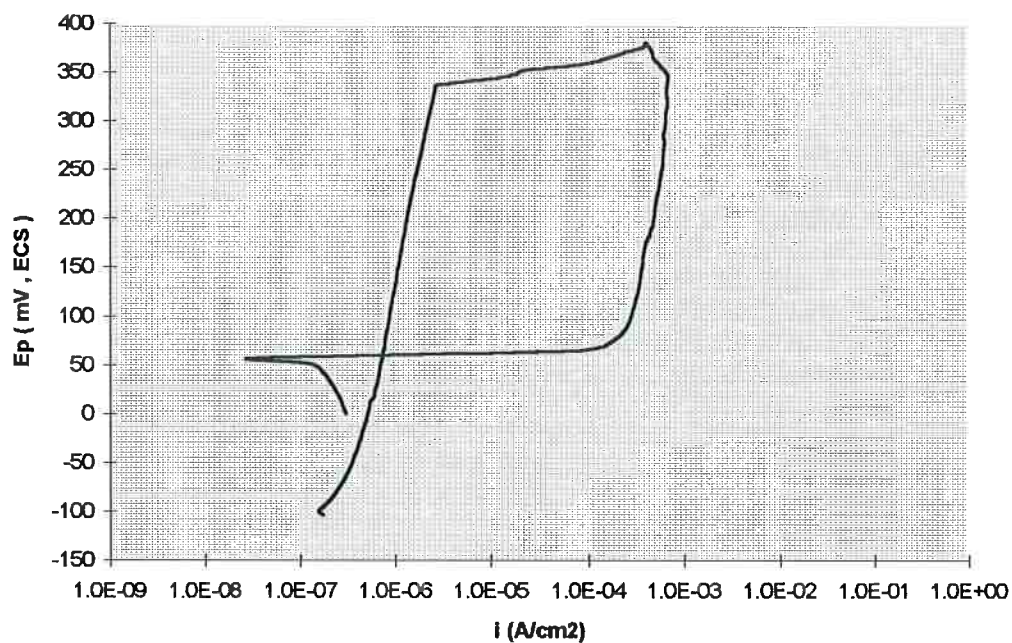


Fig. 3.23 - Curva tipo N



Fig. 3.24 - Curva tipo N

**Figuras 3.23 e 3.24. - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas. Polido até lixa 600 , passivado com solução 20%  $\text{HNO}_3$  e ensaiado após 88 horas de permanência em água deionizada e destilada . (Condição S11).**

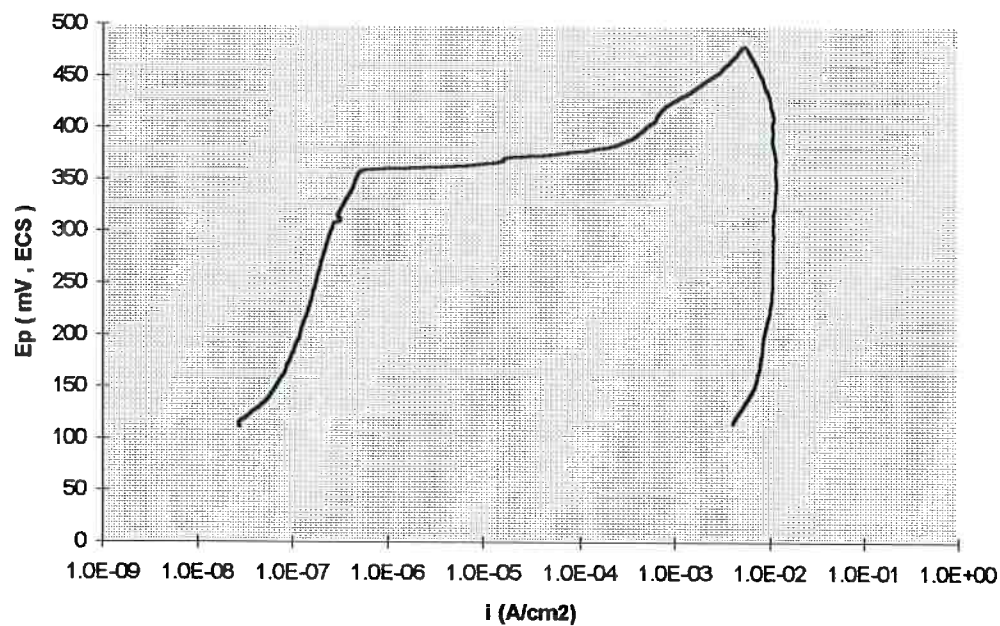


Fig. 3.25 - Curva tipo N

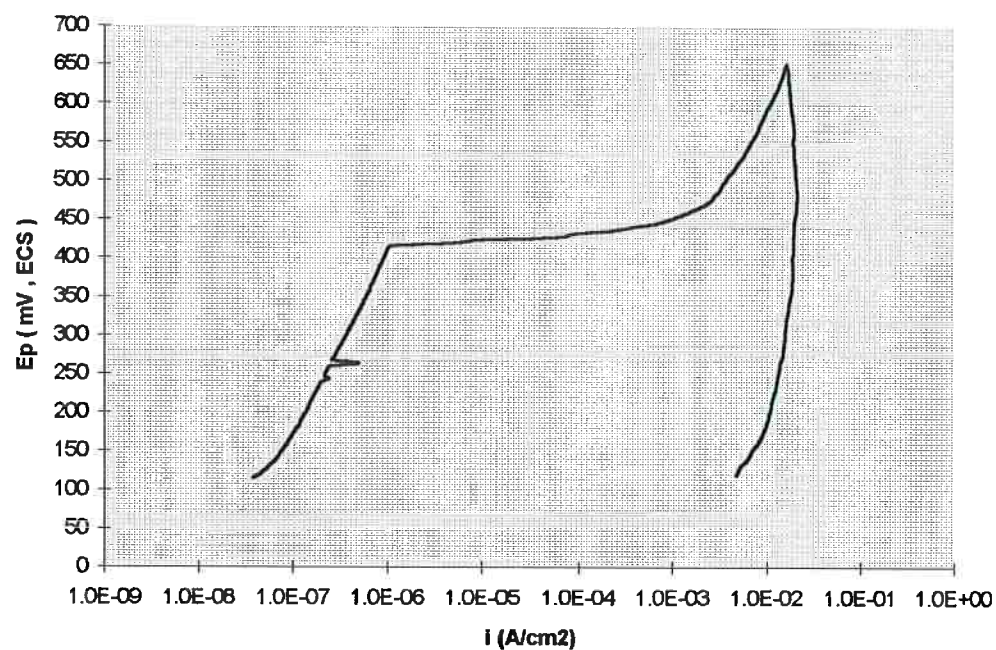
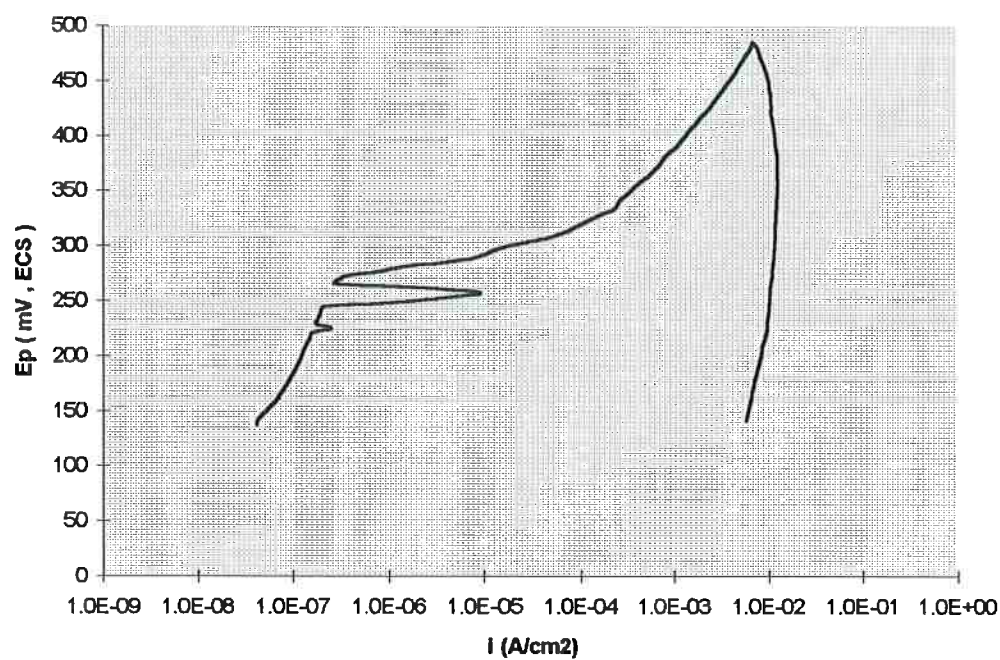


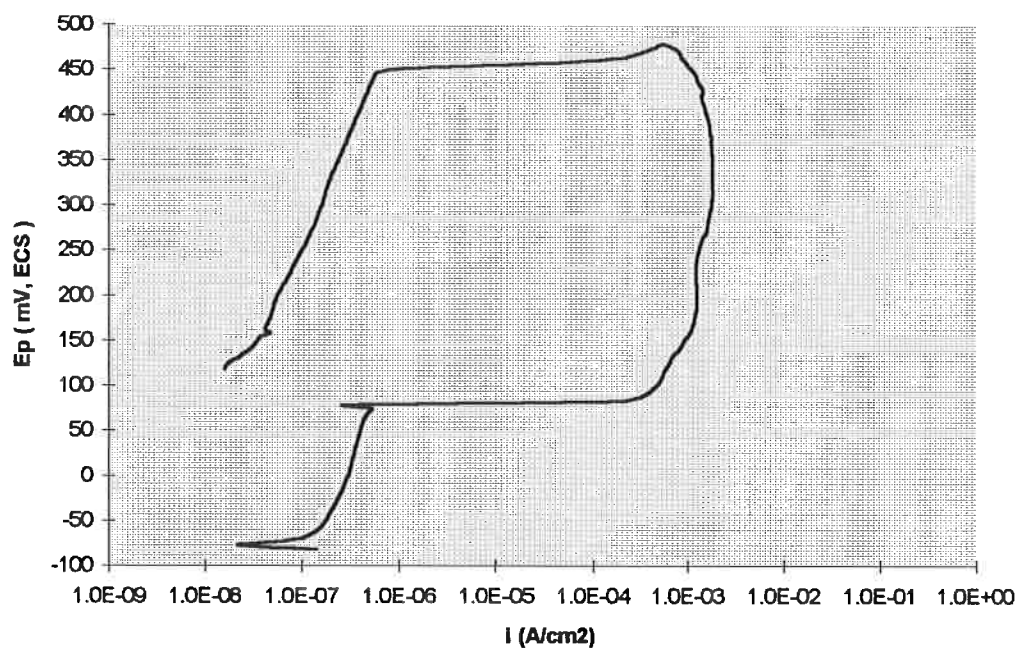
Fig. 3.26 - Curva tipo N

**Figuras 3.25 e 3.26. - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas . Polido até lixa 600 , passivado com solução 20%  $\text{HNO}_3$  e ensaiado após 88 horas de permanência em dessecador . (Condição S12).**





**Fig. 3.27 - Curva tipo NO**



**Fig. 3.28 - Curva tipo N**

**Figuras 3.27 e 3.28. - Curvas de polarização potenciodinâmica cíclicas . Polido até lixa 600 , passivado com solução 20%  $\text{HNO}_3$  e ensaiado após 88 horas de permanência em dessecador . (Condição S12).**

A tabela 3.2 mostra a oscilação da densidade de corrente , presente nas curvas SDP e NO.

| <b>Condição</b>                 | <b>S6</b> | <b>S7</b> | <b>S8</b> | <b>S9</b> | <b>S10</b> | <b>S11</b> | <b>S12</b> |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| <b>CURVAS COM OSCILAÇÃO (%)</b> | 87        | 100       | 90        | 10        | 13         | -          | 15         |
| <b>CURVAS SEM OSCILAÇÃO (%)</b> | 13        | -         | 10        | 90        | 87         | 100        | 85         |

**TABELA 3.2 - PORCENTAGEM DE CURVAS COM OSCILAÇÃO DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO ACABAMENTO**

A oscilação da densidade de corrente está relacionada com a instabilidade da película protetora . Credita-se tal comportamento às quebras e repassivações sucessivas da película passiva .

De acordo com Frankel apud Pulino <sup>(9)</sup> , nas películas de menor resistência mecânica a solução do eletrólito e do pite se misturam após a ruptura da película passiva . Desta forma o pite é repassivado e a corrente apresenta oscilações .

Se a película remanescente sobre o pite é resistente mecanicamente o suficiente, pode ocorrer a deposição de uma camada salina no interior do pite, estabilizando seu crescimento .

Conforme mostra a tabela 3.2 , os ensaios realizados sem ataque químico ( S6 , S7 , S8 ) apresentaram uma alta porcentagem de curvas com oscilação de corrente . Quando a condição superficial inclui um ataque químico ( S9 , S10 , S11 , S12 ) , a curva indica estabilidade da corrente e , conseqüentemente , da película passiva .

As razões deste efeito promovido pela decapagem e pela passivação estão discutidas mais adiante , onde se coloca o efeito sobre o potencial de pite  $E_p$ .

### **3.1.2 - Influência do acabamento sobre o valor de $E_p$**

Os valores de  $E_p$  em função do acabamento superficial são apresentados na tabela 3.3 . Para efeito de comparação utilizou-se os resultados obtidos por Alonso <sup>(8)</sup> .

| CONDIÇÃO | $E_p$ ( mV , ECS ) |
|----------|--------------------|
| *S1      | 199±82             |
| *S2      | 296±28             |
| *S3      | 213±13             |
| *S4      | 279±39             |
| *S5      | 296±92             |
| S6       | 220±35             |
| S7       | 257±46             |
| S8       | 226±35             |
| S9       | 323±106            |
| S10      | 307±148            |
| S11      | 354±111            |
| S12      | 342±75             |

**TABELA 3.3 - VALORES DE  $E_p$  X ACABAMENTO . OS VALORES (\*) FORAM OBTIDOS POR ALONSO <sup>(8)</sup> .**

Para facilitar a compreensão dos efeitos do acabamento superficial , tempo e meio de exposição , foi construído o gráfico da figura 3.29 .

Percebe-se claramente que para cada acabamento o valor médio do  $E_p$  é maior quando a exposição é de 88 horas na água deionizada e destilada . A exposição em dessecador por 88 horas assume valores intermediários e no caso do ensaio sem tempo de exposição , os valores são menores .

Alonso <sup>(8)</sup> sugere uma explicação para este comportamento . No caso de imersão em água , a maior resistência deve ser proveniente da adsorção das moléculas de água ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}_2$  , que contribuiriam para a formação de uma película passiva mais resistente à corrosão .

Os valores médios de  $E_p$  são crescentes na seqüência lixa 600 , decapagem com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e passivação com  $\text{HNO}_3$  .

Em um artigo escrito por Burstein <sup>(10)</sup> , verificou-se que a rugosidade da superfície exerce pronunciado efeito sobre a resistência à corrosão em solução contendo íons  $\text{Cl}^-$  . Uma superfície mais lisa possui maior resistência à corrosão por pite .

Os resultados experimentais para os valores médios de  $E_p$  , exceção feita aos acabamentos S7 ( polido com pasta de diamante , 88 horas de imersão na água ) e S2 ( polido com lixa 600 , 88 horas de imersão na água ) , estão de acordo com o citado artigo .

Os resultados mostram que a melhor condição de resistência à corrosão por pite, para uma determinada exposição, é obtida para os acabamentos com  $\text{HNO}_3$  , seguido por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  , polimento com pasta de diamante e lixa 600.



# COMPORTAMENTO DO Ep X ACABAMENTO

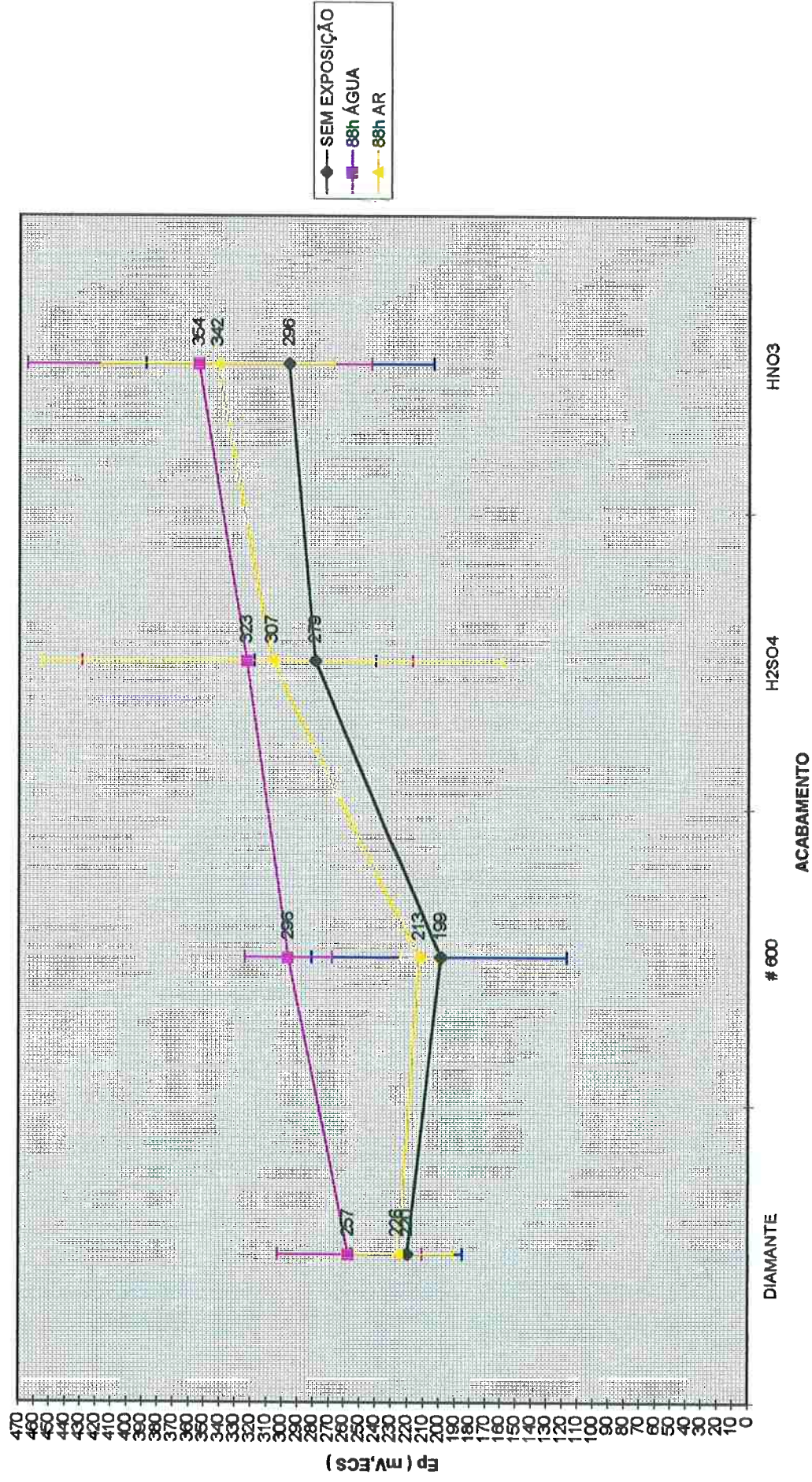


FIG 3.1 - COMPORTAMENTO DE  $E_p$  EM FUNÇÃO DO ACABAMENTO E EXPOSIÇÃO

### *Efeito do polimento*

O aumento da resistência à corrosão por pite nos corpos polidos com pasta de diamante em relação aos lixados com lixa 600 deve-se provavelmente a uma menor quantidade de sítios ativos de nucleação de pites. O artigo de Burstein<sup>(10)</sup> mostra que em superfícies rugosas o número de pites metaestáveis é maior.

De acordo com Manning apud Pulino<sup>(9)</sup>, além da menor área de contato entre as inclusões e o eletrólito, a superfície polida possui uma película passiva mais homogênea que dificulta a nucleação de pites. O caráter estocástico da nucleação neste caso não ficou comprovado pois os valores de  $E_p$  para as superfícies mais lisas (S6, S7, S8) apresentaram uma menor dispersão em relação aos outros acabamentos.

### *Efeito dos ataques químicos*

A decapagem com  $H_2SO_4$  aumentou o valor médio de  $E_p$  comparativamente aos valores da condição lixa 600. A explicação é que a decapagem promove uma limpeza química na superfície do corpo de prova, eliminando inclusões solúveis ( $MnS$ ), diminuindo o número de sítios de nucleação e aumentando assim o valor de  $E_p$ .

Os melhores resultados obtidos pelo tratamento com  $HNO_3$  podem ser atribuídos além da remoção de inclusões à formação de uma película mais resistente.

O caráter estocástico da nucleação<sup>(11)</sup> dos pites ficou mais evidente nas condições S9 a S12, que apresentaram maior dispersão de valores de  $E_p$ . Nas condições sem tratamento químico, os valores encontrados da dispersão de  $E_p$  foram menores. Este comportamento difere do trabalho de Alonso<sup>(8)</sup>.

### *Efeito do tempo de exposição*

O efeito do tempo de exposição pode ser analisado quando são comparados, para o mesmo tipo de acabamento, os valores médios do  $E_p$  da condição sem exposição com os valores da exposição de 88 horas ao ar em dessecador. O tempo de exposição aumenta o  $E_p$  médio.

## **3.2 - Potencial de Proteção ( $E_{pp}$ )**

Apenas nas condições S6 e S11 foi possível determinar o valor do potencial de proteção (  $E_{pp}$  ), sendo que em S6 a dispersão dos valores foi muito grande.

|                  | S6        | S11     |
|------------------|-----------|---------|
| Epp ( mV , ECS ) | -66 ± 103 | 54 ± 26 |

TABELA 3.4 - VALORES DE Epp

Nas demais condições , o valor de Epp é menor que o potencial de corrosão .

Os valores de Epp são muito dependentes da técnica experimental e das propagações do pite.

A baixa dispersão encontrada em S11 pode indicar que a passivação com HNO<sub>3</sub> realmente torna a película mais resistente e menos propenso à instabilidade de corrente .



## **CAPÍTULO 4**

### **CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS**

As principais conclusões do presente trabalho são :

1) Os tratamentos químicos de decapagem e passivação favorecem a estabilidade da densidade de corrente passiva. Isto está de acordo com os valores de  $E_p$  obtidos , superiores para os casos onde houve tratamento químico. A condição S11, passivação com  $\text{HNO}_3$  , imerso em água durante 88 horas garante a menor instabilidade da densidade de corrente.

2) Dentro de cada classe de acabamento (polimento com diamante, lixa 600, decapado e passivado), os maiores valores médios de  $E_p$  são obtidos quando o meio de exposição é a água.

3) Para uma mesma condição de exposição (sem exposição , 88 horas em água e 88 horas ao ar), os maiores valores médios de  $E_p$  são obtidos quando o aço AISI 304L é passivado com  $\text{HNO}_3$ .

4) Em se desejando trabalhar a favor da segurança, recomenda-se realizar para o aço AISI 304L o ensaio de polarização cíclica em 3,5 % NaCl na condição sem tratamento químico , lixado com lixa 600 e sem exposição. Nestas condições, o valores médios de  $E_p$  obtidos são menores.

5) A menor rugosidade superficial e a aplicação de tratamentos químicos ( em sequência crescente ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  ) melhoram a resistência à corrosão por pite.

6) A condição que melhor favorece a resistência ao pite é a passivação com exposição em água durante 88 horas.

7) No presente trabalho, apenas em 2 condições foi possível medir o potencial de proteção : polido com diamante sem exposição (S6) e passivação com 88 horas de exposição em água.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Alonso, N. Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite. São Paulo , 1992. 196 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo.
- 2) Szklarska-Smialowska, Z. Pitting Corrosion of Metals. Houston : NACE, 1986. cap. 2, p. 18-28.
- 3) Szklarska-Smialowska, Z. Pitting Corrosion of Metals. Houston : NACE, 1986. cap. 19, p. 377-419.
- 4) Alonso, N. Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite. São Paulo , 1992. 196 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. cap. 1, p. 3-29.
- 5) Greene, N.D.; Fontana, M.G. A critical analysis of pitting corrosion. Corrosion , Houston, V.15, n.1, p. 41-47, jan. 1959.
- 6) Alonso, N. Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite. São Paulo , 1992. 196 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. cap. 3, p. 70-79.
- 7) Pulino, D. Estudo da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos pelo método potencioestático. São Paulo, 1993. 174 p. Tese (Mestrado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo.
- 8) Alonso, N. Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite. São Paulo , 1992. 196 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. cap. 4, p. 80-132.
- 9) Pulino, D. Estudo da resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos pelo método potencioestático. São Paulo, 1993. 174 p. Tese (Mestrado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. cap.5 , p. 151.
- 10) Burstein, G.T; Pistorius, P.C. Surface Roughness and the metastable pitting of stainless steel in chloride solutions. Corrosion Science, Oxford, v. 51, n.5, p.380-385. 1995.



- 11) Alonso, N. Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite. São Paulo , 1992. 196 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. cap. 3, p. 70-79.