

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec

Adilar Gonçalves dos Santos Junior

**UM ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS DE PASSIVAÇÃO NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES DE EXEMPLARES DAS CINCO
FAMÍLIAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS**

Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica

Rio Grande – RS
2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
Escola de Engenharia

Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec

Adilar Gonçalves dos Santos Junior

**UM ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS DE PASSIVAÇÃO NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES DE EXEMPLARES DAS CINCO
FAMÍLIAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS**

Orientador: Professor Luciano Volcanoglo Biehl, Dr.

Rio Grande – RS
2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE - FURG
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
PPMec



Ata nº **05/2016** da Defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG. Aos dois dias do mês de março de dois mil e dezesseis, foi instalada a Banca de Defesa de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, às dezesseis e trinta no prédio dois na sala 2219 no campus Carreiros - FURG, a que se submeteu o mestrando **Adilar Gonçalves dos Santos Júnior**, nacionalidade brasileira, dissertação ligada a Linha de Pesquisa Engenharia de Soldagem e Materiais do PPMec, com o seguinte título: **Um Estudo Da Influência De Tratamentos para Passivação Na Resistência À Corrosão Por Pite De Exemplos Das Cinco Famílias De Aços Inoxidáveis**, referendada pela Câmara Assessora do Curso, os seguintes Professores Doutores Telmo Roberto Strohaecker e Jorge Luis Braz Medeiros, sob a presidência do Professor Luciano Volcanoglo Biehl. Analisando o trabalho, os Professores da Banca Examinadora o consideraram:

1. Luciano Volcanoglo Biehl: APROVADO
2. Telmo Roberto Strohaecker: APROVADO
3. Jorge Luis Braz Medeiros: APROVADO

Foi concedido um prazo de 30 dias, para o candidato efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora (anexo) e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. A ata foi lavrada e vai assinada pelos membros da Comissão.

Assinaturas:

1. Luciano Volcanoglo Biehl
CPF: 575195.100-00
2. Telmo Roberto Strohaecker
CPF: 238962640-87
3. Jorge Luis Braz Medeiros
CPF: 588871210-87

Adilar Gonçalves dos Santos Júnior: Adilar Gonçalves dos Santos Jr.

RESUMO

Os aços inoxidáveis são materiais metálicos reconhecidos pela sua excelente resistência à corrosão quando comparados aos aços convencionais. Entretanto essas ligas não são imunes a esse tipo de dano, sendo suscetíveis principalmente a corrosão por pites. Além disso quando se abre o leque dos diferentes tipos de aços inoxidáveis, a resistência à corrosão por pites varia de acordo com a composição da liga e/ou conforme o processo de fabricação para obtenção do produto final, incluso aqui o tratamento da superfície. Nesse contexto o presente trabalho avaliou a influência sobre a resistência à corrosão por pites dos tratamentos de superfície de desbaste mecânico (lixamento até granulometria n° 600), passivação química (banho em soluções de HNO₃) e eletropolimento (solução 1/1 de ácidos fosfórico e sulfúrico) de aços inoxidáveis das cinco famílias: aço martensítico AISI 410, aço ferrítico AISI 430, aço austenítico AISI 316L, aço dúplex 2205 e aço endurecível por precipitação 17-4 PH. A avaliação da resistência à corrosão por pites foi feita de acordo com três ensaios distintos: eletroquímico (ASTM G61), imersão (ASTM G48) e névoa salina (ASTM B117). Dos três procedimentos adotados os resultados mais significativos foram obtidos no ensaio eletroquímico, pois os resultados provenientes do ensaio de imersão não foram eficientes na avaliação dos diferentes tratamentos de superfície e o ensaio de névoa salina não foi agressivo o suficiente para causar o ataque por pites em nenhum dos aços estudados. Nos ensaios eletroquímicos de polarização cíclica para o tratamento de superfície convencional de desbaste mecânico os resultados obtidos de potencial de pite E_p foram os seguintes: aço dúplex 2205 $E_p = 1.093 \text{ mV}$, aço AISI 316L $E_p = 439 \text{ mV}$, aço AISI 430 $E_p = 245 \text{ mV}$, aço 17-4 PH $E_p = 201 \text{ mV}$ e aço AISI 410 $E_p = 172 \text{ mV}$. Essa classificação seguiu o que é determinado pela composição química conforme os índices PREN e MARC. Porém quando os tratamentos de superfície para passivação são levados em consideração a classificação é alterada para a maioria dos aços estudados, indicando que a resistência à corrosão por pites deixa de ser governada somente pela composição química e passa a ser fortemente influenciada pelas características da superfície provenientes dos tratamentos de passivação química e eletropolimento.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis. Resistência à corrosão por pites. Passivação química. Eletropolimento.

ABSTRACT

Stainless steels are metallic materials well known for their excellent corrosion resistance when compared to conventional steels. However, these alloys are not immune to such damage and are susceptible especially to pitting corrosion. Furthermore, when the range of different types of stainless steels is considered, the pitting corrosion resistance varies with the alloy composition and/or the manufacturing process to obtain the final product, included here the surface treatment. In this context, the present study evaluated the influence on the pitting corrosion resistance of the surface treatments of grinding (grit size number 600), chemical passivation (bath in HNO₃ solutions) and electropolishing (1/1 solution of phosphoric and sulfuric acids) applied to the five families of stainless steels: AISI 410 martensitic steel, AISI 430 ferritic steel, AISI 316L austenitic steel, 2205 duplex steel and 17-4 PH steel. The evaluation of pitting corrosion resistance was made according to three different tests: electrochemical (ASTM G61) immersion (ASTM G48) and salt spray (ASTM B117). The most significant results were obtained in the electrochemical test, for the results from the immersion test were not efficient in the evaluation of different surface treatments and the salt spray test was not aggressive enough to cause pitting to any stainless steel studied. Electrochemical analysis of cyclic polarization for the treatment of conventional surface (grinding) resulted on the following pitting potential E_p : duplex stainless steel 2205 $E_p = 1.093 \text{ mV}$, AISI 316L $E_p = 439 \text{ mV}$, AISI 430 $E_p = 245 \text{ mV}$, 17-4 PH steel $E_p = 201 \text{ mV}$ and AISI 410 $E_p = 172 \text{ mV}$. This classification followed what is determined by the chemical composition according to PREN and MARC indexes. However, when the surface treatments for passivation are taken into account the classification is changed to the most steels studied, indicating that the pitting corrosion resistance stopped being governed only by the chemical composition and becomes strongly influenced by the characteristics of the surface obtained from the chemical passivation and electropolishing treatments.

Key-words: Stainless steels. Pitting corrosion resistance. Chemical passivation. Electropolishing.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Enquadramento de vários aços inoxidáveis de acordo com suas classes e elementos básicos..... | 17 |
| Figura 2 - Microestrutura do aço AISI 410 temperado e revenido. Atacado com reagente Vilella..... | 19 |
| Figura 3 – Relação composição química – microestrutura dos Aços Fe-Cr..... | 20 |
| Figura 4 - Microestrutura dúplex ferrita-martensita do aço AISI 430. Atacado com reagente Gliceregia..... | 22 |
| Figura 5 - Microestrutura do aço AISI 316L. Atacado com reagente Kalling..... | 23 |
| Figura 6 - Microestrutura do aço dúplex 2205..... | 25 |
| Figura 7– Microestrutura do aço 17-4 PH envelhecido pela condição H1025..... | 26 |
| Figura 8 – Representação das oito formas de corrosão..... | 28 |
| Figura 9 – Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema Fe – H ₂ O..... | 29 |
| Figura 10 – Curvas de polarização. a) variação do potencial em função da corrente; b) representação gráfica da lei de Tafel..... | 31 |
| Figura 11 – Estrutura dúplex da película passivadora presente em aços inoxidáveis..... | 32 |
| Figura 12 – Curva esquemática de polarização para um material que apresenta passividade..... | 33 |
| Figura 13 – Corrosão por pites de um aço inoxidável 304 em solução ácida..... | 34 |
| Figura 14 – Processo autocatalítico que ocorre na corrosão por pites..... | 36 |
| Figura 15 – Curvas de polarização típicas para um aço passivado que sofre corrosão por pites..... | 37 |
| Figura 16 – Principais propriedades influenciadas pelo acabamento superficial..... | 42 |
| Figura 17 – Sujidades provenientes do processo de lixamento..... | 43 |
| Figura 18 – Princípio de funcionamento do eletropolimento..... | 46 |
| Figura 19 – Fluxograma das etapas realizadas na metodologia da pesquisa..... | 51 |
| Figura 20 – Etapas da confecção dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos..... | 53 |
| Figura 21 – Passivação química do aço AISI 316L..... | 57 |
| Figura 22 – Pré-teste de eletropolimento do aço AISI 316L à temperatura ambiente..... | 58 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 23 – Ensaio eletroquímico do polarização cíclica. a) montagem do experimento. b) detalhe do posicionamento dos eletrodos..... | 59 |
| Figura 24 – Diferenças de potencial de eletrodos de referência em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH)..... | 60 |
| Figura 25 – Ensaio de imersão solução de cloreto de ferro. a) colocação dos corpos de prova no béquer. b) preenchimento do béquer com a solução. c) montagem geral do experimento..... | 61 |
| Figura 26 – Ensaio de névoa salina. a) fixação dos corpos de prova na base de madeira. b) colocação da montagem na câmara de névoa salina. | 62 |
| Figura 27 – Micrografia com alta luminosidade para exibir somente os pites. | 63 |
| Figura 28 – Micrografia do aço AISI 410. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X. | 66 |
| Figura 29 – Micrografia do aço AISI 430. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X. | 66 |
| Figura 30 – Micrografia do aço AISI 316L. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X. | 67 |
| Figura 31 – Micrografia do aço dúplex 2205. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X. | 67 |
| Figura 32 – Micrografia do aço 17-4 PH. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X. | 68 |
| Figura 33 – Micrografia com aumento de 50X do aço AISI 410 com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento. | 69 |
| Figura 34 – Pites provenientes do tratamento de eletropolimento no aço AISI 410. Macrografia com um aumento de 20X. | 70 |
| Figura 35 – Micrografia com aumento de 50X do aço AISI 430 com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento. | 70 |
| Figura 36 – Superfície rugosa proveniente do tratamento de eletropolimento no aço AISI 430. Macrografia com um aumento de 20X..... | 71 |
| Figura 37 – Micrografia com aumento de 50X do aço AISI 316L com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento. | 72 |
| Figura 38 – Superfície porosa proveniente do tratamento de eletropolimento no aço AISI 316L. Macrografia com um aumento de 20X..... | 72 |
| Figura 39 – Micrografia com aumento de 50X do aço 2205 com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento. | 73 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 40 – Superfície porosa proveniente do tratamento de eletropolimento no aço 2205. Macrografia com um aumento de 20X..... | 73 |
| Figura 41 – Micrografia com de 50X do aço 17-4 PH com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento. | 74 |
| Figura 42 – Superfície porosa proveniente do tratamento de eletropolimento no aço 17-4 PH. Macrografia com um aumento de 20X. | 74 |
| Figura 43 – Polarização cíclica do aço AISI 410 com tratamento de superfície de desbaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61... | 75 |
| Figura 44 – Polarização cíclica do aço AISI 410 com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. . | 76 |
| Figura 45 – Polarização cíclica do aço AISI 410 com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. | 76 |
| Figura 46 – Comparação entre curvas de polarização segunda a bibliografia a) curva de polarização potenciodinâmica do aço AISI 410 conforme López (2010) b) curva com e sem corrosão por frestas conforme Wang (2011)..... | 77 |
| Figura 47 – Polarização cíclica do aço AISI 430 com tratamento de superfície de desbaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61... | 78 |
| Figura 48 – Polarização cíclica do aço AISI 430 com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. . | 79 |
| Figura 49 – Polarização cíclica do aço AISI 430 com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. | 79 |
| Figura 50 – Polarização cíclica do aço AISI 316L com tratamento de superfície de desbaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61... | 81 |
| Figura 51 – Polarização cíclica do aço AISI 316L com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. . | 81 |
| Figura 52 – Polarização cíclica do aço AISI 316L com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. | 81 |
| Figura 53 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço AISI 316 apresentada por Barbosa (1983)..... | 83 |
| Figura 54 – Polarização cíclica do aço 2205 com tratamento de superfície de desbaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. | 84 |
| Figura 55 – Polarização cíclica do aço 2205 com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. . | 85 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 56 – Polarização cíclica do aço 2205 com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. | 85 |
| Figura 57 – Polarização cíclica do aço 17-4 PH com tratamento de superfície de desbaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61...87 | 87 |
| Figura 58 – Polarização cíclica do aço 17-4 PH com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. .87 | 87 |
| Figura 59 – Polarização cíclica do aço 17-4 PH com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61. | 87 |
| Figura 60 – Solução de cloreto de ferro. a) após o ensaio de imersão; b) antes do ensaio de imersão. | 91 |
| Figura 61 – Microscopia de um pite encontrado no aço AISI 316L. Aumento de 1000X. | 92 |
| Figura 62 – Microscopias de corrosão localizada no aço 430 com aumentos de 50X. a) corrosão por pite; b) corrosão de cratera. | 94 |
| Figura 63 – Microscopias de corrosão por pites no aço AISI 316L com diferentes tratamentos de superfície (50X). a) eletropolimento; b) desbaste mecânico..... | 95 |
| Figura 64 – Microscopia com aumento de 50X comparando pites para o tratamento de desbaste mecânico dos aços: a) AISI 316L b) AISI 430 c) AISI 410 d) 17-4 PH..... | 96 |
| Figura 65 – Corpos de prova após o ensaio de névoa salina. Na ordem de: desbaste mecânico, passivação química, eletropolimento. | 97 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Composição química do aço AISI 410. | 19 |
| Tabela 2 – Parâmetros do tratamento térmico do aço AISI 410..... | 20 |
| Tabela 3 - Composição química do aço AISI 430. | 21 |
| Tabela 4 - Composição química do aço AISI 316L. | 23 |
| Tabela 5 - Composição química do aço 2205. | 24 |
| Tabela 6 - Composição química do aço 17-4 PH..... | 26 |
| Tabela 7 – Parâmetros do tratamento térmico de envelhecimento do aço 17-4 PH. | 27 |
| Tabela 8 - Número de corpos de prova utilizados no trabalho. | 53 |
| Tabela 9 - Reagentes utilizados nos ataques metalográficos. | 55 |
| Tabela 10 - Parâmetros utilizados na passivação química dos aços inoxidáveis..... | 56 |
| Tabela 11 - Composição química em peso percentual de cada elemento para os aços avaliados no trabalho. | 64 |
| Tabela 12 - Índices da resistência à corrosão por pites de acordo com a composição química..... | 65 |
| Tabela 13 – Rugosidade Ra para cada material de acordo com o tratamento de superfície..... | 68 |
| Tabela 14 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço AISI 410..... | 77 |
| Tabela 15 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço AISI 430..... | 80 |
| Tabela 16 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço AISI 316L..... | 82 |
| Tabela 17 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço 2205. | 86 |
| Tabela 18 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço 17-4 PH. | 88 |
| Tabela 19 - Classificação final da relação dos aços inoxidáveis e dos tratamentos de superfície acordo com o potencial de pite (E_p). | 89 |
| Tabela 20 - Resultados da avaliação da corrosão por pite do ensaio de imersão para o aço AISI 410..... | 92 |
| Tabela 21 - Resultados da avaliação da corrosão por pite do ensaio de imersão para o aço AISI 430..... | 93 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 22 - Resultados da avaliação da corrosão por pite do ensaio de imersão para o aço AISI 316L..... | 94 |
| Tabela 23 - Resultados da avaliação da corrosão por pite do ensaio de imersão para o aço 17-4 PH. | 95 |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 2.1 | Aços Inoxidáveis | 16 |
| 2.1.1 | <i>Aços Inoxidáveis Martensíticos</i> | 18 |
| 2.1.2 | <i>Aços Inoxidáveis Ferríticos</i> | 20 |
| 2.1.3 | <i>Aços Inoxidáveis Austeníticos</i> | 22 |
| 2.1.4 | <i>Aços Inoxidáveis Dúplex</i> | 24 |
| 2.1.5 | <i>Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação</i> | 25 |
| 2.2 | Corrosão nos Aços Inoxidáveis | 27 |
| 2.2.1 | <i>Considerações Eletroquímicas Referentes a Corrosão</i> | 28 |
| 2.2.2 | <i>Passividade</i> | 31 |
| 2.2.3 | <i>Corrosão por Pites</i> | 33 |
| 2.2.4 | <i>Índices da Resistência à Corrosão por Pites dos Aços Inoxidáveis</i> | 37 |
| 2.2.5 | <i>Ensaio Relativo a Corrosão</i> | 38 |
| 2.3 | Tratamentos de Superfície para Passivação | 41 |
| 2.3.1 | <i>Tratamento Superficial de Desbaste Mecânico</i> | 42 |
| 2.3.2 | <i>Tratamento Superficial de Passivação Química</i> | 44 |
| 2.3.3 | <i>Tratamento Superficial de Eletropolimento</i> | 45 |
| 2.4 | Resistência à Corrosão por Pites versus Tratamento de Superfície | 46 |
| 2.4.1 | <i>Aço Inoxidável AISI 410</i> | 46 |
| 2.4.2 | <i>Aço Inoxidável AISI 430</i> | 46 |
| 2.4.3 | <i>Aço Inoxidável AISI 316L</i> | 47 |
| 2.4.4 | <i>Aço Inoxidável 2205</i> | 49 |
| 2.4.5 | <i>Aço Inoxidável 17-4 PH</i> | 50 |
| 3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 51 |
| 3.1 | Etapas Preliminares | 52 |
| 3.2 | Tratamentos Térmicos | 54 |
| 3.3 | Caracterização Microestrutural | 54 |
| 3.4 | Tratamentos de Superfície | 55 |
| 3.4.1 | <i>Desbaste mecânico (Lixamento)</i> | 55 |
| 3.4.2 | <i>Passivação Química</i> | 56 |
| 3.4.3 | <i>Eletropolimento</i> | 57 |
| 3.5 | Caracterização das Superfícies | 58 |
| 3.6 | Ensaio Eletroquímico de Corrosão | 59 |
| 3.7 | Ensaio de Imersão | 60 |

| | | |
|------------|--------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.8 | Ensaio de Névoa Salina | 61 |
| 3.9 | Avaliação da Corrosão dos Ensaio de Imersão e Névoa Salina | 62 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 64 |
| 4.1 | Composição Química dos Aços Inoxidáveis | 64 |
| 4.2 | Caracterização Microestrutural | 65 |
| 4.3 | Caracterização da Superfície | 68 |
| 4.4 | Curvas de Polarização Cíclica | 75 |
| 4.4.1 | <i>Resultados da polarização cíclica do aço AISI 410</i> | 75 |
| 4.4.2 | <i>Resultados da polarização cíclica do aço AISI 430</i> | 78 |
| 4.4.3 | <i>Resultados da polarização cíclica do aço AISI 316L</i> | 80 |
| 4.4.4 | <i>Resultados da polarização cíclica do aço 2205</i> | 84 |
| 4.4.5 | <i>Resultados da polarização cíclica do aço 17-4 PH</i> | 86 |
| 4.4.6 | <i>Classificação dos Aços Inoxidáveis de acordo com E_p</i> | 89 |
| 4.5 | Avaliação da Corrosão por Pites dos Ensaio de Imersão | 90 |
| 4.6 | Avaliação da Corrosão por Pites dos Ensaio de Névoa Salina | 97 |
| 5 | CONCLUSÕES | 98 |
| 6 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 99 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 100 |

1 INTRODUÇÃO

Dentro do amplo universo de metais e ligas metálicas os aços inoxidáveis são geralmente descritos como materiais capazes de aliarem boas propriedades mecânicas a uma ótima resistência à corrosão. Porém dentro da própria classe de aços inoxidáveis existem distintas categorias que resultam em uma variada gama de aços, cada qual com suas composições e propriedades específicas. Dentro desse contexto se manifesta a importância do estudo contínuo e comparativo entre os vários tipos de aços inoxidáveis para incrementar a quantidade e a qualidade de informações e dados técnicos disponíveis, auxiliando na correta seleção desses materiais. É exatamente o estudo comparativo que justifica a utilização de aços inoxidáveis de diferentes famílias no presente trabalho.

Em relação às propriedades desses materiais, o foco do trabalho no comportamento perante a corrosão se justifica pelo impacto deste tipo de dano a vários fatores, como: *Setores atingidos* - é muito provável que não haja sequer um único setor ou atividade produtiva que não seja atingida pela corrosão, já que este dano não se limita aos materiais metálicos; *Preservação de recursos minerais e gasto energético* - o montante da produção siderúrgica responsável pela reposição de material inutilizado pela corrosão é de cerca de 25% do total de aço produzido no mundo (GENTIL, 2012); *Econômico* - os custos diretos e indiretos relacionados com a corrosão. No caso do Brasil é usual assumir que anualmente esses valores sejam da ordem de 3,5% do PIB, o que para o ano de 2012, por exemplo, representou 40 bilhões de reais (BERALDO, 2013); *Riscos de acidentes* - tanto industriais, com a possibilidade de perda de vidas humanas, quanto ambientais, podendo acarretar sérios danos ecológicos. Por outro lado no combate à corrosão uma oportunidade se manifesta, seja no aprimoramento dos materiais existentes, na criação de novos materiais com maior resistência à corrosão ou no desenvolvimento de revestimentos protetores.

Na análise individual dos atributos conferidos aos aços inoxidáveis é a resistência à corrosão a propriedade mais relevante (MEI, 2010). Mesmo assim essas ligas são suscetíveis a este tipo de dano que, quando ocorre, é geralmente localizado. Esse tipo de ataque acontece principalmente na forma de corrosão por pites, a qual é extremamente perigosa pois pode causar falha inesperada e repentina em um equipamento devido a sua difícil detecção relacionada a uma perda de massa quase

desprezível, pequeno tamanho dos pites e ainda encobrimento dos pites pelos próprios produtos da corrosão (FONTANA, 1987). Esses fatos tornam relevante o estudo do comportamento das ligas metálicas submetidas a situações que possam acarretar corrosão por pites, tanto na análise comparativa entre os diferentes aços inoxidáveis, quanto na avaliação particular de um aço específico em diferentes condições metalúrgicas, de processamento ou ambientais.

Apesar de frequentemente a resistência à corrosão ser a característica predominante na seleção de um aço inoxidável apropriado para determinada situação, outras propriedades devem ser consideradas, como os itens citados por ASM (1993):

- Resistência à oxidação;
- Resistência e ductilidade em temperatura ambiente e em temperaturas de serviço;
- Adequação quanto as técnicas de fabricação;
- Resistência à abrasão e erosão;
- Tenacidade;
- Propriedades físicas (magnéticas, térmicas e elétricas);
- Acabamento superficial.

Um fato a ser ressaltado é que essas propriedades podem ser interdependentes, como no caso da influência do acabamento superficial sobre a resistência à corrosão pois, conforme McGuire (2008), um acabamento inadequado pode comprometer a performance de um determinado material metálico diante da corrosão, principalmente diante do ataque por pites, já que irregularidades na superfície metálica caracterizam pontos preferenciais para que este tipo de corrosão ocorra.

A principal característica quanto à superfície dos aços inoxidáveis é que estes formam naturalmente uma camada passiva aderente quando expostos ao ar, a qual é responsável pela resistência à corrosão destas ligas pois representa uma barreira entre a superfície metálica e o meio ambiente. Entretanto essa camada pode apresentar irregularidades tornando o aço mais susceptível à corrosão localizada. Porém é possível melhorar as propriedades dessa camada através de tratamentos de superfície que visam diminuir as irregularidades superficiais e homogeneizar a camada passiva, como a passivação química e o eletropolimento, o que conseqüentemente aprimora a resistência à corrosão por pites do material metálico.

Portanto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a influência de tratamentos de superfície para passivação na resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis das cinco famílias através da análise dos seguintes exemplares: aço inoxidável martensítico AISI 410 (UNS S41000), aço inoxidável ferrítico AISI 430 (UNS S43000), aço inoxidável austenítico AISI 316L (UNS S31603), aço inoxidável dúplex 2205 (UNS S31803) e aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4 PH (UNS S17400).

Paralelamente a isso, outros quatro pontos foram investigados no presente trabalho: a influência da composição química dos aços na resistência à corrosão por pites através da comparação entre os exemplares das cinco famílias de aços inoxidáveis; a influência dos tratamentos de superfície no acabamento superficial dos aços; a validade dos índices PRE e MARC utilizados para determinar a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis; e a correlação entre os resultados obtidos nos três ensaios propostos para avaliação da corrosão por pites: ensaio eletroquímico (ASTM G61), ensaio de imersão (ASTM G48) e ensaio de névoa salina (ASTM B117).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

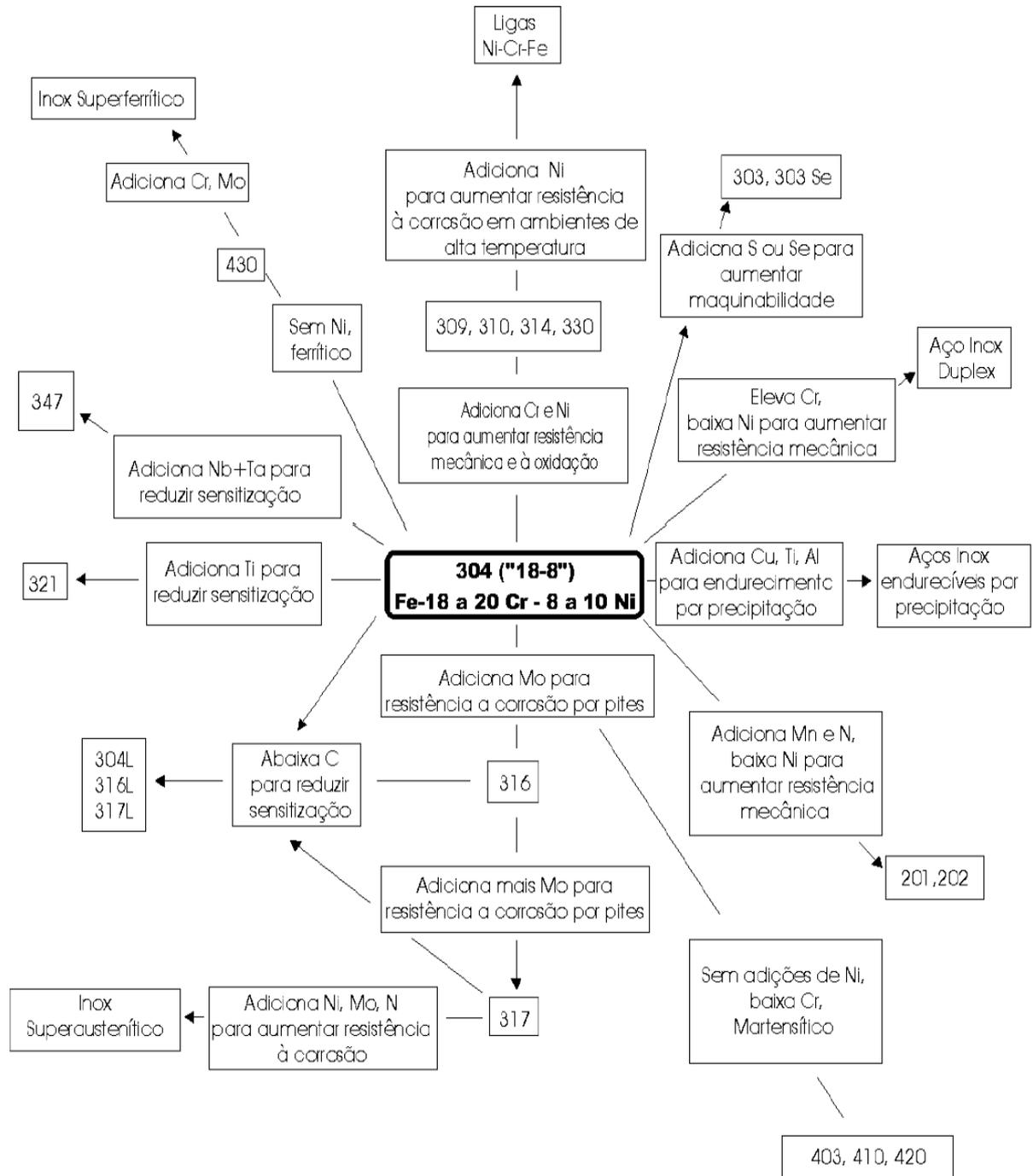
Este capítulo tem a finalidade de instruir o leitor sobre os conceitos básicos referentes à pesquisa que foi realizada com o intuito de apresentar e explicar os termos utilizados ao longo do trabalho. Além disso são apresentadas as pesquisas relacionadas ao tema para que nos capítulos seguintes os procedimentos adotados e os resultados obtidos sejam justificados e/ou comparados.

2.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são materiais metálicos que têm como característica mais acentuada a alta resistência à corrosão, principalmente em atmosfera ambiente (CALLISTER, 2012), além de resistência à oxidação e boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas (MEI, 2010). Em relação ao custo, em geral, têm valor consideravelmente mais elevado que os aços-carbono e aços de baixa liga (TELLES, 2003). Quanto a sua aplicabilidade pode se dizer que praticamente não há limitação, pois são materiais que encontram aplicações tanto no uso doméstico quanto industrial.

Os aços inoxidáveis são produzidos a base de ferro e possuem como elemento de liga principal o cromo (Cr), o qual confere a resistência à corrosão e à oxidação destes aços. Em relação a composição química em peso percentual estas ligas apresentam um mínimo de 10,5% de cromo e raramente ultrapassa 30%. Já o teor de ferro geralmente é de no mínimo 50%, salvo algumas exceções (DAVIS, 1994). O percentual de carbono varia entre 0,015% a 1,2%. Outros elementos de liga como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio podem ser adicionados para garantir e/ou aprimorar algumas propriedades específicas destes aços (WOLFART, 2002), além da presença de elementos residuais do processo de produção do ferro. Essas variadas composições permitem a existência de uma vasta gama de diferentes materiais metálicos (CARBÓ, 2008) conforme ilustra a figura 1.

Figura 1 - Enquadramento de vários aços inoxidáveis de acordo com suas classes e elementos básicos.



Fonte: WOLFART, 2002.

Os aços inoxidáveis, apesar de serem assim designados, não são literalmente inoxidáveis e geralmente reagem com bastante facilidade com o meio circundante. Porém devido à presença do cromo, é formada uma fina camada de óxidos e hidróxidos de cromo na superfície do aço que se caracteriza por ser passiva, tenaz e auto renovável (MORAIS, 2010), com excelente aderência e plasticidade, baixa

porosidade, além de volatilidade e solubilidade quase nulas (TELLES, 2003). É a presença dessa fina camada (cerca de $0,02 \mu\text{m}$) que acaba cessando o processo corrosivo. Essa característica é conhecida como passividade, a qual é definida como uma propriedade de determinados materiais de manterem sua constituição física e química inalteradas no meio em que estão inseridos (CHIAVERINI, 2005).

Como a microestrutura de um aço depende principalmente da composição química e do tratamento térmico realizado e tem influência direta nas propriedades deste material, os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a microestrutura que apresentam a temperatura ambiente: martensíticos, ferríticos, austeníticos, dúplex (MEI, 2010), ou de acordo com o tratamento térmico: endurecido por precipitação (WOLFART, 2002).

Como existem diversas classes de aços inoxidáveis e dentro de cada classe uma grande variedade de ligas metálicas, a seleção específica do aço se dá principalmente pela resistência à corrosão e pelas propriedades mecânicas, todavia deve-se levar em conta outros fatores como processo de fabricação, disponibilidade e custos (DAVIS, 1994). Para demonstrar a variedade de aços inoxidáveis a seguir é apresentada uma descrição sucinta de cada classe bem como de cada um dos aços que foram utilizados na pesquisa.

2.1.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Esta é a classe de aço inoxidável que tem a menor participação no volume de utilização dos aços inoxidáveis (MCGUIRE, 2008). A princípio são semelhantes a alguns aços-carbono que são austenitizados, endurecidos por têmpera e então revenidos para aumento da ductilidade e tenacidade (DAVIS, 1994), resultando em uma microestrutura predominantemente martensítica na temperatura ambiente. Porém sua composição é bem distinta pois, além de ferro e carbono, apresentam altos teores de cromo (11-18%) (MEI, 2010). Outros elementos podem ser adicionados com funções específicas, como o níquel e/ou molibdênio que objetivam melhorar a tenacidade e a resistência à corrosão, enxofre ou selênio para melhorar a usinabilidade e nióbio, silício, tungstênio e vanádio para modificar o tratamento térmico (ASM, 1993).

Estes aços apresentam resistência à corrosão moderada, ótima resistência ao desgaste (CARBÓ, 2008), são magnéticos, podem alcançar elevados valores de

dureza e limite de resistência mecânica, por outro lado apresentam trabalhabilidade e soldabilidade inferior as demais classes de aços inoxidáveis (SAWCZEN, 2014), têm resistência à fluência mais baixa que os aços austeníticos e são suscetíveis a fraturas frágeis em temperaturas inferiores a 15°C (TELLES, 2003).

Aço AISI 410 (UNS S41000)

Este é o aço básico da família dos martensíticos (MEI, 2010) devido a sua composição química que é mostrada na tabela 1. Como esses aços geralmente são comercializados no estado recozido se faz necessário o tratamento térmico das peças para que sejam atingidas as melhores condições de resistência mecânica e resistência à corrosão. A microestrutura martensítica do aço é exibida na figura 2 e os parâmetros de têmpera e revenimento são mostrados na tabela 2.

Tabela 1 - Composição química do aço AISI 410.

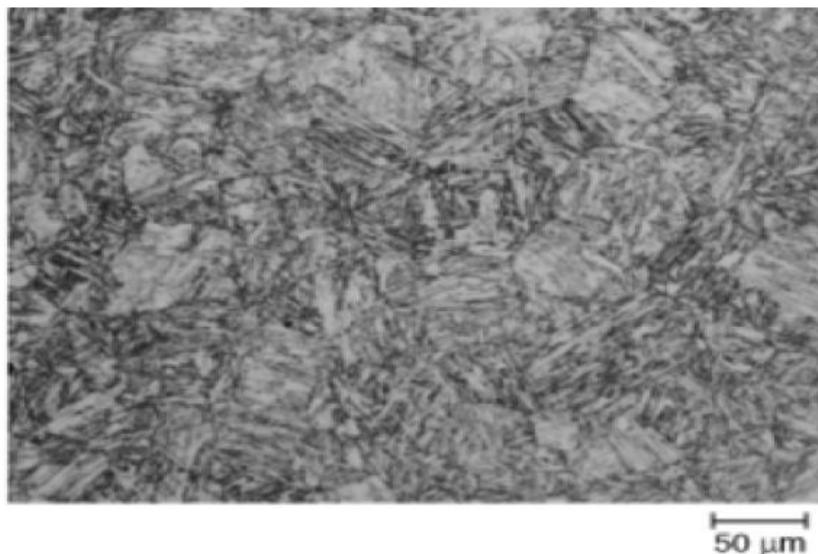
| Elemento químico* | C | Mn | Si | Cr | P | S |
|----------------------------------------|------|----|----|-------------|------|------|
| Composição em peso percentual** | 0,15 | 1 | 1 | 11,5 – 13,5 | 0,04 | 0,03 |

*Valor máximo, a menos que um intervalo seja mostrado.

**O restante é de ferro.

Fonte: ASM, 1993.

Figura 2 - Microestrutura do aço AISI 410 temperado e revenido. Atacado com reagente Vilella.



Fonte: ASM, 2004.

Tabela 2 – Parâmetros do tratamento térmico do aço AISI 410.

| Tratamento de têmpera | | | Tratamento de Revenido | | | Dureza |
|-----------------------|------------------------|-----------------|------------------------|-----------------------|------------------|--------|
| Temperatura (°C) | Meio para resfriamento | Tempo (minutos) | Temperatura min. (°C) | Temperatura máx. (°C) | Tempo (minutos)* | HRC |
| 925 – 1010 | Ar ou óleo | 30 - 90 | 565 | 605 | 60 - 180 | 25-31 |
| | | | 205 | 370 | 60 - 180 | 38-47 |

*conforme Chiaverini (2005).

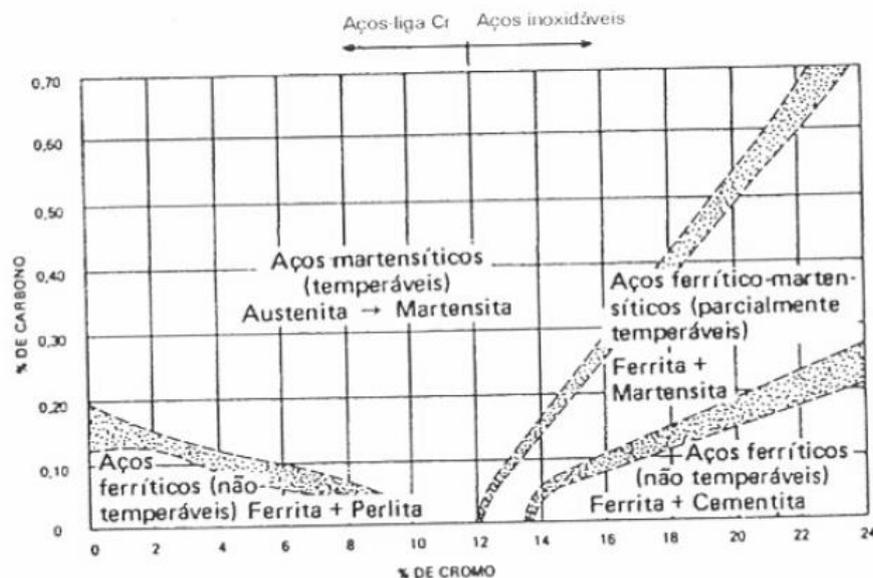
Fonte: ASM, 1991.

2.1.2 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são a classe de aços inoxidáveis de menor custo e a que apresentam maior crescimento quanto à utilização (MCGUIRE, 2008). Têm composição semelhante aos martensíticos pois também são ligas a base de ferro e cromo, entretanto apresentam geralmente maiores teores de cromo (11-30%) e teor de carbono mais baixo. Outros elementos podem ser adicionados para conferir características específicas.

Um dos fatores que define se um aço será martensítico, ferrítico ou de estrutura mista é a relação do percentual de cromo e do percentual de carbono, como mostra a figura 3. É importante observar que o mínimo de cromo necessário para um aço ser inoxidável deve ser respeitado, caso contrário o material será classificado como aço-liga (TELLES, 2003).

Figura 3 – Relação composição química – microestrutura dos Aços Fe-Cr.



Fonte: TELLES, 2003.

Os aços ferríticos não são temperáveis, mas podem ser endurecidos com trabalho a frio (TELLES, 2003), porém o aumento de resistência resultante dessas operações não são muito relevantes, uma vez que as taxas de encruamento da ferrita são relativamente baixas (WOLFART, 2002).

Em relação as suas propriedades os aços inoxidáveis ferríticos tem ductilidade moderada e boa capacidade de estampagem (ASM, 1993), em geral têm maior resistência à corrosão que os aços inoxidáveis martensíticos devido aos teores de cromo mais elevados e ótima resistência à oxidação em altas temperaturas, comparável a dos aços austeníticos e com a vantagem de menor custo (MEI, 2010). Têm baixa resistência ao impacto (CARBÓ, 2008) e a exemplo dos martensíticos são magnéticos, têm resistência à fluência inferior aos aços austeníticos e são suscetíveis a fraturas frágeis em baixas temperaturas. Porém, ao contrário dos aços austeníticos, são imunes à corrosão sob tensão na presença de halogênios (TELLES, 2003). Em relação a soldabilidade essas ligas apresentam certas dificuldades, pois normalmente ocorre crescimento de grãos na zona termicamente afetada e precipitação nos contornos de grãos, comprometendo consideravelmente a tenacidade e a resistência à corrosão desses aços (MEI, 2010).

Aço AISI 430 (UNS S43000)

A exemplo do aço AISI 410 para os martensíticos, o aço AISI 430 é o aço básico da família dos ferríticos, cuja composição química é mostrada na tabela 3. Uma inconveniência desse aço é que durante seu processo de fabricação o mesmo pode apresentar cerca de 30 a 50% de austenita quando aquecido acima de 800°C, a qual se transformará em martensita quando resfriado, apresentando uma estrutura dúplex ferrita – martensita (MEI, 2010), como mostrado na figura 4.

Tabela 3 - Composição química do aço AISI 430.

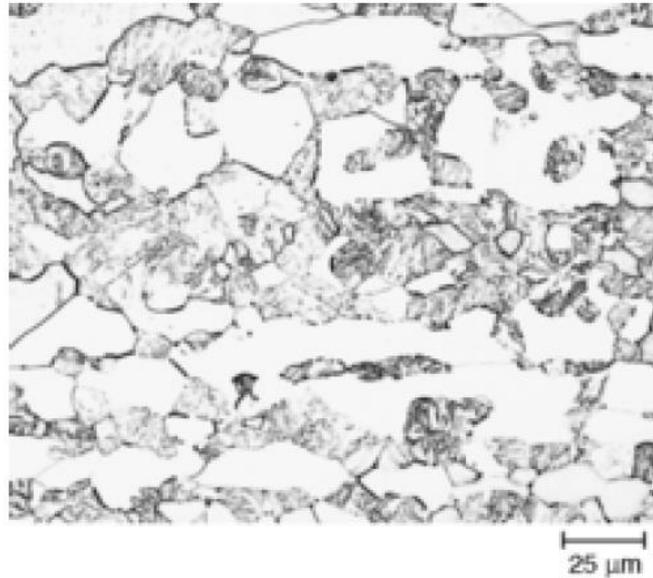
| Elemento químico* | C | Mn | Si | Cr | P | S |
|----------------------------------------|------|----|----|---------|------|------|
| Composição em peso percentual** | 0,12 | 1 | 1 | 16 – 18 | 0,04 | 0,03 |

*Valor máximo, a menos que um intervalo seja mostrado.

**O restante é de ferro.

Fonte: ASM, 1993.

Figura 4 - Microestrutura dúplex ferrita-martensita do aço AISI 430. Atacado com reagente Gliceregia.



Fonte: ASM, 2004.

2.1.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Dentre os aços inoxidáveis os austeníticos são os que apresentam maior volume de produção (CALLISTER, 2012) e são caracterizados por terem composição química à base de ferro, cromo (16-30%), níquel (8-35%), carbono (em geral abaixo de 0,08%), além de outros elementos que podem ser adicionados para complementar a liga, como o molibdênio, ou para substituir o níquel, como o manganês ou nitrogênio. Devido à presença de elementos estabilizadores da austenita (níquel, manganês ou nitrogênio), estes aços no estado sólido apresentam microestrutura austenítica em qualquer temperatura, inclusive na temperatura ambiente (MEI, 2010).

Dentre os aços inoxidáveis convencionais, são os austeníticos que apresentam a melhor resistência à corrosão, além de outras características relevantes, como: grande resistência à fluência e à fadiga mecânica (TELLES, 2003), ótima ductilidade (CARBÓ, 2008), grande resistência ao impacto, elevada tenacidade, boa soldabilidade, resistência à deformação a quente e no estado recozido são não magnéticos (MEI, 2010). Porém, devido à presença do níquel, são os aços de maior custo médio e são suscetíveis a corrosão sob tensão (TELLES, 2003).

Outra desvantagem é que comparativamente esses aços a temperatura ambiente não apresentam resistência mecânica muito atrativa e não são endurecíveis por tratamento térmico, entretanto podem ter grandes incrementos na sua dureza e

resistência mecânica ou por adição de elementos de liga, como o nitrogênio, ou por encruamento (trabalho a frio) (DUARTE, 2010). Podem ser utilizados em aplicações a temperatura ambiente, em altas temperaturas (até 1150°C) (CARBÓ, 2008) e condições de criogenia (por apresentarem estrutura cristalina CFC e assim não sofrerem transição dúctil-frágil) (MEI, 2010). Toda essa versatilidade de temperaturas é uma característica difícil de ser encontrada em outras ligas metálicas.

Aço AISI 316L (UNS S31603)

O aço AISI 316L é mais resistente à corrosão localizada que os anteriores por apresentar o elemento de liga molibdênio, além de ter a precipitação de carbonetos nos contornos de grão minimizada devido ao baixo teor de carbono (PARANZINI, 2005). A tabela 4 mostra a composição química deste aço e a figura 5 mostra a microestrutura do mesmo.

Tabela 4 - Composição química do aço AISI 316L.

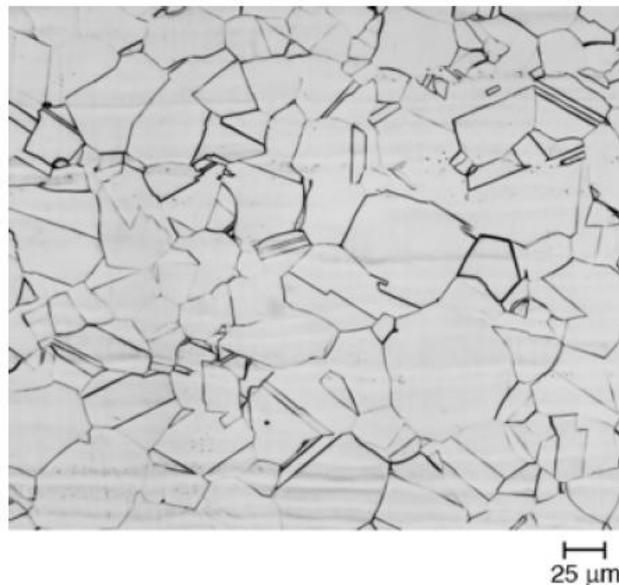
| Elemento químico* | C | Mn | Si | Cr | Ni | P | S | Mo |
|---------------------------------|------|----|----|---------|---------|-------|------|-------|
| Composição em peso percentual** | 0,03 | 2 | 1 | 16 – 18 | 10 - 14 | 0,045 | 0,03 | 2 - 3 |

*Valor máximo, a menos que um intervalo seja mostrado.

**O restante é de ferro.

Fonte: ASM, 1993.

Figura 5 - Microestrutura do aço AISI 316L. Atacado com reagente Kalling.



Fonte: ASM, 2004.

2.1.4 Aços Inoxidáveis Dúplex

A classe de aços dúplex é o membro mais recente da família de aços inoxidáveis (MCGUIRE, 2008) e são ligas compostas por ferro, cromo (18-27%), níquel (4-7%), molibdênio (1-4%) (MEI, 2010), carbono (geralmente menos que 0,03%), nitrogênio, tungstênio, cobre, entre outros (SAWCZEN, 2014).

O principal diferencial desses aços (e a razão de sua nomenclatura) é que na temperatura ambiente apresentam uma microestrutura bifásica de ferrita e de austenita (ASM, 1993) em proporções volumétricas aproximadamente iguais na maioria das ligas dessa classe, sendo que o controle da quantidade de cada fase é definido pelo tratamento térmico e pela composição química da liga (SAWCZEN, 2014), que em geral é caracterizada pelo aumento dos teores de cromo e molibdênio em relação aos austeníticos assim como o aumento do teor de nitrogênio (MEI, 2010).

Em relação as suas propriedades estes aços combinam atributos dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, com destaque para a elevada resistência mecânica, boa tenacidade (meio termo entre os austeníticos e os ferríticos), ótima resistência à corrosão (MEI, 2010), alta resistência ao impacto e baixa temperatura de transição dúctil-frágil, assim como minimizam pontos fracos destes, como a suscetibilidade a corrosão sob tensão (dos austeníticos) e a tenacidade e ductilidade moderada (dos ferríticos). Como pontos fracos tem-se a falta de tenacidade em aplicações criogênicas e a suscetibilidade a formação de fases frágeis acima de 300°C (DAVIS, 1994), o que afeta negativamente sua resistência à corrosão.

Aço 2205 (UNS S31803)

Este é o tipo de aço dúplex produzido em maior quantidade (cerca de 80% da produção mundial) (MEI, 2010). Sua composição química é apresentada na tabela 5.

Tabela 5 - Composição química do aço 2205.

| Elemento químico* | C | Cr | Ni | Mo | N |
|---------------------------------|------|---------|-----------|-----------|------------|
| Composição em peso percentual** | 0,03 | 21 – 23 | 4,5 – 6,5 | 2,5 – 3,5 | 0,1 – 0,22 |

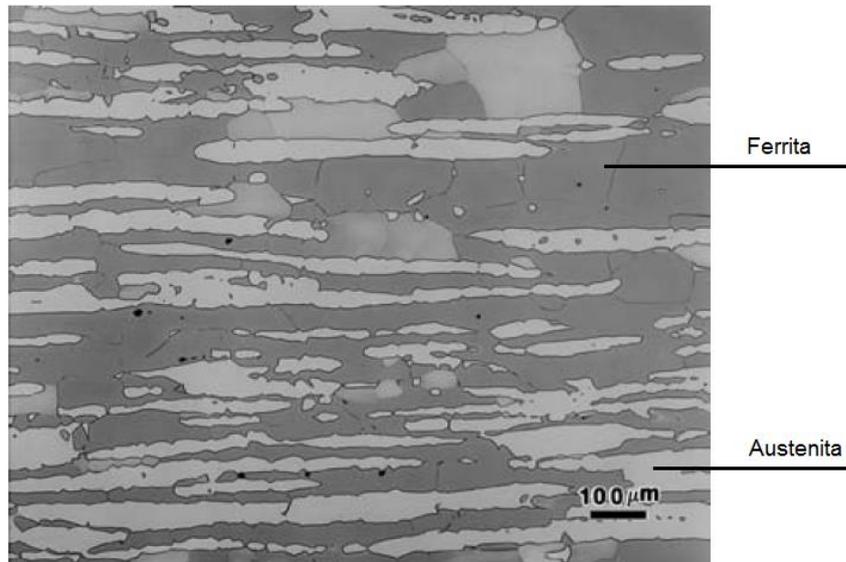
*Valor máximo, a menos que um intervalo seja mostrado.

**O restante é de ferro.

Fonte: MEI, 2010.

A figura 6 mostra a microestrutura de um aço inoxidável dúplex 2205, onde pode-se ver ilhas de austenita em uma matriz de ferrita altamente ligada (MCGUIRE, 2008).

Figura 6 - Microestrutura do aço dúplex 2205



Fonte: MCGUIRE, 2008.

2.1.5 Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são ligas compostas por ferro, carbono, cromo (12-17%), níquel (4-8%), molibdênio (0-2%), (MEI, 2010), e outros elementos responsáveis pelo endurecimento por precipitação como cobre, alumínio, titânio e/ou nióbio (WOLFART, 2002). São classificados em três tipos de acordo com a microestrutura final: martensíticos, austeníticos e semiausteníticos (CHIAVERINI, 2005),

Apresentam alta resistência mecânica e apesar de sua resistência à corrosão ainda ser inferior à dos aços austeníticos (TELLES, 2003), estas ligas apresentam combinação resistência mecânica/resistência à corrosão superior à dos aços martensíticos (DAVIS, 1994), justificando a sua escolha quando a aplicação exige essa característica.

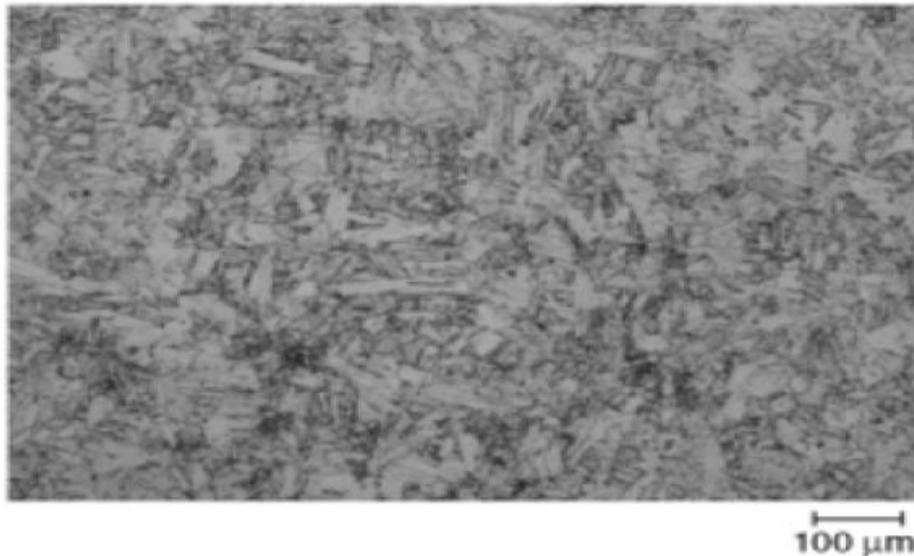
Grande parcela da elevada dureza desses aços é obtida após a têmpera, em um tratamento térmico de envelhecimento realizado geralmente em temperaturas entre 400 e 600°C, o que causa a precipitação de finas partículas de segunda fase provenientes de uma solução sólida supersaturada e, conseqüentemente, uma

deformação na estrutura cristalina do material (BERALDO, 2013). As propriedades resultantes são influenciadas pela temperatura e pelo tempo aplicados no tratamento (BERNARDELLI, 2007).

Aço 17-4 PH (UNS 17400)

Este aço pertence à classe dos aços endurecíveis por precipitação martensíticos o que pode ser observado na figura 7 onde sua microestrutura é exibida. Sua composição química é apresentada na tabela 6.

Figura 7– Microestrutura do aço 17-4 PH envelhecido pela condição H1025.



Fonte: ASM, 2004.

Tabela 6 - Composição química do aço 17-4 PH.

| Elemento químico* | C | Mn | Si | Cr | Ni | P | S | Cu | Nb |
|---------------------------------|------|----|----|-------------|-------|------|------|-------|-------------|
| Composição em peso percentual** | 0,07 | 1 | 1 | 15,5 – 17,5 | 3 - 5 | 0,04 | 0,03 | 3 - 5 | 0,15 – 0,45 |

*Valor máximo, a menos que um intervalo seja mostrado.

**O restante é de ferro.

Fonte: ASM, 1993.

Estes aços são geralmente fornecidos no estado solubilizado e quando submetidos a temperaturas suficientemente elevadas apresentam estrutura austenítica, possibilitando a têmpera e a obtenção da estrutura martensítica (BERALDO, 2013). Por isso devem ser tratados termicamente através de um

tratamento de solubilização que se dá a $1040 \pm 15^\circ\text{C}$ durante 30 minutos com resfriamento ao ar para temperar o aço (ASM, 1991), passando em seguida pelo tratamento de envelhecimento, para o qual a tabela 7 mostra as diferentes condições referentes ao aço 17-4 PH definidos pela norma ASTM A705/A705M.

Tabela 7 – Parâmetros do tratamento térmico de envelhecimento do aço 17-4 PH.

| Condição | Temperatura de envelhecimento (°C) | Tempo de permanência (horas) | Meio para Resfriamento | Dureza (HRC) |
|---------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| H900 | 480 | 1 | Ar | 40 |
| H925 | 495 | 4 | Ar | 38 |
| H1025 | 550 | 4 | Ar | 35 |
| H1075 | 580 | 4 | Ar | 32 |
| H1100 | 595 | 4 | Ar | 31 |
| H1150 | 620 | 4 | Ar | 28 |
| H1150M (superenvelhecimento) | 1ª parte 760 | 2 | Ar | 24 |
| | 2ª parte 620 | 4 | | |

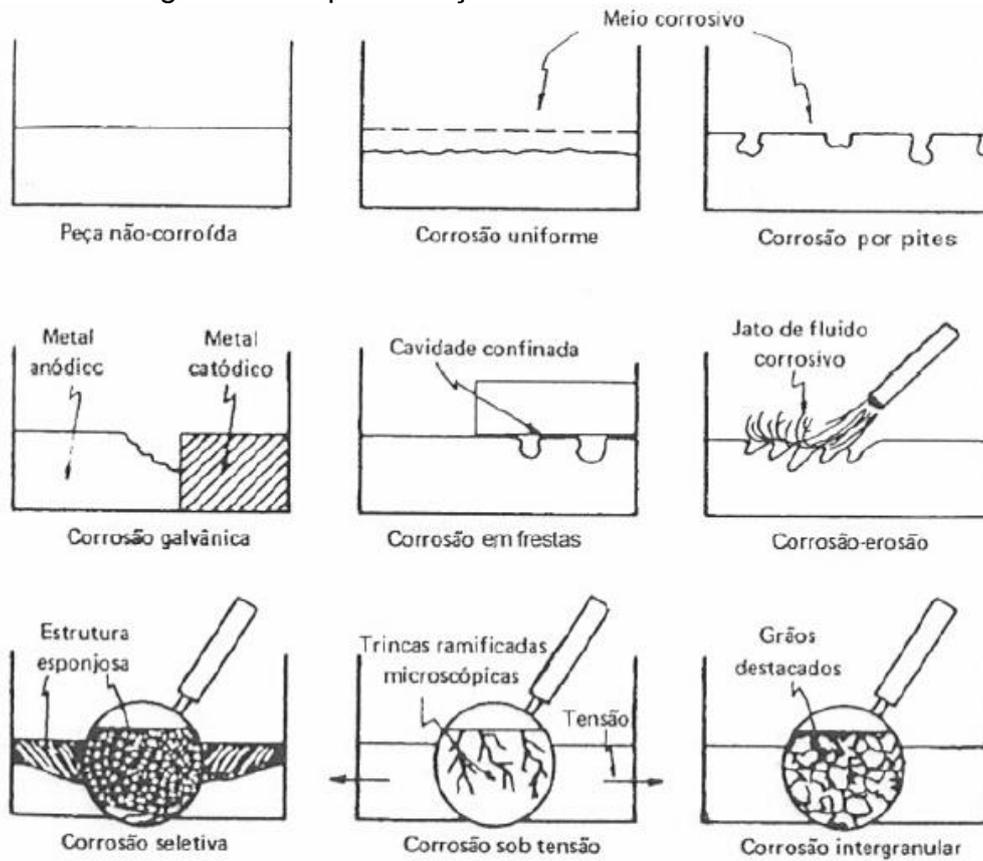
Fonte: ASTM A705/A705M, 2013.

2.2 Corrosão nos Aços Inoxidáveis

Sabe-se que a maior parte dos metais se encontra na natureza na forma de óxidos, hidróxidos ou sais desses metais. Nesse ponto é que a indústria siderúrgica demanda grande quantidade de energia para transformar esses minérios em metais ou ligas metálicas que naturalmente com o tempo tendem a retornar a forma dos compostos que os originaram, essa disposição da natureza é conhecida como corrosão (CARBÓ, 2008). O fenômeno corrosivo pode ainda ser definido como a deterioração ou destruição de um material (metálico, cerâmico ou polimérico) ocasionada por uma interação com o meio circundante.

O produto da interação material-meio pode se apresentar de diversas maneiras e sua classificação pode ser feita de acordo com a morfologia e/ou mecanismo do ataque corrosivo como proposto por Fontana (1987) e apresentado por Telles (2003) na figura 8, onde são apresentadas oito formas de corrosão.

Figura 8 – Representação das oito formas de corrosão.



Fonte: TELLES, 2013.

2.2.1 Considerações Eletroquímicas Referentes a Corrosão

Em grande parte dos casos de corrosão metálica o fenômeno é resultante de um processo eletroquímico espontâneo que pode ser explicado em termos teóricos como uma reação anódica (oxidação) na qual há a formação de íons metálicos e liberação de elétrons em um anodo (elemento corroído) os quais são transferidos para um cátodo (elemento protegido) que também é responsável pela redução dos íons do eletrólito em uma reação catódica (redução) (MORONA, 2007). Esse processo ocorre devido a uma diferença de potencial entre esses elementos (eletrodos), os quais devem estar ligados em um circuito metálico. O transporte da corrente elétrica é feito pelos íons metálicos através do eletrólito (GENTIL, 2012), de modo que em uma reação eletroquímica global não há acúmulo de carga elétrica, ou seja, todos elétrons gerados na oxidação devem ser consumidos na redução (BERNARDELLI, 2007).

Em termos práticos há uma diferença de potencial entre dois elementos metálicos ligados simultaneamente por um eletrólito que pode ser qualquer meio condutor de corrente elétrica (água, soluções aquosas, atmosfera úmida, solo úmido,

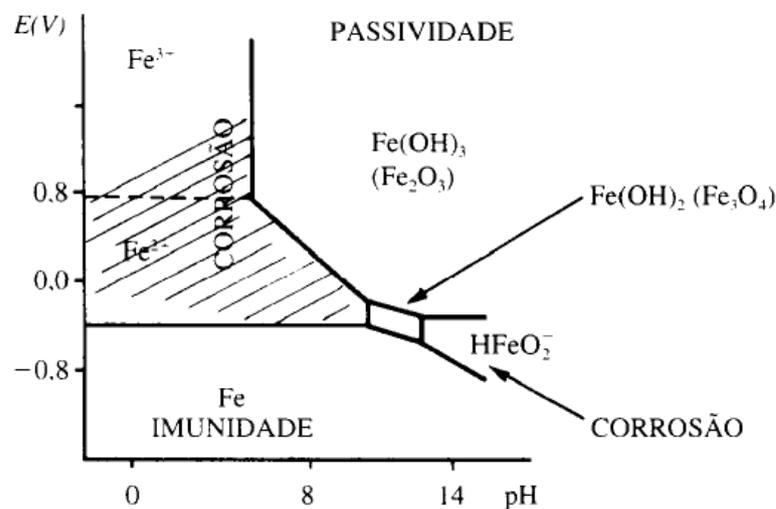
etc.). É importante ressaltar que essa diferença de potencial pode se originar não somente entre duas peças metálicas distintas, mas também entre duas regiões de uma mesma peça devido a heterogeneidades no material metálico ou no eletrólito, como por exemplo (TELLES, 2003):

- Irregularidades microscópicas na superfície do metal;
- Diferença de estados de tensões;
- Diferença no tratamento térmico ou de trabalho a frio de uma região pra outra;
- Diferença de acabamento superficial;
- Diferença de temperatura, aeração ou concentração do eletrólito.

Em termos termodinâmicos a tendência de um material sofrer corrosão em uma dada condição é diferente para cada metal e pode ser determinada de acordo com a diferença de potencial entre o metal e uma solução de 1M de seus íons em relação a um eletrodo padrão (geralmente eletrodo normal de hidrogênio arbitrariamente fixado como tendo potencial zero). Essa diferença de potencial pode ser encontrada para diversos metais em tabelas específicas de potencias de eletrodos padrões e sua maior contribuição é indicar as direções das reações.

Posteriormente Pourbaix desenvolveu seu método gráfico onde relaciona potencial e pH de uma solução, o que permite prever em quais condições pode haver corrosão, imunidade ou passivação para um determinado metal. A figura 9 mostra um diagrama simplificado deste tipo de gráfico (GENTIL, 2012).

Figura 9 – Diagrama de Pourbaix simplificado para o sistema Fe – H₂O.



Fonte: (GENTIL, 2012)

Os diagramas de Pourbaix são determinados em condições de equilíbrio químico e eletroquímico entre o metal e o eletrólito e são muito úteis para compreender parte do comportamento dos metais frente a corrosão em condições específicas e mesmo em situações práticas, como por exemplo no projeto de proteção catódica. Porém, tanto os diagramas de Pourbaix quanto as tabelas de eletrodos padrões, não são suficientes para caracterizar a corrosão localizada em materiais que se passivam. Para isso se faz uso das curvas de polarização, as quais são geradas a partir da dependência da densidade de corrente em relação a diferença de potencial entre um metal e uma solução ou entre dois eletrodos metálicos.

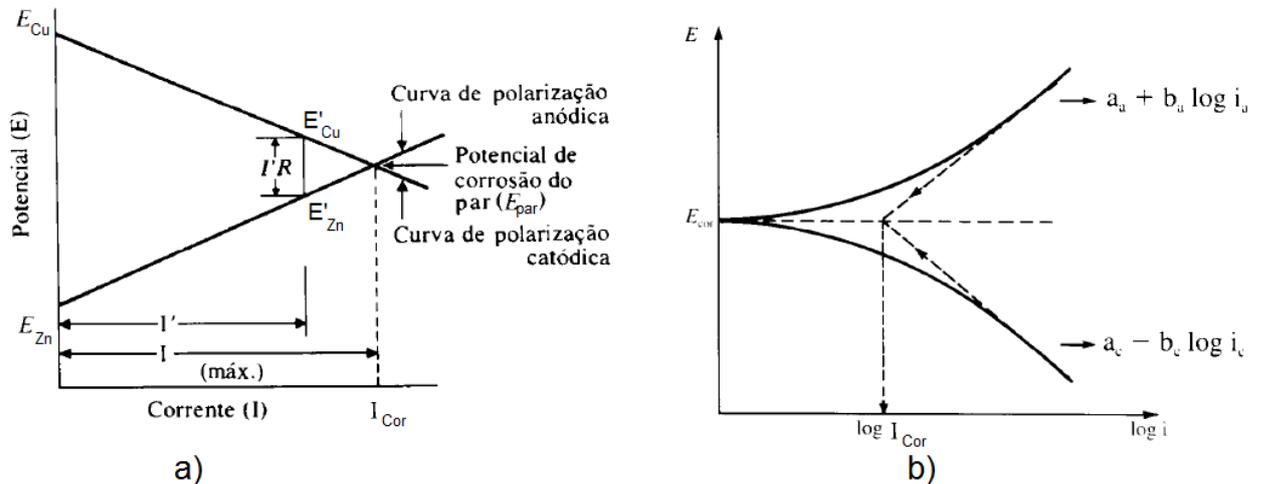
As curvas de polarização podem ser anódicas ou catódicas, conceito que é ilustrado na figura 10 (a). Tem-se uma pilha eletroquímica na qual o anodo é uma placa de zinco e o cátodo uma placa de cobre e como eletrólito uma solução diluída de ácido sulfúrico. Inicialmente a diferença de potencial entre os dois eletrodos tende a diminuir até atingir o potencial de corrosão do par, o sistema então atinge um estado estacionário com sobrevoltagem nula em que as reações anódicas e catódicas ocorrem na mesma intensidade e o fluxo de corrente é igual a zero. A partir desse ponto caso haja uma sobrevoltagem anódica sobre o zinco e/ou uma sobrevoltagem catódica sobre o cobre passa a haver um fluxo mensurável de corrente.

A relação entre esses sobrepotenciais e a densidade de corrente foi verificada empiricamente por Tafel através da equação 01 (lei de Tafel) a qual pode ser representada em um gráfico E vs $\log i$ como mostra a figura 10 (b) onde observa-se que quanto mais os sobrepotenciais anódico e catódico avançam mais eles tornam-se independentes e aproximam-se das retas definidas pela lei de Tafel (GENTIL, 2012).

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad \text{e} \quad \eta_c = a_c - b_c \log i_c \quad (01)$$

Onde: (a) e (b) são constantes de Tafel (que levam em consideração a constante dos gases R , a temperatura absoluta T , um coeficiente de transferência β , o número de oxidação da espécie eletroativa n e a constante de Faraday F); subscrito (a) é de polarização anódica e subscrito (c) de polarização catódica; (i) é a densidade de corrente medida; (η) é a sobrevoltagem.

Figura 10 – Curvas de polarização. a) variação do potencial em função da corrente; b) representação gráfica da lei de Tafel.



Fonte: adaptado de (GENTIL, 2012)

As curvas de polarização são fundamentais no estudo da corrosão eletroquímica, pois através da realização de uma eletrólise é possível avaliar a interação entre um metal (eletrodo) e um determinado meio (eletrólito) (GENTIL, 2012). Para materiais que apresentam passivação em determinado meio, o foco dessas análises se dá nas curvas de polarização anódica, visto que são essas curvas que descrevem o comportamento do metal diante da passivação e da ruptura dessa camada passiva.

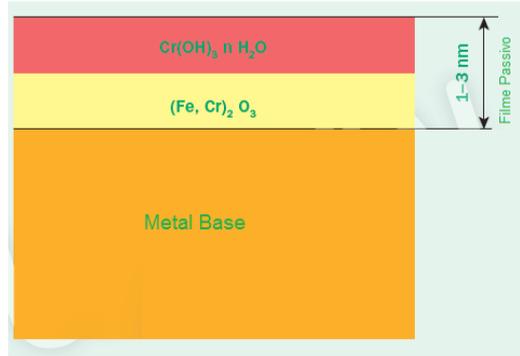
2.2.2 Passividade

Os aços inoxidáveis fazem parte de um grupo de materiais que exibem uma característica peculiar frente à corrosão pois essas ligas, que normalmente apresentam comportamento ativo, espontaneamente perdem sua reatividade química e se tornam inertes quando submetidas a ambientes e condições específicas, caracterizando um fenômeno denominado passividade (ou passivação) (CALLISTER, 2012) que é dependente do material e do meio (GENTIL, 2012).

Esse comportamento é resultante da formação de uma película passivadora muito fina e altamente aderente. Pesquisas mais recentes indicam que esta possui uma estrutura dúplex (DUARTE, 2010), ou seja, é gerado um oxihidróxido de Fe e Cr pela reação entre água e o metal base. Esse oxihidróxido é composto por duas regiões, uma junto ao metal rica em óxidos (mais compacta), e outra próxima ao ambiente rica em hidróxidos (mais porosa), ocorrendo com o passar do tempo uma

tendência de crescimento dos óxidos e um enriquecimento de Cr (CARBÓ, 2008), a figura 11 ilustra esse conceito.

Figura 11 – Estrutura dúplex da película passivadora presente em aços inoxidáveis.



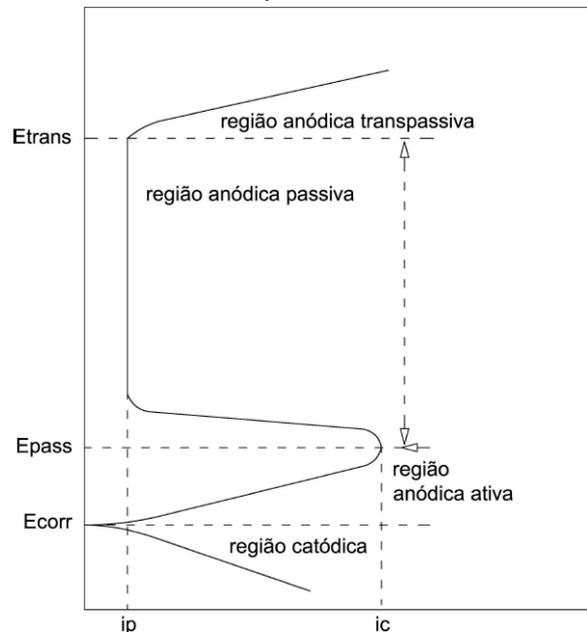
Fonte: (adaptado de OUTOKUMPU, 2013)

Em termos eletroquímicos um material que se passiva apresentará uma curva de polarização com formato geral semelhante ao mostrado na figura 12, em que partindo do potencial de corrosão a curva anódica pode ser dividida em três partes: ativa, passiva e transpassiva.

A região ativa ocorre para baixos valores de potencial e o comportamento é linear, característica comum dos metais normais. Conforme o potencial vai aumentando o mesmo ocorre com a densidade de corrente, até que um determinado valor de potencial, denominado potencial de passivação, e uma densidade de corrente, denominada densidade de corrente crítica, são atingidos. A partir desse ponto a densidade experimental sofre uma diminuição abrupta até um valor em que se mantém constante e independente do potencial, esse valor é chamado de densidade de corrente passiva, isso se deve a formação da película passivadora que reduz muito ou até mesmo cessa o processo corrosivo, caracterizando a região passiva. Por fim em altos valores de potencial ocorre a dissolução da película passivadora e a densidade de corrente volta a aumentar indicando que a corrosão volta a ocorrer na região transpassiva (MAGNABOSCO, 2001).

O estudo da termodinâmica do processo corrosivo também pode auxiliar na avaliação da passividade de um metal. A análise do diagrama de equilíbrio de Pourbaix (figura 9) de um metal inserido em um meio específico é útil para prever se a passividade é possível e em qual potencial ocorrerá para um determinado valor de pH (WINSTON, 2011). Porém não permite avaliar a possibilidade da ocorrência de corrosão localizada, uma limitação irremissível quando se trata de aços inoxidáveis.

Figura 12 – Curva esquemática de polarização para um material que apresenta passividade.



E_{corr} = potencial de corrosão; E_{pass} = potencial de passivação; E_{trans} = potencial de transpassivação; i_p = densidade de corrente passiva; i_c = densidade de corrente crítica.

Fonte: adaptado de BOTTON, 2008.

Ainda que apresentem a formação de uma película passivadora os aços inoxidáveis não são imunes ao fenômeno da corrosão, pois podem sofrer ataque em algumas condições específicas, como ambientes redutores ou pobres em oxigênio que não estimulam a regeneração da película passivadora, além de serem suscetíveis a várias formas de corrosão localizada (DAVIS, 2000), principalmente a corrosão por pites (BERALDO, 2013). Um dos principais focos da seleção do aço inoxidável adequado é evitar ou minimizar as chances de ocorrer esse tipo de corrosão. Devido a esse fato, optou-se por dar ênfase ao estudo da corrosão por pites no presente trabalho.

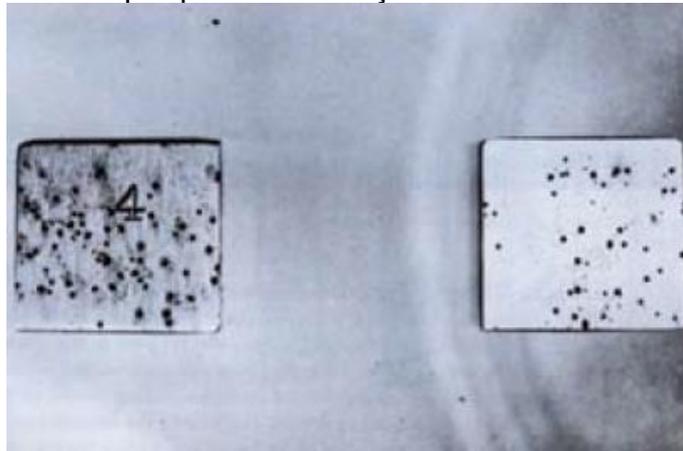
2.2.3 Corrosão por Pites

Todos os metais ou ligas utilizados na engenharia podem sofrer corrosão por pites (DAVIS, 2000), porém são os aços inoxidáveis a classe de metal mais suscetível a esse tipo de corrosão (FONTANA, 1987). A corrosão por pites está associada a quebra da película passiva e dissolução metálica localizada, formando furos ou

buracos que geralmente apresentam pequeno diâmetro e grande profundidade (BERALDO, 2013).

Essa é uma das formas de corrosão mais perigosa devido a ação extremamente rápida, ineficácia do uso de sobreespessura de metal (TELLES, 2003) e difícil detecção, levando o equipamento a falhar devido a perfuração ou sítio de iniciação de uma trinca (ASM, 2003). Além disso os pites podem ser a causa de outras formas de falha, como corrosão sob tensão, fragilização pelo hidrogênio ou fadiga associada à corrosão (MAGNABOSCO, 2001). A figura 13 traz um exemplo de corrosão por pites.

Figura 13 – Corrosão por pites de um aço inoxidável 304 em solução ácida.



Fonte: FONTANA, 1987.

O dano por pites é influenciado por vários parâmetros, como: composição do metal, temperatura, acabamento superficial e o ambiente (ASM, 2003). A respeito desse último, todas as classes de aços inoxidáveis estão sujeitas a corrosão por pites quando submetidos a situações que envolvem a presença de halogênios (Cl, F, Br, I). Dentre estes destacam-se os cloretos (Mg, Fe, Ca, Na, etc.), que apresentam maior agressividade e são mais comuns na prática (TELLES, 2003). Por esse motivo soluções contendo esses compostos são amplamente utilizada em estudos envolvendo a corrosão por pites (FONTANA, 1987).

Outro fator importante é a forma do pite, a qual apresenta variações, por isso deve-se levar em consideração as dimensões das cavidades como: o número de pites por unidade de área, o diâmetro e a profundidade (GENTIL, 2012).

O mecanismo de corrosão por pites é composto por duas parcelas principais: o estágio de nucleação do pite e o estágio de crescimento do Pite. Para que o primeiro

estágio ocorra é necessário que o metal esteja formando uma pilha eletroquímica em um eletrólito agressivo e com um potencial suficientemente alto. Conforme Telles (2003) a origem dos pites está relacionada com pequenas áreas do material altamente anódicas em relação a áreas adjacentes catódicas, destacando quatro causas para essa condição:

- Danificação, destruição ou não regeneração pontual da película passiva. Pode acontecer devido a danos mecânicos ou o pite pode iniciar pela simples presença de íons cloreto, os quais substituem as moléculas de água da película passiva ocasionando a formação de íons metálicos complexos solúveis que provocam a quebra da película protetora.
- Defeitos locais no material como inclusões, fases secundárias, regiões de composição heterogênea, etc.
- Descontinuidades como falhas, trincas, bolhas, arranhões, etc.
- Produtos da corrosão uniforme quem formam sobre o material uma camada descontínua e irregular.

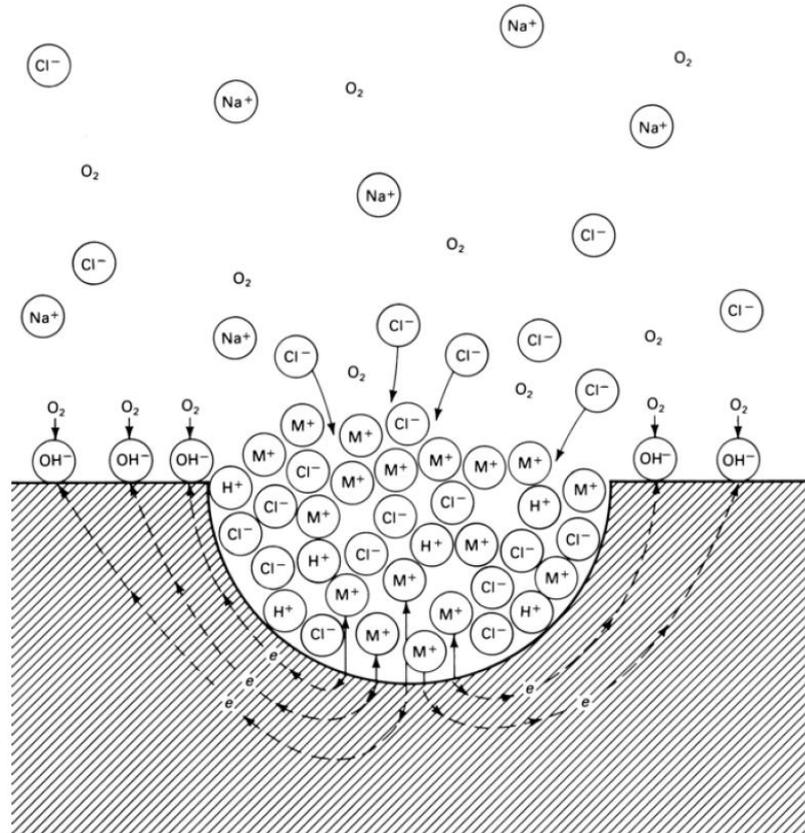
Já no estágio de crescimento do pite, após a quebra da película passivadora, nucleação e estabilização do pite, a corrosão no interior deste bem como a passivação nos seus arredores é um processo autocatalítico que tende a se estimular e se propagar por si próprio, como mostrado na figura 14, onde se tem um metal M sofrendo um ataque por pite de uma solução de cloreto de sódio.

Enquanto as áreas adjacentes ao pite estão passivadas devido a redução do oxigênio, no interior ocorre um excesso de produção de carga positiva devido a dissolução do metal, o que atrai mais íons de cloreto para manter o equilíbrio eletroquímico, somado a isso há ainda a presença de uma alta concentração de íons de hidrogênio, provenientes da hidrólise da água, promovendo a acidificação do eletrólito no interior do pite (baixando o pH) o que estimula ainda mais a dissolução do metal. Além disso a dissolução do oxigênio é praticamente nula em soluções concentradas, o que evita a passivação do metal no interior do pite, mantendo a corrosão ativa (FONTANA, 1987).

A variação de pH, baixo valor no interior do pite e valor mais elevado nas regiões adjacentes, corresponde ao mostrado nos diagramas de Pourbaix (figura 9), que prevê corrosão e passividade respectivamente para as duas situações (BOTTON, 2008). Outro fator que colabora para o crescimento acelerado do pite é o caráter

galvânico proveniente de uma grande região catódica (região passivada nos arredores do pite) e uma pequena região anódica (interior do pite) (BERALDO, 2013).

Figura 14 – Processo autocatalítico que ocorre na corrosão por pites.

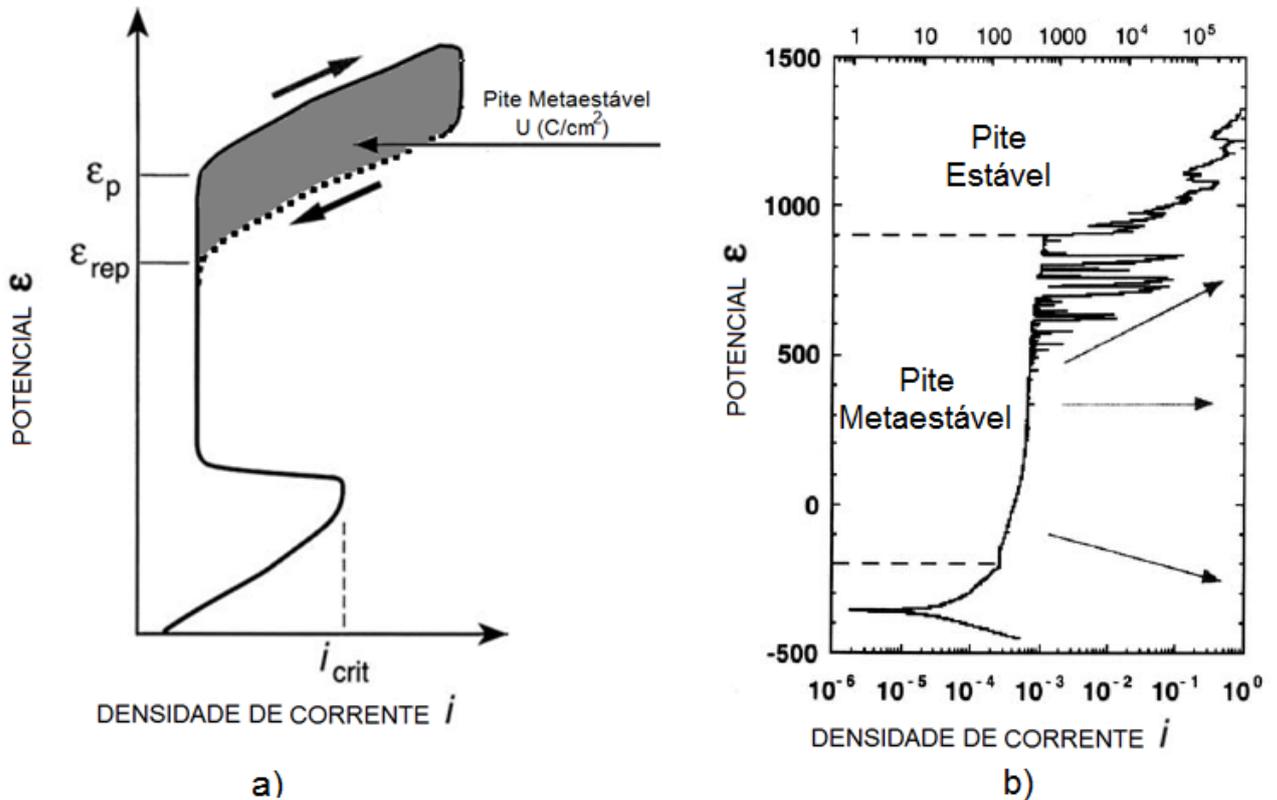


Fonte: FONTANA, 1987.

Em termos eletroquímicos a corrosão por pites também pode ser observada nas curvas de polarização (figura 15.a), em que a ocorrência de um pite gera um grande incremento na densidade de corrente. Isso ocorre em um determinado potencial, definido como Potencial de pite (E_p). Quanto maior esse potencial maior será a resistência ao ataque por pites desse metal (MAGNABOSCO, 2001).

Antes que ocorra a formação de um pite estável, vários pites tentam se formar e acabam sendo repassivados (Figura 15.b), estes são denominados pites metaestáveis. Isso ocorre na região entre o potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) (ou potencial de proteção) (BOTTON, 2008), abaixo do qual o material é considerado imune a corrosão por pites. A área em destaque na figura 15.a representa o trabalho elétrico (U) necessário para repassivação do pite, de onde é possível constatar que quanto maior a área apresentada por um material, menor será sua resistência à corrosão por pites (MAGNABOSCO, 2001).

Figura 15 – Curvas de polarização típicas para um aço passivado que sofre corrosão por pites.



Fonte: adaptado de WINSTON (2011)

2.2.4 Índices da Resistência à Corrosão por Pites dos Aços Inoxidáveis

Um dos dados mais utilizados para comparar a resistência à corrosão por pites de diferentes aços inoxidáveis é o índice designado como PRE (Pitting Resistance Equivalent), o qual leva em consideração a composição química da liga, afirmando que é essa variável que tem maior influência na resistência à corrosão do material. Na formulação desse índice é levada em consideração a influência dos principais elementos de liga responsáveis por melhorar a resistência à corrosão por pites de um metal (DAVIS, 1994), que são o cromo, o molibdênio e o nitrogênio. Esse índice é determinado pela equação genérica (02).

$$PRE = \%Cr + X.\%Mo + X.\%N \quad (02)$$

Os coeficientes de participação do molibdênio e do nitrogênio no PRE apresentam variações na literatura. Calderón (2012) exhibe várias fórmulas de PRE propostas por diferentes autores em que o coeficiente do molibdênio varia de 3 a 3,3

e o coeficiente do nitrogênio varia de 12,8 a 30. Neste trabalho optou-se por utilizar a equação (03) que utiliza os maiores índices de participação do molibdênio e nitrogênio no PRE, a qual foi proposta por Herbsleb (1982).

$$PRE = \%Cr + 3.3\%Mo + 30\%N \quad (03)$$

Calderón (2012) apresenta outra equação (04), a qual foi proposta por Speidel (2006) e é denominada MARC (Measure of Alloying for Resistance to Corrosion), desenvolvida para estimar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em meios contendo cloretos levando em conta a presença de outros elementos que compõe a liga, sendo estes o carbono, o manganês e o níquel.

$$MARC = \%Cr + 3.3\%Mo + 20\%N + 20\%C - 0,5\%Mn - 0,25\%Ni \quad (04)$$

Entretanto esse tipo de índice, ainda que sirva de ponto de partida, provavelmente não é suficiente para prever em sua totalidade o comportamento de um material quando submetido a um determinado ambiente já que, conforme Telles (2003), a corrosão é um fenômeno complexo, dependente de inúmeras variáveis e algumas destas de difícil caracterização, portanto caso a situação envolva possibilidade de ocorrer corrosão deve-se evitar a seleção do material somente com base nas informações de catálogos e tabelas de fabricantes, sendo necessária a complementação ou com experiência prévia específica do comportamento do material ou com ensaios de laboratório.

2.2.5 Ensaios Relativos a Corrosão

Ensaios e testes relativos a corrosão são importantes ferramentas para conhecer ou prever o comportamento dos materiais em determinados ambientes e condições, além de possibilitar a comparação entre os diferentes materiais. São estas análises que permitem enquadrar os metais e suas ligas de acordo com a resistência à corrosão, auxiliando na correta seleção dos materiais. Conforme Davis (2000) os testes podem ser classificados como:

- Testes de campo;
- Testes com planta piloto;

- Testes em laboratório:
 - Ensaaios de atmosfera simulada;
 - Ensaaios de névoa salina;
 - Ensaaios de imersão;
 - Ensaaios eletroquímicos.

No presente estudo serão realizados testes em laboratório através de ensaios eletroquímicos, de imersão e de névoa salina, os quais são melhor explanados a seguir.

Ensaaios eletroquímicos:

Os ensaios eletroquímicos se baseiam na natureza eletroquímica do processo corrosivo e constituem uma ferramenta de enorme relevância devido a evolução dos aparelhos eletrônicos que permitem simular diversas condições ao mesmo tempo que é determinada a resposta do material metálico a essas variações.

Na realização destes ensaios geralmente se utiliza um potenciostato que pode ser descrito como um instrumento capaz de gerar um circuito elétrico no qual o material avaliado (eletrodo de trabalho ET) é polarizado tanto positivamente quanto negativamente, permitindo a aplicação de uma diferença de potencial constante entre esse eletrodo de trabalho e um eletrodo inerte (contra eletrodo CE). A leitura do potencial aplicado sobre o eletrodo de trabalho é feita através de um terceiro eletrodo (eletrodo de referência ER) (MAGNABOSCO, 2001). Salienta-se que todos eletrodos são mergulhados em uma solução específica (eletrólito) que varia de acordo com o objetivo do estudo. A leitura do potencial juntamente com a leitura da corrente elétrica gerada no eletrólito é feita em um computador acoplado ao Potenciostato o que possibilita a caracterização das reações eletroquímicas do sistema.

Os dois principais tipos de análise do comportamento eletroquímico de determinado material frente a corrosão por pites são: polarização potenciodinâmica e polarização cíclica. A primeira análise apresenta limitações como: 1 - em algumas situações onde está ocorrendo corrosão por pites, não se observa o aumento brusco da densidade de corrente, o que torna a determinação do potencial muito difícil ou mesmo impossível. 2 - devido a inércia do processo de varrimento de potencial, este método acaba indicando um potencial de pite maior que o valor verdadeiro (WOLYNEC, 2003). Devido a estas limitações quando possível é sugerido que se

utilize a polarização cíclica, que pode ser considerada uma versão aprimorada do ensaio de polarização potenciodinâmica.

A polarização cíclica consiste na aplicação de um potencial, geralmente a partir do potencial de corrosão, com uma velocidade de varredura padronizada em uma direção positiva (WOLYNEC, 2003) ao mesmo tempo que se faz a leitura da densidade de corrente resultante.

Caso haja repassivação a densidade de corrente irá apresentar um rápida variação sem um aumento considerável de seu valor, porém se ocorrer a formação de um pite estável a densidade de corrente experimenta um aumento brusco e atinge um alto valor, cerca de 10^3 vezes maior, então ao atingir esse valor é feita a reversão do varrimento do potencial, deste modo a densidade de corrente geralmente volta a cair e o varrimento na direção catódica é mantido até a curva descendente cruzar a curva ascendente (WOLYNEC, 2003). As curvas geradas por essa técnica foram apresentadas na figura 15.

A norma ASTM G61 (Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys) normatiza o ensaio de polarização cíclica para corrosão localizada. No presente estudo foram utilizadas as práticas estabelecidas por esta norma as quais estão descritas no capítulo procedimento experimental.

Ensaio de Imersão:

Estes são os mais simples e populares ensaios de corrosão, pois são bastante flexíveis, sendo possível simular vários tipos de ambientes e condições. Em geral estes ensaios permitem um maior grau de corrosão em menor tempo, tendo como principal contribuição no estudo da corrosão a obtenção de dados referentes ao comportamento dos metais em condições específicas ou mesmo na comparação entre diferentes materiais, mas geralmente não são válidos para prever o tempo em que a falha vai ocorrer em uma situação real (ASM, 2003).

A princípio o método de ensaio é bastante simples pois trata-se de colocar a amostra metálica imersa em um líquido corrosivo por um período de tempo previamente estabelecido e então retirar o metal para avaliação (ASM, 2003). Porém deve-se ter cautela na aplicação dos ensaios para minimizar erros de execução e/ou interpretação, nesse sentido recomenda-se seguir uma metodologia adequada

durante os testes para se obter resultados mais precisos e consistentes (BABOIAN, 2006).

A norma ASTM G48 (Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution) normatiza o ensaio de imersão em cloreto de ferro para avaliação da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis. No presente estudo foram utilizadas as práticas definidas por esta norma as quais estão descritas no capítulo procedimento experimental.

Ensaio de Névoa Salina

Este ensaio consiste na exposição dos corpos de prova metálicos a uma névoa salina dentro de uma câmara com ambiente controlado e são utilizados principalmente para avaliação de revestimentos protetores. Estes ensaios são alvo de críticas de muitos pesquisadores por não apresentarem correlação com a exposição real ao meio ambiente, porém ainda assim é considerada uma das técnicas mais úteis para simular a resistência à corrosão de metais com ou sem revestimento em atmosferas marinhas (DAVIS, 2000).

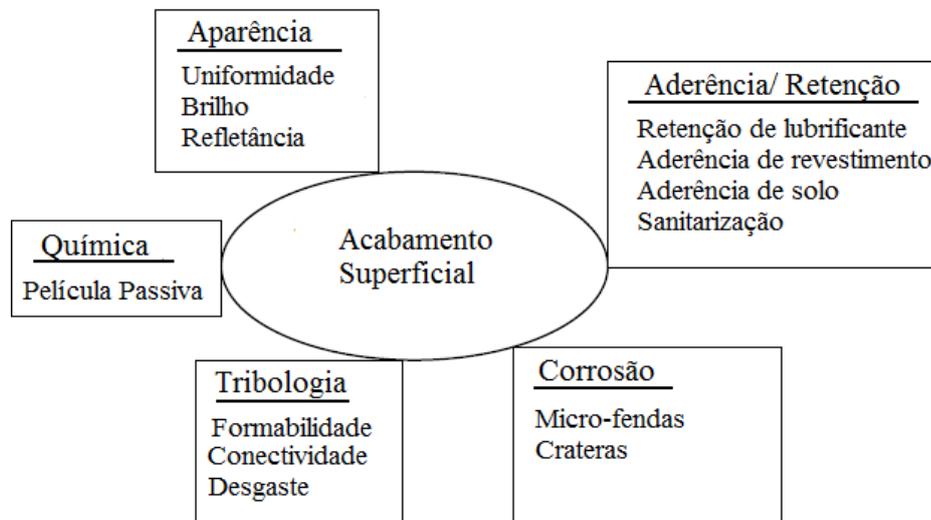
A norma ASTM B117 (Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus) normatiza os requisitos do equipamento e os procedimentos que devem ser adotados na aplicação do ensaio de névoa salina. No presente estudo foram utilizadas as práticas definidas por esta norma, as quais estão descritas no capítulo procedimento experimental. Além disso, tanto para os ensaios de névoa salina quanto para os ensaios de imersão, foi utilizada a norma ASTM G46 (Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion) que define procedimentos que podem ser utilizados para identificar e avaliar a corrosão por pites.

2.3 Tratamentos de Superfície para Passivação

A natureza da superfície de um material apresenta certas peculiaridades provenientes do método empregado na sua obtenção. Como resultado pode-se ter variáveis químicas (composição), mecânicas (dureza e tensões) e geométricas (MORELLATO).

Na seleção dos aços inoxidáveis o acabamento superficial está frequentemente entre um dos principais fatores a serem considerados (DAVIS, 1994). Esta propriedade pode ser aprimorada em termos estéticos (como variações no brilho, cor, aspecto) ou de performance (com melhorias na resistência à corrosão e até mesmo em propriedades mecânicas) (MCGUIRE, 2008). A influência do acabamento superficial nas propriedades dos aços inoxidáveis está resumida na figura 16.

Figura 16 – Principais propriedades influenciadas pelo acabamento superficial.



Fonte: adaptado de WATERWORTH, 2006.

O escopo do presente trabalho se dá nas propriedades relativas a resistência à corrosão e formação da película passiva. Ainda que os aços inoxidáveis sejam naturalmente passivados, é possível que alguns tratamentos superficiais adicionais sejam feitos para melhorar a resistência à corrosão. Estes tratamentos incluem mas não se limitam aos seguintes métodos: desbaste mecânico, passivação química e eletropolimento (DAVIS, 1994).

2.3.1 Tratamento Superficial de Desbaste Mecânico

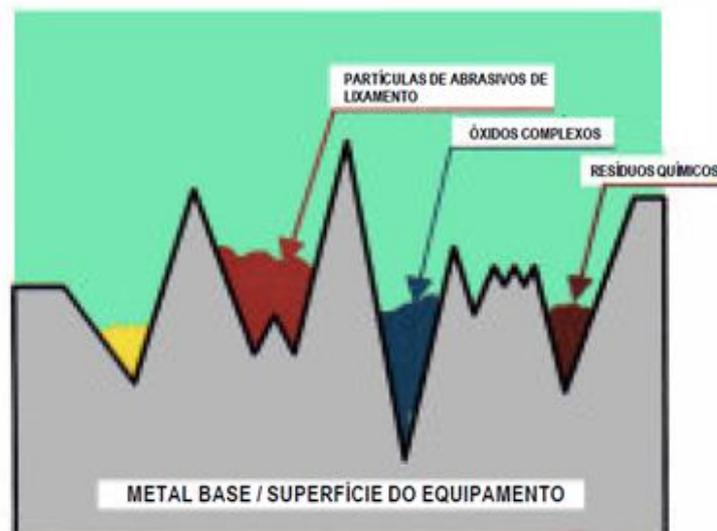
Nos aços inoxidáveis esse é o tratamento mais utilizado na obtenção das superfícies metálicas e o princípio básico de operação é a ação proveniente da penetração de grãos abrasivos na superfície da peça (FODRA, 1997). Uma das principais operações de acabamento mecânico é o lixamento (MORELLATO).

Esta operação pode ser manual ou mecânica e o acabamento é resultante do atrito de grãos abrasivos presentes em lixas (discos, rodas, folhas ou cintas) contra a superfície metálica, ocasionando uma remoção de material e produção de cavidades orientadas no sentido de movimentação da lixa. A principal variável que as lixas apresentam é sua granulometria, a qual geralmente varia entre um índice 16 e 1000, ressaltando que quanto maior a numeração, menor o grão e mais fino o acabamento. Os principais objetivos dessa operação são (FODRA, 1997):

- Diminuir a rugosidade;
- Promover um acabamento estético, mas não refletivo;
- Eliminar imperfeições superficiais;
- Eliminar cordões de solda.

As principais vantagens do processo são: a possibilidade de ser aplicado em qualquer tipo de aço inoxidável, produção de variadas rugosidades e acabamentos e pode ser aplicado tanto na indústria quanto no campo. Dentre as desvantagens têm-se a dependência da habilidade do operador, a dificuldade de aplicação em peças de geometria complexa e a geração de tensões superficiais (FODRA, 1997). Outra influência negativa desta operação que afeta diretamente a corrosão é a geração de sujidades que ficam presentes nas cavidades superficiais, alguns exemplos destas podem ser vistos na figura 17 (MORELLATO).

Figura 17 – Sujidades provenientes do processo de lixamento.



Fonte: (MORELLATO).

2.3.2 Tratamento Superficial de Passivação Química

A passivação química tem o objetivo de formar uma camada superficial de óxidos de cromo estável e homogênea na superfície do aço inoxidável (FODRA, 1997). Por vezes decapagem e passivação são considerados um único procedimento, porém para alguns autores as duas operações diferem principalmente em relação ao conceito de passivação (CARBÓ, 2005), já que na decapagem esse fenômeno ocorre de forma natural após o tratamento ser aplicado e na passivação há a utilização de meios oxidantes para promover a formação do filme passivo.

A decapagem é um tratamento que consiste principalmente na remoção de carepas (camadas mais grosseiras de óxidos indesejados) formadas sobre as superfícies metálicas em operações a temperaturas elevadas. Existem diferentes métodos de decapagem, podendo ser: mecânica, eletrolítica ou química (FODRA, 1997).

A decapagem e a passivação são dois processos que geralmente são complementares entre si, onde inicialmente se realiza a etapa de decapagem, sendo esta necessária para que o processo de passivação seja eficiente (BOTTON, 2008). Porém não é necessário que se faça passivação após o processo de decapagem, já que o próprio aço inoxidável naturalmente irá formar uma camada passiva na sua superfície quando em contato com o ar.

No tratamento de passivação a peça de aço inoxidável é atacada quimicamente através da imersão geralmente em ácido nítrico (outras substâncias redutoras podem ser utilizadas). O tratamento se baseia no conceito de que a camada passiva formada no aço inoxidável apresenta diferentes características de acordo com o meio em que ocorre, variando geralmente a espessura, homogeneidade e o teor de cromo da película passiva. A camada passiva de aços inoxidáveis formada em ácido nítrico geralmente é mais rica em cromo e tende a apresentar maior potencial de pite (CARBÓ, 2005).

A norma ASTM A967/A967M (Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts) normatiza o tratamento de passivação química dos aços inoxidáveis. Foram as práticas definidas por esta norma que serviram de base no presente trabalho, as quais estão descritas no capítulo procedimento experimental.

2.3.3 Tratamento Superficial de Eletropolimento

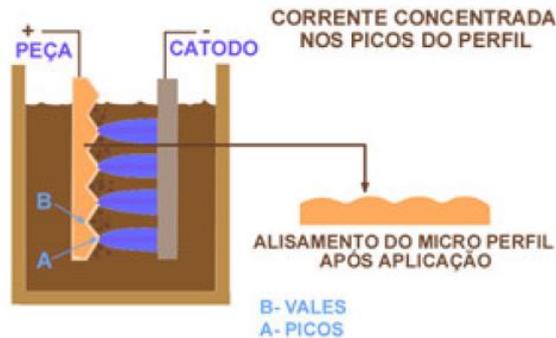
O eletropolimento, ou polimento eletroquímico, é um tratamento superficial em que ocorre a dissolução anódica da superfície do metal (DUARTE, 2010), ou seja, é o processo inverso a eletrodeposição. Como resultados do processo em relação a superfície prévia se tem a obtenção de uma superfície com menor rugosidade, menor coeficiente de atrito, maior refletividade e superfície mais brilhante. Pode se dizer que são atributos conferidos por uma decapagem leve e uma passivação eficaz (FODRA, 1997).

O princípio de funcionamento do eletropolimento consiste na construção de uma célula galvânica onde há a criação de um circuito elétrico formado pela peça a ser tratada que é conectada ao terminal positivo atuando como ânodo, e um cátodo ligado a um terminal negativo, geralmente feito de aço inox da série 300, cobre, chumbo ou aço carbono. O circuito é fechado pela imersão de ambos em um eletrólito, com uma corrente contínua controlada sendo aplicada (FODRA, 1997).

Durante a aplicação do eletropolimento ocorre a formação de um filme anódico sobre a superfície submetida ao tratamento onde ocorre a difusão de íons metálicos dissolvidos (MORELLATO). Pode haver a formação de outro filme composto pela descarga de um gás, geralmente oxigênio (DUARTE, 2010), porém em ambos casos devido a presença de irregularidades na superfície da peça formadas por picos e vales (rugosidade) o recobrimento da superfície por esses filmes não é homogêneo. Nos picos ocorrem camadas mais finas com menor resistência a passagem de corrente elétrica, ao passo que nos vales se tem camadas mais densas e com maior resistência, o que leva a um fluxo de corrente mais elevado nos picos e conseqüentemente a uma maior dissolução de metal nesses locais. Esses processos explicam a menor rugosidade resultante do tratamento superficial de eletropolimento, conceito que está ilustrado na figura 18.

Outro efeito ocasionado pelo eletropolimento é o enriquecimento de cromo da camada passiva através da remoção seletiva de contaminantes e íons de ferro, isso acarreta em uma camada passiva mais espessa e uniforme, conseqüentemente, obtêm-se um incremento na resistência à corrosão (PARANZINI, 2005).

Figura 18 – Princípio de funcionamento do eletropolimento.



Fonte: adaptado de (MORELLATO).

A norma ASTM B912 (Standard specification for passivation of stainless steels using Electropolishing) normatiza o tratamento de passivação através do eletropolimento. Foram as práticas definidas por esta norma que serviram de base no presente trabalho, as quais estão descritas no capítulo procedimento experimental.

2.4 Resistência à Corrosão por Pites *versus* Tratamento de Superfície

Nesta seção estão resumidas algumas das pesquisas referentes ao tema tratado nesse trabalho, apresentadas de acordo com o aço inoxidável avaliado.

2.4.1 Aço Inoxidável AISI 410

No trabalho de López (2007), foi investigado o desgaste erosivo corrosivo do aço inoxidável AISI 410. Dentre as várias configurações e análises propostas pelo autor a de interesse para esse trabalho foi a da curva de polarização cíclica da amostra metálica na condição estática em solução de 3,5% NaCl em relação a um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, o valor encontrado foi de **$E_p = -0,091$ mV**.

2.4.2 Aço Inoxidável AISI 430

No trabalho de Souza et al. (2013) realizou-se a polarização cíclica de um aço AISI 430 em solução 3,5% NaCl em relação a um eletrodo de calomelano saturado. O autor não descreve a preparação superficial da amostra metálica, somente diz que em um dos ensaios esta foi analisada na condição como recebida. O valor de potencial de pite encontrado no trabalho foi de **$E_p = 320$ mV**.

No trabalho de Peltz (2013) foi realizado o levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica para o aço AISI 430 em relação a um eletrodo de calomelano saturado com uma varredura de 1 mV/s em solução 0,05M de NaCl, com uma área da amostra exposta de 0,636 cm². O autor encontrou o potencial de pite de **Ep = 350 mV** para acabamento lixado (n°1200). Outro parâmetro do trabalho do autor é que o mesmo encontrou uma rugosidade média de **Ra = 0,035 µm** para o acabamento lixado na granulometria 1200.

2.4.3 Aço Inoxidável AISI 316L

Senatore et al. (2007) fizeram um estudo comparativo de várias propriedades entre a liga austenítica AISI 316L o aço dúplex SAF 2507. O resultado de importância para o presente trabalho encontrado na pesquisa dos autores foi o valor da resistência à corrosão por pites levantado através de ensaio de polarização cíclica em meio contendo 3% NaCl em relação a um eletrodo de calomelano. Para o aço AISI 316L com acabamento lixado até a granulometria 1200 foi encontrado o potencial de pite de **Ep= 360mV** e o potencial de repassivação de **Erp= -160mV**.

No trabalho de Costa et al. (2009) foi avaliada a variação da resistência à corrosão por pites do aço austenítico AISI 316L em solução 1M de NaCl. Para isso os autores prepararam seis acabamentos lixados nas granulometrias 80, 120, 220, 320, 500 e 1200, os quais foram qualificados por microscopia ótica e quantificados pela determinação do valor da rugosidade média Ra que para a granulometria 500 encontrou o valor de aproximadamente **Ra = 0,05 µm**. Através de ensaios de polarização cíclica em relação a um eletrodo de calomelano saturado foram determinados o potencial de circuito aberto e o potencial de pite das amostras metálicas. Os resultados encontrados pelos autores apresentaram pequena variação para as diferentes granulometrias, obteve-se **Ep = (427,8 ~ 473,8) mV**, levando os autores a concluir que no caso estudado o acabamento superficial não influenciou de maneira considerável o potencial de pite.

Barbosa (1983) comparou a resistência à corrosão por pites do aço inoxidável AISI 316 (composição semelhante ao AISI 316L) na condição lixada até a granulometria 600 em relação a amostras metálicas passivadas com ácido nítrico na concentração de 20%w a 50°C. Através de ensaios eletroquímicos de potencial em circuito aberto e curvas de polarização potenciodinâmica em relação a um eletrodo de

prata/cloreto de prata em solução composta por água marinha deareada foram encontrados valores de **$E_p = (50 \pm 70) \text{ mV}$** para o acabamento lixado e **$E_p = (300 \pm 40) \text{ mV}$** para o acabamentos passivado. O autor comprovou que o tratamento de passivação aumentou o potencial de pite do aço principalmente devido a remoção das inclusões de enxofre da superfície metálica, quando na ausência dessas partículas a nucleação dos pites se deu preferencialmente nos óxidos ricos em alumínio.

Em seu trabalho, Noh et al. (2000) estudaram a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316 em NaCl a 70°C através de ensaios eletroquímicos em relação a um eletrodo de calomelano saturado. O aço foi submetido a tratamentos de passivação em ácido nítrico com diferentes concentrações, até 50%w. Os autores confirmaram que o tratamento de passivação ocasiona um aumento na resistência à corrosão por pites (potencial de pite) e que os melhores resultados foram encontrados para concentrações de ácido nítrico entre 20-25%w em que **$E_p = (300 \sim 400) \text{ mV}$** . Essa melhoria foi atribuída ao fato do tratamento químico causar a remoção superficial das inclusões de MnS, as quais podem atuar como sítios de iniciação de pites.

Em seu trabalho, Botton (2008) realizou o levantamento de curvas de polarização cíclica em relação a um eletrodo de prata/cloreto de prata com uma velocidade de varredura de 1 mV/s em solução de 3,5% NaCl. O autor encontrou o potencial de pite de **$E_p = 345 \pm 83 \text{ mV}$** para o aço inoxidável AISI 316L com acabamento lixado (n°600) e **$E_p = 568 \pm 167 \text{ mV}$** para o aço 316L com acabamento de passivação química (banho em ácido nítrico + ácido fluorídrico). No trabalho o ensaio foi repetido 10 vezes por amostra. Não foram levantados dados referentes a rugosidade.

Paranzini (2005) realizou um eletropolimento baseado na norma ASTM B912 em uma aço AISI 316L. O autor encontrou bons resultados de rugosidade, já que para o acabamento não lixado (laminado à frio, após solubilização e decapagem, com rolos laminadores polidos) encontrou **$R_a = 0,09 \mu\text{m}$** de rugosidade, lixado até granulometria 2500 (extremamente fina) o valor de **$R_a = 0,02 \mu\text{m}$** e eletropolido **$R_a = 0,03 \mu\text{m}$** . Porém em seu trabalho, Paranzini (2005) extrapola o tempo de imersão sugerido pela norma, que é de 4 minutos no máximo e utiliza um tempo de banho de 13 minutos.

No trabalho de Chen et al.(2005) foi investigado o comportamento do aço inoxidável AISI 316L, produzido a partir de metalurgia do pó, para diferentes proporções de um eletrólito formado por ácido sulfúrico e ácido fosfórico. Para a relação de 1/1 da misturas de ácidos e 75°C, valores sugeridos pela norma ASTM

B912, o autor não obteve bons resultados ao avaliar a morfologia da superfície metálica. Segundo os autores grandes e profundos poros foram encontrados na amostra metálica.

O trabalho de Núñez et al. (2013) estudou a influência de vários parâmetros do eletropolimento do aço AISI 316L na rugosidade média Ra final. Foram variados: a composição do eletrólito, textura inicial do corpo de prova, posição do eletrodo, densidade de corrente (10-29-48-67 A/dm²) temperatura do banho (35-45-55-65 °C), tempo de aplicação (3-14-25-36 minutos). Os autores concluíram que a posição e textura inicial não tiveram influência significativa no processo. Os melhores resultados de Ra foram obtidos para temperatura de 35 °C (a mais baixa e com pouca influência) e eletrólito formado por 35% ácido sulfúrico + 45% ácido fosfórico + 20% de água. Os parâmetros com maior influência foram tempo de imersão e densidade corrente, com o melhor acabamento superficial para o tempo de 25 minutos e a densidade de corrente de 48 A/dm²).

2.4.4 Aço Inoxidável 2205

O trabalho de Tavares et al. (2006) investiga a o efeito da presença da fase sigma na resistência à corrosão por pites do aço 2205 com acabamento lixado até a granulometria 400 através de ensaios de polarização cíclica em uma solução com 3,5% de NaCl. Na condição de 0% dessa fase indesejada os autores encontraram um potencial de pite de **Ep = 1,17 V**.

Magnabosco (2001) utilizou como parâmetros no levantamento de curvas de polarização cíclica em relação a um eletrodo de calomelano saturado uma velocidade de varredura de 1 mV/s em solução de 3,5% NaCl. O autor encontrou o potencial de pite de **Ep = 1050 ± 15 mV** e potencial de repassivação de **Erp = 988 ± 34 mV** para o aço inoxidável 2205 com acabamento lixado (n°600). No trabalho o ensaio foi repetido 5 vezes por amostra.

Kocijan et al. (2009) realizou um estudo do comportamento eletroquímico do aço 2205 através de curvas de polarização cíclica em soluções de NaCl com diferentes concentrações em relação a um eletrodo de calomelano. O tratamento final das amostras metálicas foi feito com lixamento até a granulometria 1000. Como resultado do estudo na concentração de 3,5% de NaCl os autores encontraram potencial de pite **Ep = 1V**.

No trabalho de Huang et al. (2007) foram investigadas diferentes concentrações de ácido sulfúrico e ácido fosfórico no eletropolimento do aço 2205. Na concentração de 1/1 densidade de corrente de $0,3 \text{ A/cm}^2$ a 70°C , os autores encontram um rugosidade de **$R_a = 0,162 \mu\text{m}$** . Nessas condições os autores encontraram pequenos pites ($<2 \mu\text{m}$) provenientes do processo de eletropolimento, o qual obteve nessa configuração o pior desempenho em comparação com as outras concentrações de ácidos (fosfórico + sulfúrico) de 3/2 e 2/1.

2.4.5 Aço Inoxidável 17-4 PH

No trabalho de Costa et al. (2004) realizou-se a polarização cíclica de um aço AISI 17-4 PH em solução 3% NaCl em relação a um eletrodo de calomelano saturado. A preparação superficial final da amostra metálica consistiu no polimento com pasta de diamante. O valor de potencial de pite encontrado no trabalho foi de aproximadamente **$E_p = 190 \text{ mV}$** .

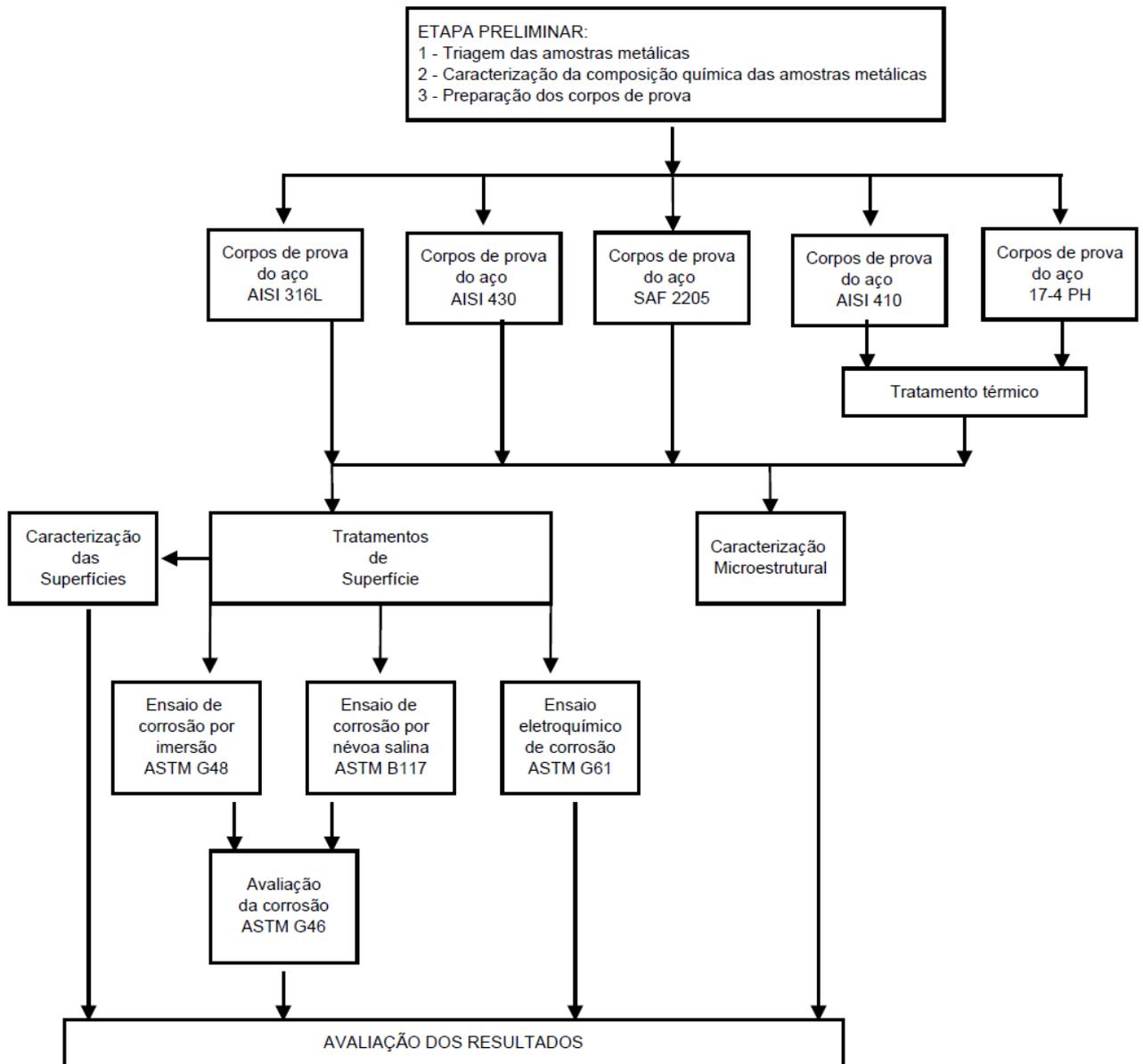
No trabalho de Tavakoli (2010) é investigado o efeito do tratamento de envelhecimento na resistência à corrosão por pites do aço 17-4 PH. Para isso ele utiliza três condições definidas pela norma ASTM A705: H900, H1025 e H1150. Na avaliação da resistência à corrosão o autor levantou curvas de polarização cíclica em solução de 3,5% NaCl em relação a um eletrodo de referência de calomelano. O autor encontrou o maior valor de potencial de pite para a condição H1025, em que obteve **$E_p = 205 \text{ mV}$** . O autor não define qual preparação superficial foi realizada na amostra, somente coloca que as amostras foram na última etapa lavadas em um banho ultrassônico de acetona.

Moayed (2014) estuda os efeitos da laminação a frio na resistência à corrosão por pites do aço 17-4 PH em solução de 3,5% NaCl através de curvas de polarização cíclicas em relação a um eletrodo de referência de calomelano. Os corpos de prova tiveram sua superfície lixada até a granulometria 1200. Em relação ao tratamento térmico o autor coloca que as amostras metálicas foram aquecidas durante 1 hora a 1050°C e então temperadas em água para dissolução dos precipitados ricos em cromo, sem tratamento de envelhecimento posterior. A amostra que não foi submetida a laminação a frio apresentou potencial de pite variando estatisticamente de **$E_p = 95 \text{ a } 178 \text{ mV}$** .

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados no estudo da relação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis com o tratamento de superfície dos mesmos. Essa pesquisa seguiu o fluxograma mostrado na figura 19. Nos subitens seguintes cada etapa é descrita separadamente.

Figura 19 – Fluxograma das etapas realizadas na metodologia da pesquisa.



Fonte: produzido pelo autor.

3.1 Etapa Preliminar

Esta etapa foi realizada com o objetivo de se definir os materiais que estavam disponíveis e poderiam ser utilizados, caracterizar esses materiais quanto a sua composição química e padronizar os corpos de prova. Com exceção do aço 17-4 PH que foi recebido na condição de barra redonda com 16 mm de diâmetro, os demais aços (AISI 410, AISI 430, AISI 316L, 2205) estavam na forma de chapas metálicas.

Na caracterização da composição química dos materiais foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica, modelo Foundry-Master Pro da marca Shimadzu.

Nos ensaios de imersão os corpos de prova foram produzidos conforme determinado pela norma ASTM G48, que apesar de sugerir que os mesmos tenham 25 por 50 mm, permite que vários tamanhos e formatos possam ser utilizados desde que sejam padronizados quanto as dimensões de interesse, nesse caso específico, a área exposta ao meio corrosivo.

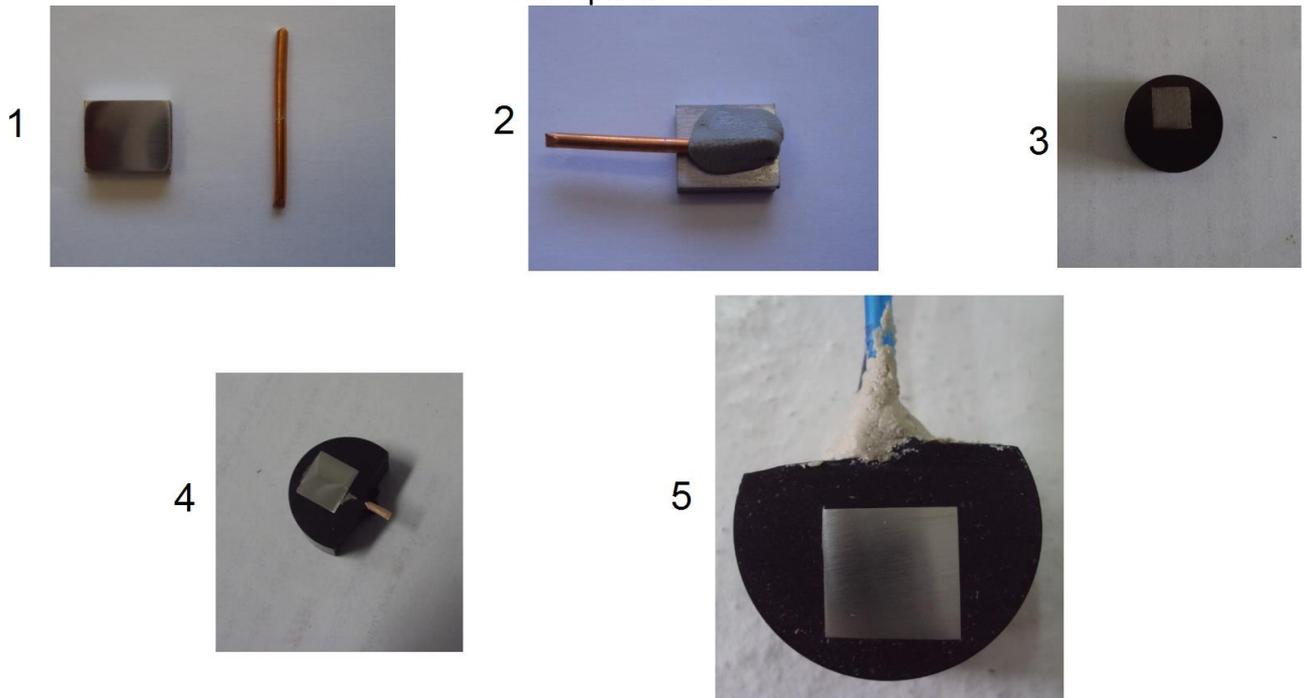
Com relação ao ensaio em névoa salina, normatizado pela ASTM B117, não há definição quanto ao tamanho dos corpos de prova, deixando a critério do avaliador. Levando em conta esses fatos assim como o tipo de corrosão em análise ser localizada e com o objetivo de padronizar as amostras metálicas para estes dois ensaios, definiu-se a área exposta dos corpos de prova de acordo com a limitação imposta pela condição geométrica do aço 17-4 PH de modo que 2 cm² de área exposta fosse resultante, sendo esse o valor máximo possível dentro das condições do trabalho.

Para os ensaios eletroquímicos os corpos de prova foram cortados de modo que uma de suas faces apresentasse 1 cm². Na face contrária foi colado um fio de cobre com massa epóxi com a finalidade de conexão elétrica. Em seguida foram embutidas em baquelite para finalmente ser feito o desbaste do baquelite para expor o fio de cobre (Figura 20). Esse procedimento seguiu de modo que apenas 1 cm² de área ficasse exposta ao eletrólito, valor determinado pela norma ASTM G61. Como o baquelite é bastante inerte, foi possível se realizar os tratamentos superficiais posteriores sem maiores preocupações. O procedimento adotado na preparação do aço 17-4 PH foi de simplesmente cortá-lo em meia esfera.

É importante salientar que as amostras metálicas de aço AISI 410 e 17-4 PH foram submetidas a tratamento térmico após serem cortadas e antes de serem embutidas em baquelite. A tabela 8 resume o número de corpos de prova utilizados

no trabalho, salientando que para os ensaios eletroquímicos foram feitas triplicatas e nos demais ensaios de corrosão as análises foram feitas com duplicatas para cada material assim como para avaliação da rugosidade. Para cada aço foram produzidas três configurações de superfície diferentes.

Figura 20 – Etapas da confecção dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos.



Fonte: produzido pelo autor.

Tabela 8 - Número de corpos de prova utilizados no trabalho.

| Tipo de Ensaio | Número de corpos de prova utilizados |
|----------------------------------|---------------------------------------------|
| Ensaio eletroquímico | 45 |
| Ensaio de imersão | 30 |
| Ensaio de névoa salina | 30 |
| Caracterização da microestrutura | 5 |
| Caracterização da superfície | 30 |
| TOTAL | 140 |

Fonte: produzido pelo autor.

3.2 Tratamentos Térmicos

Dos cinco materiais utilizados no trabalho dois eram passíveis de tratamento térmico, por isso o objetivo desta etapa foi de conferir a esses materiais a microestrutura esperada de acordo com a sua classe de aço inoxidável através da aplicação do tratamento térmico adequado. Abaixo são descritos os tratamentos térmicos que foram utilizados para cada aço baseados na tabela 2 para o aço AISI 410 e na tabela 7 para o aço 17-4 PH. Na realização destes procedimentos foi utilizado um forno EDG série inox Line.

- Aço inoxidável martensítico AISI 410

A têmpera foi realizada na temperatura de 1000°C durante 60 minutos com posterior resfriamento ao ar. Já o tratamento de revenimento foi realizado na temperatura de 300°C durante 60 minutos com resfriamento ao ar.

- Aço inoxidável endurecível por precipitação 17-4 PH

Inicialmente a liga foi solubilizada a 1040° C durante 30 minutos com resfriamento ao ar, conforme a norma ASTM A705/A705M. O tratamento de envelhecimento utilizado foi o H1025 que define uma temperatura de 550°C durante 240 minutos com resfriamento ao ar.

3.3 Caracterização Microestrutural

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de caracterizar os materiais quanto a sua microestrutura para verificar se estavam de acordo com o esperado segundo as referências bibliográficas.

A análise das microestruturas dos cinco materiais foi realizada em um microscópio ótico de luz refletida com sistema de análise de imagens - Olympus GX 51S. Na preparação metalográfica os corpos de prova foram lixados até a granulometria 1000 e polidos. Os reagentes utilizados no ataque químico estão descritos na tabela 9.

No caso dos aços AISI 410 e 17-4 PH com o intuito de validar os tratamentos térmicos, além da caracterização da microestrutura, foram realizados ensaios de dureza vickers através de macroidentações com uma carga de 19,6 N conforme norma ASTM E384.

Tabela 9 - Reagentes utilizados nos ataques metalográficos.

| Material (Aço) | Reagente |
|-----------------------|-----------------|
| AISI 410 | Vilella |
| AISI 430 | Picral + HCl |
| AISI 316L | Glicerégia |
| 2205 | Picral + HCl |
| 17-4 PH | Glicerégia |

Fonte: produzido pelo autor.

3.4 Tratamentos de Superfície

Os tratamentos de superfície realizados no estudo foram o desbaste mecânico (lixamento), passivação química e eletropolimento, os quais são descritos a seguir.

3.4.1 Desbaste mecânico (Lixamento)

Os corpos de prova foram lixados até a lixa de granulometria 600. Esse valor foi definido em função desse ser o grau mais refinado estabelecido nas normas referentes aos ensaios de corrosão. Após essa etapa os corpos de prova foram secados ao ar quente e então expostos ao meio ambiente durante no mínimo 48 horas antes de serem submetidos aos ensaios de corrosão.

Os corpos de prova preparados com esse acabamento têm a principal função de servir como base comparativa para eficácia dos tratamentos de superfície seguintes, além disso esse é o tipo de acabamento geralmente utilizado nos ensaios de corrosão realizados por outros autores o que permite a comparação dos resultados obtidos neste trabalho.

3.4.2 Passivação Química

No tratamento de passivação química dos corpos de prova foram seguidas as diretrizes da norma ASTM A967/A967M. Na preparação da superfície antes do tratamento os corpos de prova após serem lixados até a lixa de granulometria 600, foram imersos em acetona e secados ao ar quente.

Então os corpos de prova foram imersos em uma solução específica para cada tipo de aço inoxidável, com exceção do aço inoxidável dúplex 2205 que não é contemplado na norma, por esse motivo optou-se por utilizar a mesma solução que é proposta para o aço dúplex UNS S32900, o único desta classe incluído na norma. A tabela 10 apresenta a solução e os parâmetros utilizados para cada aço inoxidável.

Tabela 10 - Parâmetros utilizados na passivação química dos aços inoxidáveis.

| Material (Aço) | Solução (diluída em água destilada) | Tempo (minutos) | Temperatura (°C) |
|-----------------------|--------------------------------------------|------------------------|-------------------------|
| AISI 410 | 50% de ácido nítrico | 40 | 55 |
| AISI 430 | 25% de ácido nítrico | 30 | 55 |
| AISI 316L | 25% de ácido nítrico | 40 | 25 |
| 2205 | 25% de ácido nítrico | 40 | 25 |
| Aço 17-4 PH | 50% de ácido nítrico | 40 | 55 |

Fonte: produzido pelo autor.

Após o tratamento os corpos de prova foram imersos em água destilada e secados ao ar quente, sendo então expostos ao ar ambiente durante no mínimo 48 horas antes de serem submetidos aos ensaios de corrosão. Nos ensaios que foram realizados a 55° C foi utilizado um banho de água aquecida em um aquecedor elétrico com a temperatura monitorada durante todo o ensaio por um termômetro imerso na solução. A figura 21 mostra a montagem do experimento para o aço AISI 316L.

Figura 21 – Passivação química do aço AISI 316L.



Fonte: produzido pelo autor.

3.4.3 Eletropolimento

No eletropolimento dos corpos de prova foram seguidas as diretrizes da norma ASTM B912. Na preparação da superfície antes do tratamento os corpos de prova após serem lixados até a lixa de granulometria 600, foram imersos em acetona e secados ao ar quente.

Os parâmetros utilizados foram os seguintes: solução composta por 50% de ácido sulfúrico e 50% de ácido fosfórico com uma densidade de corrente de no mínimo $0,20 \text{ A/cm}^2$ a uma temperatura de 75°C em um tempo de 3 minutos com um cátodo de aço inoxidável AISI 304.

Após o tratamento os corpos de prova foram imersos em solução com 20% de ácido nítrico a temperatura ambiente com posterior imersão em água deionizada e finalmente secados ao ar quente. Foram então expostos ao ar ambiente durante no mínimo 48 horas antes de serem submetidos aos ensaios de corrosão. Para manter o ensaio a 75°C utilizou-se um banho de água aquecida em um aquecedor elétrico com a temperatura monitorada durante todo o ensaio por um termômetro imerso na solução. A fonte utilizada é da marca Hikari modelo HF-3003S. A figura 22 mostra a montagem do experimento para o aço AISI 316L.

Figura 22 – Pré-teste de eletropolimento do aço AISI 316L à temperatura ambiente.



Fonte: produzido pelo autor.

3.5 Caracterização das Superfícies

A finalidade desta etapa era de caracterizar o acabamento superficial dos diferentes tratamentos utilizados. Para tal dois procedimentos foram adotados: a análise da rugosidade e a análise visual dos corpos de prova preparados para esses fins.

As análises de rugosidade foram realizadas com um rugosímetro da marca Mitutoyo modelo SJ – 201P. Realizou-se a medida da rugosidade média Ra com um cutoff de 0,8 mm. Foram produzidas duplicatas para esses ensaios e em cada corpo de prova 4 medições foram realizadas, duas na longitudinal e duas na transversal (em relação a marca do lixamento, quando presente). Dos 8 resultados obtidos os 2 mais afastados foram ignorados e realizou-se a média dos 6 valores resultantes.

As análises visuais foram feitas através da micrografia dos corpos de prova com um aumento de 50X em um microscópio ótico de luz refletida com sistema de análise de imagens - Olympus GX 51S. Quando se fez necessário foi feita a utilização de imagens com menores aumentos realizadas em um microscópio estereoscópico da marca/modelo Zeiss Stemi 2000C.

3.6 Ensaios Eletroquímicos de Corrosão

Os ensaios eletroquímicos foram realizados objetivando-se definir a curva de polarização cíclica para os diferentes materiais em suas três condições superficiais, possibilitando determinar o potencial de pite e de repassivação das ligas. Na realização destes foram seguidas as diretrizes da norma ASTM G61.

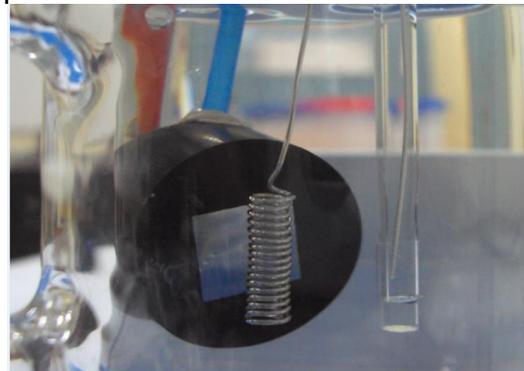
Os ensaios foram realizados em um potenciostato da marca PalmSens, modelo EmStat2 ligado a um computador para leitura das curvas de polarização cíclica através do software PsTrace 4.6.

Na montagem da célula eletroquímica (figura 23) utilizou-se um sistema com três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o material em análise, contra eletrodo um fio enrolado de platina e o eletrodo de referência o prata-cloreto de prata (Ag/AgCl (KCl 3M)). Como eletrólito foi utilizado uma solução de 3,5% NaCl (em peso) em água deionizada. Os ensaios foram conduzidos na temperatura de 25°C e após cada ensaio a solução era substituída por uma nova visando evitar a contaminação do eletrólito.

Figura 23 – Ensaio eletroquímico de polarização cíclica. a) montagem do experimento. b) detalhe do posicionamento dos eletrodos.



a)



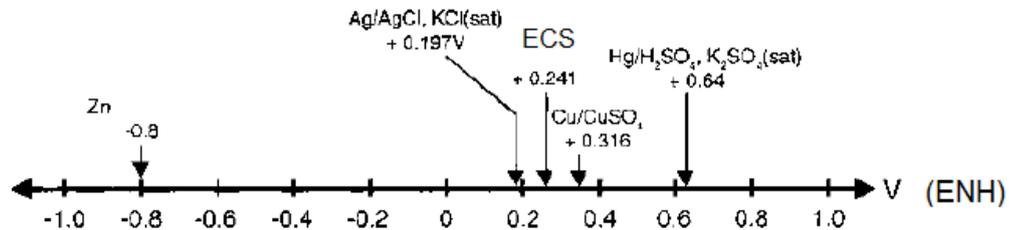
b)

Fonte: produzido pelo autor.

Em alguns trabalhos é utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS), o qual apresenta um potencial diferente em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH). Por isso deve-se fazer a correção da diferença de potencial que existe entre o eletrodo de prata/ cloreto de prata e o eletrodo de calomelano para fins de comparação nos resultados obtidos, conforme a figura 24,

que traz o potencial de diferentes eletrodos de referência em relação ao eletrodo normal de hidrogênio.

Figura 24 – Diferenças de potencial de eletrodos de referência em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH).



Fonte: KELLY et al., 2003.

No presente trabalho o eletrodo de prata/ cloreto de prata não era saturado, e sim com concentração de KCl 3M, com potencial de 207 mV em relação ao eletrodo normal de hidrogênio. Portanto na comparação dos valores, deve-se subtrair 34 mV do resultado obtido com o eletrodo de prata/cloreto de prata (KCl 3M) em comparação ao de calomelano.

Com relação ao parâmetros do ensaio, inicialmente os corpos de prova foram expostos ao eletrólito durante 50 minutos. Em seguida foi iniciada a polarização varrendo o potencial desde -0,4 V até 1,6 V com velocidade de varredura de 0,001 V/s, sendo que a reversão do sentido da varredura foi realizada quando a densidade de corrente atingiu 5 mA ($5 \times 10^3 \mu\text{A}$). Os ensaios foram realizados em triplicatas para cada condição superficial dos aços analisados.

3.7 Ensaios de Imersão

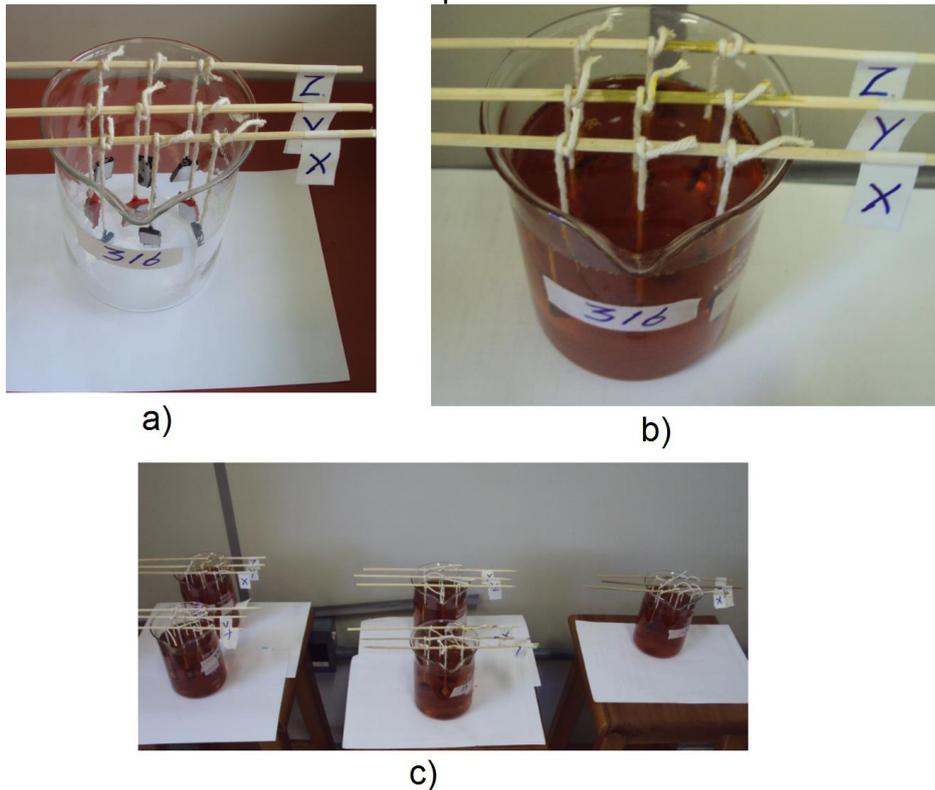
Os ensaios de imersão foram realizados objetivando-se comparar as diferentes configurações dos aços inoxidáveis submetidos a um meio corrosivo mais agressivo. Na realização destes foram seguidas as diretrizes da norma ASTM G48 / método A.

Como somente uma superfície foi considerada na análise procurou-se evitar o efeito das laterais que possuíam acabamento irregular, para isso as partes do corpo de prova que não foram avaliadas foram protegidas com esmalte sintético.

A solução utilizada foi preparada com 50g de cloreto de ferro $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diluída em 450mL de água destilada. Os ensaios foram realizados a 22°C e os corpos de prova foram imersos durante 72 horas. A figura 25 apresenta a montagem do

experimento. Após a realização do ensaio as amostras foram lavadas e escovadas com uma escova de nylon em água corrente para retirada dos produtos de corrosão, sendo, posteriormente imersas em acetona e secadas ao ar. Os corpos de prova foram produzidos em duplicata para estes ensaios.

Figura 25 – Ensaio de imersão solução de cloreto de ferro. a) colocação dos corpos de prova no béquer. b) preenchimento do béquer com a solução. c) montagem geral do experimento.



Fonte: produzido pelo autor.

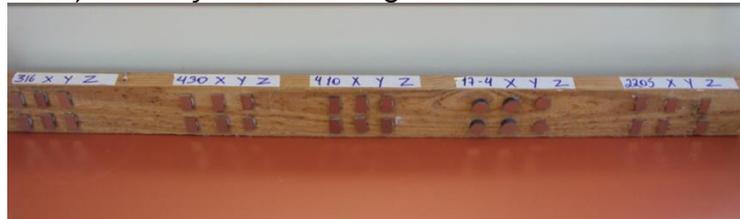
3.8 Ensaios de Névoa Salina

Os ensaios de névoa salina foram realizados de acordo com a norma ASTM B117. Para tal foi utilizado como agente corrosivo uma solução de 5% de NaCl em água destilada, temperatura da câmara de 35°C, umidade relativa de 98%, temperatura do saturador de 47°C e pressão do saturador de 1Kg/cm². A norma deixa em aberto o tempo de ensaio, porém em um teste padrão sugerido por esta o tempo mínimo de ensaio é de 48 horas, valor que foi adotado neste trabalho.

Outra especificação da norma é que os corpos de prova devem ser colocados de forma que fiquem em um ângulo entre 15° e 30° com a vertical, por esse motivo os

corpos de prova foram fixados em uma base de madeira, material esse que é aceito pelo norma. A figura 26a mostra a fixação dos corpos de prova nessa base e a figura 26b exhibe a colocação do suporte na câmara de névoa salina.

Figura 26 – Ensaio de névoa salina. a) fixação dos corpos de prova na base de madeira. b) colocação da montagem na câmara de névoa salina.



a)



b)

Fonte: produzido pelo autor.

Na realização destes ensaios os corpos de prova foram produzidos em duplicatas os quais foram colocados em uma câmara de névoa salina da marca Equilam da série CCT – EQ.

3.9 Avaliação da Corrosão dos Ensaios de Imersão e Névoa Salina

Para avaliar a corrosão causada nos corpos de prova provenientes dos ensaios de imersão e de névoa salina se fez uso da norma ASTM G46. Esta traz como principais parâmetros relacionados à corrosão por pites a densidade, o tamanho e a profundidade dos pites.

Na avaliação da densidade e do tamanho dos pites se fez uso de imagens obtidas no microscópio ótico com um aumento de 50X, onde foi utilizada uma alta

intensidade luminosa do feixe de luz de forma que apenas os pites fossem exibidos (MÜRI, 2011) como mostra a figura 27.

Figura 27 – Micrografia com alta luminosidade para exibir somente os pites.



Fonte: produzido pelo autor.

Em seguida foi realizado o processamento das imagens no software ImageJ. Além de se realizar a contagem dos pites, optou-se por utilizar o valor de área total de pites ao invés do valor médio do tamanho dos pites pois conclui-se que o primeiro dado é mais relevante. Para cada corpo de prova quatro áreas distintas foram capturadas e analisadas, sendo então feita a soma das áreas das quatro regiões assim como do número de pites e da área total de pites.

A determinação da profundidade dos pites também foi realizada no microscópio óptico, em que através do uso de ampliações maiores é possível focalizar a superfície do corpo de prova e em seguida com o ajuste fino focalizar o fundo do pite, fazendo a leitura manual no próprio equipamento. Para isso foram medidas as profundidades de 10 pites por corpo de prova para, em seguida, se fazer a média dos 3 mais profundos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos no trabalho assim como as discussões pertinentes. Os dados levantados nessa pesquisa são comparados com o que é apresentado na bibliografia e nas pesquisas de outros autores.

4.1 Composição Química dos Aços Inoxidáveis

Na tabela 11 é apresentada a composição química em peso percentual de cada um dos aços inoxidáveis avaliados no trabalho.

Tabela 11 - Composição química em peso percentual de cada elemento para os aços avaliados no trabalho.

| Material (Aço) | %Fe | %C | %Mn | %Si | %Cr | %Ni | %Mo | %P | %S | %Cu | %Outro |
|------------------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| AISI 410 | 86,0 | 0,045 | 0,546 | 0,676 | 12,1 | 0,365 | 0,023 | 0,023 | 0,005 | 0,008 | |
| AISI 430 | 81,0 | 0,049 | 0,404 | 0,405 | 17,6 | 0,235 | 0,029 | 0,024 | 0,005 | 0,010 | |
| AISI 316L | 67,2 | 0,025 | 1,62 | 0,534 | 17,9 | 10,0 | 2,15 | 0,022 | 0,008 | 0,090 | |
| 2205 | 65,3 | 0,038 | 1,83 | 0,424 | 24 | 4,54 | 3,21 | 0,028 | 0,007 | 0,115 | N 0,297 |
| 17-4 PH | 74,6 | 0,040 | 0,645 | 0,199 | 16,7 | 4,34 | 0,032 | 0,004 | 0,007 | 3,0 | Nb 0,280 |

Fonte: Produzido pelo autor

Dos dados obtidos nesta análise apenas os valores da composição química do aço dúplex 2205 apresentam discrepância em relação a bibliografia, com teores de cromo e nitrogênio mais elevados que o indicado na tabela 5 (máximo de 23% de cromo e máximo de 0,22% de nitrogênio). Porém, além do fornecedor indicar este como um aço 2205, é ainda este o aço inoxidável dúplex que mais se assemelha aos dados obtidos na análise da composição química.

O percentual de carbono do aço AISI 410 está um pouco abaixo do valor usual (cerca de 0,1%) porém ainda está dentro dos limites do tabela 1 e da figura 3. Os demais aços inoxidáveis respeitam os intervalos indicados na bibliografia.

Com os valores da composição química definidos foi possível determinar os índices de resistência à corrosão por pites dos aços estudados. A tabela 12 traz os valores de PRE (Pitting Resistance Equivalent) e MARC (Measure of Alloying for Resistance to Corrosion). É possível observar que a ordem de resistência ao ataque por pites se mantém para os dois índices, porém os valores ficam mais aproximados no índice MARC.

O que pode se adicionar em relação aos índices é que o PRE é especificamente relacionado a resistência ao ataque por pites, por isso não considera deletério o percentual de níquel que, conforme Carbó (2008), favorece a repassivação do material quando a camada passiva é quebrada. Já o índice MARC deve levar em conta outras formas de corrosão, pois esse considera a presença de níquel como um fator negativo já que, conforme Telles (2003), o níquel em concentrações entre 8 e 10% aumenta a suscetibilidade do aço a corrosão sob tensão.

Tabela 12 - Índices da resistência à corrosão por pites de acordo com a composição química.

| Material (Aço) | PRE | MARC |
|-----------------------|------------|-------------|
| AISI 410 | 12,2 | 12,7 |
| 17-4 PH | 16,8 | 16,2 |
| AISI 430 | 17,7 | 18,4 |
| AISI 316L | 25 | 22,2 |
| 2205 | 43,5 | 39,2 |

Fonte: Produzido pelo autor

4.2 Caracterização Microestrutural

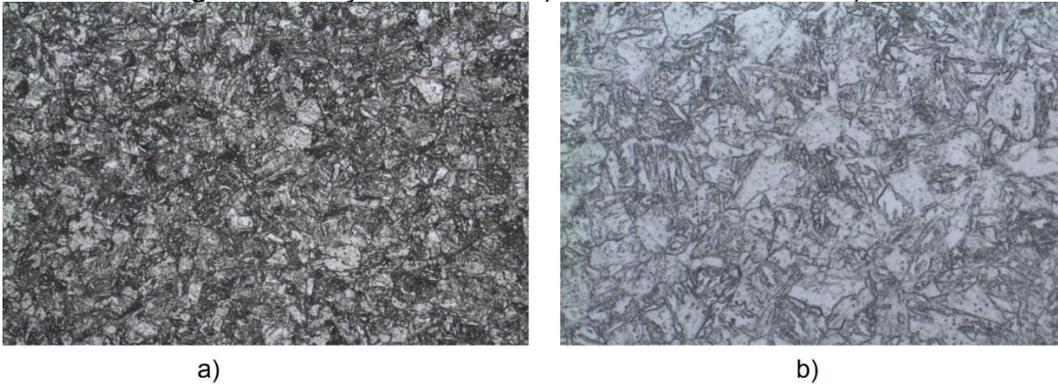
Nesta seção estão apresentadas as micrografias de cada um dos aços inoxidáveis estudados no trabalho, as quais são apresentadas nas figuras 28 a 32, assim como as durezas dos aços temperáveis. Estas análises possibilitaram confirmar a condição microestrutural dos aços, já que este é um fator que pode influenciar no comportamento frente à corrosão por pites. Além disso, estas análises complementam os dados obtidos de composição química quanto a caracterização dos materiais.

Na figura 28 é apresentada a micrografia do aço inoxidável AISI 410 após esse ter sido submetido aos tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. A imagem confere com a figura 2, exibindo a microestrutura de martensita revenida com a

presença de austenita retida (porção mais clara na figura), condição que também foi encontrada por López (2010), confirmando a aplicação do tratamento térmico. Já o valor de dureza encontrado foi de 327 HV, cerca de 33 HRC, valor menor que o mínimo esperado de 38 HRC, conforme a tabela 2. Uma possível explicação para esse valor de dureza é a baixa quantidade de carbono quando comparado com os aços AISI 410 comumente encontrados, conforme foi discutido na seção referente a composição química.

Porém não há uma relação direta entre dureza e resistência à corrosão por pites, sendo então o fato de a microestrutura ser martensítica mais relevante no presente estudo.

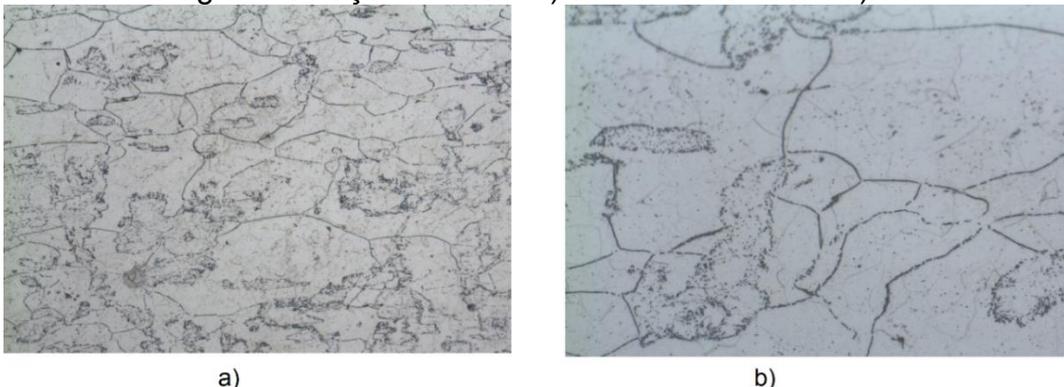
Figura 28 – Micrografia do aço AISI 410. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X.



Fonte: produzido pelo autor.

Na micrografia do aço inoxidável AISI 430 (figura 29) é possível observar a microestrutura dúplex formada por ferrita e martensita, o que confirma que a amostra metálica recebida era proveniente de laminação sem tratamento posterior para decomposição da martensita, fato este apontado por Mei (2010) e exibido na figura 4.

Figura 29 – Micrografia do aço AISI 430. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X.



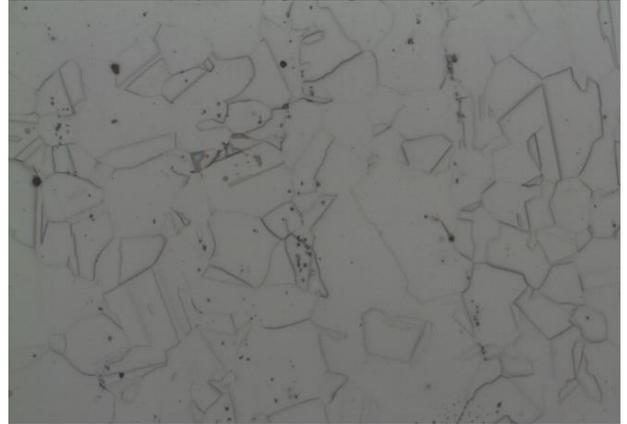
Fonte: produzido pelo autor.

A Figura 30 apresenta a micrografia do aço AISI 316L, exibindo a microestrutura austenítica desta liga.

Figura 30 – Micrografia do aço AISI 316L. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X.



a)



b)

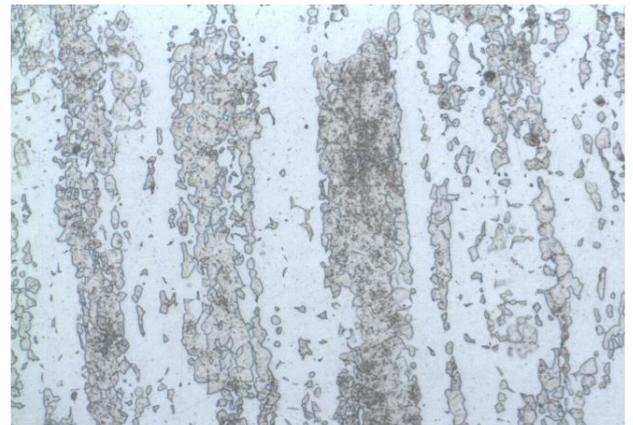
Fonte: produzido pelo autor.

Na figura 31 é possível observar a microestrutura dúplex austeno-ferrítica do aço inoxidável 2205, onde são exibidas lamelas de ferrita (porção escura) e austenita (porção clara)

Figura 31 – Micrografia do aço dúplex 2205. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X.



a)



b)

Fonte: produzido pelo autor.

Na figura 32 é apresentada a microestrutura martensítica do aço inoxidável 17-4 PH envelhecido na configuração H1025, conferida pela figura 7. O valor de dureza encontrado foi de 364 HV, cerca de 37 HRC, valor bem aproximado do esperado que

era de 35 HRC, conforme a tabela 7. Mais uma vez aqui a microestrutura final é mais relevante do que o valor de dureza encontrado, já que o foco do estudo é a resistência à corrosão por pites.

Figura 32 – Micrografia do aço 17-4 PH. a) aumento de 200X. b) aumento de 500X.



a)



b)

Fonte: produzido pelo autor.

4.3 Caracterização da Superfície

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos quanto a caracterização das superfícies provenientes dos diferentes tratamentos superficiais. Na tabela 13 são exibidos os valores médios de seis medições de rugosidade Ra para cada material de acordo com o tratamento de superfície recebido e nas figuras 33 a 42 são exibidas as micrografias e/ou macrografias destes aços.

Tabela 13 – Rugosidade Ra para cada material de acordo com o tratamento de superfície.

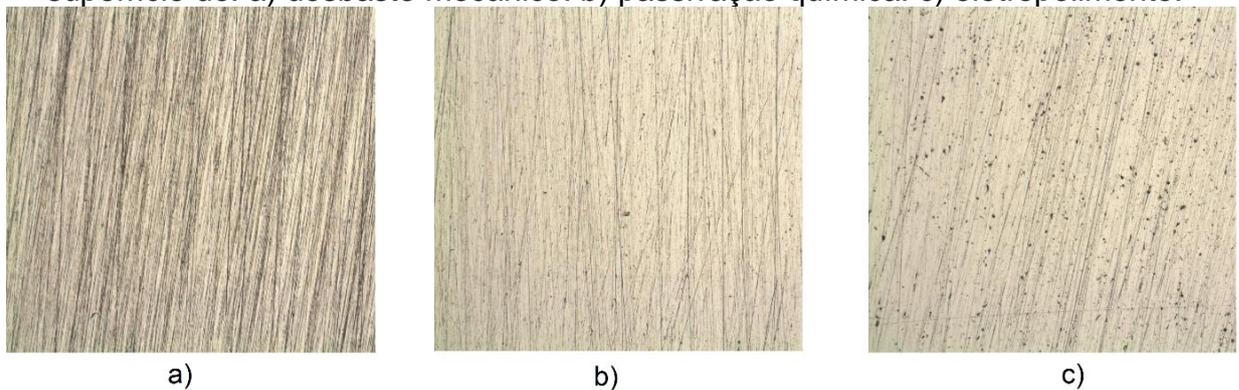
| Material | Desbaste mecânico (μm) | Passivação química (μm) | Eletropolimento (μm) |
|---------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Aço AISI 410 | 0,068 | 0,070 | 0,070 |
| AISI 430 | 0,042 | 0,047 | 0,107 |
| AISI 316L | 0,055 | 0,052 | 0,623 |
| 2205 | 0,052 | 0,045 | 0,257 |
| 17-4 PH | 0,045 | 0,045 | 0,252 |

Fonte: produzido pelo autor.

Para o aço AISI 410, de acordo com as medições de rugosidade, é possível observar que estas se mantêm praticamente a mesma independente do tratamento de superfície recebido. Porém nas micrografias da figura 33 é possível observar uma leve diminuição dos riscos de lixa nos tratamentos de passivação e eletropolimento.

A discrepância dos resultados relatada no parágrafo anterior pode ser proveniente do fato de que o valor de rugosidade R_a medido ser uma média dos sulcos, ou seja, a média de picos e vales, porém não é possível com esta técnica determinar se o número de picos e vales é maior ou menor. Entretanto nas micrografias é possível se fazer a qualificação dessas superfícies, apontando ou não se houve uma melhoria no acabamento superficial.

Figura 33 – Micrografia com aumento de 50X do aço AISI 410 com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento.



Fonte: produzido pelo autor.

Quanto ao eletropolimento do aço AISI 410 é visto que o tratamento aplicado não é adequado para fins estéticos, já que o brilho ou reflexibilidade de uma superfície está diretamente ligado a rugosidade e ausência de deformações, mesmo microscópicas como as do lixamento (DUARTE, 2010). Além disso se observa a formação de pequenos pites provenientes do processo, mostrados na figura 34, indicando que o eletrólito utilizado é muito agressivo, pois a densidade de corrente e o tempo de imersão foram relativamente baixos. Esses pites provenientes do eletropolimento podem comprometer até mesmo o comportamento mecânico da liga já que poderiam representar pontos de iniciação de falhas.

Figura 34 – Pites provenientes do tratamento de eletropolimento no aço AISI 410. Macrografia com um aumento de 20X.

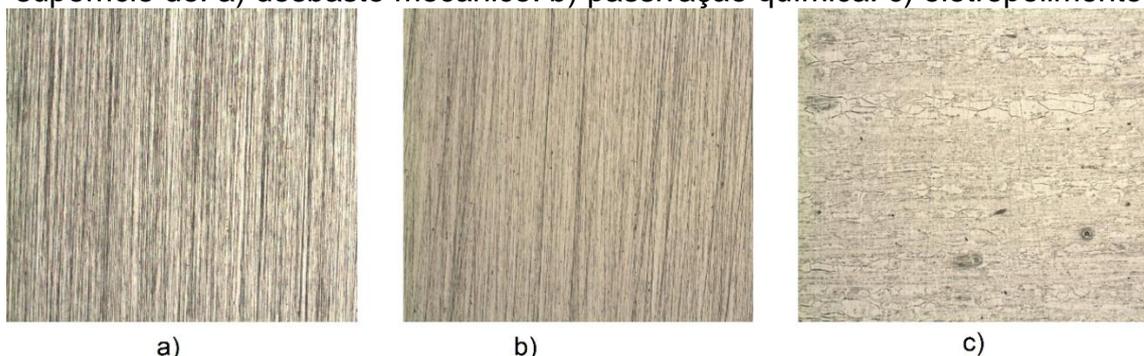


Fonte: produzido pelo autor.

Para o AISI 430 com acabamento lixado o valor de rugosidade é coerente com o apresentado por Peltz (2013) que encontrou uma rugosidade $R_a = 0,035 \mu\text{m}$ para um acabamento lixado até granulometria 1200, valor um pouco inferior ao encontrado neste trabalho $R_a = 0,042 \mu\text{m}$ lixado até a granulometria 600.

Em relação ao efeito do tratamento de passivação no valor de rugosidade da amostra não houve melhoria, porém novamente é possível observar na micrografia da figura 35 que há uma ligeira diminuição no número de riscos provenientes do lixamento anterior ao tratamento.

Figura 35 – Micrografia com aumento de 50X do aço AISI 430 com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento.



Fonte: produzido pelo autor.

Em relação ao eletropolimento obteve-se um aumento considerável no valor de rugosidade, efeito esse comprovado pela formação de uma superfície rugosa e irregular (figura 36). A solução de ácidos fosfórico e sulfúrico na proporção 1/1 se mostrou mais agressiva para o aço AISI 430 em comparação ao aço AISI 410, dessa

forma, os parâmetros do processo neste aço também são incompatíveis para fins estéticos.

Figura 36 – Superfície rugosa proveniente do tratamento de eletropolimento no aço AISI 430. Macrografia com um aumento de 20X.



Fonte: produzido pelo autor.

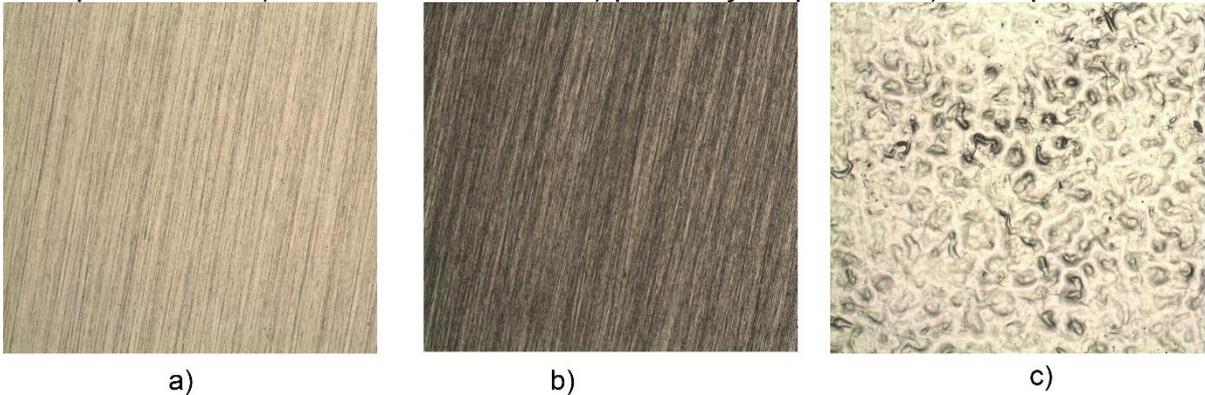
O aço AISI 316L apresentou valor médio de rugosidade de $R_a = 0,055 \mu\text{m}$, valor bem semelhante ao encontrado por Costa et al. (2009) de $R_a = 0,05 \mu\text{m}$ para um acabamento de lixa de granulometria 500.

Os valores de rugosidade não foram muito diferentes entre os tratamentos de desbaste mecânico e passivação, porém nesse caso a micrografia não mostrou melhoria aparente no acabamento superficial, conforme a figura 37.

Já no caso do eletropolimento, este se mostrou extremamente agressivo à superfície do aço como indicado no aumento abrupto do valor de rugosidade. Além disso é possível observar na figura 38 a superfície rugosa e porosa que foi formada. Este fato corrobora com o que foi encontrado por Chen et al. (2005), que apesar de investigar um aço AISI 316L proveniente de outro método de fabricação, obteve uma superfície porosa para a mesma concentração de ácidos utilizada neste trabalho. Entretanto Paranzini (2005) apresentou em seu trabalho uma superfície brilhante resultante da aplicação da mesma solução ácida, porém o autor utiliza um tempo de imersão de 13 minutos, valor que é maior que o limite máximo indicado pela norma que é de 4 minutos.

Mais uma vez a solução de ácidos sugerida pela Norma ASTM B912 se mostrou muito agressiva, o que justifica a adição de água ao eletrólito como realizado no trabalho de Núñez et al. (2003).

Figura 37 – Micrografia com aumento de 50X do aço AISI 316L com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento.



Fonte: produzido pelo autor.

Figura 38 – Superfície porosa proveniente do tratamento de eletropolimento no aço AISI 316L. Macrografia com um aumento de 20X.



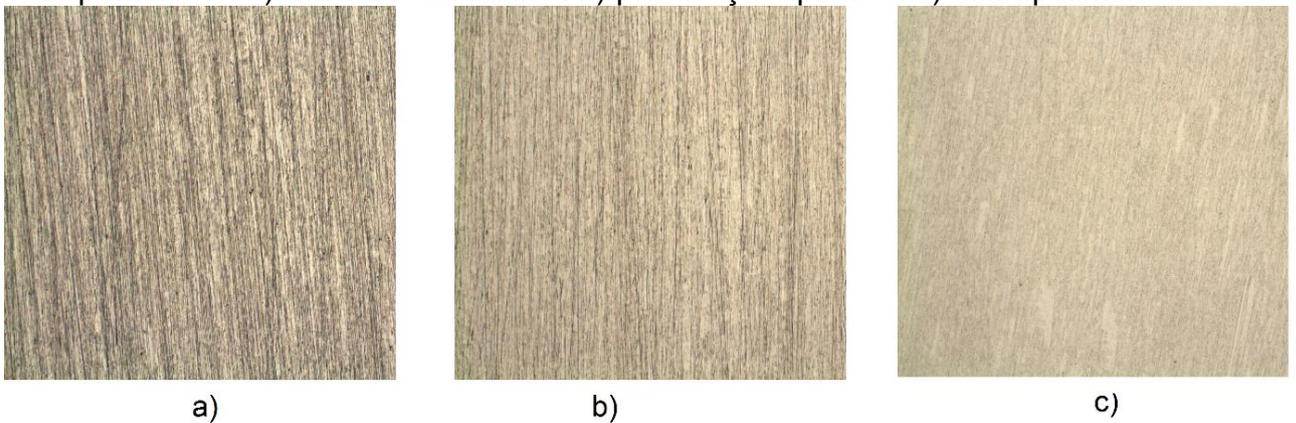
Fonte: produzido pelo autor.

Para o aço 2205, o valor de rugosidade do tratamento de desbaste mecânico foi semelhante aos outros aços analisados. Já o tratamento de passivação obteve uma pequena diminuição no valor de rugosidade em comparação com a superfície lixada, essa leve melhoria também pode ser observada na figura 39.

O tratamento de eletropolimento resultou em um valor maior de rugosidade, aparentemente a superfície é mais suave na micrografia da figura 39, porém através da análise da macrografia (figura 40), a exemplo do aço AISI316L, é possível observar claramente a presença de poros na superfície metálica, o que confere com os valores de rugosidade obtidos.

Outro fato relevante é que se compararmos os valores de rugosidade do tratamento de desbaste mecânico deste trabalho ($R_a = 0,052 \mu\text{m}$) e do valor obtido por Huang et al. (2007) ($R_a = 0,162 \mu\text{m}$) no seu tratamento de eletropolimento, onde utilizou a mesma concentração de ácidos com parâmetros de temperatura e corrente ligeiramente diferentes, pode-se afirmar que o valor de rugosidade obtido no trabalho ($0,257 \mu\text{m}$) está em uma ordem de grandeza coerente com os autores, que também encontraram uma rugosidade maior que o acabamento lixado, resultado esse indesejável, já que um dos principais objetivos do eletropolimento é a diminuição da rugosidade.

Figura 39 – Micrografia com aumento de 50X do aço 2205 com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento.



Fonte: produzido pelo autor.

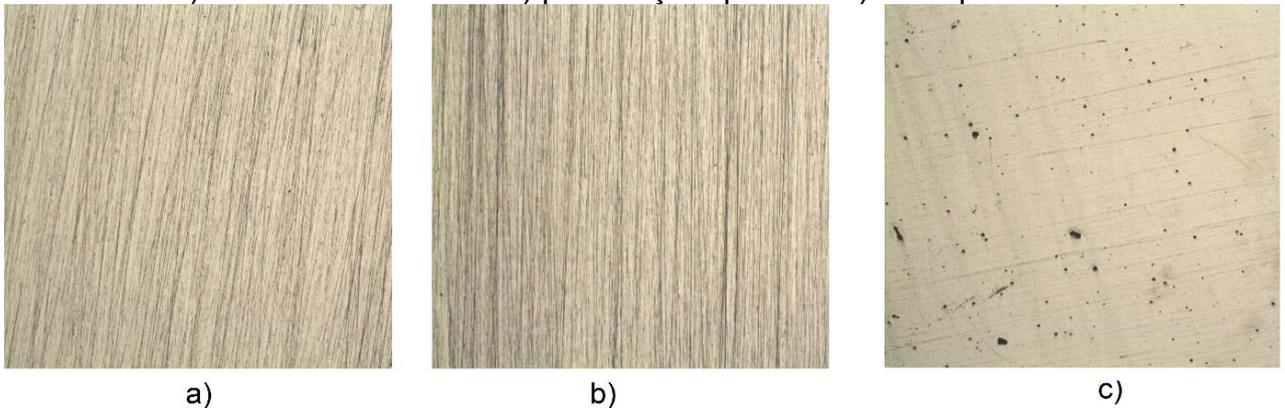
Figura 40 – Superfície porosa proveniente do tratamento de eletropolimento no aço 2205. Macrografia com um aumento de 20X.



Fonte: produzido pelo autor.

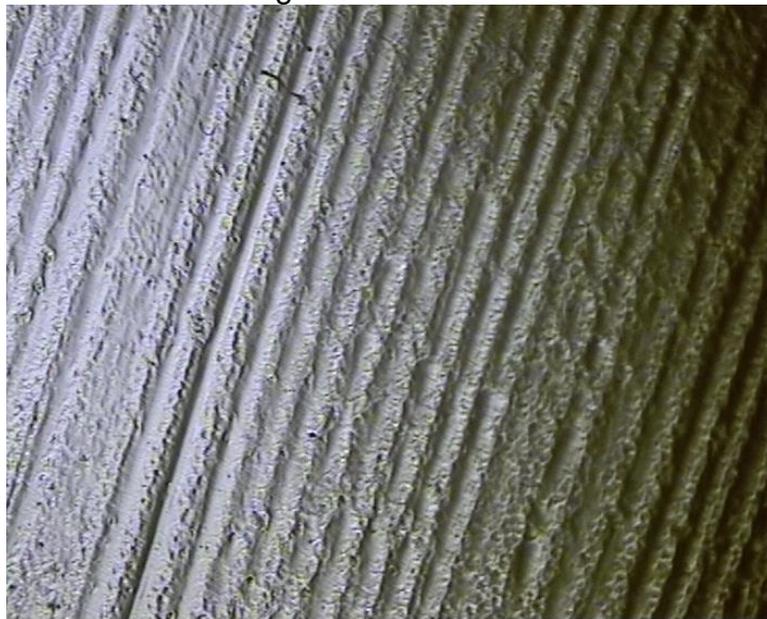
No aço 17-4 PH a rugosidade do acabamento lixado é semelhante aos demais aços. Não houve influência do tratamento de passivação no valor de rugosidade nem mesmo na análise das micrografias como mostra a figura 41. Já no eletropolimento apesar da micrografia apresentar uma suavização nas marcas de lixamento, na macrografia (figura 42) é possível ver claramente estrias provenientes do eletropolimento, o que confirma os valores de rugosidade Ra medidos.

Figura 41 – Micrografia com de 50X do aço 17-4 PH com tratamento de superfície de: a) desbaste mecânico. b) passivação química. c) eletropolimento.



Fonte: produzido pelo autor.

Figura 42 – Superfície porosa proveniente do tratamento de eletropolimento no aço 17-4 PH. Macrografia com um aumento de 20X.



Fonte: produzido pelo autor.

4.4 Curvas de Polarização Cíclica

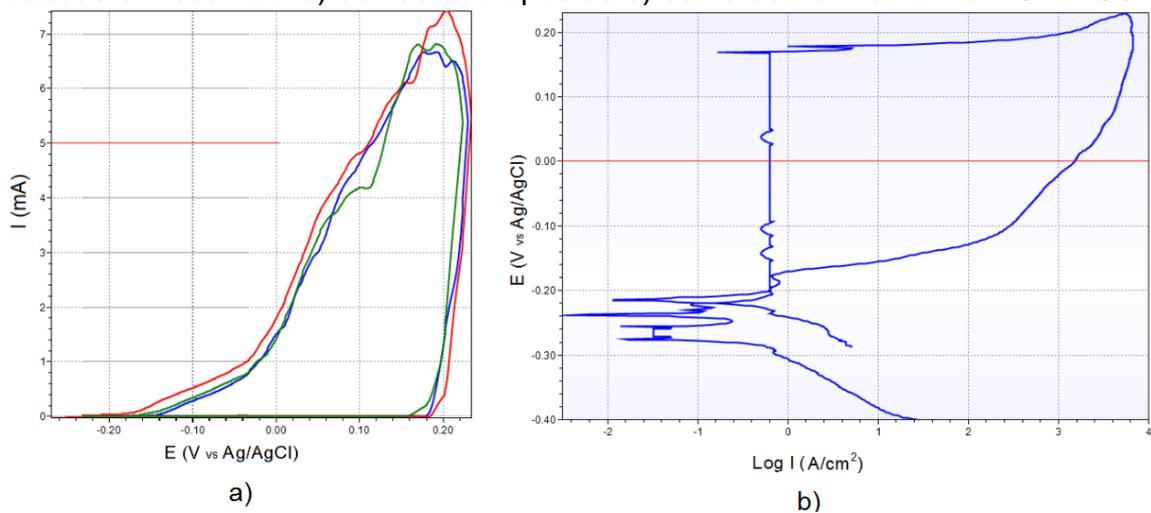
Nesta seção estão apresentados os resultados dos ensaios de polarização cíclica dos aços inoxidáveis estudados. Para tal são apresentadas as curvas de polarização cíclica e os valores obtidos para o potencial de pite e potencial de repassivação. Além disso na tabela 19 é apresentado um ranking que classifica os aços inoxidáveis e seus respectivos tratamentos de superfícies em relação ao potencial de pite.

Como o software PsTrace permite plotar curvas sobrepostas somente na convenção normal do programa, optou-se por apresentar essa sobreposição nas figuras. Adicionalmente foram colocadas nas figuras uma curva cíclica para cada configuração de aço-tratamento de superfície na convenção da norma ASTM G61.

4.4.1 Resultados da polarização cíclica do aço AISI 410

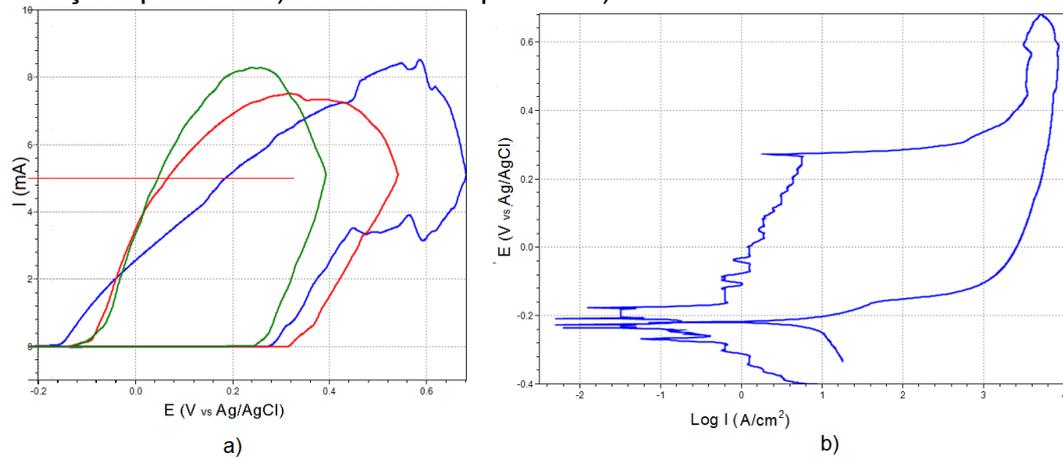
Nas figuras 43, 44 e 45 estão apresentadas as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável AISI 410 nas três condições de tratamento de superfície. Na tabela 14 estão apresentados os valores de potencial de pite E_p e potencial de repassivação E_{rep} para cada corpo de prova deste aço, assim como o valor médio encontrado.

Figura 43 – Polarização cíclica do aço AISI 410 com tratamento de superfície de desbaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



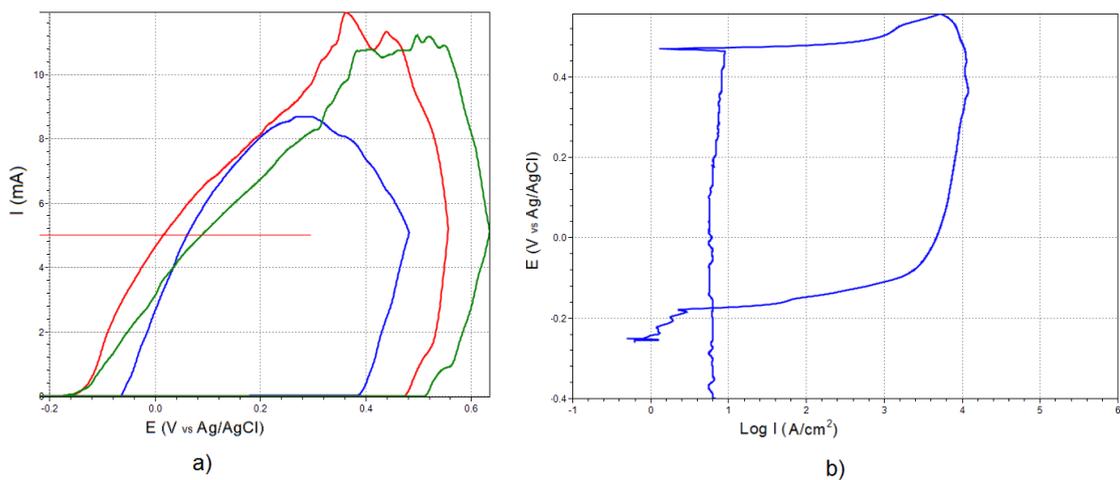
Fonte: produzido pelo autor

Figura 44 – Polarização cíclica do aço AISI 410 com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor.

Figura 45 – Polarização cíclica do aço AISI 410 com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor

A partir do ensaio de polarização cíclica para o aço AISI 410 na condição de tratamento de desgaste mecânico é possível observar que os corpos de prova apresentaram pequena variação, tanto no formato da curva quanto nos resultados de potencial de pite. Por outro lado o potencial de repassivação se mostrou mais instável, com grande variação. O valor médio do potencial de pite de **172 mV_{Ag/AgCl}** difere bastante do único valor encontrado na bibliografia para este aço, determinado por Lopez (2007) de **$E_p = -0,091 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** , porém a curva (figura 46a) apresentada pelo autor foi obtida pela técnica potenciodinâmica convencional, se mostrando bem instável e sugerindo corrosão por frestas, conforme Wang (2001) (figura 46b), o que ocasionaria em um valor mais baixo de potencial de pite.

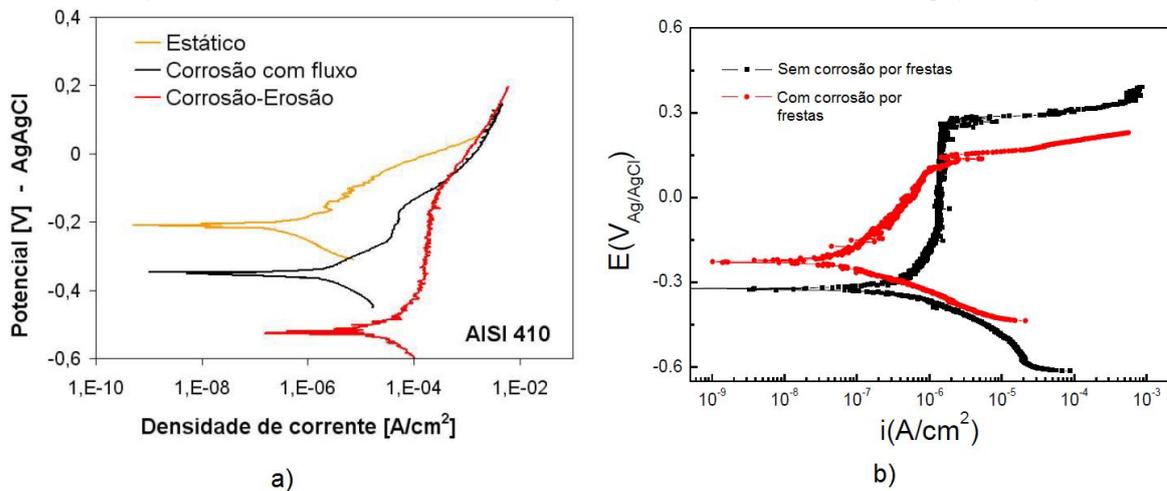
Tabela 14 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço AISI 410.

| Tratamento de superfície | | E_p (mV) | E_{rep} (mV) |
|--------------------------|--------------------|--------------|----------------|
| Desbaste mecânico | Cdp* 1 | 178 | -197 |
| | Cdp 2 | 184 | -310 |
| | Cdp 3 | 155 | -190 |
| | Valor Médio | 172,3 | -232,3 |
| Passivação Química | Cdp 1 | 271 | -220 |
| | Cdp 2 | 313 | -139 |
| | Cdp 3 | 240 | -129 |
| | Valor Médio | 274,7 | -162,7 |
| Eletropolimento | Cdp 1 | 382 | -69 |
| | Cdp 2 | 469 | -174 |
| | Cdp 3 | 509 | -215 |
| | Valor Médio | 453,3 | -152,7 |

Fonte: produzido pelo autor.

*Cdp = corpo de prova.

Figura 46 – Comparação entre curvas de polarização segunda a bibliografia
a) curva de polarização potenciodinâmica do aço AISI 410 conforme López (2010)
b) curva com e sem corrosão por frestas conforme Wang (2011).



Fonte: a) LÓPEZ (2010), b) adaptado de WANG (2011).

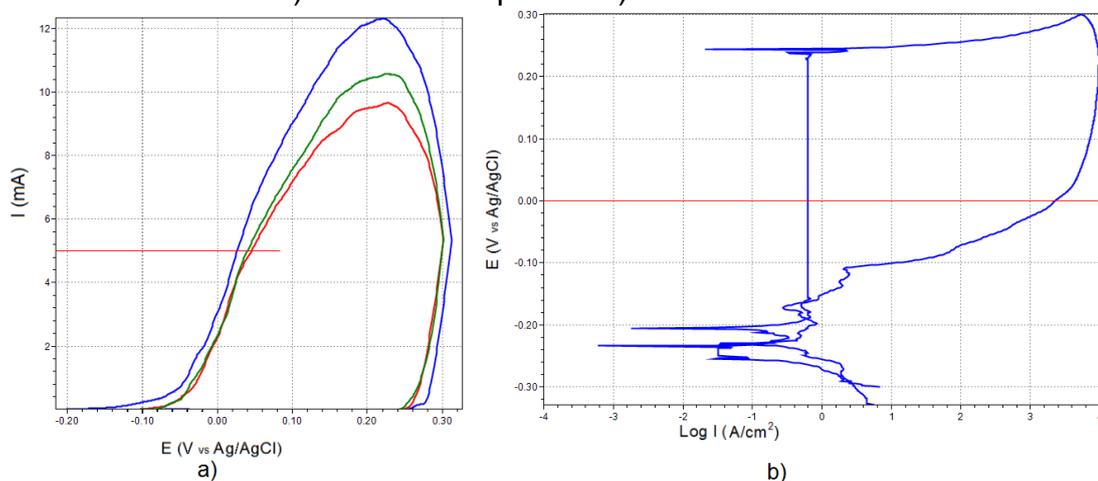
Com relação ao efeito do tratamento de passivação é possível perceber uma melhora moderada, provavelmente em virtude da remoção de inclusões, como comprovado por Barbosa (1983) e Noh et al. (2000) para o aço inoxidável AISI 316. Os resultados mostraram uma variação maior no potencial de pite, porém mesmo o menor valor encontrado ainda supera os potenciais encontrados para o acabamento lixado. Da mesma forma, o potencial de repassivação também apresentou um melhora.

Já o incremento do potencial de pite ocasionado pelo eletropolimento foi consideravelmente maior, porém apresentou uma grande variação nos resultados, indicando que a sensibilidade no controle dos parâmetros no processo é elevada. Apesar disso é possível afirmar que houve melhora na resistência à corrosão por pites devido ao valor encontrado mais baixo ser **de $E_p = 382 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$** , o qual supera em muito o que foi obtido com o acabamento lixado. Além disso o potencial de repassivação também apresentou um incremento no valor médio.

4.4.2 Resultados da polarização cíclica do aço AISI 430

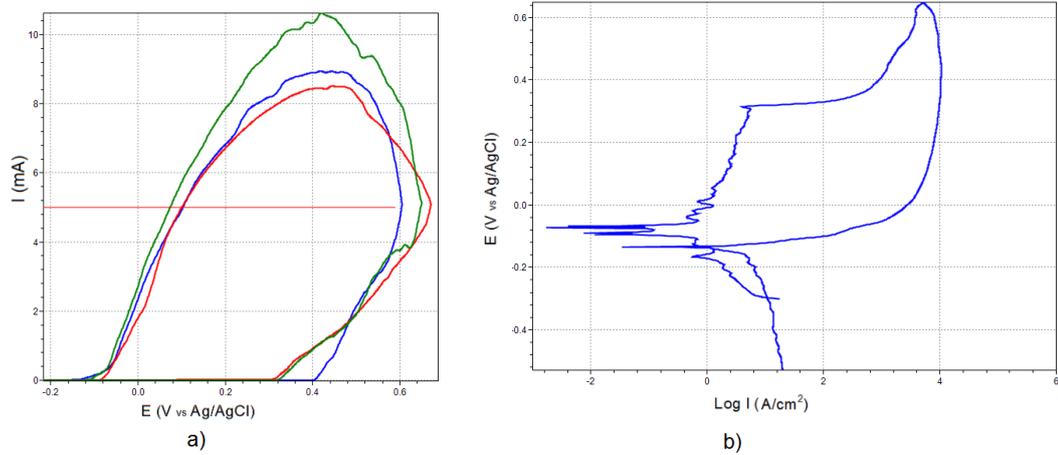
Nas figuras 47, 48 e 49 estão apresentadas as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável AISI 430 nas três condições de tratamento de superfície. Na tabela 15 estão apresentados os valores de potencial de pite E_p e potencial de repassivação E_{rep} para cada corpo de prova deste aço, assim como o valor médio encontrado.

Figura 47 – Polarização cíclica do aço AISI 430 com tratamento de superfície de desgaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



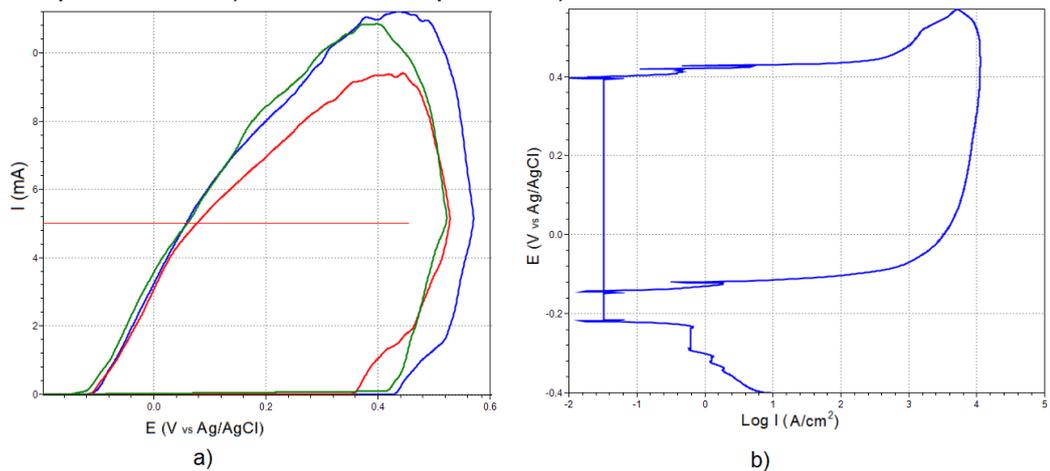
Fonte: produzido pelo autor

Figura 48 – Polarização cíclica do aço AISI 430 com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor

Figura 49 – Polarização cíclica do aço AISI 430 com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor

Os valores de potencial de pite para o aço AISI 430 na condição lixada exibem uma variação bem pequena, com um valor médio de $E_p = 245,3 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, que na comparação com a bibliografia apresentam discrepância, pois Souza et al (2013) apresenta $E_p = 320 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($354 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ valor corrigido) e Peltz (2013) obteve $E_p = 350 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ($384 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ valor corrigido). O que pode justificar esse menor potencial de pite encontrado nos corpos de prova é a presença da martensita na microestrutura das amostras, como mostrado na figura 29, sobre a qual pode-se afirmar a partir dos ensaios realizados para o aço AISI 410, com estrutura martensítica, apresenta menor potencial de pite, neste caso essas regiões se tornariam pontos preferenciais para o ataque por pites.

Tabela 15 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço AISI 430.

| Tratamento de superfície | | E_p (mV) | E_{rep} (mV) |
|--------------------------|--------------------|--------------|----------------|
| Desbaste mecânico | Cdp* 1 | 251 | -285 |
| | Cdp 2 | 244 | -164 |
| | Cdp 3 | 241 | -183 |
| | Valor Médio | 245,3 | -210,7 |
| Passivação Química | Cdp 1 | 400 | -176 |
| | Cdp 2 | 306 | -94 |
| | Cdp 3 | 314 | -139 |
| | Valor Médio | 340 | -136,3 |
| Eletropolimento | Cdp 1 | 425 | -143 |
| | Cdp 2 | 352 | -115 |
| | Cdp 3 | 412 | -146 |
| | Valor Médio | 396,3 | -134,7 |

Fonte: produzido pelo autor.

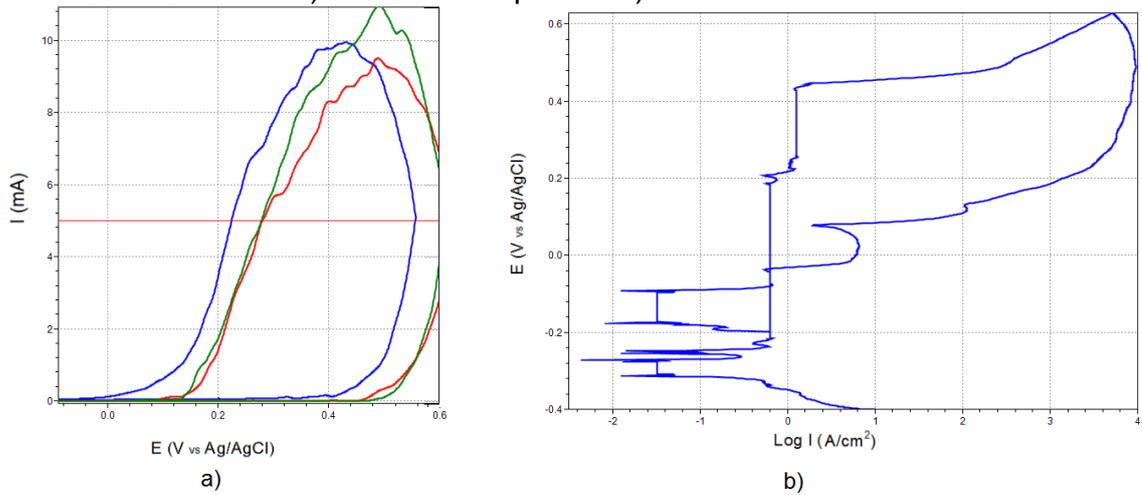
*Cdp = corpo de prova.

O tratamento de passivação ocasionou uma melhora na resistência à corrosão por pites, e apesar dos potenciais de pite apresentarem grande variação, todos resultados se mantiveram com valores acima do encontrado para o acabamento lixado. O eletropolimento resultou em um aumento ainda maior no potencial de pite e a exemplo do aço AISI 410, este fato não pode ser atribuído a rugosidade superficial, e sim a homogeneização da camada passiva.

4.4.3 Resultados da polarização cíclica do aço AISI 316L

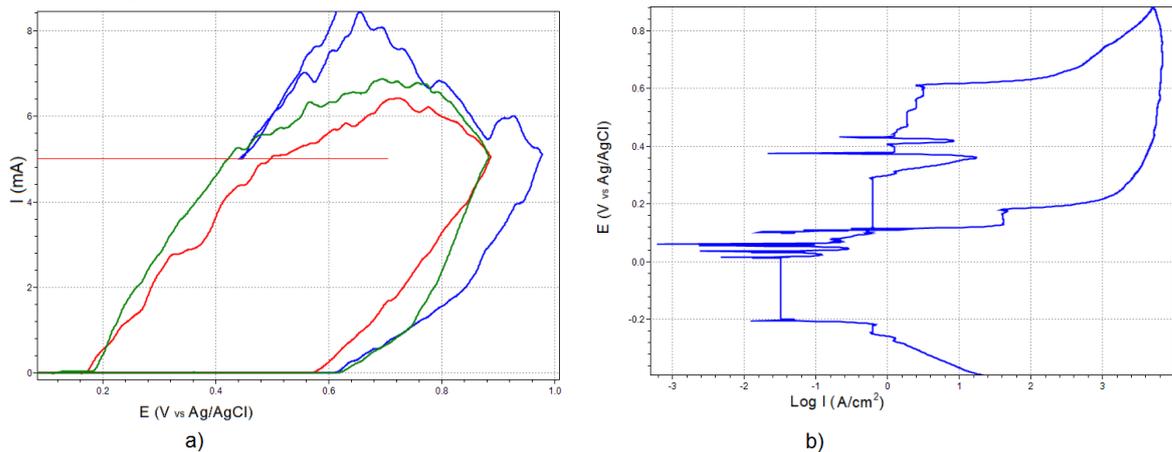
Nas figuras 50, 51 e 52 estão apresentadas as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável AISI 316L nas três condições de tratamento de superfície. Na tabela 16 estão apresentados os valores de potencial de pite E_p e potencial de repassivação E_{rep} para cada corpo de prova deste aço, assim como o valor médio encontrado.

Figura 50 – Polarização cíclica do aço AISI 316L com tratamento de superfície de desgaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



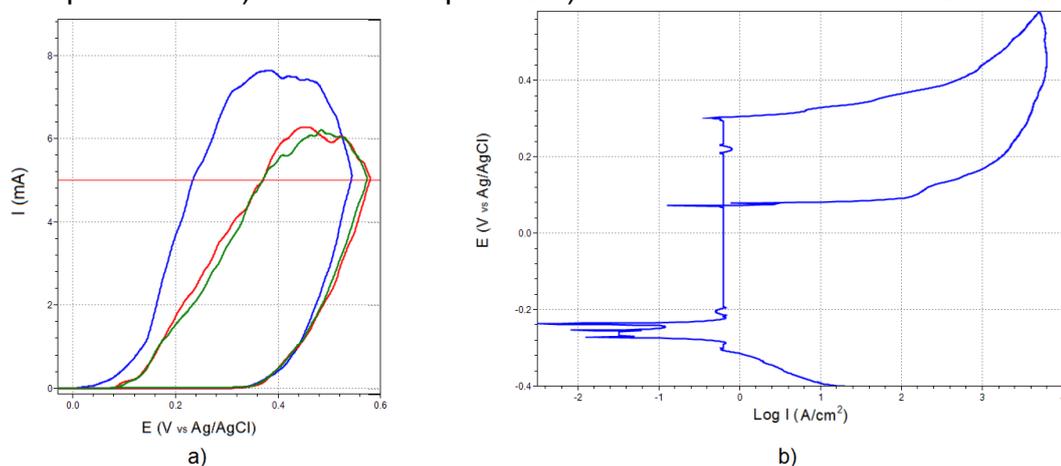
Fonte: produzido pelo autor

Figura 51 – Polarização cíclica do aço AISI 316L com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor

Figura 52 – Polarização cíclica do aço AISI 316L com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor.

Tabela 16 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço AISI 316L.

| Tratamento de superfície | | E_p (mV) | E_{rep} (mV) |
|--------------------------|--------------------|--------------|----------------|
| Desbaste mecânico | Cdp* 1 | 405 | -293 |
| | Cdp 2 | 445 | -35 |
| | Cdp 3 | 466 | -27 |
| | Valor Médio | 438,7 | -118,3 |
| Passivação Química | Cdp 1 | 604 | - |
| | Cdp 2 | 565 | 164 |
| | Cdp 3 | 611 | 115 |
| | Valor Médio | 593,3 | 139,5 |
| | Cdp 1 | 298 | 5 |
| | Cdp 2 | 302 | 78 |
| | Cdp 3 | 336 | 81 |
| | Valor Médio | 312 | 54,7 |

Fonte: produzido pelo autor.

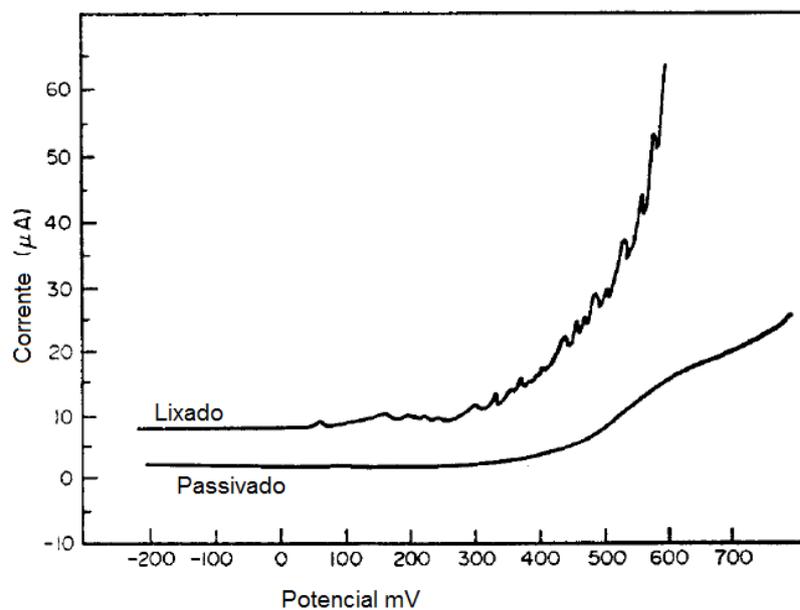
No que tange aos resultados obtidos para o potencial de pite do acabamento lixado é possível perceber uma variação maior quando comparado ao mesmo tipo de acabamento dos aços anteriores, indicando que o aço AISI 316L é mais sensível a imperfeições na superfície. Os resultados obtidos na bibliografia diferem entre si. Senatore (2007) encontrou $E_p = 360 \text{ mV}_{ECS}$ em relação a um eletrodo de calomelano saturado, corrigindo para prata/cloreto de prata, **$E_p = 394 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** , valor que se aproxima do limite inferior encontrado na presente pesquisa, de **$E_p = 405 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** . Já Costa et al. (2009) encontrou $E_p = 451,5 \text{ mV}_{ECS}$ (**$485 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** valor corrigido) para lixamento com granulometria 500, semelhante ao limite superior encontrado nesta pesquisa **$E_p = 466 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** . Botton (2008) apresentou potencial de pite **$E_p = 345 \pm 83 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** , porém o autor ensaiou 10 vezes o mesmo corpo de prova, o que descaracteriza a superfície.

Na comparação do valor médio de pite obtido neste trabalho **$E_p = 438,7 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** pode-se afirmar que o mesmo se encontra em intervalo coerente, além

disso, essa variação entre os resultados aqui apresentados mostram a dificuldade de se obter reprodutibilidade. Isso é posto não para desqualificar o ensaio, mas sim para ressaltar a importância do cuidado na realização dos experimentos.

Em relação ao tratamento de passivação, esse teve efeito positivo no potencial de pite, alcançando um valor médio de **$E_p = 593,3 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$** . Esse valor se encontra dentro do intervalo apresentado por Botton (2008) **$E_p = 568 \pm 167 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$** para o tratamento de passivação química em um banho semelhante ao utilizado nesta pesquisa. Porém é preciso ressaltar que o autor ensaiou 10 vezes o mesmo corpo de prova, sendo que seria mais coerente se utilizar somente o valor do primeiro ensaio, não disponível no trabalho. Barbosa (1983) obteve **$E_p = (300 \pm 40) \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$** para o aço AISI 316 passivado em um banho semelhante ao utilizado neste trabalho, porém o autor utilizou polarização potenciodinâmica a qual apresentou uma curva com a presença de corrosão por frestas (figura 53) conforme o próprio autor afirma, colocando que ao mudar parâmetros do ensaio a corrosão por frestas não se manifestou. Mais uma vez a polarização potenciodinâmica se mostra menos eficiente para determinar o potencial de Pite, pois essa tendência já foi apresentada na figura 46.

Figura 53 – Curva de polarização potenciodinâmica do aço AISI 316 apresentada por Barbosa (1983).



Fonte: adaptado de BARBOSA (1983).

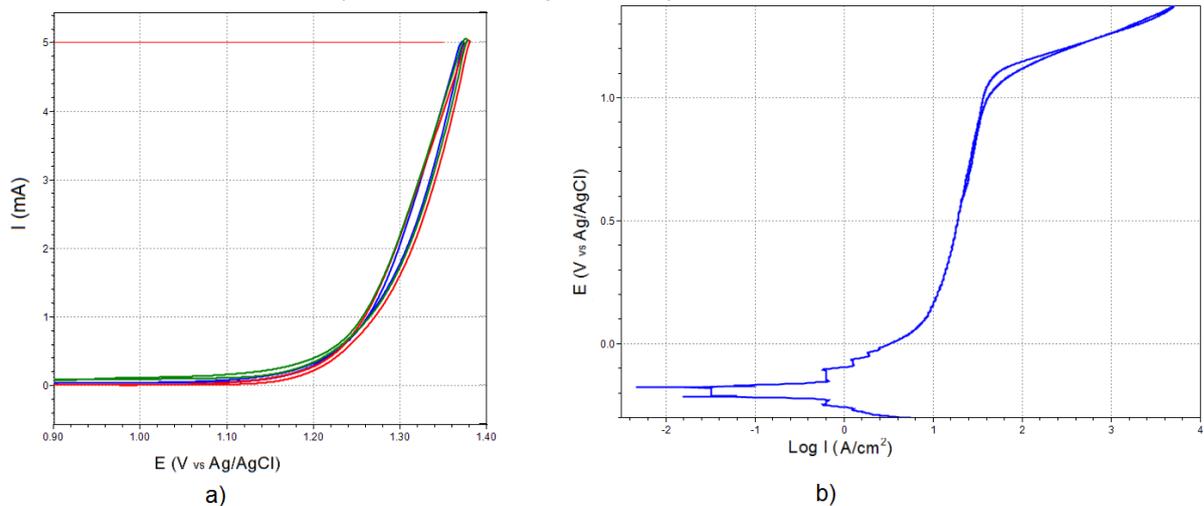
O tratamento de superfície de eletropolimento apresentou resultados diferentes dos obtidos pelos outros aços, já que para o aço AISI 316L o resultado foi deletério, com a diminuição do potencial de pite para um valor médio de $E_p = (312) \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, valor inferior até mesmo ao obtido com a superfície lixada. Porém é interessante observar que o potencial de repassivação foi melhorado em relação ao tratamento de desbaste mecânico (baixos potenciais), o que ocasiona um potencial de imunidade à corrosão por pites mais elevado, entretanto em situações de potenciais mais altos a corrosão por pites ocorreria mais facilmente no aço tratado com eletropolimento.

Salientando que abaixo de E_{rep} tem-se imunidade à corrosão por pites, entre E_{rep} e E_p tem-se possibilidade da iniciação de pites mas estes se repassivam e não se propagam e acima de E_p tem-se grande probabilidade de formação de pites estáveis e propagação dos mesmo.

4.4.4 Resultados da polarização cíclica do aço 2205

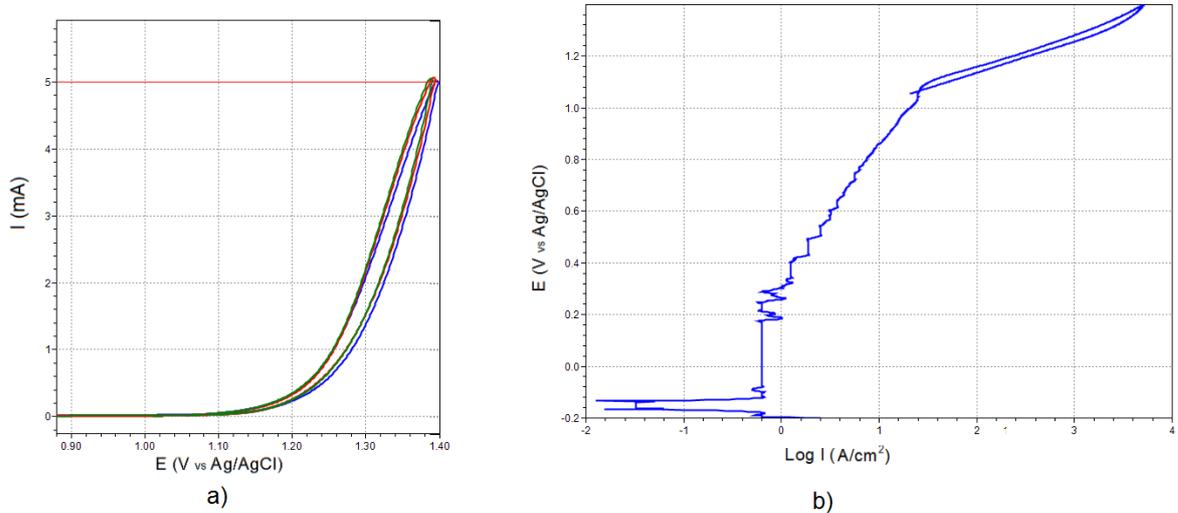
Nas figuras 54, 55 e 56 estão apresentadas as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável 2205 nas três condições de tratamento de superfície. Na tabela 17 estão apresentados os valores de potencial de pite E_p e potencial de repassivação E_{rep} para cada corpo de prova deste aço, assim como o valor médio encontrado.

Figura 54 – Polarização cíclica do aço 2205 com tratamento de superfície de desbaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



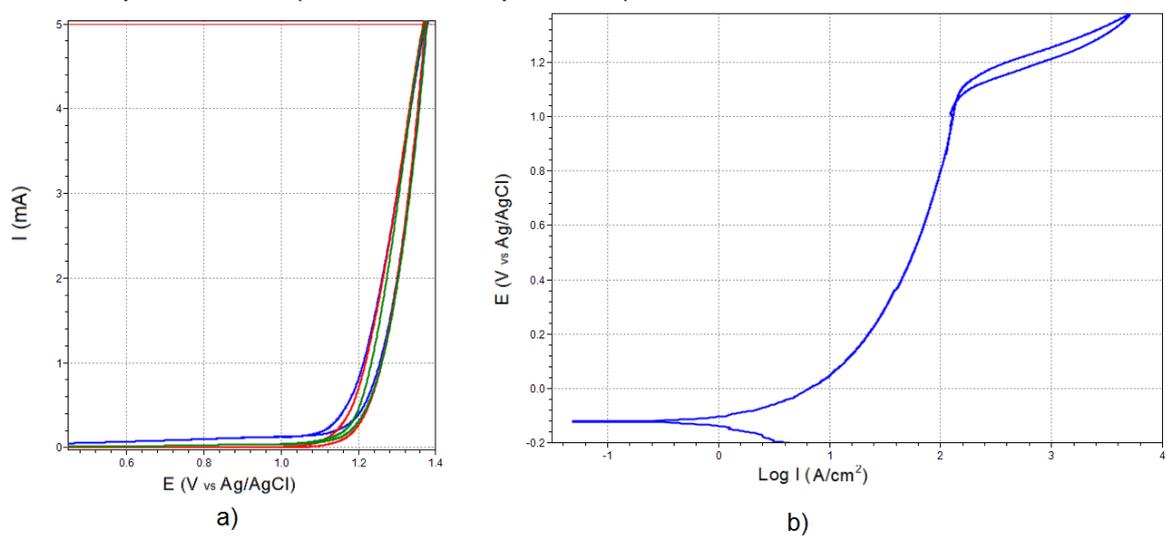
Fonte: produzido pelo autor

Figura 55 – Polarização cíclica do aço 2205 com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor

Figura 56 – Polarização cíclica do aço 2205 com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor

Os resultados de potencial de pite obtidos para o aço 2205 são semelhantes para as três condições de tratamento de superfície, o que indica que não houve nenhuma melhoria ou agravo em relação a esse valor. O potencial de repassivação apresentou grande variação somente na condição lixada, porém o intervalo apresentado é considerável.

O formato da curva é característico do comportamento de aços que apresentam altíssimo potencial de pite (dúplex e superdúplex) (IANNUZZI, 2014), ficando difícil determinar com precisão esse valor.

Tabela 17 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço 2205.

| Tratamento de superfície | | E_p (mV) | E_{rep} (mV) |
|--------------------------|--------------------|----------------|----------------|
| Desbaste mecânico | Cdp 1 | 1.100 | 570 |
| | Cdp 2 | 1.050 | 1.000 |
| | Cdp 3 | 1.130 | 230 |
| | Valor Médio | 1.093,3 | 600 |
| Passivação Química | Cdp 1 | 1.050 | 1.050 |
| | Cdp 2 | 1.000 | 1.050 |
| | Cdp 3 | 1.050 | 1.050 |
| | Valor Médio | 1.033,3 | 1.050 |
| Eletropolimento | Cdp 1 | 1.120 | 1.050 |
| | Cdp 2 | 1.050 | 990 |
| | Cdp 3 | 1.050 | 970 |
| | Valor Médio | 1.073,3 | 1.003,3 |

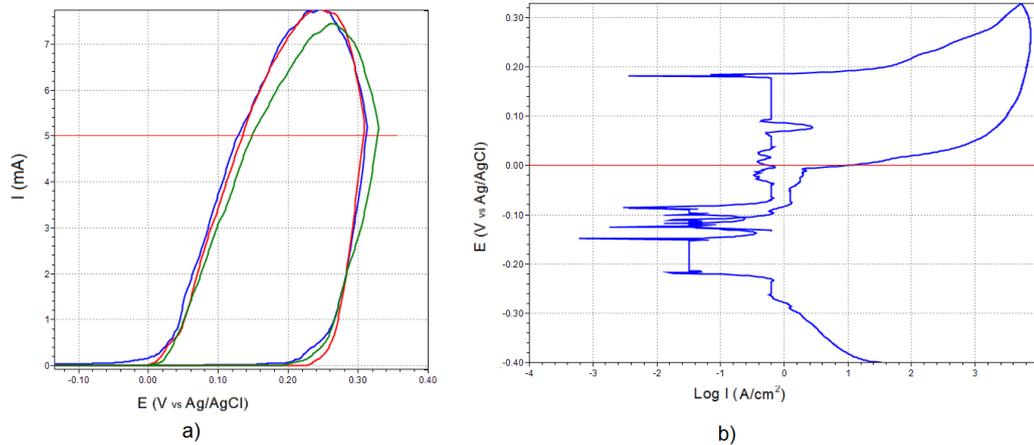
Fonte: produzido pelo autor.

Na bibliografia estão disponíveis apenas dados referentes ao acabamento lixado, condição em que Tavares et al. (2006) encontrou $E_p = 1.170 \text{ mV}_{ECS}$ (**$E_p = 1.204 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** valor corrigido), Magnabosco $E_p = 1.050 \text{ mV}_{ECS}$ (**$E_p = 1.084 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** valor corrigido) e Kocijan et al. (2009) $E_p = 1.000 \text{ mV}_{ECS}$ (**$E_p = 1.034 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** valor corrigido). É possível observar que o valor médio encontrado no presente trabalho **$E_p = 1.093,3 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** se encontra na mesma ordem de grandeza dos outros autores.

4.4.5 Resultados da polarização cíclica do aço 17-4 PH

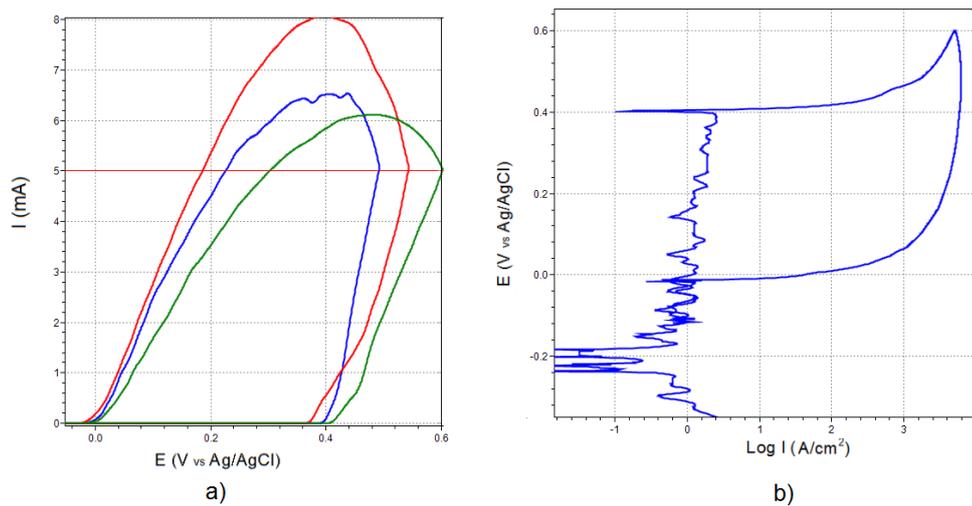
Nas figuras 57, 58 e 59 estão apresentadas as curvas de polarização cíclica do aço inoxidável 17-4 PH nas três condições de tratamento de superfície. Na tabela 18 estão apresentados os valores de potencial de pite E_p e potencial de repassivação E_{rep} para cada corpo de prova deste aço, assim como o valor médio encontrado.

Figura 57 – Polarização cíclica do aço 17-4 PH com tratamento de superfície de desbaste mecânico. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



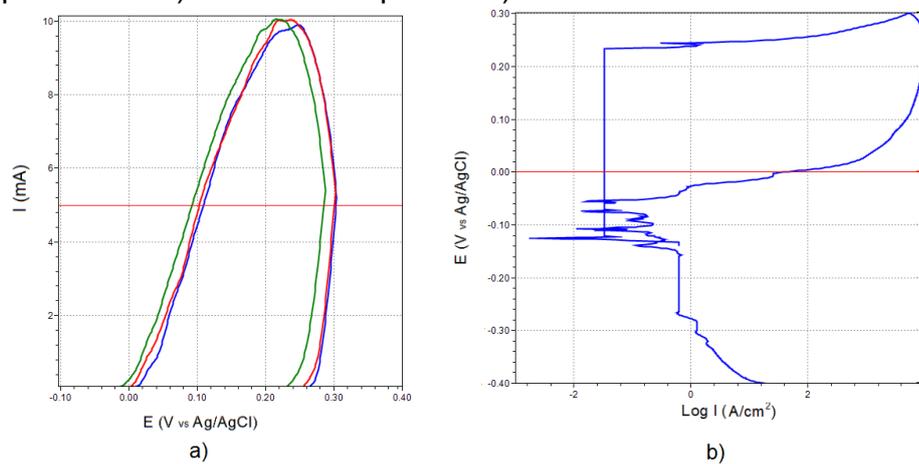
Fonte: produzido pelo autor.

Figura 58 – Polarização cíclica do aço 17-4 PH com tratamento de superfície de passivação química. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor

Figura 59 – Polarização cíclica do aço 17-4 PH com tratamento de superfície de eletropolimento. a) curvas sobrepostas b) curva conforme norma ASTM G61.



Fonte: produzido pelo autor.

Tabela 18 - Resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}) obtidos das curvas de polarização cíclica para o aço 17-4 PH.

| Tratamento de superfície | | E_p (mV) | E_{rep} (mV) |
|--------------------------|--------------------|------------|----------------|
| Desbaste mecânico | Cdp 1 | 195 | - |
| | Cdp 2 | 223 | -6 |
| | Cdp 3 | 185 | -106 |
| | Valor Médio | 201 | -56 |
| Passivação Química | Cdp 1 | 390 | -47 |
| | Cdp 2 | 364 | -27 |
| | Cdp 3 | 404 | -12 |
| | Valor Médio | 386 | -28,7 |
| Eletropolimento | Cdp 1 | 253 | -26 |
| | Cdp 2 | 244 | -54 |
| | Cdp 3 | 223 | -119 |
| | Valor Médio | 240 | -66,3 |

Fonte: produzido pelo autor.

Os ensaios de polarização cíclica para o aço com tratamento de desbaste mecânico resultaram em um valor médio de potencial de pite de **$E_p = 201 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** . Esse valor diferiu do encontrado por Tavakoli (2010) que submeteu suas amostras metálicas ao mesmo tratamento de envelhecimento que o utilizado nesse trabalho, resultando em um $E_p = 205 \text{ mV}_{ECS}$ (**$E_p = 239 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** valor corrigido). Costa et al. (2004) não descreve o tratamento térmico utilizado, além disso o tratamento final da superfície consistiu em polimento com pasta de diamante, e o valor de potencial de pite nessas condições foi de $E_p = 190 \text{ mV}_{ECS}$ (**$E_p = 224 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** valor corrigido). Moayed (2014) encontrou um intervalo estatístico de potencial de pite de $E_p = 95$ a 178 mV_{ECS} (**$E_p = 129$ a $212 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$** valor corrigido). Através da comparação do resultados obtidos, nessa condição para este aço, com os autores referenciados é possível afirmar que os valores são coerentes.

Quanto ao efeito do tratamento de passivação este apresentou uma melhoria considerável no potencial de pite do aço 17-4 PH, além disso a variação nos resultados foi moderada.

O eletropolimento também conferiu um incremento no potencial de pite, porém nesse caso o efeito foi bem menos pronunciado, chegando a valores iguais de potencial na comparação de seu valor de potencial mais baixo ($E_p = 223 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$) com o valor de potencial mais alto do tratamento de desbaste mecânico.

4.4.6 Classificação dos Aços Inoxidáveis de acordo com E_p

A tabela 19 traz uma classificação dos aços inoxidáveis em cada uma das configurações realizadas neste trabalho de acordo com o potencial de pite E_p . Para tal foi utilizado o valor médio obtido para os 3 corpos de prova de cada configuração aço/tratamento de superfície.

Tabela 19 - Classificação final da relação dos aços inoxidáveis e dos tratamentos de superfície acordo com o potencial de pite (E_p).

| Posição | Material (Aço) | Tratamento de superfície | E_p (mV) | E_{rep} (mV) |
|---------|----------------|--------------------------|------------|----------------|
| 1° | 2205 | Desbaste mecânico | 1.093,3 | 600 |
| 2° | 2205 | Eletropolimento | 1.073,3 | 1.003,3 |
| 3° | 2205 | Passivação | 1.033,3 | 1.050 |
| 4° | AISI 316L | Passivação | 593,3 | 139,5 |
| 5° | AISI 410 | Eletropolimento | 453,3 | -152,7 |
| 6° | AISI 316L | Desbaste mecânico | 438,7 | -118,3 |
| 7° | AISI 430 | Eletropolimento | 396,3 | -134,7 |
| 8° | 17-4 PH | Passivação | 386 | -28,7 |
| 9° | AISI 430 | Passivação | 340 | -136,3 |
| 10° | AISI 316L | Eletropolimento | 312 | 54,7 |
| 11° | AISI 410 | Passivação | 274,7 | -162,7 |
| 12° | AISI 430 | Desbaste mecânico | 245,3 | -210,7 |
| 13° | 17-4 PH | Eletropolimento | 240 | -66,3 |
| 14° | 17-4 PH | Desbaste mecânico | 201 | -56 |
| 15° | AISI 410 | Desbaste mecânico | 172,3 | -232,3 |

Fonte: produzido pelo autor.

Um dos primeiros pontos a serem destacados na classificação final é que se considerarmos somente o tratamento de desbaste mecânico a classificação se iguala ao indicado pelos índices PRE e MARC (tabela 12). Entretanto se incluirmos na análise os aços com tratamento de superfície de passivação e eletropolimento esses índices perdem sua validade, exceto para o aço dúplex 2205 o qual, tanto nos índices quanto nos potenciais de pite, apresenta valores bem mais elevados que os demais aços.

Outro fato importante é que o aço AISI 410 eletropolido é o que apresenta o maior incremento no potencial de pite na comparação com o acabamento convencional de desbaste mecânico. Nessa configuração o aço AISI 410 é mais resistente à corrosão por pites até mesmo que o aço AISI 316L lixado. Já na configuração de passivação química este aço apresentou uma elevação bem mais moderada na resistência à corrosão por pites, porém ainda assim é mais resistente que o aço AISI 430 e o aço 17-4 PH, fato que reverte a posição que o aço apresenta na configuração de desbaste mecânico

O aço 17-4 PH passivado quimicamente superou o aço AISI 430 tanto na configuração original de desbaste mecânico quanto na de passivado quimicamente e se aproximou muito do valor obtido por esta liga na configuração eletropolido. Entretanto o eletropolimento não foi efetivo no 17-4 quando se compara este com as outras ligas.

O único aço que apresentou efeito prejudicial em relação ao potencial de pite após ter recebido tratamento para passivação foi o aço AISI 316L, que teve um decréscimo considerável de seu valor após ter sido eletropolido, perdendo várias posições no ranking.

O aço AISI 430 não melhorou sua posição no ranking (exceto se for considerado o efeito deletério no aço AISI 316L eletropolido). Isso se deve principalmente pela grande diferença de potencial de pite entre este e o aço AISI 316L nas configurações originais de desbaste mecânico, além do efeito apenas moderado que os tratamentos de superfície apresentaram para este aço.

4.5 Avaliação da Corrosão por Pites dos Ensaios de Imersão

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios de imersão assim como os valores encontrados pela avaliação da corrosão por pites nos aços.

Inicialmente é válido analisar como ficaram as soluções de cloreto de ferro após o ensaio, as quais estão exibidas na figura 60(a). Através da coloração da solução é possível notar uma diferença nítida entre os recipientes de cada tipo de aço. Pode-se afirmar que quanto menos escura a solução menor foi o ataque corrosivo nas amostras metálicas, já que a solução antes do ensaio apresentava coloração clara (figura 60(b)). Nesta primeira verificação pode-se supor a seguinte ordem, do mais resistente ao menos resistente: Aços – 2205 – AISI 316L – 17- PH – AISI 430 – AISI 410.

Figura 60 – Solução de cloreto de ferro. a) após o ensaio de imersão; b) antes do ensaio de imersão.



a)

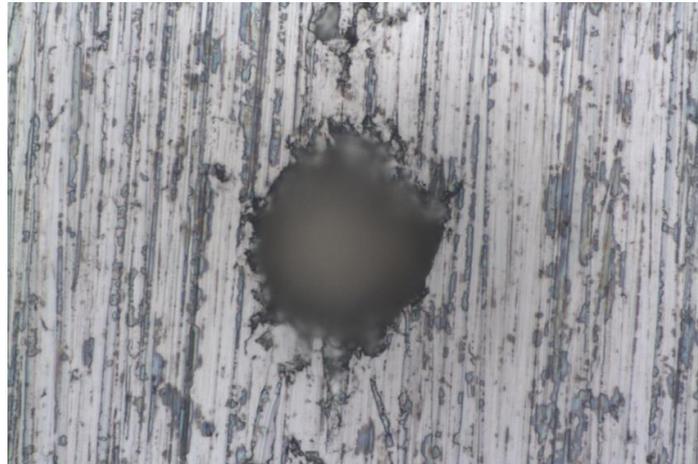


b)

Fonte: produzido pelo autor.

Na aplicação do procedimento proposto, teve-se o cuidado de toda vez que a luminosidade adequada era determinada se focalizava em alguns pites para comprovar que se tratava de corrosão e não de sujidades na superfície da amostra. A figura 61 exibe um pite encontrado no aço AISI 316L, obtido com um aumento de 1000X.

Figura 61 – Microscopia de um pite encontrado no aço AISI 316L. Aumento de 1000X.



Fonte: produzido pelo autor.

Após essa parametrização foram então feitas as micrografias e análises das mesmas assim como foram efetuadas as medidas da profundidade de pite. Os resultados encontrados estão apresentados nas tabelas 20 (para o aço AISI 410), 21 (para o aço AISI 430), 22 (para o aço AISI 316L) e 23 (para o aço 17-4 PH).

Não foram apresentados resultados para o aço 2205 porque esse não exibiu corrosão por pites em nenhuma das condições superficiais. O mesmo ocorreu com o aço 316L na condição de passivado quimicamente. É interessante salientar a correlação com os ensaios de polarização cíclica, pois foram essas as quatro configurações que apresentaram os maiores valores de potencial de pite.

Tabela 20 - Resultados da avaliação da corrosão por pite do ensaio de imersão para o aço AISI 410.

| Tratamento de superfície | Densidade de Pites (pite/cm²) | Área total dos Pites (cm²) | Média dos 3 pites mais profundos (mm) |
|---------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Desbaste mec. cdp1* | 7.308,1 | 130,0x10 ⁻³ | 0,019 |
| Desbaste mec. cdp2* | 6.205,3 | 144x10 ⁻³ | 0,020 |
| Passivação cdp1* | 6.950,9 | 123x10 ⁻³ | 0,024 |
| Passivação cdp2* | 3.428,6 | 182x10 ⁻³ | 0,023 |
| Eletropolimento cdp1* | 3.928,6 | 172x10 ⁻³ | 0,072 |
| Eletropolimento cdp2* | 7.562,5 | 125x10 ⁻³ | 0,101 |

*cdp = corpo de prova
Fonte: produzido pelo autor.

Com relação ao aço AISI 410, na avaliação da densidade de pites, apenas nos valores para o tratamento de desbaste mecânico a variação foi moderada, nas demais condições não houve repetitividade nos corpos de prova. Desta forma não é possível indicar com confiança qual tratamento obteve melhor desempenho. O mesmo pode ser dito dos valores de área total de pites. Apenas os dados de profundidade de pites apresentaram alguma tendência, onde os tratamentos de desbaste mecânico e passivado exibiram valores bem menores que os corpos de prova eletropolidos.

Tabela 21 - Resultados da avaliação da corrosão por pite do ensaio de imersão para o aço AISI 430.

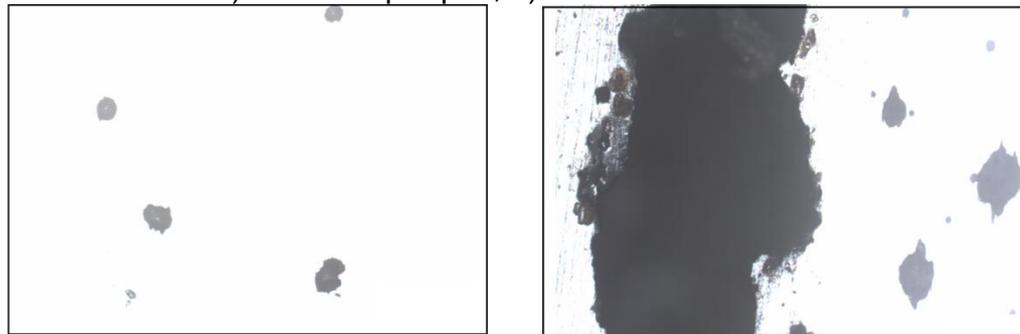
| Tratamento de superfície | Densidade de Pites (pite/cm ²) | Área total dos Pites (cm ²) | Média dos 3 pites mais profundos (mm) |
|--------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| Desbaste mec. cdp1 | 31,25 | 0,120x10 ⁻³ | 0,023 |
| Desbaste mec. cdp2 | 31,25 | 0,062x10 ⁻³ | 0,020 |
| Passivação cdp1* | 35,7 | 0,769x10 ⁻³ | 0,048 |
| Passivação cdp2* | 35,7 | 0,239x10 ⁻³ | 0,027 |
| Eletropolimento cdp1* | 178,6 | 39,0x10 ⁻³ | 0,172 |
| Eletropolimento cdp2* | 227,7 | 34,0x10 ⁻³ | 0,310 |

Fonte: produzido pelo autor.

Na avaliação dos resultados do aço AISI 430, no que se refere a densidade de pites apresentada na tabela 21, foram obtidos resultados consistentes. Porém o comportamento em relação a resistência à corrosão de acordo com o tipo de tratamento de superfície foi contrária ao encontrado nos ensaios de polarização cíclica, já que para no ensaio de imersão o efeito dos tratamentos para passivação foi deletério. A mesma tendência é exibida pelos valores de área total de pites e profundidade de pite.

Outro fato relevante é o alto valor de área total de pites para o eletropolimento. Isso se deve a formação de crateras nos dois corpos de prova com esse acabamento de superfície, as quais não tiveram suas profundidades consideradas na determinação do valor médio de profundidade, pois estas apresentaram valores bem diferentes dos outros pites, sendo **1,05 mm** para o corpo de prova 1 e **1,15 mm** para o corpo de prova 2. Duas micrografias são apresentadas na figura 62, para que possa se ter uma ideia da diferença nas dimensões de um pite e de uma cratera.

Figura 62 – Microscopias de corrosão localizada no aço 430 com aumentos de 50X.
a) corrosão por pite; b) corrosão de cratera.



a)

b)

Fonte: produzido pelo autor.

A partir do que foi acima explanado, pode-se afirmar que os tratamentos de passivação e eletropolimento não são adequados para melhorar a resistência à corrosão em meios altamente agressivos para o aço AISI 430.

Tabela 22 - Resultados da avaliação da corrosão por pite do ensaio de imersão para o aço AISI 316L.

| Tratamento de superfície | Densidade de Pites (pite/cm ²) | Área total dos Pites (cm ²) | Média dos 3 pites mais profundos (mm) |
|--------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| Desbaste mec. cdp1* | 35,7 | 0,033x10 ⁻³ | 0,017 |
| Desbaste mec. cdp2* | 22,3 | 0,042x10 ⁻³ | 0,017 |
| Passivação cdp1* | - | - | - |
| Passivação cdp2* | - | - | - |
| Eletropolimento cdp1* | 22,3 | 1,535x10 ⁻³ | 0,082 |
| Eletropolimento cdp2* | 17,9 | 1,590x10 ⁻³ | 0,097 |

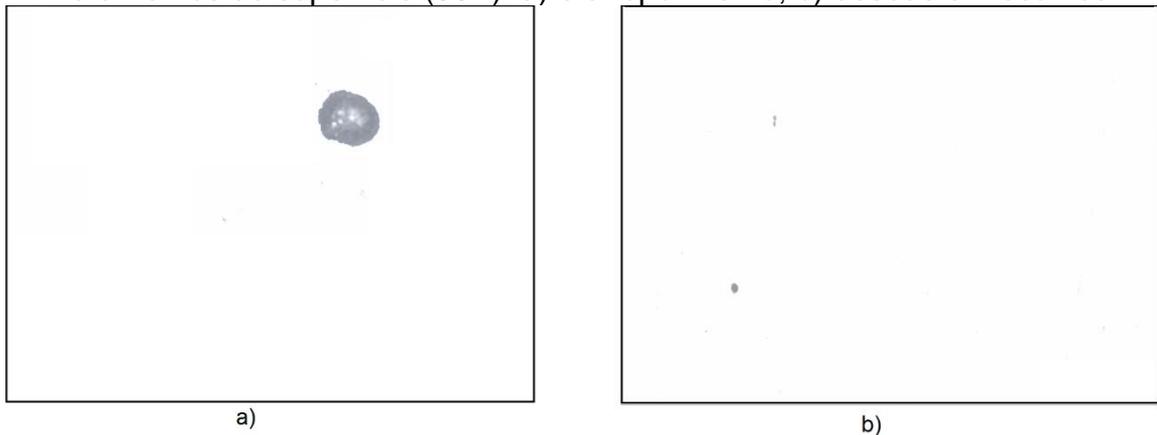
Fonte: produzido pelo autor.

Para o aço AISI 316L, como já foi dito anteriormente, os corpos de prova com tratamento de passivação não apresentaram corrosão por pites. Na análise dos dados apresentados na tabela 22 é possível observar uma contradição, pois a densidade de pites do acabamento de eletropolimento na média é menor que do tratamento de desbaste mecânico, enquanto a área total de pites e a profundidade de pites são maiores. Isso se deve ao fato de que os pites encontrados nos corpos de prova eletropolidos eram bem maiores e em menor número.

Na análise das micrografias da figura 63 pode-se afirmar que o ataque é mais agressivo no corpo de prova eletropolido. Desta forma é possível correlacionar para o

aço AISI 316L os dados obtidos nesse ensaio com os de polarização cíclica, já que a ordem da resistência à corrosão por pites dos diferentes tratamentos de superfície é mantida. Além disso é importante ressaltar o cuidado que se deve ter na análise dos resultados pois se fosse levado em conta apenas a densidade de pites essa constatação não seria possível.

Figura 63 – Microscopias de corrosão por pites no aço AISI 316L com diferentes tratamentos de superfície (50X). a) eletropolimento; b) desbaste mecânico.



Fonte: produzido pelo autor.

Tabela 23 - Resultados da avaliação da corrosão por pite do ensaio de imersão para o aço 17-4 PH.

| Tratamento de superfície | Densidade de Pites (pite/cm²) | Área total dos Pites (cm²) | Média dos 3 pites mais profundos (mm) |
|---------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Desbaste mec. cdp1* | 540,2 | 0,446x10 ⁻³ | 0,0093 |
| Desbaste mec. cdp2* | 428,6 | 0,327x10 ⁻³ | 0,011 |
| Passivação cdp1* | 218,75 | 0,189x10 ⁻³ | 0,015 |
| Passivação cdp2* | 125 | 0,144x10 ⁻³ | 0,027 |
| Eletropolimento cdp1* | 464,3 | 0,301x10 ⁻³ | 0,013 |
| Eletropolimento cdp2* | 151,8 | 0,083x10 ⁻³ | 0,0086 |

Fonte: produzido pelo autor.

Na avaliação dos resultados obtidos para o aço 17-4 PH apresentados na tabela 23 não é possível relacionar os dados obtidos para o tratamento de eletropolimento, pois esses apresentam grande variação entre os corpos de prova.

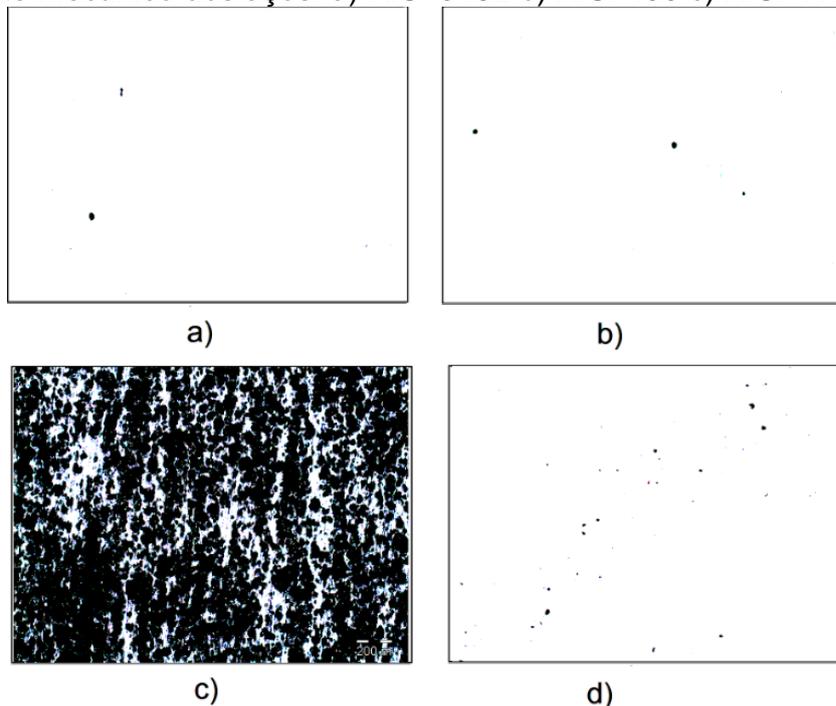
Em relação à comparação dos tratamentos de desbaste mecânico e passivação química é possível observar que os corpos de prova passivados apresentaram menor densidade de pites, menor área total de pites e valor médio de profundidade

ligeiramente maior, valor esse que apresenta uma ordem de grandeza de 0,01 mm. A partir dessa análise é possível afirmar que o aço 17-4 PH na condição de passivado é mais resistente à corrosão por pites que na condição de desbaste mecânico neste ensaio, resultado esse que corrobora com o que foi encontrado nos ensaios de polarização cíclica.

Na comparação entre os diferentes aços na condição mais usual de desbaste mecânico para o ensaio de imersão em cloreto de ferro a ordem final de resistência à corrosão do maior para o menor é a seguinte: 2205, AISI 316L, AISI 430, 17-4 PH, AISI 410. Esse resultado difere da análise visual da solução, mas isso se deve ao fato de que nos ensaios todas as configurações superficiais de cada aço foram colocadas em um mesmo recipiente. Por outro lado o resultado corrobora com o encontrado pelos índices de corrosão e pelos ensaios de polarização cíclica.

Um fato a ser apontado é que o aço AISI 410 apresentou corrosão por pites severa quando imerso na solução de cloreto de ferro, isso é comprovado pelos elevadíssimos valores de densidade de pites e área total de pites. A figura 64 é apresentada para ressaltar essa análise.

Figura 64 – Microscopia com aumento de 50X comparando pites para o tratamento de desbaste mecânico dos aços: a) AISI 316L b) AISI 430 c) AISI 410 d) 17-4 PH.



Fonte: produzido pelo autor.

4.6 Avaliação da Corrosão por Pites dos Ensaio de Névoa Salina

A figura 65 mostra os corpos de prova logo após terem sido retirados da câmara de névoa salina. A partir da imagem foi possível observar corrosão nos aços AISI 410 e 17-4 PH. Entretanto quando foi realizada a análise dos materiais no microscópio, nenhum corpo de prova exibiu corrosão por pites, indicando que os parâmetros de ensaio utilizados neste trabalho foram insuficientes para causar o ataque por pites.

Figura 65 – Corpos de prova após o ensaio de névoa salina. Na ordem de: desbaste mecânico, passivação química, eletropolimento.



316L



430



410



17-4 PH



2205

Fonte: produzido pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho conclui-se que:

- Os aços inoxidáveis quando em sua superfície convencional, de desgaste mecânico, têm a resistência à corrosão por pites governada pela composição química, porém quando os tratamentos para passivação, química e eletropolimento, são aplicados, a sua influência passa a ser componente fundamental na relação da resistência à corrosão por pites destes aços.
- O tratamento de superfície de passivação química com banho em ácido nítrico se mostrou eficiente no aumento da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis AISI 410, AISI 430, AISI 316L e 17-4 PH, porém não mostrou efeito considerável em relação ao aço dúplex 2205;
- O tratamento de superfície de eletropolimento se mostrou eficiente no aumento de resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis AISI 410, AISI 430 e 17-4 PH, porém não mostrou incremento considerável em relação ao aço dúplex 2205 e em relação ao aço AISI 316L apresentou efeito deletério;
- O tratamento de passivação química não apresentou efeito considerável na rugosidade superficial dos aços estudados;
- O eletropolimento ocasionou um aumento de rugosidade no aços estudados, além de resultar em uma superfície com aparência irregular;
- O ensaio de polarização cíclica se mostrou o mais eficiente no estudo da resistência à corrosão por pites quando a influência do tratamento de superfície é considerado.
- O ensaio de imersão apresentou agressividade demasiada no estudo da resistência à corrosão por pites quando a influência do tratamento de superfície é considerado.
- O ensaio de névoa salina realizado conforme os parâmetros utilizados no trabalho não foi útil no estudo comparativo da resistência à corrosão por pites, pois não foi agressivo o suficiente para causar o ataque corrosivo localizado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros são apontados os seguintes itens:

- Estudar o efeito sobre a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis de outras soluções ácidas a serem utilizadas em tratamentos de passivação química.
- Estudar o efeito sobre a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis de outros parâmetros do eletropolimento, como: solução, corrente, tempo de imersão, temperatura.
- Utilizar outros parâmetros no ensaio de névoa salina e avaliar seu efeito sobre a corrosão por pites dos aços inoxidáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM HANDBOOK. **Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys.** 10ª edição. ASM International, 1993.

ASM HANDBOOK. **Volume 4: Heat Treating.** 10ª edição. ASM International, 1991.

ASM HANDBOOK. **Volume 9: Metallography and Microstructures.** 9ª edição. ASM International, 2004.

ASM HANDBOOK. **Volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection.** 1ª edição. ASM International, 2003.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM A705/A705M - Standard Specification for Age-Hardening Stainless Steel Forgings.** West Conshohocken, PA. 1974 (reapproved 2013).

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM A967/967M - Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts.** West Conshohocken, PA. 1996 (reapproved 2013).

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM B117 - Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.** West Conshohocken, PA. 1939 (reapproved 2011).

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM B912 - Standard specification for passivation of stainless steels using electropolishing.** West Conshohocken, PA. 2002 (reapproved 2013).

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E384 - Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials** West Conshohocken, PA. 1969 (reapproved 2011).

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G46 - Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion** West Conshohocken, PA. 1976 (reapproved 2013).

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G48 - Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution.** West Conshohocken, PA. 1976 (reapproved 2011).

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G61 - Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.** West Conshohocken, PA. 1986 (reapproved 2014).

BABOIAN, R. **Corrosion Tests and Standards.** 2ª ed. Baltimore: 2006.

BARBOSA, M.A. The pitting resistance of AISI 316 stainless steel passivated in diluted nitric acid. **Corrosion Science**, v. 23, n°12, p. 1293-1305, 1983.

BERALDO, C.H. **Efeito da temperatura de envelhecimento sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão por pite do aço inoxidável martensítico**

endurecido por precipitação UNS S46500 Dissertação de Mestrado. São Paulo: USP, 2013.

BERNARDELLI, A.E. **Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma do Aço Ferramenta Inoxidável 15-5 PH**. Dissertação de Mestrado. Curitiba: UTFPR, 2007.

BOTTON, T. **Estudo Comparativo da Resistência à Corrosão em Meio Ácido e em Meio Contendo Cloretos dos Aços Inoxidáveis UNS S44400, UNS S30403 e UNS S31603, Obtidos por Laminação a Quente**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: USP, 2008.

CALDERÓN, J.W. **Efeito da Temperatura de Solubilização e da Concentração de Íons Cloreto e Sulfato sobre a Resistência à Corrosão por Pite dos Aços Inoxidáveis Austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: USP, 2012.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2012.

CARBÓ, H.M. **Decapagem e Passivação de Aços Inoxidáveis**. ArcelorMittal. 2005.

CARBÓ, H.M. **Aço Inoxidável: Aplicações e Especificações**. ArcelorMittal. 2008.

CHEN, S.C.; TU, G.C.; HUANG, C.A. The electrochemical polishing behavior of porous austenitic stainless steel (AISI 316L) in phosphoric-sulfuric mixed acids. **Surface & Coatings Technology**, 200, p. 2065-2071, 2005.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7ª edição. São Paulo: Editora ABM, 2005.

COSTA, I.; ROGERO, O.V; SAIKI, M. Estudo comparativo da resistência à corrosão e citotoxicidade do aço 17-4 PH obtido por metalurgia convencional e por moldagem de pós por injeção. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** Porto Alegre, 2004.

COSTA, S; PIMENTA, G.; FONSECA, I. The influence of the surface finishing on the electrochemical behavior of DIN 1.4404 and DIN 1.4410 steels **Corros. Prot. Mater.** , v. 28, nº 2, 2009.

DAVIS, J.R. **Corrosion : Understanding the Basics** 1ª ed. Ohio: ASM International, 2000.

DAVIS, J.R. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels**. Ohio: ASM International, 1994.

DUARTE, M.C. **Efeito do Acabamento Superficial na Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Coloridos**. Dissertação de Mestrado. Ouro Preto: REDEMAT, 2010.

FODRA, V.L. **Acabamento dos Aços Inoxidáveis**. ACESITA. 1997.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3ª ed. Singapura: Mc Graw-Hill Book Company, 1987.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HERBSLEB, G. (1982), apud CALDERÓN, J.W. **Efeito da Temperatura de Solubilização e da Concentração de Íons Cloreto e Sulfato sobre a Resistência à Corrosão por Pite dos Aços Inoxidáveis Austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: USP, 2012.

HUANG, C.A.; HSU, C.C. The electrochemical polishing behavior of duplex stainless Steel (SAF 2205) in phosphoric-sulfuric mixed acids. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**. 34, p. 904-910, 2006.

IANNUZZI, M. How to determine pitting and repassivation potentials. **About corrosion**. 2014 < <http://www.aboutcorrosion.com/2014/04/13/how-to-determine-pitting-and-repassivation-potentials> >

KELLY; R.; SCULLY, J.; SHOESMITH, D.; BUCHHEIT, R. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering** New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.

KOCIJAN, A.; DONIK, C.; JENKO, M. Electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions **Materials and Technology**. , v. 43, p. 39 – 42, 2009.

LÓPEZ, D.M. **Estudo do desgaste erosivo-corrosivo de aços inoxidáveis de alto nitrogênio em meio lamacento**. Tese de Doutorado. São Paulo: USP, 2007.

MAGNABOSCO, R. **Influência da Microestrutura no Comportamento Eletroquímico do Aço Inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. Tese de Doutorado. São Paulo: USP, 2001.

MCGUIRE, M. **Stainless Steels for Design Engineers**. Ohio: ASM International, 2008.

MEI; P.R.; COSTA E SILVA, A.L. **Aços e Ligas Especiais**. 3ª edição. São Paulo: Editora Blucher, 2010.

MOAYED, M.H.; NAKHAIE, D. Pitting corrosion of cold solution treated 17-4 PH stainless steel. **Corrosion Science**, 80, p. 290 - 298, 2014.

MORELLATO, F. **A Influência do Acabamento de Superfície no Desempenho de Componentes e Equipamentos de Aços Inoxidáveis Utilizados na Indústria Farmacêutica e Biotecnologia**. Grupo HUMMA.

MORAIS, V.L. **Estudo Comparativo da Deformação a Frio e da Resistência à Corrosão nos Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 201 E AISI 304**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: USP, 2010.

MORONA, M.T. **Ensaio Eletroquímicos e Influência da Nitretação à Plasma na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável ISSO 5832-1**. Dissertação de Mestrado. Curitiba: UTFPR, 2007.

MÜRI, P. **Avaliação Crítica do Ensaio de Reativação Eletroquímica Potenciodinâmica Aplicado a Aços Inoxidáveis Austeníticos**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ, 2011.

NOH, J.A; LAYCOCK, N.J.; GAO, W.; WELLS, D.B. Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel. **Corrosion Science**, v. 42, p. 2069-2084, 2000.

NÚÑEZ, P.J.; GARCÍA-PLAZA, E.; HERNANDO, M.; TRUJILLO, R. Characterization of surface finish of electropolished stainless steel AISI 316L with varying electrolyte concentrations. **Procedia Engineering**, v. 63, p. 771-778, 2013.

OUTOKUMPU. **Handbook of stainless Steels**. 2013 Disponível em <<http://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/Outokumpu-stainless-steel-handbook.pdf>> acessado em 16/07/2015.

PARANZINI, A.S. **Caracterização Superficial do Aço Inoxidável 316L Eletropolido via Técnica Eletroquímica de Reativação Potenciodinâmica**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: UFSC, 2005.

PELTZ, J.S. **Efeito do Processo de Shot Peening na Morfologia da Superfície, Resistência à Corrosão e Resistência à Oxidação do Aço Inoxidável Ferrítico AISI 430**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 2013.

SAWCZEN, T. **Caracterização Eletroquímica e Proposta de Metodologia para Determinação da Temperatura Crítica de Pite de Aços Inoxidáveis Super Dúplex UNS S32760**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: USP, 2014.

SENATORE, M; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Revista escola de Minas**. v. 60, n° 1, p. 175-181, 2007.

SOUZA, V. M; TAVARES S.S.M.; KINA A.Y.; PONZIO, E.A.; SCHMITT, V.M.; PARDAL, J.M. Estudo da Influência da Microestrutura na Suscetibilidade à Sensitização do Aço Inoxidável AISI 430 por Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC). **Revista Virtual de Química**. v. 5, n° 4, p. 691-712, 2013.

SPEIDEL, M. O., (2006), apud CALDERÓN, J.W. **Efeito da Temperatura de Solubilização e da Concentração de Íons Cloreto e Sulfato sobre a Resistência à Corrosão por Pite dos Aços Inoxidáveis Austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403**. Dissertação de Mestrado. São Paulo: USP, 2012.

TAVAKOLI, M.R. Effect of ageing heat treatment on corrosion behaviour of 17-4 PH stainless steel in 3.5% NaCl. **International Journal of Iron & Steel Society of Iran**. v. 7, n° 1, p. 33 - 36, 2010.

TAVARES, S.; CASTRO, J.L.; CORTE, R.; SOUZA, V.; PARDAL, J. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **ENGEVISTA**. v. 8, n° 2, p. 77-82, 2006.

TELLES; P.S. **Materiais Equipamentos de Processo**. 6ª edição. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.

WANG, Z.; CONG, Y.; ZHANG, T.; SHAO, Y.; MENG, G.; Study on the crevice corrosion behavior of 316L stainless steel used on marine gas turbine inlet filters by stochastic methods. **International Journal of Electrochemical Science**. V. 6, p. 5521 - 5538, 2011.

WATERWORTH, A. **Quantitative characterisation of surface finishes on stainless steel sheet using 3D surface topography analysis**. Tese de Doutorado. University of Huddersfield: 2006.

WINSTON, R. Revie. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3ª ed. Ottawa: John Wiley & sons Inc, 2011.

WOLFART, M.J. **Nitretação a Plasma do Aço ABNT 316L em Baixas Temperaturas**. Tese de Doutorado. Porto Alegre: UFRGS, 2002.

WOLYNEC; S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora Edusp, 2003.