



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMPUS CURITIBA

DEPARTAMENTO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

E DE MATERIAIS - PPGEM

MARCELO TADEU MORONA

**ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E INFLUÊNCIA DA
NITRETAÇÃO À PLASMA NA RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL ISO 5832-1**

CURITIBA

DEZEMBRO - 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

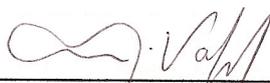
Milhares de livros grátis para download.

TERMO DE APROVAÇÃO

MARCELO TADEU MORONA

ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E INFLUÊNCIA DA NITRETAÇÃO À PLASMA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL ISO 5832-1

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de mestre em engenharia, área de concentração em engenharia de materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

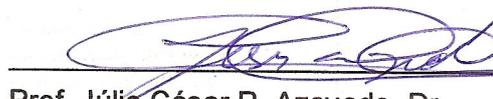


Prof. Neri Volpato, Ph.D.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora



Prof. Ademir Carubelli, Dr.
(UFPR)



Prof. Júlio César R. Azevedo, Dr.
(UTFPR)



Prof. José Alberto Cerri, Dr.
(UTFPR)



Prof. Carlos M. Gomes da Silva Cruz.
(UTFPR)

Curitiba, 02 de Dezembro de 2007.

Aos meus familiares

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar aqui meus sinceros agradecimentos a todos que colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho:

- Ao orientador Prof. Dr. João Batista Floriano, pela confiança em mim depositada.
- Ao co-orientador Prof.Dr. Paulo César Borges, pela persistência.
- Ao Prof. Dr. Ricardo Reis pelo suporte na execução deste trabalho.
- A minha esposa e filho pela compreensão e paciência.
- A todos os colaboradores do LAMEL.
- A Volvo do Brasil Veículos Ltda. pela oportunidade oferecida.

A concretização deste trabalho deve-se:

- Ao curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da UTFPR.

“Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais inteligente, mas o que melhor se adapta às mudanças”. ***Charles Darwin***

MARCELO TADEU MORONA, **Ensaio Eletroquímico e Influência da Nitretação a Plasma na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável ISO 5832-1**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 111p.

RESUMO

Diferentes modelos de células eletroquímicas foram selecionadas, analisadas e testadas a fim de desenvolver-se um procedimento que eliminasse um dos modos de falhas mais comuns em testes de polarização, ou seja, a formação de corrosão por frestas. Os materiais avaliados neste trabalho foram os aços inoxidáveis ISO 5832-1 e ISO 5832-9, ambos utilizados em aplicações cirúrgicas, e o aço inoxidável 15-5 PH, que possui alta resistência mecânica e também à corrosão. Os ensaios realizados foram: a obtenção dos potenciais de circuito aberto, a polarização potenciodinâmica e a polarização cíclica, sendo estes ensaios analisados em células eletrolíticas de diferentes conceitos: a utilização de anéis de vedação entre a superfície da amostra e a célula, a utilização de resina epóxi para embutimento e o processo proposto, denominado menisco. Os ensaios nas duas primeiras mostraram-se ineficientes devido à grande probabilidade de formação de corrosão por frestas, as quais induziam a uma leitura incorreta do resultado final. Já a utilização do processo do menisco possibilitou as medidas corretas dos potenciais de corrosão, eliminando os problemas de frestas outrora apresentados. Os resultados obtidos nas medições são coerentes com a análise das amostras, entretanto, para que o processo seja mais confiável, ele precisa ser melhor conhecido e aprimorado. Foi também analisada a influência da nitretação por plasma a altas temperaturas no aço inoxidável 5832-1, no que diz respeito à resistência à corrosão. Os resultados demonstraram que a adição de nitrogênio na estrutura é prejudicial nesse aspecto, mesmo em diferentes condições de tempo e temperatura. Com a solubilização posterior dos corpos-de-prova, ocorreu um retorno parcial às condições iniciais, demonstrado nos ensaios de polarização.

Palavras-chave: Testes de Polarização, Corrosão por Frestas, Corrosão por pites.

MARCELO TADEU MORONA, **Ensaio Eletroquímico e Influência da Nitretação a Plasma na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável ISO 5832-1**, 2007, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 111p.

ABSTRACT

Due to the effect of crevice corrosion in most of material tested by polarization methods, it was necessary to develop a process that could be able to eliminate this failure mode. Different test cell concepts were evaluated: usage of sealing rings between the cell test and the test specimen, built in process with epoxy resin and the proposed neck process. The material tested were both stainless steel for surgery implantation, ISO 5832-1 and 5832-9 and also high corrosion and high strength resistance 15-5 PH. Open circuit potential, cyclical polarization and potentiodynamic polarization run in that different conditions, combined with the material listed above. The first two cells (ring and built in process) failure because of crevice corrosion formation high tendency, with stagnant areas, what can cause a wrong test data reading. Neck process was unique in terms of data readings, since crevice corrosion effect can be eliminated, although a simulation was also done in order to acquire the effect of crevices. The results can be accepted when analyzed together with the samples, but some improvements must be done in the test cell and this procedure must be better known, so the results can be considered really reliable. It was also carried out a study regarding the behavior of corrosion resistance in plasma source nitrided effect on ISO 5832-1 stainless steel. The results showed that this condition jeopardizes corrosion resistance, even in different conditions in terms of both time and temperature. After solubilized, the results were better, although not completely.

Keywords: Polarization Tests, Crevice Corrosion, Pitting Corrosion.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativa	3
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Metas	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. A utilização do nitrogênio em ligas de aço.....	5
2.1.1. Diagramas de fases de sistemas Fe-X-N.....	5
2.1.2. Diagramas de fases de sistemas Fe-Cr-N	5
2.1.3. Diagramas de fases de sistemas Fe-Cr-C-N	6
2.1.4. Difusão do nitrogênio	8
2.1.5. Efeito do nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos.....	9
2.2. O efeito do nitrogênio na corrosão do aço inoxidável	11
2.2.1. Aços inoxidáveis ferríticos.....	11
2.2.2. Aços inoxidáveis austeníticos	12
2.2.3. Estudo de casos	16
2.3. Corrosão.....	18
2.3.1. Formas de corrosão	20
2.3.2. Conceitos básicos eletroquímicos.....	28
2.3.3. Espontaneidade.....	31
2.3.4. Polarização	33
2.3.5. Passividade	35
2.3.6. Técnicas de instrumentação e testes de corrosão eletroquímica.....	37
3 Metodologia	49
3.1. Delineamento experimental.....	49
3.1.1. Materiais em análise.....	49
3.1.2. Identificação das amostras.....	50
3.1.3. Preparação das amostras	50
3.2. Técnicas experimentais.....	51

3.2.1. Ensaio eletroquímico	51
3.2.2. Análise micrográfica	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
4.1. Avaliação da metodologia	58
4.2. Resistência à corrosão	59
4.2.1. Resistência à corrosão do aço ISO 5832-1	59
4.2.2. Resistência à corrosão do aço ISO 5832-9	70
4.2.3. Resistência à corrosão do aço 15-5 PH.....	79
4.2.4. Resistência à corrosão do aço ISO 5832-1 nitretado	81
4.2.5. Discussão geral	87
5 CONCLUSÕES.....	89
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
REFERÊNCIAS.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama Fe-Cr-C-N contendo 7% de cromo (MURATA E SAKAMOTO, 1997).....	7
Figura 2.2 – Diagramas Fe-Cr-C-N contendo 18% de cromo (MURATA e SAKAMOTO, 1997).....	7
Figura 2.3 – Polarização Potenciodinâmica para ferro puro e aço nitretado em 0,5 mol/ dm ³ de NaCl, em pH 7,5 (adaptado de MURATA E SAKAMOTO, 1997)	12
Figura 2.4 – Ciclo dos metais (DUTRA e NUNES, 1987).....	19
Figura 2.5 – Corrosão uniforme em chapa de aço carbono (GENTIL,2003).....	20
Figura 2.6 – Corrosão intergranular ou intercristalina (GENTIL, 2003).	21
Figura 2.7 – Corrosão transgranular ou transcristalina (GENTIL, 2003).	22
Figura 2.8 – Corrosão por frestas no estágio inicial (FONTANA,1986)......	23
Figura 2.9 -Corrosão por frestas no estágio de desenvolvimento (FONTANA, 1986).	25
Figura 2.10 – Várias formas de pites segundo a ASTM <i>apud</i> GENTIL (2003).....	26
Figura 2.11 – Corrosão por pite em tubo de aço inoxidável (GENTIL, 2003).....	27
Figura 2.12 – Processo autocatalítico ocorrendo em corrosão por pite (FONTANA, 1986).....	28
Figura 2.13 – Diagrama de Evans para as curvas de polarização de reações catódica e anódica (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).....	33
Figura 2.14 - Perfil da curva anódica do voltamograma do ferro em meio neutro (TICIANELLI, e GONZALEZ, 1998).	36
Figura 2.15 – Exemplo de célula eletrolítica de três eletrodos (esquema do corpo-de-prova embutido em resina epóxi).	39
Figura 2.16 – Fluxo de Elétrons durante polarização eletródica (TAIT, 1994).	40

Figura 2.17 - Ruído produzido pela interrupção de corrente quando as resistências elétricas e da solução estão baixas (TAIT, 1994).	42
Figura 2.18 - Curva potenciodinâmica para corrosão passiva.	45
Figura 2.19 - Curva de polarização cíclica com histerese negativa (TAIT, 1994).....	46
Figura 2.20 - Curva de polarização cíclica com histerese positiva (TAIT. 1994).....	46
Figura 3.1 - Foto do potenciostato e do PC interfaceado para execução dos testes.	52
Figura 3.2 - Esquema da célula de testes e sistema de três eletrodos.	54
Figura 3.3 - Fotos do aparato: dispositivo-porta amostra e célula de testes.	54
Figura 3.4 - Célula de testes proposta para evitar problemas de corrosão por frestas (amostra embutida em resina epóxi).	55
Figura 3.5 - Conceito proposto da célula eletrolítica pelo processo do menisco.....	57
Figura 3.6 - Detalhe da região de formação do menisco, na interface entre as superfícies do eletrólito e do corpo-de-prova.	57
Figura 4.1 – Curva de potencial de circuito aberto (E_{corr} x tempo) para o aço inoxidável ISO 5832-1 no estado de fornecimento em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³	60
Figura 4.2 – Comparativo de curvas que apresentaram diferenças de comportamento em relação à formação de frestas na célula preliminar em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³	62
Figura 4.3 – Micrografia obtida em microscópio ótico referente ao corpo-de-prova SS ₁₆ após ensaio potenciodinâmico em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³	63
Figura 4.4 – Micrografias a) e b) obtidas em microscópio ótico, referente ao corpo-de-prova SS ₁₇ após ensaio potenciodinâmico.....	64
Figura 4.5 – Comparativo de curvas que apresentaram diferenças de comportamento em relação à formação de frestas na célula intermediária em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³	65

- Figura 4.6 – Micrografia obtida em microscópio ótico mostrando a formação de frestas após ensaio potenciodinâmico realizado na amostra SS₁₀, embutida em resina epóxi em meio NaCl 0,5 mol/ dm³.66
- Figura 4.7 – Curvas de polarização cíclica obtidas através do processo do menisco, meio NaCl 0,5 mol/ dm³.67
- Figura 4.8 – Curvas de polarização cíclica obtidas através do processo do menisco, simulando a formação de frestas em meio NaCl 0,5 mol/ dm³.68
- Figura 4.9 – Micrografias obtidas em microscópio ótico, referente à formação de frestas simuladas pelo processo do menisco em meio NaCl 0,5 mol/ dm³ na amostra SS₁₁. A micrografia a) apresenta a vista de topo da amostra, enquanto as micrografias b), c) e d) mostram respectivas ampliações da superfície lateral na mesma região da amostra.69
- Figura 4.10 – Curva de potencial de circuito aberto (E_{corr} x tempo) para o aço inoxidável ISO 5832-9 (amostra SS₉) no estado de fornecimento em meio NaCl 0,5 mol/dm³.71
- Figura 4.11 – Curva de polarização cíclica para o aço inoxidável ISO 5832-9 no estado de fornecimento nas avaliações preliminares em meio NaCl 0,5 mol/ dm³.72
- Figura 4.12 – Micrografia do aço 5832-9, obtida em microscópio ótico, referente à formação de corrosão por frestas e puntiforme na célula preliminar em meio NaCl 0,5 mol/ dm³.73
- Figura 4.13 – Curva de polarização cíclica para o aço inoxidável ISO 5832-9 no estado de fornecimento pelo processo do menisco em meio NaCl 0,5 mol/ dm³.74
- Figura 4.14 – Micrografias do aço 5832-9, em microscópio ótico, referente à formação de pites pelo processo do menisco em meio NaCl 0,5 mol/ dm³. Micrografia a): distribuição dos pites na superfície. Micrografia b) formação inicial de pites sub-superficiais. Em c), a superfície já demonstra sinais de colapso e em d) a formação do pite já é clara.75

Figura 4.15 – Micrografia da amostra do aço inoxidável ISO 5832-9, recebida no estado de fornecimento, apresentando encruamento.....	76
Figura 4.16 – Micrografia da amostra do aço inoxidável ISO 5832-9, recebida no estado de fornecimento, com a presença de precipitados.....	77
Figura 4.17 – Micrografia da amostra do aço inoxidável ISO 5832-9 solubilizado. ...	78
Figura 4.18 - Ensaio de polarização cíclica do aço inoxidável 15 – 5 PH realizado pelo processo do menisco em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³	79
Figura 4.19 - Micrografias do aço 15-5 PH obtidas em microscópio ótico, referente à formação de pites pelo processo do menisco em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³ onde observa-se a formação de pites sub-superficiais.	80
Figura 4.20 - Ensaio de polarização cíclica do aço inoxidável PH15 – 5, realizado de acordo com o trabalho de Bernadelli (BERNADELLI, 2007).	81
Figura 4.21 - Curvas de polarização dos corpos-de-prova nitretados em diferentes condições (legenda) comparados com o material no estado de fornecimento, obtidas através de polarização em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³	82
Figura 4.22 - Micrografia do material nitretado a 903 K por uma hora após polarização potenciodinâmica em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³	83
Figura 4.23 - Micrografia do material nitretado a 1023 K por uma hora após polarização potenciodinâmica em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³	84
Figura 4.24 - Micrografia do material nitretado a 1143 K por uma hora após polarização potenciodinâmica em meio NaCl 0,5 mol/ dm ³	85
Figura 4.25 - Curvas de polarização (meio NaCl 0,5 mol/ dm ³) dos corpos-de-prova nitretados na mesma temperatura, porém com tempos diferentes e também após solubilização (nitretado a 1143 K por 1 h e solubilização em 1473 K), comparados com o material no estado de fornecimento.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química nominal dos aços inoxidáveis avaliados (em porcentagem de massa) no estado de fornecimento	49
Tabela 4.1 – Potenciais de circuito aberto em diferentes corpos de prova.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

L	- Fase líquida
$D_{N\alpha}$	- Coeficiente de difusão do nitrogênio na ferrita
P	- Coeficiente de autodifusão do Fe- α no contorno de grão
c_{Fe}^V	- Concentração de ferro na estrutura do aço
X'_A	- Fração molar do nitrogênio no contorno de grão
D_N	- Difusão do nitrogênio do ferro no estado fundido
$D_{N\gamma}$	- Difusão do nitrogênio do ferro na austenita
C_N	- Concentração de nitrogênio
PRE	- Resistência equivalente a pites
n	- Número de sítios gerados pela corrosão
D	- Profundidade da corrosão
SCC	- Trinca por tensão de corrosão
IGSCC	- Trincas por tensão de corrosão intergranular
V_{cat}	- Potencial de corrosão por pites
ASTM	- <i>American Society of Testing Materials</i>
ISO	- <i>International Organization for Standardization</i>
i	- Densidade de corrente
n_A	- Polarização por ativação
n_R	- Polarização por resistência
E_b	- Potencial de ruptura
E_{pp}	- Potencial de passivação primário
E_{rp}	- Potencial de repassivação
E_{corr}	- Potencial de corrosão de circuito aberto
R	- Resistência do eletrodo
SCE	- Eletrodo de calomelano saturado

LISTA DE SÍMBOLOS

- γ - Austenita
- ε - Nitreto de ferro (Fe_{2-3}N)
- γ' - Nitreto de ferro (Fe_4N)
- α - Ferrita
- Γ - Concentração de ferro e nitrogênio no contorno de grão
- β_a - Constante de Tafel anódica
- β_c - Constante de Tafel catódica

1 INTRODUÇÃO

A baixa resistência dos aços carbono à corrosão e à oxidação limita a utilização desses aços em ambientes agressivos. Nesses casos, usam-se os aços inoxidáveis.

Assim como o manganês alarga o campo de γ nas ligas Fe-Fe₃C, o mesmo acontece com o níquel; entretanto, com o cromo se dá o inverso: ele restringe bastante o campo de γ , estabilizando a ferrita. Assim, as ligas Fe-C-Cr e Fe-C-Cr-Ni denominadas aços inoxidáveis e que contém altos teores de cromo e em alguns casos níquel, podem se tornar martensíticas, ferríticas ou austeníticas à temperatura ambiente (SOUZA e AUGUSTO, 1989).

Para a liga se tornar austenítica, ela precisa conter alta porcentagem de níquel. As ligas martensíticas e ferríticas, pelo contrário, não devem conter níquel. Pode-se adicionar um pequeno teor de níquel nos aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos, apenas quando eles contiverem alto teor de cromo, porque o níquel diminui o ataque por corrosão não-oxidante (o alto teor de cromo impede a liga de tornar-se austenítica). Adições de outros elementos podem ser feitas para melhora das propriedades mecânicas ou de resistência à corrosão em certos ambientes particulares (SOUZA e AUGUSTO, 1989).

Os aços inoxidáveis sempre contêm cromo em alto teor, pois este é o elemento que confere aos aços a resistência à corrosão para a maioria dos casos, sendo o diagrama de equilíbrio Fe-Cr a base de todos os aços inoxidáveis; quanto mais cromo estiver presente, mais resistente à corrosão e à oxidação o aço se torna.

Ainda segundo SOUZA e AUGUSTO, 1989, conforme os teores de cromo, níquel e carbono têm-se então os seguintes tipos de aços inoxidáveis:

- *Martensíticos*, contendo de 11,5% a 18% Cr e de 0,08% a 1,1% C mais comumente, sendo tratados na condição austenítica para formar martensita.
- *Ferríticos*, contendo entre 15% a 30% Cr e cerca de 0,12% C, sendo endurecíveis por tratamento térmico.

- *Austeníticos*, contendo de 16% a 26% Cr, 6% a 22% Ni e 0,08% a 0,25% C, sendo aços não-ferromagnéticos e com a estabilidade da austenita devida ao níquel e carbono existentes.

Os aços inoxidáveis são produzidos por fundição ou por trabalho mecânico e possuem as seguintes propriedades: boa resistência mecânica e tenacidade; boas características de fabricação; resistência moderada ao calor e ótima resistência à corrosão atmosférica e química em geral.

A resistência à corrosão resulta da presença de um filme fino de óxido ou hidreto na superfície, que é estabilizado pelo cromo, protegendo o metal. Embora as adições de 1% a 11% Cr já aumentam progressivamente a resistência à oxidação a temperaturas ambientes e elevadas, esta resistência é geralmente insuficiente para ambientes químicos muito corrosivos - com mais de 11% Cr já se tem uma resistência à corrosão compatível para utilização do aço em ambientes mais agressivos (SOUZA e AUGUSTO, 1989).

Segundo MURATA e SAKAMOTO, 1997, o nitrogênio é um importante elemento de liga utilizado amplamente para melhoria da resistência à corrosão e das propriedades mecânicas de vários aços, além de aplicações como elemento de liga em materiais magnéticos. Por outro lado, é muito conhecido que o nitrogênio ocasionalmente exerce influência danosa no que diz respeito à deterioração da resistência a corrosão dos aços carbono (estes problemas têm diminuído devido a avançadas técnicas tanto em refinamento de aços nos processos metalúrgicos como nas análises químicas).

O nitrogênio é separado do ar sendo então adicionado aos aços ou por meio de gás a alta pressão ou quando a liga já contém nitrogênio do processo de refino. Existem muitas pesquisas que reportam a influência da adição de nitrogênio ao comportamento dos aços, sendo os mais recentes a respeito do diagrama de fase Fe-N e as propriedades físicas das várias fases que surgiram na liga, assim como os efeitos dos elementos de liga no nitrogênio difuso ou a solubilidade no nitrogênio no Fe- α (MURATA e SAKAMOTO, 1997).

1.1 Justificativa

O uso de aço inoxidável na confecção de implantes teve início em 1926, quando o material tornou-se substituto das ligas cobalto-cromo-molibdênio. Mas, com o passar do tempo, cientistas das áreas médicas e de engenharia constataram que, apesar do predicado que carrega o material não é tão inoxidável e, por ser suscetível à corrosão, pode se deteriorar dentro do organismo; daí vem à necessidade de melhorias estruturais nos materiais, acarretando em novos estudos de pesquisa e desenvolvimento.

Um dos carros chefes que guiam o desenvolvimento de novos biomateriais, além da biocompatibilidade, é o custo dos implantes. A notável diferença no custo faz com que o uso do aço inoxidável, tanto por instituições de rede privada ou pública, supere os procedimentos com ligas de titânio. Deve-se levar em consideração, entretanto, que algumas aplicações rejeitam o aço, como implantes dentários e articulações. O titânio é mais indicado para tratamentos feitos por meio de convênios, seguradoras e instituições de iniciativa privada, mas, como a maior parte dos casos de trauma é coberta pelo Sistema Único de Saúde (SUS), os implantes tendem a ser de aço inoxidável (adaptado do site da Universidade Estadual de Campinas, simpósio de Biomateriais, 2003).

A justificativa inicial deste estudo, então, é analisar o comportamento micro-estrutural do material proposto no estado nitretado com relação à corrosão. Se o comportamento do material mostrar-se adequado à sua aplicação (implantes cirúrgicos) surge uma nova opção eficaz e de baixo custo para o mercado, se comparado a materiais como titânio ou cromolibdênio.

Entretanto, as dificuldades na obtenção de resultados confiáveis nas análises, principalmente devido à formação de frestas, as quais têm análise similar à formação de pites, pode induzir o pesquisador a erros de interpretação. Desta maneira, é de primordial importância a eliminação deste modo de falha.

Com isto, surge outra justificativa para este trabalho, que é propor um procedimento alternativo aos usuais, que, se de eficiência comprovada, poderia ser utilizado em experimentos eletroquímicos cujo efeito das frestas é indesejável.

1.2 Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho são avaliar o comportamento do aço inoxidável ISO 5832-1, nitretado através do processo de plasma, referente ao processo de corrosão e principalmente avaliar a influência da formação de corrosão por frestas na análise dos resultados, avaliando outros materiais que possam fornecer objetos de comparação.

1.2.1 Metas

Como metas do estudo, podem ser citadas:

- Analisar o comportamento em relação à resistência à corrosão dos materiais propostos no trabalho, através da técnica de polarização potenciodinâmica em conjunto com análise microestrutural.
- Avaliar a influência da formação de corrosão por frestas nas análises dos resultados.
- Propor alternativas viáveis e adequadas para obtenção de resultados confiáveis (desenvolvimento do método do menisco).
- Comprovar os resultados obtidos através de comparação entre diferentes procedimentos (juntas de vedação, embutimento e menisco).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão de literatura dos assuntos fundamentais para a compreensão deste trabalho. A seqüência dos tópicos apresentados é: A Utilização do Nitrogênio em Ligas de Aço, O Efeito do Nitrogênio na Corrosão dos Aços Inoxidáveis e Fundamentos de Corrosão.

2.1. A utilização do nitrogênio em ligas de aço.

A influência das ligas de nitrogênio nas propriedades de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis tem sido alvo de estudos e revisões nos últimos anos. Existe um consenso de que o nitrogênio melhora a resistência a pites de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos, quer seja aumentando o potencial de corrosão em solução aquosa de cloretos ou diminuindo a perda de massa em testes de imersão em FeCl_3 . Efeitos benéficos similares foram também estudados em outros tipos de aços inoxidáveis, como ligas soldadas, aços duplex, ligas Fe-N, e aços ferramentas. Entretanto, há menos consenso ao efeito do nitrogênio em ligas, referente à resistência geral à corrosão ou dissolução ativa (PETTERSON, 1998).

2.1.1. Diagramas de fases de sistemas Fe-X-N

De acordo com MURATA e SAKAMOTO, 1997, recentemente, os diagramas ternários de fase têm sido calculados em um modelo utilizando dados termodinâmicos e o CALPHAD (Calculation of Phase Diagram). Admite-se que os diagramas calculados têm boa aproximação com os resultados experimentais, dependendo do sistema.

2.1.2. Diagramas de fases de sistemas Fe-Cr-N

Algumas reações invariantes podem ser observadas nesse sistema. As fases α , γ , ϵ , CrN, Fe_4N e as fases líquidas podem ser calculadas utilizando-se a energia de Gibbs, baseado em um modelo bidimensional. As secções isotérmicas das temperaturas entre 1000 e 1300 °C e suas comparações com modelos experimentais já são conhecidas, e as aproximações de resultados são aceitáveis (MURATA e SAKAMOTO, 1997).



2.1.3. Diagramas de fases de sistemas Fe-Cr-C-N

As Figuras 2.1 e 2.2 mostram secções do diagrama quaternário contendo Cr a 7%, e 18% respectivamente. Várias regiões de quatro fases consistindo de Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_2N , CrN , α , γ e L são possíveis de serem observadas. Por exemplo, a região de quatro fases, contendo $\alpha + \gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_2\text{N}$ ou $\gamma + \text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{Cr}_2\text{N}$ surgem dependendo das concentrações de carbono e nitrogênio na faixa de temperaturas entre 1000°C e 1200°C . Considera-se que as cinco reações invariantes na região rica em aço, podem ser expressas a seguir:



Também foram desenvolvidos os cálculos termodinâmicos a 1000°C utilizando o mesmo modelo, sendo os resultados correspondentes aos cálculos experimentais.

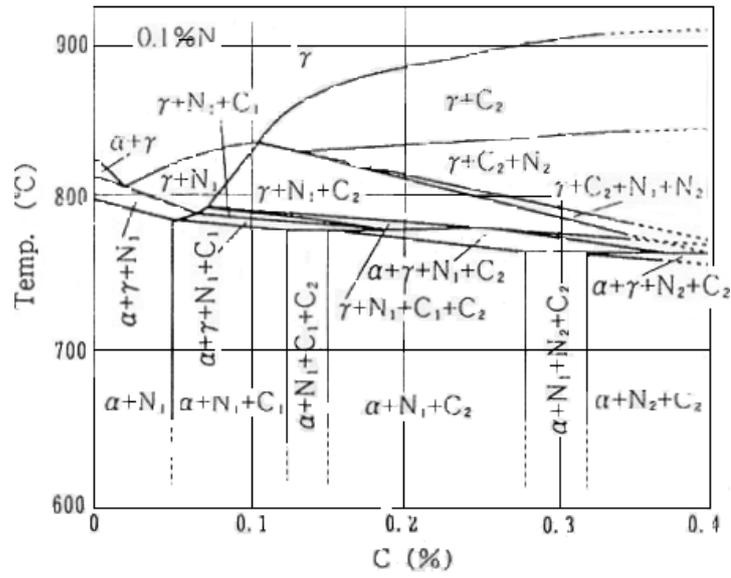


Figura 2.1 – Diagrama Fe-Cr-C-N contendo 7% de cromo (MURATA e SAKAMOTO, 1997).

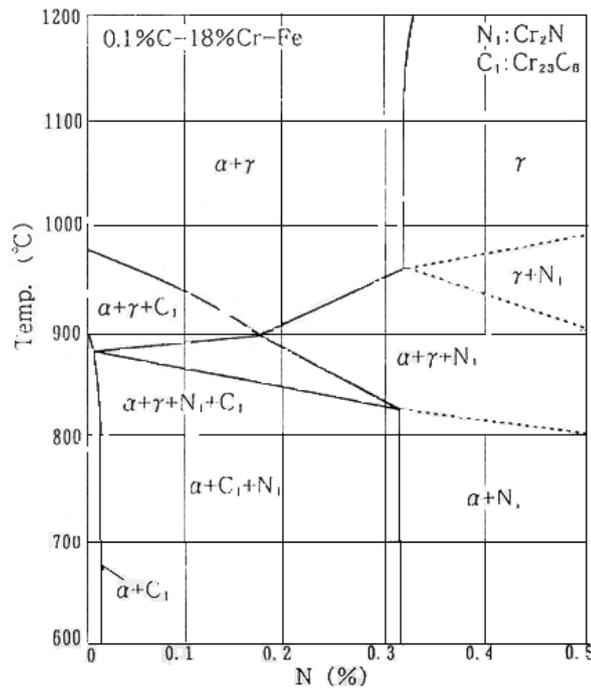


Figura 2.2 – Diagramas Fe-Cr-C-N contendo 18% de cromo (MURATA e SAKAMOTO, 1997).

2.1.4. Difusão do nitrogênio

Os coeficientes de difusão do nitrogênio em Fe- α são os seguintes:

$$D_{N\alpha} = 1,5 \times 10^{-2} [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}] \exp [-19 (\text{kcal mol}^{-1}) / RT]$$

$$D_{N\alpha} = 7,8 \times 10^{-3} [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}] \exp [-18,9 (\text{kcal mol}^{-1}) / RT]$$

Estes valores foram obtidos pelas medidas das taxas de dissolução do nitrogênio no Fe- α . A influência do nitrogênio na autodifusão do Fe- α no contorno de grão, entre as temperaturas de 550 a 810°C é determinada pelas seguintes equações (MURATA e SAKAMOTO, 1997):

- Para o ferro puro não dopado:

$$P = 1,74 \times 10^{-16} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}] \exp -[91 \pm 4 (\text{kJ mol}^{-1}) / RT] \quad \text{Equação 2.12}$$

Onde $P = D' \times d$ (D' : difusividade do contorno de grão; d : espessura do contorno de grão – 0,5 η m).

- Para o ferro dopado com 420 ppm de nitrogênio:

$$P = 7,95 \times 10^{-12} [\text{m}^3 \text{s}^{-1}] \exp -[180 \pm 40 (\text{kJ mol}^{-1}) / RT] \quad \text{Equação 2.13}$$

Onde:

$$P = (\Gamma_{\text{max}}/c_{\text{Fe}}^V) \times (1 - X'_A) D'$$

$\Gamma_{\text{max}} = 3,21 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ (concentração de ferro e nitrogênio no contorno de grão);

$c_{\text{Fe}}^V = 1,41 \times 10^8 \text{ mol m}^{-3}$ (concentração de ferro na estrutura do aço);

X'_A = fração molar do nitrogênio no contorno de grão;

A energia de ativação de difusão no contorno de grão do ferro aumenta enquanto a autodifusão torna-se menor com a segregação de fósforo, enxofre, carbono e nitrogênio ao contorno de grão. A difusão do nitrogênio em ferro no estado fundido é o seguinte:

$$D_N = 11 \pm 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

A difusão em Fe- γ a 1535°C, obtido através da equação para o Fe- α , é igual a $D_N = 4,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Todavia, há uma grande diferença entre os valores no ferro em

estado fundido e o Fe- δ a 1535 °C. Mesmo se o Fe- δ muda para o estado fundido, D_N não se altera de forma considerável.

O coeficiente de difusão do nitrogênio no Fe- γ é expressa pela seguinte expressão:

$$D_{N\gamma} = 0,91 [\text{cm}^2 \text{s}^{-1}] \exp [-40,27 (\text{kcal mol}^{-1}) / RT] \quad \text{Equação 2.14}$$

Os coeficientes de autodifusão do nitrogênio no nitreto são os seguintes:

- No Fe₄N:

$$D_N = 3,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{a } 504 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$D_N = 7,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{a } 554 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$D_N = 4,7 \times 10^{-10} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}] \exp [-91,4 \times 10^3 (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) / RT]$$

Entre 777 K e 843 K

- Na fase ϵ

$$D_N = 12,6 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{a } 843 \text{ K}$$

Estes coeficientes são derivados pela medida da taxa de variação de crescimento dos nitretos na superfície do ferro puro imerso em gás NH₃-H₂. Cada valor é muito pequeno, comparado com a difusividade no Fe- α nas temperaturas respectivas, derivada pelas equações para o Fe- α . Os coeficientes de difusão do nitrogênio no aço inoxidável austenítico serão descritos na seqüência do trabalho (MURATA e SAKAMOTO, 1997).

2.1.5. Efeito do nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos

O nitrogênio é um forte elemento formador de austenita, e pode ser adicionado ao aço austenítico com níquel ou magnésio. Além do mais, a adição de nitrogênio fortalece a formação de precipitados e solução sólida e é mais solúvel quando o níquel é substituído por magnésio. A troca de níquel pelo nitrogênio pode ser analisada no trabalho de BAYOUMI e GHANEM (2005).

O nitrogênio influencia a estrutura de defeitos (deslocamentos) dos aços inoxidáveis austeníticos; a adição de nitrogênio produz uma alteração na subestrutura dos corpos-de-prova deformados plasticamente, sendo o resultado final

um arranjo planar de deslocamentos. A deformação plástica ocorre através de escorregamento dos planos e clivagem, sendo que as tensões internas podem aumentar ou diminuir proporcionalmente ao conteúdo de nitrogênio.

O efeito do nitrogênio na estrutura de deslocamentos foi calculado pelo método do gradiente conjugado. A adição de nitrogênio causa o espalhamento dos defeitos em dois ou mais planos paralelos, retirando, desta forma, a mobilidade dos deslocamentos.

A contribuição $\Delta\sigma$, causada pelo efeito do endurecimento do contorno de grão pelo nitrogênio, é expressa pela seguinte equação semi-empírica (MURATA e SAKAMOTO, 1997):

$$\Delta\sigma[\text{MPa}] = \{8 + 75[1 - T/823]^{2/3} C_n\} / (L)^{1/2} \quad \text{Equação 2.15}$$

onde C_n é a concentração de nitrogênio (% em peso), L é o tamanho do grão (mm) e T a temperatura em K.

A melhoria da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis da série 300, nos quais o teor de C é reduzido, foi alcançada. Entretanto, devido à resistência das ligas baixo carbono serem insuficiente em algumas aplicações, foram adicionadas quantidades de nitrogênio entre 0,12% e 0,22% em peso. O teor médio de 0,2% em peso mantém as características do aço sem reduzir a resistência à corrosão, conforme avaliações em corpos-de-prova (MURATA e SAKAMOTO, 1997).

Aços inoxidáveis do tipo 316 laminado e nitretado em atmosfera de nitrogênio a 1200 °C foram testados em situações criogênicas, à temperatura de nitrogênio líquido, apresentando uma energia de impacto de 300 J ou mais.

É sabido que o nitrogênio leva a uma queda de ductibilidade em faixas de temperaturas intermediárias; a adição de 0,1%N em peso ao aço 18Cr-12Ni com 0,06%C em peso, resulta na queda da ductibilidade devido a fraturas intergranulares entre 600 °C e 900 °C. Além do mais, associa-se a fragilidade com a precipitação de carbono nos contornos de grão e às deformações das subestruturas não uniformes.

A resistência de ruptura à fluência de um aço 18Cr-14Ni a 600 °C durante 1000 horas aumenta devido à adição de carbono ou nitrogênio (MURATA e SAKAMOTO, 1997).

2.2. O efeito do nitrogênio na corrosão do aço inoxidável

A região de depleção de cromo é formada pela precipitação de nitretos de cromo, dependente da concentração do nitrogênio dissolvido, o qual reduz a resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos. Apropriadamente, a concentração de nitrogênio em aços ferríticos vem sendo diminuída. Entretanto, no caso dos aços inoxidáveis austeníticos, o nitrogênio não é somente útil para a redução de níquel, mas também para a melhoria da resistência à corrosão por pites, que é melhorada ainda mais com adição de molibdênio. Além do mais, aços inoxidáveis contendo teores entre 0,1 e 0,2%N têm sido muito utilizados na prática (MURATA e SAKAMOTO, 1997).

2.2.1. Aços inoxidáveis ferríticos

Carbono e nitrogênio de carbonitretos reduzem a resistência à corrosão e à soldabilidade (a sensitização que ocorre durante o processo de soldagem é inibida pela remoção destes elementos intersticiais e adição de titânio e nióbio).

A fim de inibir a ruptura devida à corrosão intergranular e à corrosão intragranular em aços martensíticos 13Cr em água quente, foi proposta a utilização de $Ti/(C+N) > 15$. A resistência à corrosão deste aço utilizado em ambientes com CO_2 seco diminui com o conteúdo de carbono. Se o conteúdo de carbono é mantido constante a resistência à corrosão não se altera nem mesmo com o aumento do teor de nitrogênio. Desde que o trabalho a quente é melhorado com a adição de nitrogênio, o aço 0,1NCuNiCr foi desenvolvido para utilização em tubulações de poços de óleo.

Por outro lado, como o nitrogênio promove o ataque do hidrogênio do aço Cr-Mo em refinarias de petróleo a altas temperaturas e altas pressões de gás hidrogênio, o nitrogênio dissolvido é estabilizado por alumínio ou titânio, dependendo da concentração de nitrogênio.

Bolhas de metano foram observadas em partículas de nitreto de boro (em aços ao boro) que não é estabilizado pelo alumínio. Quando titânio e alumínio são adicionados ao aço ligado ao boro, a resistência ao ataque de hidrogênio é melhorada. Gás amônia é gerado nas ligas Fe-N com 66-402 ppm N sob gás

hidrogênio (380°C, 200 atm). Os danos em ligas Fe-N são análogos ao ataque de hidrogênio em ligas Fe-C (MURATA e SAKAMOTO, 1997).

2.2.2. Aços inoxidáveis austeníticos

De acordo com MURATA e SAKAMOTO, 1997, as explicações dos efeitos benéficos do nitrogênio na resistência à corrosão por pites nos aços inoxidáveis austeníticos vão ao encontro da melhoria da camada passiva através do nitrogênio, resumidas em: formação de amônia, segregação do nitrogênio na superfície do aço, formação de uma densa camada protetora (de nitreto óxido) e formação de nitretos e nitratos que agem como inibidores localizados.

As curvas de polarização das amostras de ferro contendo Fe_4N e Fe_{16}N_2 foram medidas em meio neutro ou solução ácida com íons cloreto. Eles demonstraram maior potencial de corrosão em meio ácido, como pode ser observado na Figura 2.3.

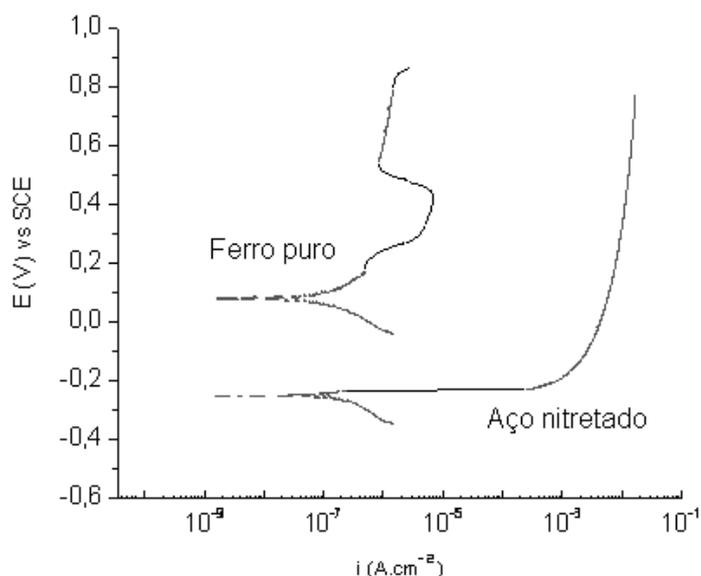


Figura 2.3 – Polarização Potenciodinâmica para ferro puro e aço nitretado em $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de NaCl, em pH 7,5 (adaptado de MURATA E SAKAMOTO, 1997)

Imagina-se que os nitretos impedem a dissolução anódica do aço e diminui a acidez nos sítios de corrosão por pites. De acordo com experimentos potenciodinâmicos e potenciostáticos, no aço inoxidável Fe-17Cr-13Ni-0,15N em solução de $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de H_2SO_4 , o nitrogênio não afeta a polarização anódica e a corrosão em geral. Três tipos de picos foram observados no espectro XPS do filme

da camada passiva. O pico de menor energia é originário da ligação metal-nitrogênio de nitretos que existem próximos à superfície entre a camada passiva e o metal base. Este fato suporta o modelo de segregação do nitrogênio, não havendo evidências da geração de nitretos devido a oxidação anódica.

A resistência à corrosão por pites do aço inoxidável austenítico Cr-Ni é melhorado sobremaneira pela adição de nitrogênio, e a resistência a pites equivalente (PRE) experimental é obtida pela seguinte equação:

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad \text{Equação 2.16}$$

Em geral, a liga com valor PRE igual ou maior que 20, apresenta excelente comportamento em termos de corrosão por pites. A resistência à corrosão por cavitação é significativamente melhorada pela adição simultânea de molibdênio e nitrogênio. Além do mais, o nitrogênio beneficia o tratamento da corrosão em sistemas desaerados de HCl 0,1 mol/dm³ pela adição de níquel e molibdênio ao aço. O potencial de corrosão por cavitação deveria ser geralmente 0,3-0,4 V menor que o potencial de corrosão por pites, medida em uma mesma superfície lisa. É importante utilizar-se um corpo-de-prova para o teste de cavitação a fim de se obter o potencial de corrosão por pites, pois o potencial de cavitação é 0,9 V mais negativo do que a superfície do aço inoxidável 18Cr-14Ni-3,5Si-0,2N, por exemplo. De acordo com os testes para aços austeníticos e duplex, o produto (nxD) é dado pela seguinte expressão, que é obtida pela análise de regressão múltipla linear dentro das composições, em peso de 15-25%Cr, Mo≤15,6%, 4,2-62,8%Ni, Cu≤1,8% e N≤0,2% a 30 °C:

$$nxD \text{ (mm)} = 0,716 - 0,014\%Cr - 0,003\%Ni - 0,031\%Mo - 0,039\%Cu - 0,524\%N \quad \text{Eq. 2.17}$$

onde n é o número de sítios gerados pela corrosão por cavitação na solução de cloreto e D é o valor médio da máxima profundidade de corrosão.

O nitrogênio promove a trinca por tensão de corrosão (SCC) do aço austenítico de um sistema cromo-níquel, dependendo da concentração de nitrogênio. Sabe-se que o nitrogênio é prejudicial para a resistência da SCC, mesmo em níveis mais

baixos que 0,3% em peso, sendo que a SCC ocorre acima do potencial crítico de -0,15V. Entretanto, de acordo com testes em corpos-de-prova soldados, de aço inoxidável austenítico 18Cr-10Ni em uma solução de ≤ 21000 ppm a 80°C por 8 meses, a susceptibilidade à SCC existe, independente da quantidade de nitrogênio. O efeito do nitrogênio no aço 18Cr-10Ni em solução $MgCl_2$ fervente, demonstra um comportamento diferente dependendo da quantidade de fósforo. Embora a SCC não ocorra até 0,08%N e 0,003%P em massa, o nitrogênio tem efeito desvantajoso na adição de fósforo entre 0,003 e 0,001% em massa. Este efeito adverso do nitrogênio diminui no caso do aço 18Cr-15Ni. O tempo até a fratura SCC aço 316 é de até 10% de diminuição do alongamento, com o teor de nitrogênio variando entre 0,03 e 0,18% em peso em solução de H_2SO_4 e NaCl. O nitrogênio traz uma tendência à diminuição do K_{ISCC} em solução fervente de $MgCl_2$, assim com fósforo e molibdênio.

Pesquisas mostraram que SCC em água pura é facilmente gerada em aços 18Cr-18Mn, com teor de carbono 0,5% em massa a alta temperatura, independente da quantidade de nitrogênio. Aços com teor de carbono inferior a 0,1% em peso demonstram baixa taxa de variação de trincas devido às tensões corrosivas ($<10^{-11}$ m/s) em água pura aerada entre 80 e 100 °C à medida que a quantidade de nitrogênio aumenta até 0,6% em massa. A resistência do aço inoxidável pode ser melhorada referente à SCC com a substituição de carbono por nitrogênio.

Referente a trincas por tensão de corrosão intergranular (IGSCC) dos aços inoxidáveis 316 e 347, $Cr_2(C,N)$ não se precipita na condição de $C < 0,02\%$ em peso no contorno de grão após sensitização, mesmo que o nitrogênio esteja entre 0,09%, 0,13% e 0,15% em peso, logo o efeito prejudicial do nitrogênio na IGSCC não é observada. A resistência ao SCC em solução de cloreto a -0,3 V do aço do tipo 304 melhora quando o teor de nitrogênio é aumentado até 0,16% em massa, enquanto que uma adição de 0,24% em massa tem efeito contrário. A concentração de cromo no contorno de grão não diminui devido à difusão do nitrogênio no cromo. Quando os teores de nitrogênio alcançam até 0,24% em massa, a descontinuidade dos carbonetos ao longo do contorno de grão aumenta, incrementando a região pobre em cromo, acelerando, como consequência, a IGSCC. A liga sensitizada de alto teor de nitrogênio exhibe a IGSCC, entretanto, se o grau de sensitização é baixo, ocorre SCC transgranular. A região pobre em cromo ocorre no aço inoxidável 316 (0,019-

0,027%C, 0,16-0,19%N) por tratamento de sensitização e a IGSCC ocorre em meio aquoso com íons cloreto a 260 °C. No caso do aço 19Cr-5Mn-5Ni-3Mo-0,03V-0,024C com 0,69%N em peso, a sensitização do cromo é causada pela precipitação de Cr_2N ao longo dos contornos de grão, sendo este fenômeno promovido pelo trabalho à frio.

Como exemplos de aços inoxidáveis com ligas de nitrogênio desenvolvidos para uso industrial, podem-se citar os aços de alto desempenho AL6XN e 254SNO, que foram utilizados em condensadores para resfriamento de água do mar em plantas de energia elétrica. Outro exemplo, o aço austenítico 25Cr-125Ni-6Mo-1Cu-0,14N, mostra excelente resistência à corrosão por pites e cavitação, equivalente ao Inconel 625. O tempo para a fratura SCC neste aço é 16 horas em solução fervente de 42% MgCl_2 . A resistência à corrosão deste material para soldagem também é suficiente, entretanto, condições mais severas podem trazer algum tipo de comportamento danoso.

Como o cobre melhora em geral a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, mas pode deteriorar a SCC em uma solução neutra de cloretos, o aço livre de cobre 24Cr-17Ni-4,5Mo-6Mn-0,45N foi desenvolvido como um aço inoxidável de alta resistência. Esta liga possui o ponto crítico de formação de pites e temperaturas de cavitação entre 90 °C e 50 °C, respectivamente em solução aquosa de 10% FeCl_3 . Esta liga pode ser soldada sem o problema de sensitização do cromo, sendo as características de corrosão por pites similares à liga 625. Pode ser utilizado em sistemas de exaustão em plantas de desulfurização, por exemplo.

Como um exemplo de corrosão em atmosferas aquecidas onde cloretos estão incluídos, o nitrogênio suspende a corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos devido à combustão das cinzas (Na_2SO_4 - $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ -NaCl) com cloretos.

A quantidade de molibdênio pode ser diminuída sem perda da resistência à corrosão por pites pelo nitrogênio. A resistência à formação de pites e a corrosão atmosférica do aço 18Cr-8Ni com teor extremamente baixo de enxofre de 0,001,% em peso com elementos de liga 0,3%Cr-0,13%N-0,4% Mn é similar ao aço do tipo 316. O potencial de corrosão por pites V_{cat} é calculado por análise regressiva, e é expresso por:

$$V_{\text{cat}} \text{ (mV vs. SCE)} = V_c + (-3 + 0,386 \times V_c) \times (\% \text{Mo}) \quad \text{Equação 2.18}$$

$$V_c = 315 - 259 \times [(\% \text{Mn}) - 0,2]^{1/2} - 73 \times [(\% \text{Mn}) - 0,2]^{1/2} \times \log (\% \text{S}) + 894 (\% \text{N}) \quad \text{Equação 2.19}$$

Esta equação mostra que o potencial de corrosão é similar ao produto das concentrações de molibdênio e nitrogênio (MURATA e. SAKAMOTO, 1997).

2.2.3. Estudo de casos

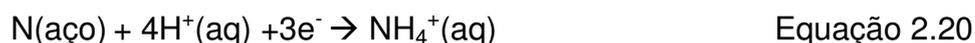
Alguns estudos de casos referentes à influência do nitrogênio no processo de corrosão dos aços inoxidáveis podem ser citados. Um destes estudos, executado por PETERSON (1998), sugere que adições de nitrogênio em aços inoxidáveis austeníticos 20Cr-25Ni (4,5 Mo) melhoram a resistência à corrosão por pites, particularmente na presença de Mo. O efeito dominante do N está associado com a repassivação, enquanto que o Mo aparece agindo num estado inicial. A iniciação de sítios de corrosão por pites não é afetada pela adição de nitrogênio ou molibdênio. O trabalho também sugere que tanto a superfície de acumulação do nitrogênio como o pH, são prováveis mecanismos de operação que podem explicar a influência benéfica no nitrogênio sob vários aspectos da resistência à corrosão, sendo que a importância relativa destes dois efeitos pode variar dependendo das condições de dissolução.

No trabalho realizado por BABA *et al* (2002), a nitretação do aço inoxidável 304L a 723 K, ocasionou a perda de resistência à corrosão generalizada na presença de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Entretanto, quando o aço inoxidável 304L foi submetido à solução de 2% NaCl, verificou-se que a resistência à corrosão localizada aumenta após o tratamento de nitretação a plasma.

Nas pesquisas de ZHU e LEI (2000), o aço austenítico 1Cr18Ni9Ti foi nitretado através de íons plasma a baixa pressão e baixa temperatura, sendo após ISO, tratado termicamente a uma temperatura de 380 °C durante 4 h. Uma estrutura CFC supersaturada em nitrogênio em uma matriz austenítica (γ_N) na superfície

(espessura de aproximadamente 13 μm) oferece uma resistência superior à corrosão puntiforme em uma solução de 1% de NaCl e uma resistência à corrosão equivalente em 0,5 mol/dm³ em solução de H₂SO₄, comparado com o aço inoxidável austenítico original, embora os mecanismos pelo qual isto ocorra ainda não estejam claros. A resistência à corrosão puntiforme na fase γ_{N} foi medida através de polarização cíclica em soluções de 3% de NaCl, com pH variando de 0,4 a 13. No diagrama potencial - pH da camada de γ_{N} , as regiões de imunidade, passividade, passividade imperfeita e região de corrosão puntiforme foram obtidas e comparadas com o aço austenítico original. A alta resistência à corrosão puntiforme da camada de γ_{N} é dependente da supersaturação de nitrogênio na estrutura CFC, devido à formação de NH₄⁺, cuja formação suficiente causa um efeito de neutralização local dos pites na superfície de corrosão, levando a um aumento dos potenciais de corrosão e de passivação dentro de certo limite, entre os pH's 0,4 e 3 (onde este efeito é desprezível devido a alta concentração de nitrogênio) e com uma significativa melhoria entre os pH's 4 e 11. Acima destes valores, a alta alcalinidade do meio garante a não formação do efeito neutralizante do NH₄⁺.

O material até agora apresentado demonstra que a influência das ligas de nitrogênio nas propriedades de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis tem sido alvo de estudos e revisões. Ainda segundo ZHU e LEI (2000), existe um consenso de que o nitrogênio melhora a resistência a pites de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos, quer seja aumentando o potencial de corrosão em solução aquosa de cloretos ou diminuindo a perda de massa em testes de imersão. Algumas teorias têm sido desenvolvidas para explicar o efeito do nitrogênio na resistência à corrosão; durante o processo de corrosão, o nitrogênio reage dentro do pite conforme a reação:



O efeito da acidez é neutralizado, ocasionando uma diminuição do crescimento de pite. Também se pode considerar que o nitrogênio estabiliza a camada passiva, conseqüentemente prevenindo o ataque de ânions Cl⁻, produzindo nitratos, melhorando a resistência à corrosão por pites.

No trabalho de FOSSATI *et al* (2005), foi analisado o comportamento do aço inoxidável AISI 316L nitretado em temperaturas entre 673 K e 773 K, em que ocorreu aumento da resistência à corrosão por pites. Interessante observar que este comportamento não foi observado no trabalho de REIS *et al* (2006), tendo em vista a nitretação ter sido executada em temperaturas maiores, entre 903 K e 1143 K, ocasionando o aumento da espessura da camada difusiva, levando a um diferente comportamento referente a resistência à corrosão.

2.3. Corrosão

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso (GENTIL, 2003)

Em alguns casos, pode-se admitir a corrosão como o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o material. Assim, muitas vezes o produto da corrosão de um metal é bem semelhante ao minério do qual é originalmente extraído, isto é, o material tende a retornar à sua condição de estabilidade (GENTIL, 2003).

Praticamente todos os meios são corrosivos de alguma maneira; alguns exemplos são: o ar e a umidade, água (destilada ou salina), atmosferas rural, urbana ou industrial, vapor e outros gases (cloretos, sulfetos ou combustíveis), ácidos orgânicos, óleos vegetais e minerais, todos combinados com diferentes condições de temperatura e pressão (FONTANA, 1986).

A corrosão, além dos problemas associados com deterioração ou destruição de materiais, apresenta, sob determinado ponto de vista, não só esse lado negativo, mas também um lado positivo, podendo ser citados como processos corrosivos de grande importância industrial: anodização de alumínio ou suas ligas, ocorrendo formação de óxido de alumínio, que confere proteção e bom aspecto de acabamento

à peça; fosfatização de superfícies metálicas para permitir melhor aderência de tintas; proteção catódica com anodos de sacrifício ou galvânicos para proteção de aço carbono utilizado em instalações submersas ou subterrâneas; oxidação de aços inoxidáveis e titânio, com formação das películas protetoras de óxido de cromo e titânio (GENTIL, 2003).

A corrosão dos metais, considerada como o reverso da metalurgia extrativa é ilustrado na Figura 2.4.

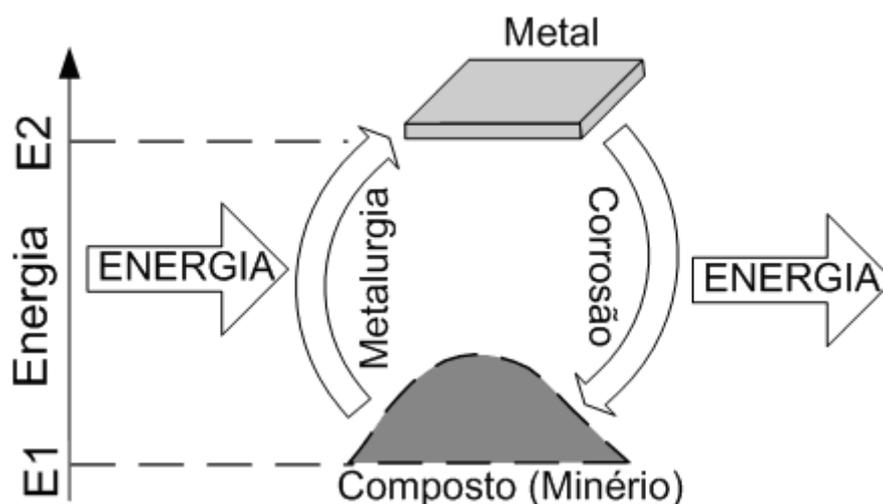


Figura 2.4 – Ciclo dos metais (DUTRA e NUNES, 1987).

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo.

Considerando-se como oxidação–redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, podem-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através de sua superfície (GENTIL, 2003).

As formas ou tipos de corrosão podem ser apresentados de acordo com diferentes características, considerando-se aparência, forma de ataque e seus mecanismos, os quais serão discutidos na próxima seção.

2.3.1. Formas de corrosão

A caracterização segundo a morfologia auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas de proteção, podendo se identificadas com mera inspeção visual. Na seqüência do trabalho são apresentadas as características fundamentais de algumas das diferentes formas de corrosão.

- ***Ataque uniforme ou corrosão generalizada***

É o tipo mais comum de corrosão, sendo normalmente caracterizado por uma reação química ou eletroquímica que ataca uniformemente toda a área superficial exposta, tornado o metal menos espesso. Representa a maior parcela de destruição de metais em termos de perda de massa, porém não é representativo sob o ponto de vista técnico, tendo em vista os cálculos de vida útil de equipamentos (FONTANA, 1986). A Figura 2.5 mostra o aspecto geral da superfície de um material que apresenta corrosão generalizada.



Figura 2.5 – Corrosão uniforme em chapa de aço carbono (GENTIL,2003).

- ***Corrosão intergranular***

A corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, conhecida como corrosão sob tensão fraturante (GENTIL,

2003). Este tipo de corrosão ocorre sob certas condições onde os contornos de grãos são reativos, causando desintegração da liga ou perda da resistência do material.

Muitas falhas de aços inoxidáveis ocorrem devido à corrosão intergranular, devido à sensitização do cromo quando do aquecimento da liga entre as temperaturas de 883 K e 1060 K. O empobrecimento das regiões de cromo consiste de sua remoção da solução sólida, em níveis os quais a resistência à corrosão é reduzida, tendo em vista a diferença de difusividade entre o carbono em excesso na matriz e o próprio cromo. Este mecanismo propicia a formação de uma nova superfície no contorno de grão, composta por carboneto de cromo (FONTANA, 1986). A Figura 2.6 mostra uma micrografia de material que apresenta corrosão entre os grãos de sua rede cristalina.

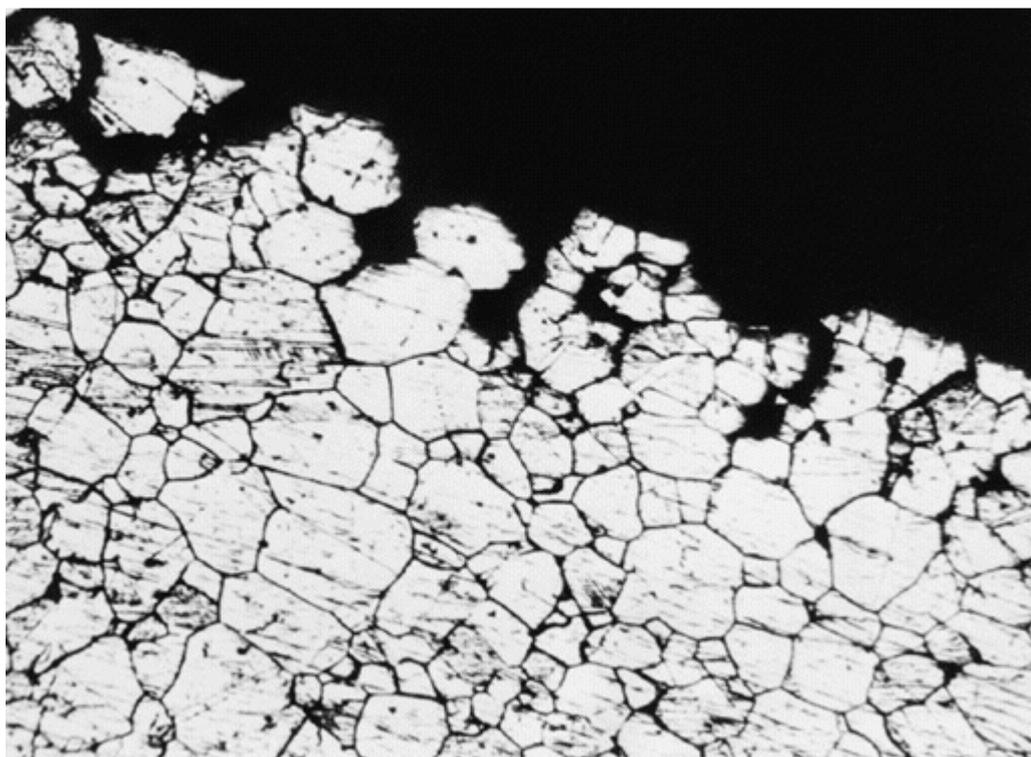


Figura 2.6 – Corrosão intergranular ou intercrystalina (GENTIL, 2003).

- **Corrosão transgranular**

A corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico (conforme Figura 2.7), o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor sollicitação mecânica (GENTIL, 2003).

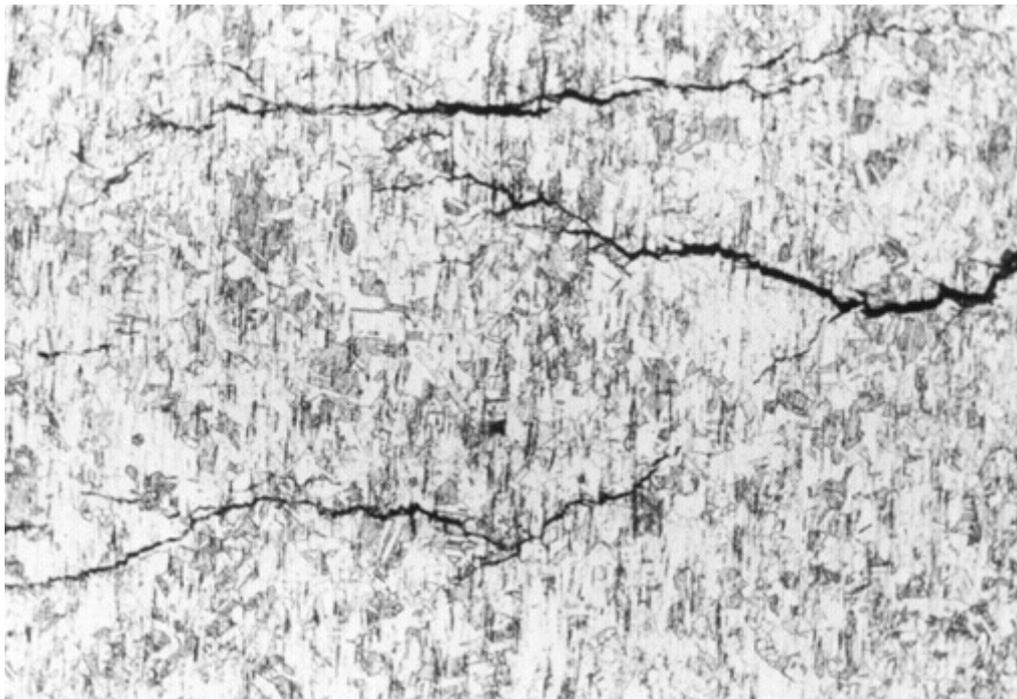
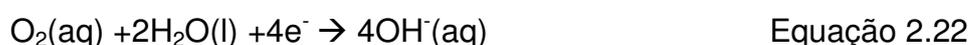
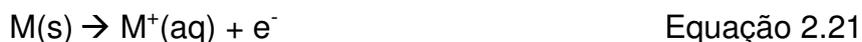


Figura 2.7 – Corrosão transgranular ou transcristalina (GENTIL, 2003).

- **Corrosão por frestas**

Intensiva corrosão localizada frequentemente ocorre dentro de frestas ou outros pontos segregados de superfícies metálicas expostas a agentes corrosivos. Este tipo de ataque é normalmente associado a um pequeno volume de solução estagnada em furos, superfícies vedadas, juntas e frestas entre uniões parafusadas ou rebitadas, e é chamada de corrosão por frestas. Para ilustrar o mecanismo básico da corrosão por frestas, é necessário considerar um metal M imerso em um meio aerado, conforme denota a Figura 2.8; as reações que envolvem a dissolução do metal M e a redução do oxigênio podem ser expressas por:



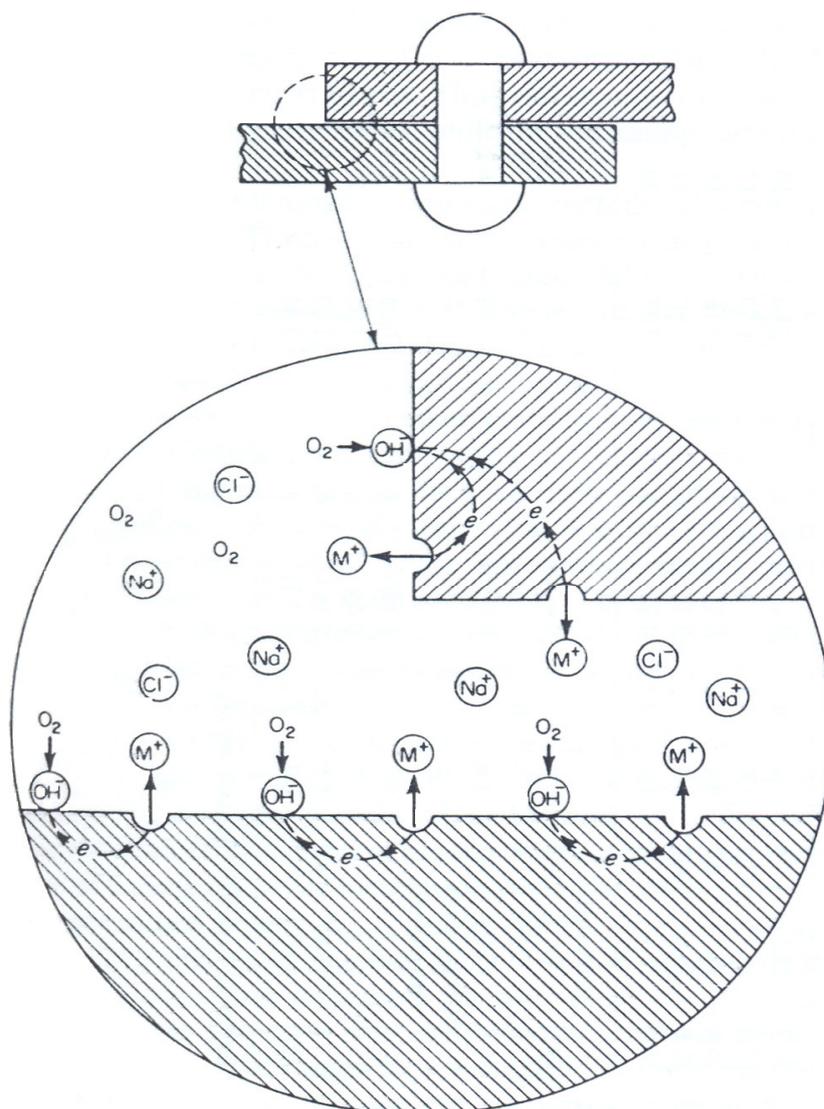
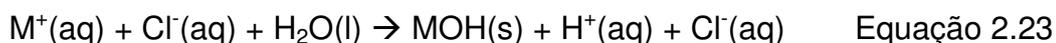


Figura 2.8 – Corrosão por frestas no estágio inicial (FONTANA,1986).

A princípio, estas reações ocorrem uniformemente por toda superfície, incluindo o interior das frestas, sendo a conservação de carga mantida tanto no metal como na solução. Cada elétron produzido durante a formação do íon metálico é imediatamente consumido pelo oxigênio da reação de redução. Após um curto intervalo, o oxigênio dentro da fresta é esgotado, devido à restrição de convecção. Este fenômeno, por si só, não altera nenhum comportamento em termos de corrosão, tendo em vista a pequena área da fresta se comparada com a área total

afetada. Entretanto, a taxa de corrosão dentro e fora da fresta permanece inalterada (FONTANA,1986).

Após o esgotamento total do oxigênio, não ocorre mais reação de redução, embora a dissolução do metal permaneça; ISO faz com que haja uma produção em excesso de carga positiva na solução, balanceada pela migração de íons cloreto para a fresta. Isto resulta num aumento da concentração de cloreto metálico dentro da fresta. A seguinte equação mostra uma solução aquosa de um típico cloreto metálico dissociado em hidróxido insolúvel e ácido livre:



De acordo com FONTANA (1986), tanto o cloreto como o íon hidrogênio aceleram a taxa de dissolução da maioria dos metais e suas ligas. Ambos estão presentes nas frestas como consequência da migração e da hidrólise, aumentando, desta forma, a taxa de dissolução do metal *M*. Este aumento de dissolução alimenta a migração e o resultado é uma rápida aceleração do processo (processo autocatalítico). O fluido dentro das frestas exposto a uma solução neutra de cloreto de sódio diluído foi observado e pode conter de 3 a 10 vezes mais cloreto se comparado com a solução no sistema em geral, sendo o pH medido entre 2 e 3. Assim como aumenta a corrosão dentro das frestas, a taxa de redução do oxigênio nas superfícies adjacentes também aumenta, conforme demonstra a Figura 2.9; estas reações catódicas protegem as superfícies externas e desta maneira, o ataque corrosivo é localizado dentro das áreas blindadas, enquanto que as superfícies adjacentes sofrem pouco ou nenhum dano. Este mecanismo é consistente e compatível com as características de formação de corrosão por frestas, ocorrendo em vários meios, embora seja mais intenso em meios à base de cloreto. Este processo, na prática, tem seu início entre seis meses a um ano; entretanto, uma vez iniciado, é precedido por uma velocidade de corrosão extremamente alta (FONTANA,1986).

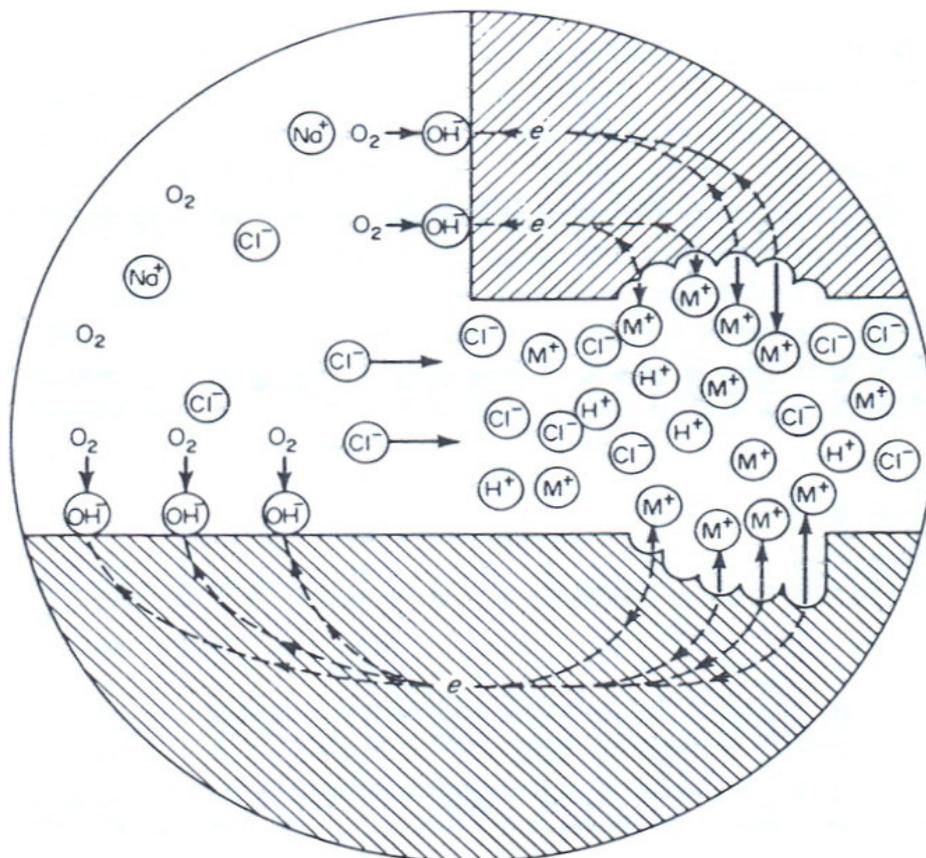


Figura 2.9 -Corrosão por frestas no estágio de desenvolvimento (FONTANA, 1986).

Metais ou ligas que dependem do filme de óxido ou da camada passiva para melhora da resistência à corrosão, são particularmente suscetíveis ao ataque de corrosão por frestas. Estas camadas são destruídas pelas altas concentrações de cloretos ou íons hidrogênio.

Alguns métodos e procedimentos para minimização dos efeitos da corrosão por frestas podem ser utilizados, como por exemplo, utilização de juntas soldadas ao invés de juntas rebitadas ou parafusadas; em projetos, evitar arestas e áreas de estagnação (utilização de drenos, quando isto não for possível); em manutenção, remoção de sólidos em suspensão e inspeção freqüente; utilização de juntas não absorventes, como por exemplo, teflon, sempre que possível (FONTANA,1986).

- **Corrosão por Pites ou puntiforme**

A corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro. A norma G46-76-ASTM apresenta diferentes formas de pites, conforme a Figura 2.10 (GENTIL, 2003).

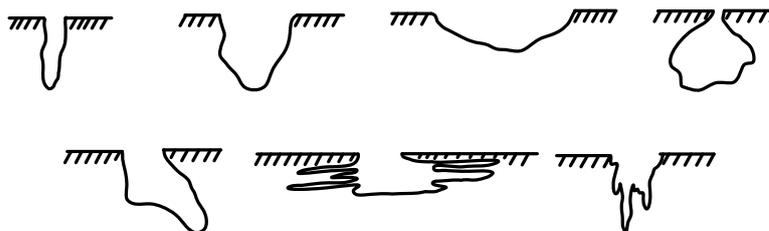


Figura 2.10 – Várias formas de pites segundo a ASTM *apud* GENTIL (2003).

A corrosão por pites é uma das mais destrutivas formas de corrosão. Geralmente, devido à suas pequenas dimensões, é muito difícil sua detecção, considerando-se também que normalmente os pites estão recobertos por produto de corrosão. Em paralelo a isto, é muito difícil medir quantitativamente e comparar a extensão dos pites devido à variação de profundidade e o número de pites que podem ocorrer sob idênticas condições (FONTANA, 1986).

A corrosão puntiforme pode ser iniciada de diferentes maneiras: danos à camada protetiva de óxidos, através de fatores que podem acentuar a quebra desta camada, como acidez, baixa concentração de oxigênio e alta concentração de cloretos; camada protetora (tintas, por exemplo) danificada ou aplicada de forma incorreta; presença de não uniformidades na estrutura metálica do componente, como por exemplo, inclusões. A Figura 2.11 é um exemplo prático de corrosão puntiforme, onde o ataque demonstrou-se extremo (GENTIL, 2003).

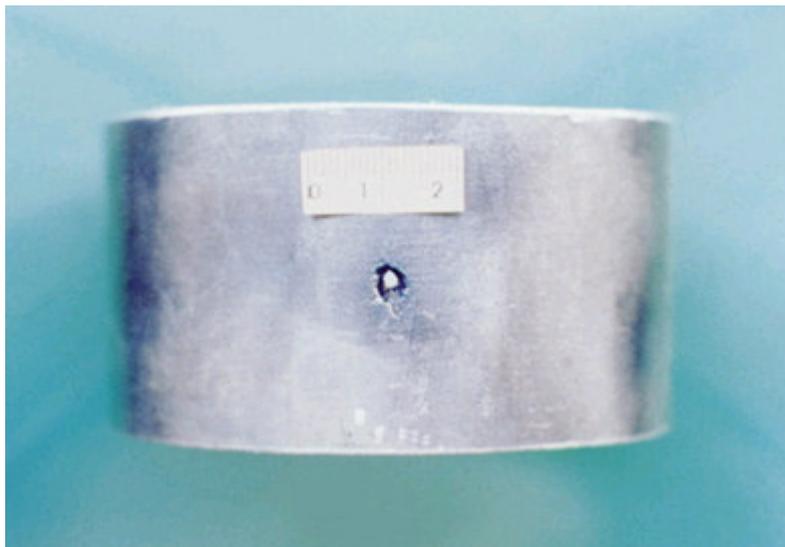


Figura 2.11 – Corrosão por pite em tubo de aço inoxidável (GENTIL, 2003).

A corrosão puntiforme é um tipo único de reação anódica autocatalítica, isto é, o processo de corrosão dentro dos pites produzem condições as quais tanto são estimuladas quanto são necessárias pela atividade contínua dos pites, o que é ilustrado esquematicamente na Figura 2.12, onde um metal é atacado por uma solução aerada de cloreto de sódio. O processo de nucleação, onde ocorre a quebra da passividade no ponto danificado da superfície do material, forma uma célula eletrolítica. Por efeito galvânico, a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo faz com que a dissolução anódica seja bem acentuada, originando alta densidade de corrente (FONTANA, 1986).

O excesso de cargas positivas produzidas devido à rápida dissolução do material, resulta na migração de íons cloreto para manter a neutralidade elétrica. Com a alta presença de íons cloreto dentro da região de corrosão, ocorre a formação de grande quantidade de MCl. Como resultado da hidrólise do MCl (Equação 2.24), aumentando assim a concentração de íons H^+ , com conseqüente aumento da acidez localizada, aumentando a dissolução do material com o tempo. Com a redução do pH dentro do pite diminui-se a solubilidade do O_2 , deslocando o equilíbrio da Equação 2.1 no sentido dos reagentes. Com isto, a redução do oxigênio

deixa de ocorrer dentro dos pites e passa a ocorrer nas regiões adjacentes, tendendo então a suprimir a corrosão nestas áreas (BERNADELLI, 2007).

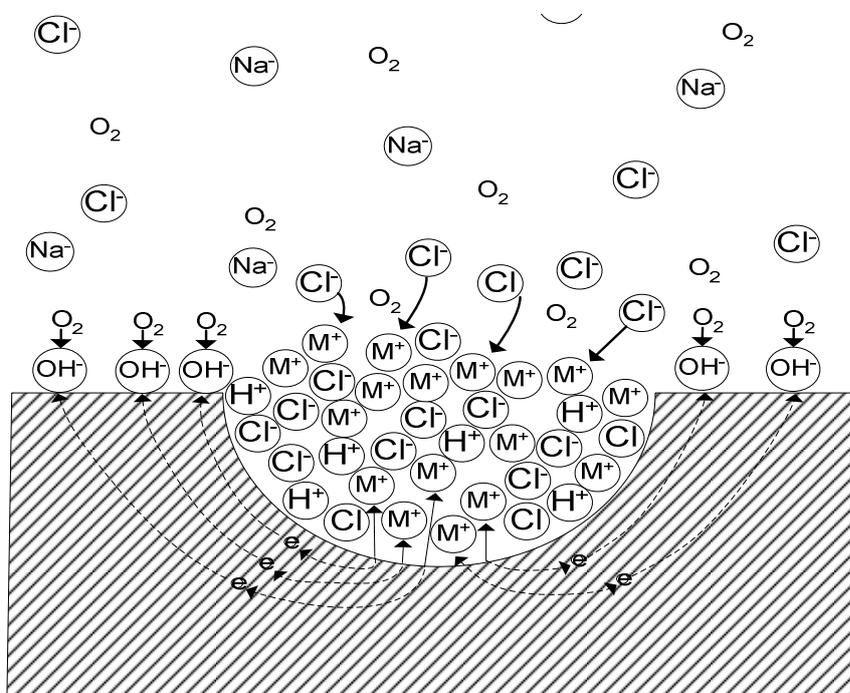


Figura 2.12 – Processo autocatalítico ocorrendo em corrosão por pite (FONTANA, 1986).



Equação
2.24

2.3.2. Conceitos básicos eletroquímicos

O termo corrosão pode ser definido como a reação do metal com os elementos do seu meio, no qual o metal é convertido a um estado não metálico. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade, ductilidade, sendo o produto de corrosão formado extremamente pobre em termos dessas propriedades (RAMANATHAN, 1999).

A corrosão pode de um modo geral, ser classificada como corrosão seca ou aquosa. Mesmo com várias propostas para explicar os principais fenômenos envolvidos na corrosão, pode ser assumido que, em praticamente todos os casos de corrosão, a reação é essencialmente de natureza eletroquímica. Isto significa que há

fluxo de eletricidade de algumas áreas do metal para outras áreas, através da solução aquosa, que é capaz de conduzir eletricidade. Para um melhor entendimento, se considerar dois metais em contato e imersos em uma solução eletrolítica, um dos metais é o ânodo e o outro é o cátodo de uma pilha eletroquímica. O ânodo refere-se ao metal que oxida e o cátodo é o metal onde o processo de redução ocorre. Os eletrólitos aquosos podem ser ácidos ou neutros, por exemplo: água do mar ou qualquer solução de um sal (RAMANATHAN, 1999).

Quando ocorre a corrosão, há a formação de íons metálicos e liberação de elétrons na região do ânodo, onde se dá a oxidação, ou corrosão, ou deterioração do metal e simultaneamente, na região do cátodo, há o consumo de todos os elétrons (que foram produzidos na região anódica) e redução dos íons do eletrólito. É bastante claro que a corrosão ocorre somente no ânodo. A reação de corrosão nem sempre necessita ser a dissolução do metal, pode também ser a formação de óxido ou hidróxido. Para se determinar qual destas duas reações ocorrerá, depende do metal e do pH da solução aquosa (RAMANATHAN, 1999).

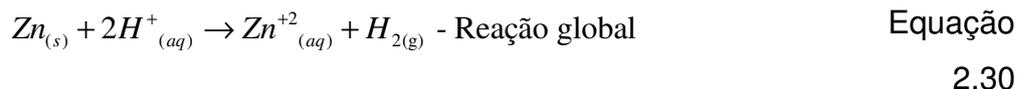
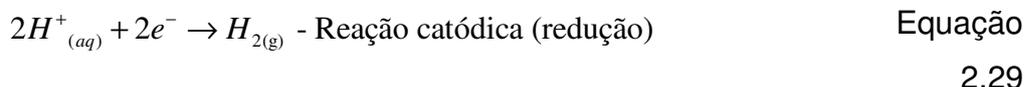
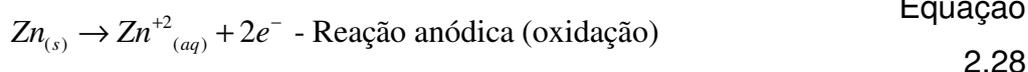
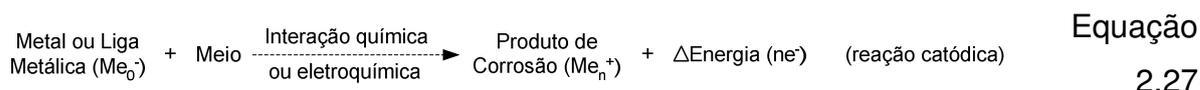
A reação eletroquímica global correspondente deve consistir no mínimo, de uma reação de oxidação (Equação 2.25) e de uma reação de redução (Equação 2.26), ocorrendo separadas e simultaneamente no tempo. Devido a isto, essas reações são comumente denominadas de “reação parcial de oxidação” e “reação parcial de redução”, respectivamente.

A ocorrência da reação global, formada pela soma das duas reações parciais anteriores, implica em não haver acúmulo de carga elétrica, ou seja, todos os elétrons gerados (doados) através da oxidação do metal devem ser consumidos na redução da espécie química receptora (BERNADELLI, 2007).



Em eletroquímica as equações de oxidação e redução ocorrem em regiões distintas. A Equação 2.27 é representativa do processo corrosivo em materiais metálicos. Como um exemplo, temos as Equações 2.28, 2.29 e 2.30 referentes a

corrosão de zinco em soluções aquosas contendo uma alta concentração de íons hidrogênio (H⁺). A reação anódica (Equação 2.28) é um processo de oxidação pelo qual a valência do zinco aumenta de 0 para +2, liberando elétrons (e⁻). Ao mesmo tempo, a reação catódica (Equação 2.29) é um processo de redução pelo qual o estado de oxidação do hidrogênio diminui de +1 para 0, consumindo elétrons. Por sua vez, a reação mostrada na Equação 2.30 é a reação de corrosão eletroquímica global (BERNADELLI, 2007).

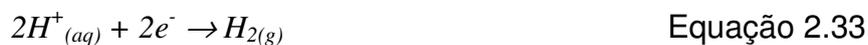


Nas Equações 2.31, 2.32, 2.33 e 2.34 são apresentadas as principais reações catódicas que predominam na oxidação de metais (BERNADELLI, 2007).

Meio Alcalino



Meio Ácido



A Equação 2.31 (decomposição da água) ocorre em meios aerados, ou seja, meio alcalino ou neutro na presença de oxigênio, no caso de água do mar e natural. A Equação 2.32 (formação de hidroxila) ocorre em meios desaerados, comum em águas doces industriais. A Equação 2.33 ocorre em meios ácidos gerando o

desprendimento do hidrogênio e a Equação 2.34 ocorre em meios ácidos aerados formando água (BERNADELLI, 2007).

2.3.3. Espontaneidade

A tendência de uma reação ocorrer é dada pela variação da energia de *Gibbs*, que é simplesmente a diferença entre o nível de energia dos produtos e dos reagentes, que é igual ao trabalho feito ou absorvido durante a reação. Em vista da natureza eletroquímica da corrosão, a tendência para um metal ser corroído pode também ser expressa em termos de força eletromotriz (*fem*) das células de corrosão, que são uma parte integrante do processo de corrosão, tendo em vista que:

$$\Delta G = -n.F.E \quad \text{Equação 2.35}$$

Em que n é o número de elétrons que participam da reação e F é o número de *Faraday*. Portanto, quando E é maior que zero, a reação de corrosão tende a ocorrer de forma espontânea (RAMANATHAN, 1999).

Deve-se levar em consideração que um valor negativo de ΔG mede somente a espontaneidade de uma reação e não a velocidade desta reação. Assim, um valor de ΔG muito negativo pode ou não ser acompanhado de uma velocidade elevada de reação, podendo esta ser rápida ou lenta, dependendo de vários fatores. Entretanto, pode-se, afirmar que a reação não se passa nas condições estipuladas se o valor de ΔG for positivo (GENTIL, 2003).

Para se quantificar a velocidade de um processo, deve-se abordar o problema em termos de conceito de cinética eletroquímica, seguem as seguintes considerações (TICIANELLI, e GONZALEZ, 1998):

- a. Se a concentração do agente corrosivo for pequena, é possível que o processo seja controlado por transporte de massa, ou seja, pela velocidade com que a espécie agressiva chega aos sítios de ataque.
- b. Se o ambiente ao qual o metal está exposto é um condutor pobre, o transporte de íons para compensar as cargas geradas no processo corrosivo pode ser lento e constituir um fator determinante no processo corrosivo.

- c. Se o meio contém elevadas concentrações do agente agressivo e de íons, a velocidade pode ser controlada pela cinética de uma ou outra reação de transferência de carga.

Utilizando como exemplo o caso em que a velocidade do processo é controlada pela cinética da reação, pode-se empregar a equação de *Tafel*, para estabelecer a correlação corrente-potencial para um par de eletrodos:

Reação catódica:

$$\eta_c = E_c - E_c^e = -(RT / \alpha_c n F) \cdot \ln(i_c / i_c^0) \quad \text{Equação 2.36}$$

Reação anódica:

$$\eta_a = E_a - E_a^e = -(RT / \alpha_a n F) \cdot \ln(i_a / i_a^0) \quad \text{Equação 2.37}$$

Em que:

α_a, α_c = coeficientes de transferência de carga anódico e catódico

E_c^e, E_a^e = potenciais de equilíbrio dos processos anódico e catódico

i_c = densidade de corrente do processo catódico

i_a = densidade de corrente do processo anódico

i_c^0 = densidade de corrente de troca do processo catódico

i_a^0 = densidade de corrente de troca do processo anódico

R = constante universal dos gases

T = temperatura, em kelvin (K)

η = sobrepotencial

n = número de elétrons transferido por reação

Na Figura 2.13 é feita a representação gráfica das curvas de polarização dadas por ambas as reações catódica e anódica de dois eletrodos, a ser discutido no próximo item. O diagrama desta Figura é conhecido como diagrama de *Evans*. A

interseção das curvas define o potencial e a corrente de corrosão (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

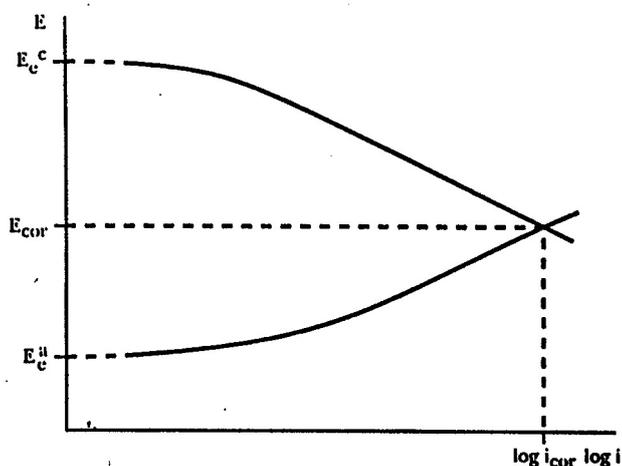


Figura 2.13 – Diagrama de Evans para as curvas de polarização de reações catódica e anódica (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

2.3.4. Polarização

As condições de equilíbrio fornecem uma base de informação sobre a tendência de corrosão. Na prática, entretanto, a velocidade de corrosão é que desperta o maior interesse. Metais como alumínio, apresentam uma grande tendência para corroer, mas corroem a uma velocidade baixa, havendo também metais que mostram uma tendência oposta. Quando um eletrodo está em equilíbrio, o balanço líquido da corrente para a superfície ou a partir dela é nulo. O potencial medido de cada eletrodo é alterado para uma medida que depende da grandeza da corrente e de sua direção. A direção da variação do potencial é sempre oposta ao deslocamento do equilíbrio, e, portanto, oposta ao fluxo de corrente (JONES, 1992).

No caso de dois eletrodos diferentes imersos em um eletrólito aquoso (por exemplo, uma célula galvânica), quando a corrente flui, o ânodo torna-se mais catódico em potencial, o cátodo torna-se sempre mais anódico em potencial e a diferença nos potenciais entre os dois eletrodos sempre diminui. A quantidade em que o potencial diminui como um resultado da passagem de corrente entre os

eletrodos, é chamado de polarização. De outra forma, o grau de polarização de um eletrodo refere-se à extensão da mudança do equilíbrio no eletrodo (JONES, 1992).

As causas da polarização do eletrodo são: polarização por ativação, polarização por concentração e polarização por resistência.

A polarização por ativação é causada pela energia de ativação requerida para o reagente (átomos de metal no retículo, no caso das reações de oxidação, e íons de metal na solução, no caso das reações de deposição ou descarregamento) vencer a barreira de energia que existe entre os estados de energia do reagente e do produto. No caso da reação de redução do íon hidrogênio, a polarização por ativação é também chamada de sobretensão de hidrogênio ou sobrepotencial de hidrogênio. A polarização por ativação é também característica da deposição de íons metálicos ou dissolução podendo ser pequena para metais como prata, cobre ou zinco, e maior para metais de transição como ferro, cromo, níquel, etc. A polarização por ativação η_A aumenta com a densidade de corrente i , de acordo com a equação de *Tafel*:

$$\eta_A = b \cdot \log (i / i_0) \quad \text{Equação 2.38}$$

Na discussão da dissolução de um metal puro, foi assumido que o íon do metal deixa o reticulado cristalino e move-se para longe do eletrodo. Este deslocamento do íon do eletrodo para o eletrólito ocorre por processos de difusão. Pode ser observado que aumentando a densidade de corrente, a remoção dos íons metálicos não aumenta proporcionalmente, em vez disso, a concentração dos íons metálicos no eletrólito muito próximo ao ânodo aumenta. Este aumento na concentração de cátions exerce certa influência sobre o potencial do eletrodo. Como consequência, um aumento posterior na velocidade de dissolução do metal torna-se mais difícil e requer um aumento desproporcional na sobretensão anódica. Eventualmente a densidade de corrente para a difusão do cátion é atingida. Isto indica que qualquer aumento posterior na sobretensão anódica não acarretará aumento na densidade de corrente. O aumento na variação do potencial devido a polarização por concentração η_{conc} pode ser expressa como:

$$\eta_{conc} = 2,3 (RT / nF) \log [(i_L - i_A) / i_L] \quad \text{Equação 2.39}$$

Em que i_L é a densidade de corrente limite, i_A é a densidade de corrente aplicada. O valor de i_L depende da velocidade de agitação do eletrólito, temperatura, natureza do cátion (desde que as velocidades de difusão dos diferentes cátions variem) e do posicionamento geométrico do ânodo. Na prática a polarização por concentração torna-se importante somente quando i_A aproxima-se de i_L .

A resistência de um eletrólito através do qual a corrente passa contribui para a sobretensão. A polarização por resistência η_R é dada por:

$$\eta_R = i \times R \quad \text{Equação 2.40}$$

Em que i é a densidade de corrente e R é a resistência do eletrólito no caminho percorrido pela corrente (iônico). Em eletrólitos altamente condutores, η_R é geralmente pequeno (JONES, 1992).

É importante ressaltar que a maioria dos metais e ligas de importância comercial não exibe o comportamento descrito por Tafel, portanto, raramente poder-se-á aplicar o método de extrapolação das retas para a obtenção das velocidades de corrosão (GENTIL, 2003).

2.3.5. Passividade

É um fenômeno observado durante a corrosão de alguns metais e ligas, sendo, de maneira mais simples, definido como a perda de reatividade química sob certas condições (FONTANA, 1986). Por exemplo, quando aço é colocado em presença de ácido nítrico concentrado, inicialmente se observa uma alta taxa de desprendimento de hidrogênio que, após certo tempo, começa a diminuir de intensidade até parar completamente. Se esta mesma peça é em seguida, colocada em outro tipo de ácido, ela permanecerá estável. Diz-se, então, que o aço sofreu um processo de passivação (TICIANELLI, e GONZALEZ, 1998).

A passivação pode ser também induzida eletroquimicamente. Se um eletrodo de aço é imerso em um meio neutro e seu potencial varrido na direção anódica, o perfil corrente-potencial registrado tem o formato apresentado na Figura 2.14.

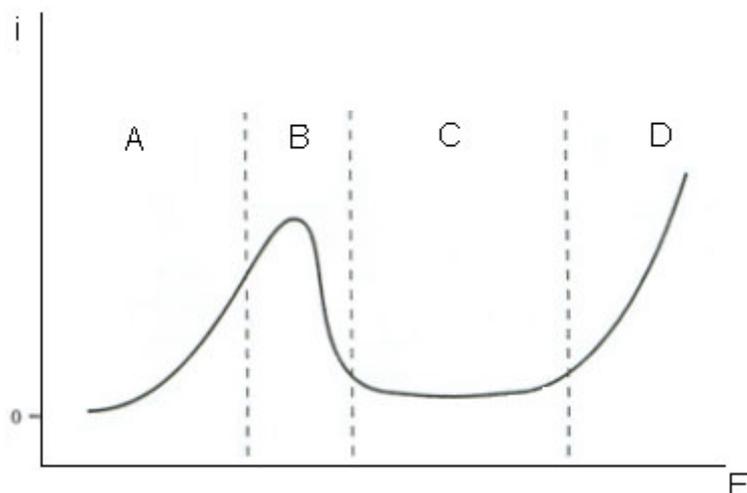


Figura 2.14 - Perfil da curva anódica do voltamograma do ferro em meio neutro (TICIANELLI, e GONZALEZ, 1998).

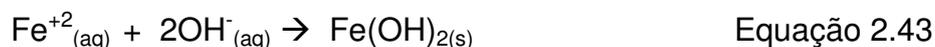
Na região *A* da Figura 2.13, as correntes observadas são devidas à dissolução anódica do ferro, ou seja:



Nesta região observa-se que a corrente vai aumentando progressivamente com o potencial. A região *B* é caracterizada pelo aparecimento de um pico da corrente de dissolução do metal, que então começa a diminuir. A região *C* corresponde à denominada região passiva do ferro em que a corrente de dissolução do metal através da reação acima se torna mínima. Se a varredura é estendida a potenciais ainda maiores (região *D*), a corrente começa a aumentar novamente, mas ela será decorrente da oxidação da água, ou seja, da reação de desprendimento do oxigênio.



Nos intervalos *A*, *B* e *C* nota-se que o único processo visível que acontece é a dissolução do ferro que ocorre com velocidades distintas, dependendo da faixa de potencial. Na região *A*, os íons ferro gerados durante a dissolução do metal interagem com os íons OH^{-} do eletrólito e, enquanto a concentração não é muito elevada, o hidróxido de ferro formado:



dissolve-se e difunde-se em direção ao interior da solução. Entretanto, o aumento do potencial leva a um aumento da taxa de produção de $Fe(OH)_2$ que atinge seu limite de solubilidade e então começa a precipitar sobre a superfície do metal. O material precipitado é isolante elétrico e provoca um bloqueio da superfície que resultará no decréscimo de corrente observado a partir da região *B*. Como o aumento do potencial, o hidróxido de ferro precipitado começa a se oxidar a Fe_2O_3 e a formar uma camada compacta que acaba por bloquear definitivamente a superfície do metal (TICIANELLI e GONZALEZ, 1998).

Dos modelos propostos para explicação da passividade, como por exemplo, teoria da adsorção competitiva dos íons, teoria do íon complexo, teoria da penetração dos íons, teoria químico-mecânica e o modelo do defeito pontual, ressalta-se a importância deste último (FONTANA, 1986)

Neste modelo, a iniciação dos pites ocorre devido à acumulação de vacâncias (condensadas), na interface metal-filme. Uma vez que este acúmulo alcança o tamanho crítico, ocorre uma instabilidade mecânica, iniciando o ataque por pites. O fluxo de vacâncias (cátions) através do filme é resultado da absorção de íons na interface solução-filme, seguido pela reação dos pares de Schottky, as quais geram as vacâncias de cátions (FONTANA, 1986).

2.3.6. Técnicas de instrumentação e testes de corrosão eletroquímica

A sensibilidade dos modernos aparelhos eletrônicos permite o acompanhamento do processo de corrosão antes que a perda de material possa ser detectada ou então antes que haja produto de corrosão suficiente que possa ser observado visualmente, simulando condições reais que poderiam durar meses ou anos.

As medições de corrosão eletroquímica se utilizam da natureza eletroquímica da corrosão metálica. Uma fonte externa (potenciostato) é utilizada para aplicação de tensão (ou variação de tensão) a um corpo-de-prova metálico mergulhado em um eletrólito. Esta tensão força a interface metal-eletrólito além do estado de equilíbrio, causando um fluxo de corrente elétrica que pode ser mensurado. A tensão é uma variável independente, ao contrário das respectivas correntes geradas, e a relação

entre elas é utilizado ou para determinar o comportamento da corrosão metálica ou então para estimar a resistência à corrosão (TAIT, 1994).

Alguns métodos eletroquímicos serão apresentados a seguir, sendo úteis no entendimento experimental deste trabalho.

- ***O Experimento eletroquímico***

A Figura 2.15 retrata uma típica célula de corrosão eletroquímica de três eletrodos submersos em um eletrólito; a corrente elétrica gerada pelo potenciostato altera o potencial do eletrodo de teste (ou de trabalho) de seu potencial de circuito aberto a um potencial que é determinado pela magnitude da corrente potencioestática (polarização) (TAIT, 1994). A polarização do eletrodo de teste é medida como a diferença de potencial entre os eletrodos de referência e de teste, não havendo fluxo de corrente entre o potenciostato e o eletrodo de referência, logo este permanece em seu potencial de circuito aberto e fornece um ponto de referência fixo para as medidas de corrosão. O eletrodo de referência também é utilizado para fornecer retorno ao potenciostato, logo o potencial do eletrodo de teste pode ser monitorado e ajustado a um nível desejado.

A relação entre o espectro do potencial do eletrodo e sua correspondente corrente elétrica pode ser utilizada para determinar o comportamento da corrosão, como por exemplo, se um metal irá passivar (e não corroer), se ocorrerá corrosão por pites, se a proteção está adequada ou se haverá corrosão abaixo desta proteção.

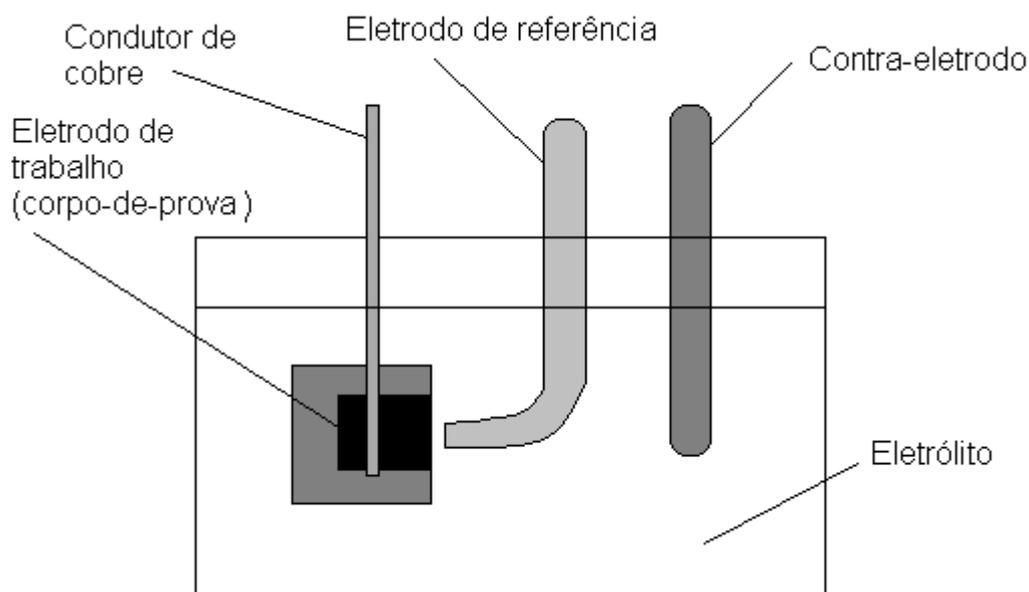


Figura 2.15 – Exemplo de célula eletrolítica de três eletrodos (esquema do corpo-de-prova embutido em resina epóxi).

O teste de polarização é controlado pela alimentação de elétrons ou para o contra eletrodo ou para o eletrodo de testes; há vários fatores além da corrente potencioestática que podem controlar a magnitude da polarização eletródica, como por exemplo, a composição química do eletrodo, as condições superficiais tanto do eletrodo de teste quanto do contra eletrodo, a área do contra eletrodo, a composição da dupla camada e a composição química do eletrólito.

A polarização causa determinados processos no eletrólito que podem limitar a corrente elétrica durante as medições. A Figura 2.16 demonstra uma célula de testes esquemática, na qual o eletrodo de referência é omitido a fim de ilustrar os processos que ocorrem durante a polarização (TAIT, 1994).

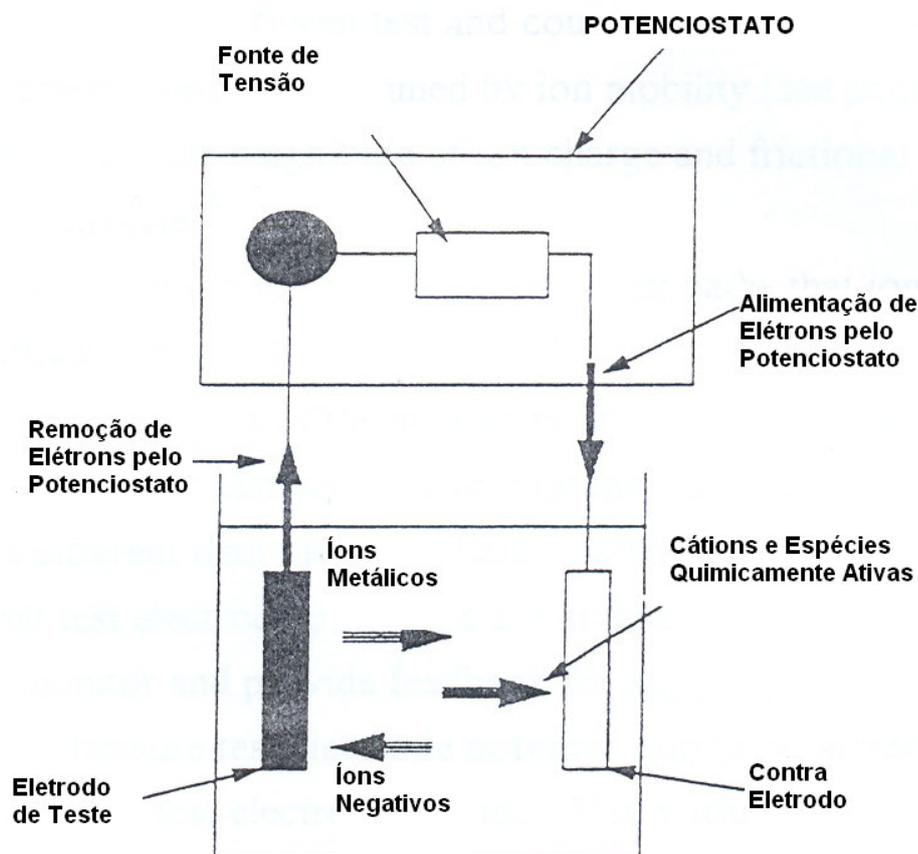


Figura 2.16 – Fluxo de Elétrons durante polarização elétrica (TAIT, 1994).

Íons respondem à polarização elétrica movimentando-se entre o eletrodo de teste e o contra eletrodo, mantendo a neutralidade elétrica dos eletrodos e do eletrólito. As espécies eletroquimicamente ativas também se movem em direção ao contra eletrodo, que reage com elétrons alimentados pelo potenciostato, o que causa a movimentação de íons positivos (cátions) também ao encontro do contra eletrodo. O potenciostato remove elétrons do eletrodo de teste, logo os íons negativos movem-se ao encontro do eletrodo de teste.

Ocorrem situações onde os dados obtidos não refletem a corrosão ocorrida, devido ao fato de um ou mais dos processos descritos não se comportarem de maneira ideal, como por exemplo, se um eletrodo de teste é capaz de perder 2000 elétrons por segundo, mas o correspondente contra eletrodo pode fornecer somente 1000 elétrons por segundo, por redução das espécies eletroquimicamente ativas,

então o potenciostato estará apto a remover somente 1000 elétrons por segundo do eletrodo de teste, mesmo que o dobro de elétrons possa ser removido na mesma unidade de tempo (TAIT, 1994).

Referente à resistência da solução, pode-se dizer que íons movendo-se lentamente podem limitar a quantidade de corrente elétrica removida de um eletrodo. Num potencial de circuito aberto (a corrente do potenciostato é zero) os íons precisam se mover em curtas distâncias entre os sítios catódicos e anódicos na superfície de um metal corroído, a fim de manter a neutralidade elétrica, logo, a movimentação dos íons têm pouco ou nenhum efeito na corrosão. Entretanto, durante a polarização do eletrodo, normalmente os íons transladam por longas distâncias, devido ao campo elétrico gerado entre os eletrodos no eletrólito. A velocidade do íon ao longo deste caminho é determinada pela mobilidade do íon, que é função da concentração iônica, da magnitude da carga do íon e do arrasto do íon durante sua movimentação no eletrólito (TAIT, 1994).

Numa condição ideal, a movimentação dos íons não limitaria a corrente elétrica potenciostática, entretanto, na realidade, pode haver dificuldades ao longo deste trecho, e parte do potencial aplicado é utilizado na cinética dos íons entre os eletrodos, ao invés de polarizar o eletrodo de teste. Conseqüentemente, o potencial aplicado é diferente do potencial de polarização, e alguns métodos precisam ser empregados para garantir que os potenciais do eletrodo de teste estão em níveis aceitáveis, daí a necessidade de um eletrodo de referência, a fim de monitorar e fornecer resposta para ajustes do potencial desse eletrodo (TAIT, 1994).

Colocando-se o eletrodo de referência na superfície do eletrodo de trabalho seria a condição ideal, porém, haveria bloqueio do fluxo de corrente iônica no ponto de contato e poderia também induzir a corrosão por pites. Conseqüentemente, o eletrodo de referência precisa ser colocado a certa distância, tipicamente o equivalente a dois diâmetros de distância. Infelizmente, a separação entre os eletrodos de teste e referência cria uma diferença de potencial entre eles, causando uma solução de resistência desbalanceada, que pode ser calculada por meios matemáticos através de um modelo simples de resistência elétrica equivalente, onde a tensão pode ser corrigida (método da corrente interrompida). A medição de correntes não corrigidas demonstraram valores significativamente menores do que

as correntes potencioestáticas de fato aplicadas, ocasionando alterações da velocidade de corrosão, que são subestimadas e podem levar a um projeto ineficiente de componentes (TAIT, 1994).

O potenciostato é programado para a correção deste modo de falha, ajustando a tensão aplicada em função da resistência corrigida, entretanto, podem ocorrer situações onde a resistência da solução e as correntes são tão baixas que esta tensão de correção é desprezível e o método não pode ser utilizado, pois pode causar uma grande quantidade de ruído eletrônico nos dados de corrente-potencial, como ilustra a Figura 2.17 (TAIT, 1994).

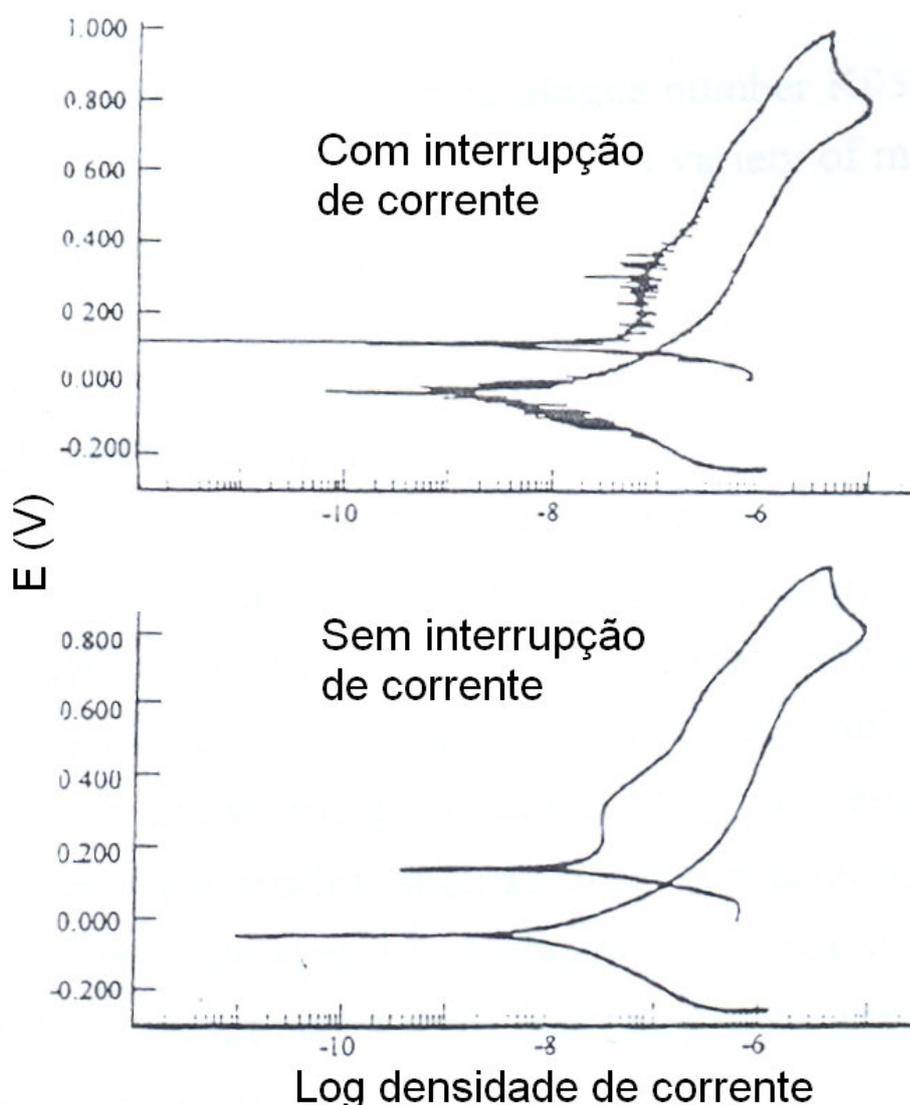


Figura 2.17 - Ruído produzido pela interrupção de corrente quando as resistências elétricas e da solução estão baixas (TAIT, 1994).

Comparando as duas curvas, os ‘serrilhados’ na curva superior são ruídos elétricos causados pelo procedimento da corrente interrompida. Interessante observar que a magnitude dos ruídos é menor quando a corrente é maior ou igual a 10^{-6} A/cm². Já na curva inferior, a curva é muito mais homogênea, tendo em vista a não utilização do método da corrente interrompida (TAIT, 1994). Uma das maneiras de não incorrer neste tipo de erro, é a utilização da espectroscopia de impedância eletroquímica, que não é o escopo deste trabalho.

O aumento da área do eletrodo de teste pode ser uma alternativa viável a fim de diminuir o efeito da resistência desbalanceada da solução, entretanto, existe a limitação física da célula de testes e também da corrente máxima que o potenciostato pode fornecer.

Já a limitação da área do contra eletrodo, reduz os sítios das espécies eletroquimicamente ativas pelos elétrons e também os limites de corrente potencioestática suportados pelo eletrodo de teste. Superfícies maiores são comumente utilizadas para contrabalancear a área reduzida do eletrodo de trabalho, sendo a área geométrica total pelo menos o dobro da área correspondente ao eletrodo de teste. Com relação à geometria, quanto maior a simplicidade da forma, maior a acurácia da medição, pois formas geométricas complexas podem levar a obtenção de dados que não representam de fato o comportamento de corrosão do material ou então velocidades incoerentes (TAIT, 1994).

- ***O potencial de corrosão em função do tempo***

Quando a amostra está em contato com um líquido corrosivo, e ela não está conectada a nenhum tipo de instrumentação, pode-se considerar que ela está “em serviço”, sendo assim a amostra assume um potencial (referente ao eletrodo de referência) chamado de potencial de corrosão, E_{corr} . A amostra com um potencial de corrosão (exposta em meio corrosivo) tem ambas as correntes anódica e catódica presentes em sua superfície. Entretanto estas correntes são exatamente iguais em magnitude à corrente que passa pela amostra a ser medida. A amostra está em equilíbrio com o meio (embora deva ser vista corroendo). O E_{corr} pode ser definido como sendo a taxa de corrosão igual à taxa de redução.

É importante destacar que quando a amostra possui um E_{corr} , ambas as polaridades de corrente estão presentes. Se a amostra está polarizada, isto implica em utilizar uma fonte de voltagem para assumir outro potencial que não seja o potencial de corrosão. A corrente medida neste caso é a corrente de passagem, representando a diferença entre as correntes anódica e catódica (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1977).

O teste E_{corr} (Potencial de Corrosão em Regime de Circuito Aberto) vs tempo determina o tempo necessário para que o material entre em equilíbrio com o meio eletrolítico. O potenciostato age como um voltímetro, monitorando a flutuação do potencial (Volts) ao longo do tempo. O potencial obtido após estabilização do sistema chama-se potencial de circuito aberto (E_{corr}) (BERNADELLI, 2007).

- **A polarização potenciodinâmica**

A Figura 2.18 contém um exemplo de curva potenciodinâmica, de onde podem ser retiradas algumas informações: o potencial de passivação primário (E_{pp}) é o potencial após o qual ocorre ou decréscimo de corrente ou então esta se torna constante até um determinado potencial; o potencial de ruptura E_b , é o potencial onde ocorre aumento da corrente devido ao aumento do potencial; a região passiva é a região entre o potencial de passivação primário (E_{pp}) e o potencial de ruptura E_b ; a região ativa é a região da curva onde os potenciais são menores que o potencial de passivação primário (E_{pp}); já a porção da curva onde os potenciais são maiores que o potencial de ruptura E_b é denominado como sendo a região transpassiva (PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1977).

Todas as regiões e pontos característicos da curva podem ser utilizados para caracterizar o comportamento no processo de corrosão, avaliando o quão eficientemente a camada passiva protege o material. Corrosões generalizada e eventualmente puntiformes ocorrem na região ativa; na região passiva ocorre pouca ou nenhuma corrosão e corrosão puntiforme pode ocorrer na região transpassiva (TAIT, 1994).

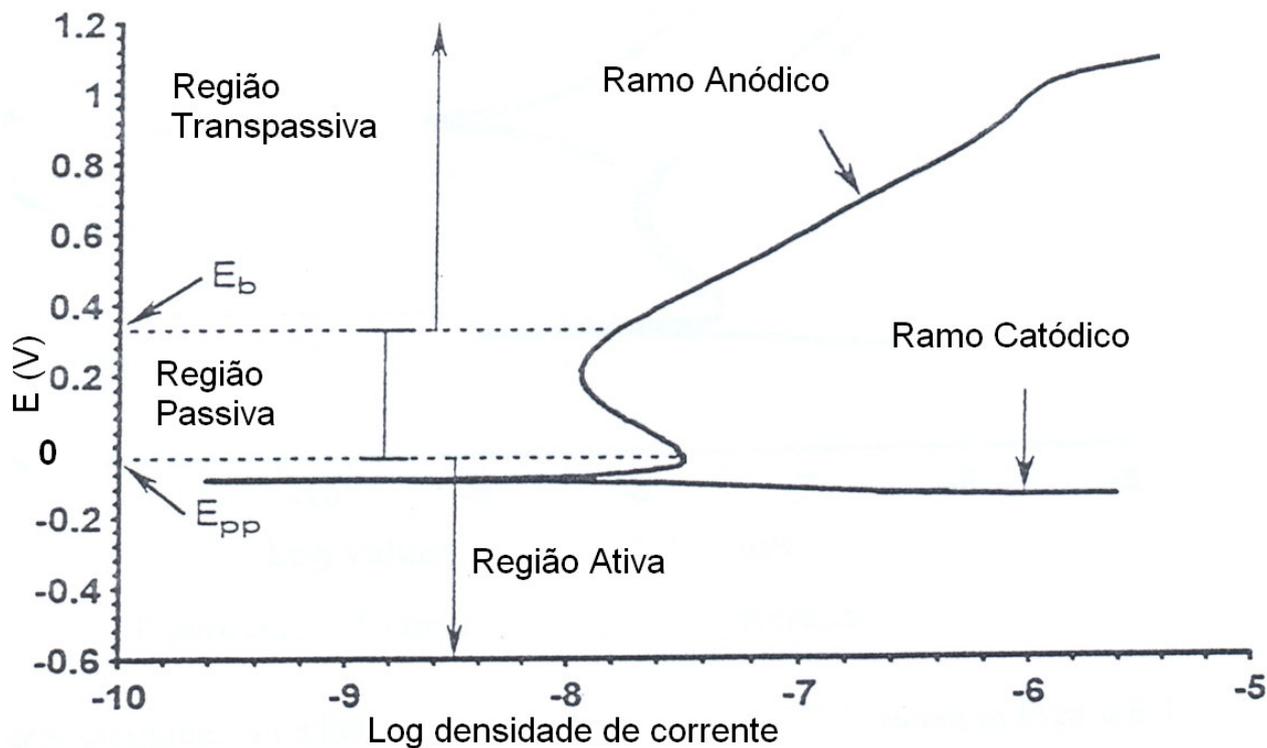


Figura 2.18 - Curva potenciodinâmica para corrosão passiva.

• A polarização cíclica

Curvas de polarização cíclica podem ser consideradas extensão das curvas potenciodinâmicas. O potencial do eletrodo de teste é incrementado na direção anódica até valores determinados (geralmente próximos de 1000 mV a partir do potencial de circuito aberto), ou então em função da densidade de corrente.

Algumas características podem ser observadas nestas curvas, como histerese negativa, demonstrado na Figura 2.19 e histerese positiva, de acordo com a Figura 2.20, sendo que em ambas as curvas percebem-se o potencial de repassivação, denominado E_{rp} . A histerese negativa ocorre quando a densidade de corrente no sentido reverso da varredura é menor do que aquela observada no sentido de progressão e a histerese positiva ocorrem quando esta densidade de corrente na reversão é maior do no sentido progressivo (TAIT, 1994).

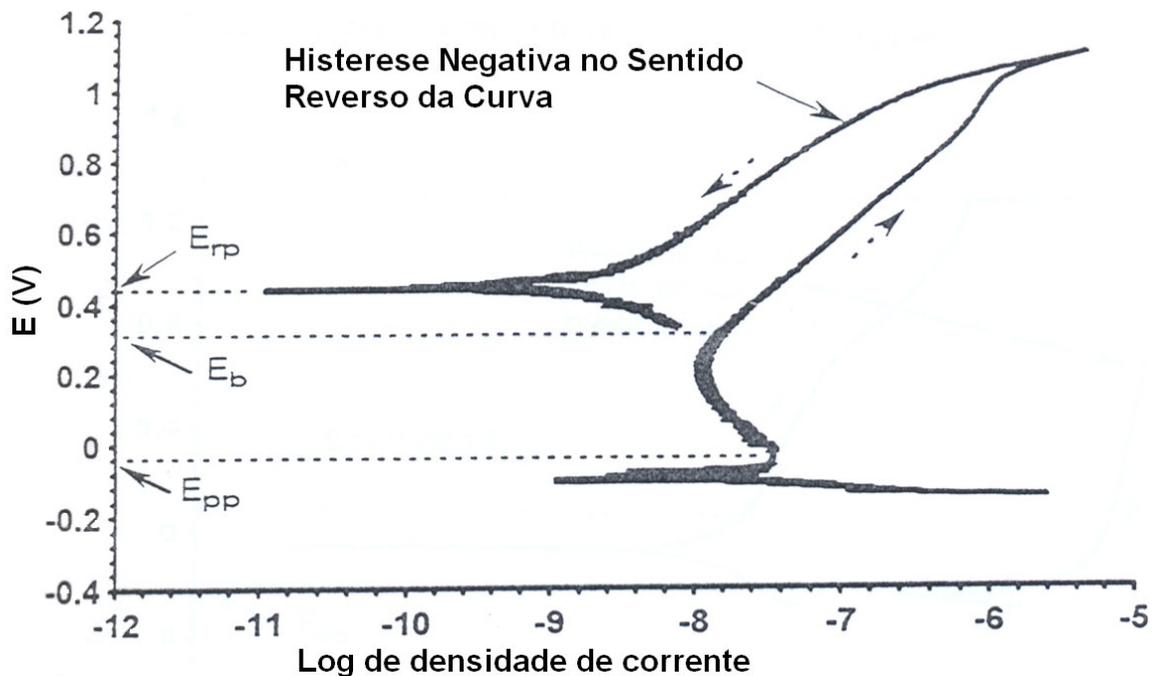


Figura 2.19 - Curva de polarização cíclica com histerese negativa (TAIT, 1994).

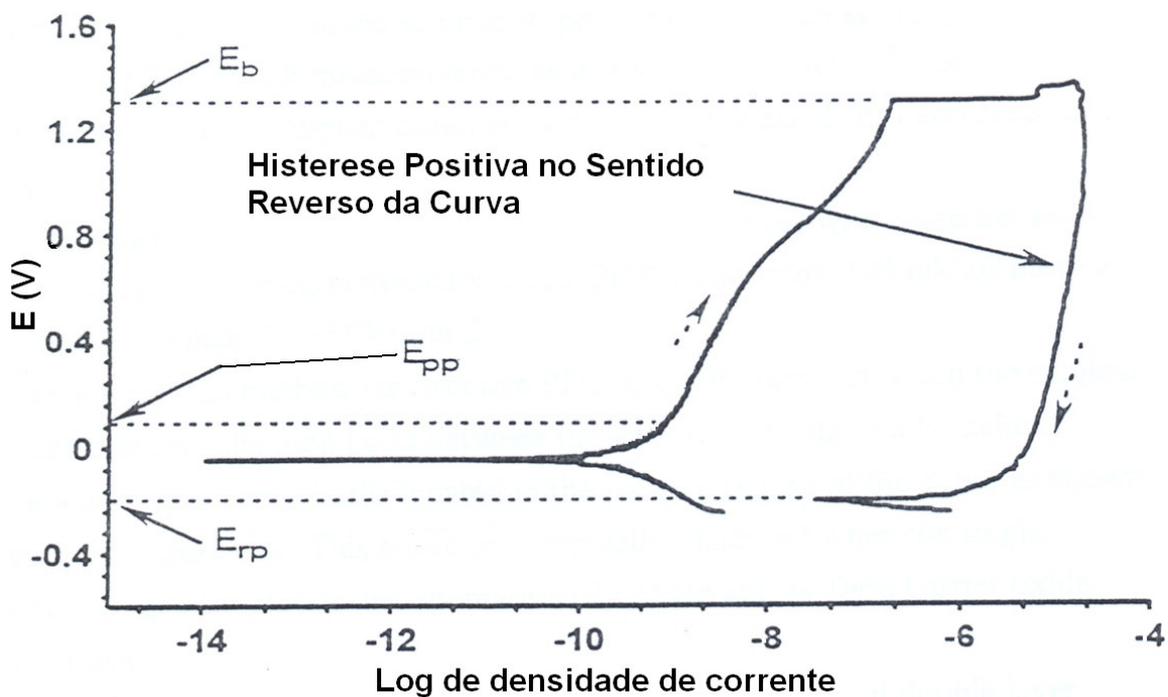


Figura 2.20 - Curva de polarização cíclica com histerese positiva (TAIT, 1994).

A camada passiva é danificada quando o potencial é elevado até a região transpassiva da curva de polarização e pites podem iniciar quando esta camada é danificada discretamente na superfície do metal. Normalmente acredita-se que os

pites crescerão quando o potencial de circuito aberto for maior que o potencial de repassivação, caso contrário os pites não crescerão.

Curvas de polarização cíclica fornecem informações sobre a velocidade da formação de pites e sobre o comportamento do filme passivo. A histerese positiva ocorre quando a camada passiva danificada não é recomposta e ocorre formação de pites (TAIT, 1994).

Os potenciais E_{rp} , E_b e E_{pp} não são propriedades intrínsecas do sistema material-eletrólito devido às suas magnitudes ser dependentes da velocidade de varredura e, conseqüentemente, a região passiva não é uma propriedade intrínseca. Entretanto, estes entes podem ser utilizados para caracterizar qualitativamente a estabilidade do comportamento passivo, avaliar qualitativamente o efeito de inibidores na corrosão metálica em determinado eletrólito ou então avaliar qualitativamente diferentes metais para um determinado eletrólito (TAIT, 1994).

Nem todas as curvas de polarização têm o formato das apresentadas: algumas não têm os potenciais E_{pp} e E_b tão distintos, em algumas a região passiva aumenta proporcionalmente ao potencial, outras têm valores coincidentes entre potencial de circuito aberto e ruptura e algumas têm potencial de circuito aberto na região ativa.

- **A taxa de corrosão**

A taxa de corrosão pode ser determinada através de medidas de perda de massa, de alteração na espessura, por produtos de corrosão, entre outros. A determinação da taxa de corrosão em ensaios eletroquímicos se dá através da obtenção dos seguintes parâmetros: corrente de corrosão no regime de circuito aberto (I_{corr}), resistência à polarização (R_p), constantes de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c). O cálculo é realizado através da Equação 2.13.

$$TC = 3,268 \frac{I_{corr} * EW}{d}$$

Equação
2.44

Onde: TC = taxa de corrosão em mm/ano; I_{corr} = densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; EW = peso equivalente da espécie corroída em gramas; d = densidade da espécie corroída em g/cm^3 .

O peso equivalente é dado pela soma do número fracionário de equivalentes para todos os elementos constituintes do material e, representa a dissolução por unidade de massa. Pela Equação 2.45 é possível realizar o cálculo do peso equivalente.

$$EW = N_{EQ^{-1}} = \left(\sum \frac{f_i n_i}{a_i} \right)^{-1} \quad \text{Equação 2.45}$$

Em que: $N_{EQ^{-1}}$ = número total de equivalentes gramas; f = fração molar; n = número de oxidação; a = massa molar.

Como EW e d são pré-definidos, e dependem do material, para determinação da taxa de corrosão somente falta calcular I_{corr} , dado pela Equação 2.46.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303 R_p} \quad \text{Equação 2.46}$$

Em que: R_p = resistência a polarização em ohm; β_a = constante de Tafel anódica em mV/década; β_c = constante de Tafel catódica em mV/década.

O valor de R_p é obtido em varredura potenciodinâmica, e é dado pela razão entre a variação de potencial (ΔE) e a variação de corrente (Δi), conforme Equação 2.47 (BERNADELLI, 2007).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad \text{Equação 2.47}$$

3 METODOLOGIA

Nesta seção apresentam-se os materiais de estudo, os procedimentos adotados nesta pesquisa, considerando o histórico de desenvolvimento destes procedimentos, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização dos resultados.

3.1. Delineamento experimental

3.1.1. Materiais em análise

Os materiais utilizados neste estudo são os aços inoxidáveis ISO 5832-1 e ISO 5832-9, cujo estado de fornecimento foi obtido em forma de barras laminadas de diâmetro 12,7 mm, cujas especificações normatizadas encontram-se na tabela 3.1. Também foi analisado, em menor escala, o aço inoxidável 15-5 PH, o qual foi comparado ao trabalho realizado por BERNADELLI (2007), e cuja especificação encontra-se na mesma tabela.

Tabela 3.1- Composição química nominal dos aços inoxidáveis avaliados (em porcentagem de massa) no estado de fornecimento.

Elemento	ISO 5832-1	ISO 5832-9	15-5 PH
C	0,017	0,015	0,07
Si	0,35	0,33	1,00
P	0,025	0,014	0,04
S	0,01	0,005	0,03
Cr	17,8	20,70	15,50
Ni	14,3	9,94	5,50
N	0,077	0,320	-
Cu	0,07	-	4,5
Mo	2,76	2,50	-
O	0,004	-	-
Nb	-	0,28	-
Mn	1,94	4,09	1,00
Fe	Balanço	Balanço	Balanço

Ressalta-se que em alguns ensaios foram feitas análises em corpos-de-prova do aço inoxidável ISO 5832-1 que sofreram processo de nitretação à plasma, de acordo com o trabalho de (Reis *et al*, 2006), cuja camada nitretada pode variar entre 25 μ m e 100 μ m de espessura.

3.1.2. Identificação das amostras

A identificação das amostras avaliadas foi feita de maneira a simplificar o entendimento do trabalho, seguindo os parâmetros descritos a seguir, de acordo com cada material em questão.

Para o aço ISO 5832-1 no estado de fornecimento, a identificação dá-se através da denominação SS (abreviatura de aço inoxidável, em inglês – “stainless steel”), acrescido do sufixo subscrito equivalente à série 1 da descrição da norma ISO e do numeral seqüencial do ensaio da amostra, assim descrito, como exemplo: SS₁3 (que significa amostra número três do aço inoxidável ISO 5832-1).

No caso do material ISO 5832-1 nitretado em diferentes condições, as curvas e referências estão identificados com uma numeração seqüencial simples, como por exemplo, a curva dois é a média das amostras nitretadas a 903 K por uma hora ou então a curva quatro é o resultado dos ensaios do material nitretado a 1143 K também por uma hora.

A lógica da nomenclatura permanece equivalente para o aço inoxidável ISO 5832-9, comparado ao ISO 5832-1; por similaridade, o sufixo subscrito da série 1 é substituído pelo da série 9, gerando, por exemplo, SS₉1 (que significa amostra número um do aço inoxidável ISO 5832-9).

Para o aço inoxidável martensítico endurecido por precipitação 15-5 PH, foi adotada a identificação considerando a própria denominação do material, acrescido do sufixo subscrito identificando a seqüência do ensaio, como por exemplo, 15-5 PH₁ (que significa amostra número um do aço inoxidável 15-5 PH).

3.1.3. Preparação das amostras

A fim de executar-se os ensaios de corrosão, o material foi cortado com comprimento de aproximadamente 25 mm. O corte foi realizado por meio de uma cortadeira de amostras LABOTON.

As amostras foram lixadas até a grana 600 *mesh*, com acabamento de 1200 *mesh*. Para a limpeza das amostras utilizou-se um equipamento de banho por

ultra-som. Neste as amostras foram imersas em álcool etílico 90% e limpas durante 1800s.

Referente aos materiais nitretados, de acordo com o trabalho de REIS *et al* (2006), os corpos-de-prova de diâmetro 15 mm e comprimento aproximado de 25 mm foram nitretados pelo processo de plasma em temperaturas de 903 K e 1143 K por uma hora e a 1023 K por uma e três horas. Todos os tratamentos foram conduzidos a uma pressão de 1333 Pa (10 torr), utilizando-se uma mistura gasosa de 90% N₂/10% H₂. Após o processamento as amostras foram resfriadas por convecção forçada na mistura até 573 K, seguido de resfriamento sob vácuo até a temperatura ambiente. O processo de solubilização foi realizado na amostra nitrogenada a 1143 K, pois esta apresentou maior camada nitretada, em uma temperatura de 1473 K durante uma hora seguida de resfriamento em água (REIS *et al*, 2006).

As medidas eletroquímicas foram realizadas na célula preliminar, tendo como meio eletrólito NaCl 0,5 mol/dm³, o eletrodo auxiliar de grafite e o de referência, o calomelano saturado (ECS), sendo a velocidade do ensaio foi de 0,166 mV/s. Vale-se registrar novamente que região de contato entre o corpo-de-prova (eletrodo de trabalho) e o eletrólito contido na célula ocorria através de um orifício vazado na superfície lateral com o auxílio de um anel de vedação de borracha de silicone (célula preliminar).

3.2. Técnicas experimentais

3.2.1. Ensaio eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos foi empregado um Potenciostato/ Galvanostato EG&G – *Princeton Applied Research* (PARC), modelo 273A interfaceado a um microcomputador (conforme Figura 3.1) por meio de uma placa GPIB *National Instruments Co*.

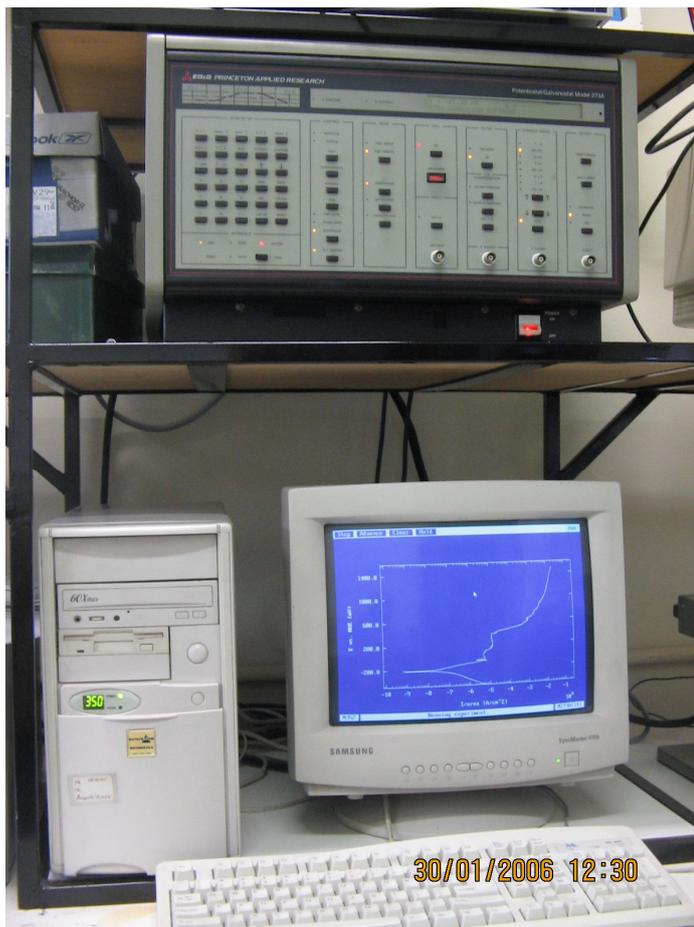


Figura 3.1 - Foto do potenciostato e do PC interfaceado para execução dos testes.

Utilizou-se como eletrólito uma solução de NaCl $0,5 \text{ mol/dm}^3$, sendo esta solução preparada a partir de NaCl de alta pureza e água ultra pura (esta solução foi utilizada a fim de simular-se um meio mais agressivo que o fluido corpóreo). Para a medição da quantidade de NaCl a ser diluída foi utilizada uma balança de resolução centesimal.

Durante o desenvolvimento dos experimentos, os procedimentos utilizados para a realização dos ensaios eletroquímicos variaram de acordo com as melhorias propostas para as células de testes, descritos oportunamente; para os ensaios executados na fase intermediária, foi necessário embutimento em resina epóxi, ao contrário das demais condições, onde foram utilizados corpos-de-prova sem embutimento.

Em todos os ensaios foi utilizado um sistema de três eletrodos: contra eletrodo de grafite, eletrodo de referência de Calomelano Saturado e eletrodo de trabalho

(denominado amostras ou corpos-de-prova, os quais se referem aos materiais avaliados neste estudo). Os ensaios utilizados para desenvolvimento deste trabalho foram: a medida do potencial de circuito aberto em função do tempo (E_{corr} vs tempo) após uma hora de ensaio ou até a estabilização do potencial; polarização potenciodinâmica, para estimativa dos potenciais de passivação primário e quebra da camada passiva e o ensaio de polarização cíclica, para determinação das regiões ativa, passiva e transpassiva, além dos potenciais de nucleação dos pites e proteção. A região de varredura deste ensaio variou desde o potencial de circuito aberto, pré determinado pelo ensaio E_{corr} vs tempo (ou então em potencial de -100 mV em função do E_{corr}) até valores próximos de 1000 mV, com variações em função dos materiais analisados. A velocidade de varredura nestes ensaios de polarização seguiram o recomendado pela norma ASTM G5-94, ou seja, 0,166 mV/s.

- ***Células eletroquímicas***

As células eletroquímicas preliminares desenvolvidas e utilizadas neste trabalho foram de grande valia para a determinação do conceito final proposto da célula eletroquímica (processo do menisco), principalmente devido às limitações de cada conceito e dificuldade de repetição de resultados confiáveis. O desenvolvimento do conceito final ocorreu através da busca da melhoria de cada modo de falha, focando principalmente a eliminação do efeito da formação de frestas durante o transcorrer dos ensaios. Os parágrafos seguintes visam um melhor entendimento deste processo, considerando a ordem cronológica.

Inicialmente, a célula eletroquímica era composta de um compartimento manufaturado em vidro comum. A região de contato entre o corpo-de-prova e o eletrólito contido na célula foi determinada através de um orifício vazado na superfície lateral, com área de aproximadamente 20 mm², e entre o corpo-de-prova e o bocal da célula de testes, foi posicionado um anel de vedação de silicone. Na Figura 3.2 pode-se visualizar a representação esquemática do primeiro protótipo construído para a realização dos ensaios eletroquímicos.

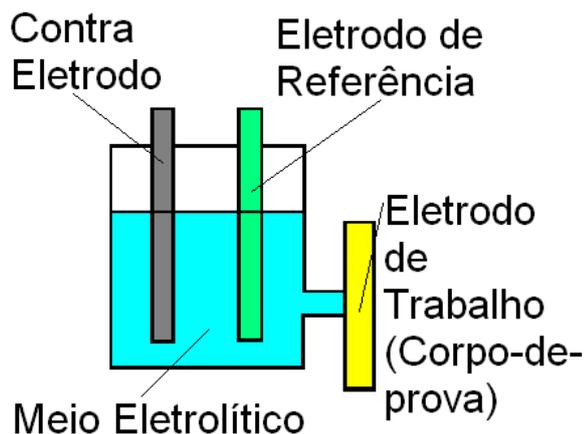


Figura 3.2 - Esquema da célula de testes e sistema de três eletrodos.

A fixação do corpo-de-prova na célula de testes ocorreu por meio de um dispositivo porta amostras projetado exclusivamente para este ensaio, possibilitando a contenção adequada tanto da célula de testes como do corpo-de-prova, estando ambos montados nos aparatos já disponíveis no LAMEL, apresentado na Figura 3.3.

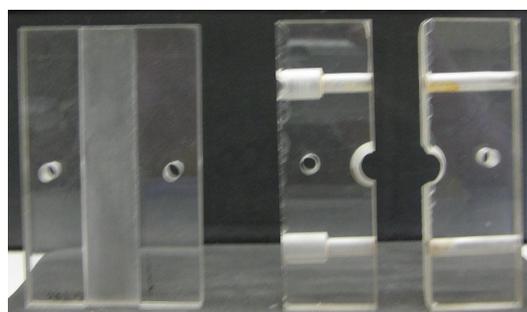


Figura 3.3 - Fotos do aparato: dispositivo-porta amostra e célula de testes.

Como esta primeira célula de testes (chamada “célula preliminar”) tornou-se inviável, a fim de eliminarem-se as falhas apresentadas, optou-se por utilizar-se um procedimento o qual necessitava do processo de embutimento com resina, descrito a seguir.

Um pequeno e simples compartimento elaborado em vidro, acrescido de uma tampa com furos passantes posicionados de tal forma que permitissem a separação adequada dos eletrodos foi o princípio de elaboração desta nova proposta, conforme demonstrado na Figura 3.4.

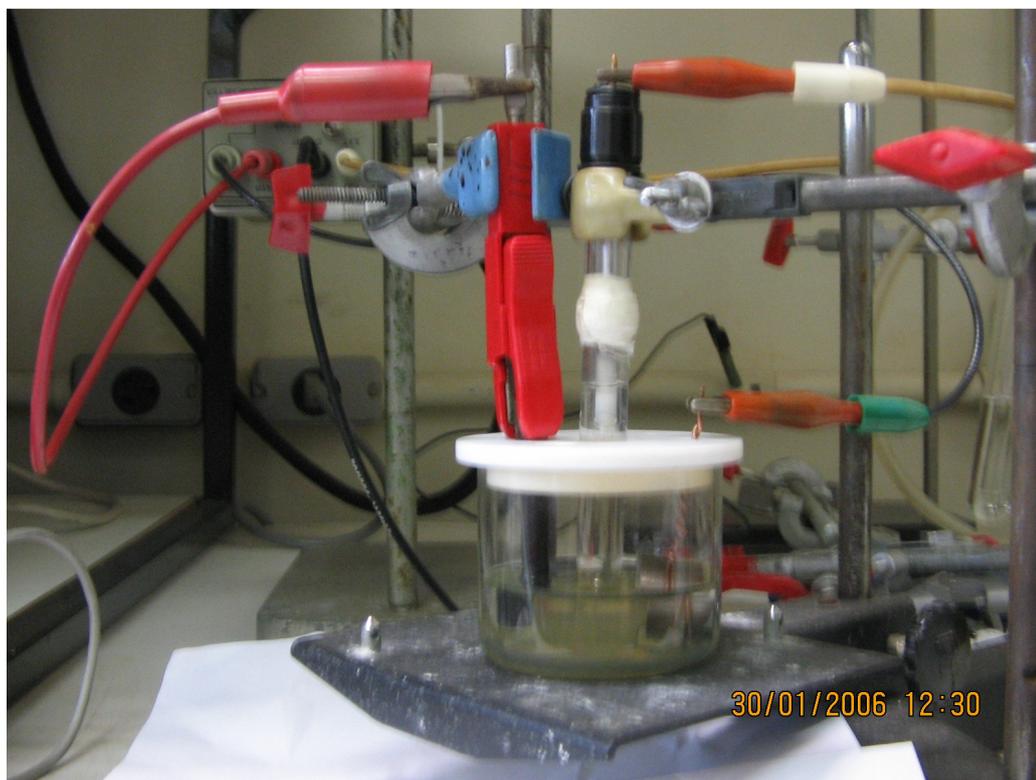


Figura 3.4 - Célula de testes proposta para evitar problemas de corrosão por frestas (amostra embutida em resina epóxi).

A principal diferença conceitual desta célula em relação ao primeiro desenvolvimento era a necessidade de mergulhar os três eletrodos no meio eletrolítico, a fim de que a polarização pudesse ocorrer. Entretanto, para que ocorresse o contato elétrico entre o corpo-de-prova e o potenciostato, era necessário circundar a sua área lateral com material condutor, neste caso um fio de cobre.

Certamente, para evitar o contato com o eletrólito, toda área não exposta deveria ser embutida com resina epoxi. Após tentativas de ensaios com amostras de resinas com diferentes durezas sem sucesso (ocorrência de problemas, como dureza final muito baixa, excesso de formação de vazios durante a cura e aderência insuficiente entre a resina e o corpo-de-prova), uma determinada composição mostrou-se adequada, tanto em tempo de cura quanto resistência. O produto final da resina era composto por aproximadamente 60% em massa de resina e 40% de endurecedor, obtidos através da mistura em um recipiente de vidro comum, preliminarmente selecionados em uma balança de precisão centesimal.

Doravante, esse processo será descrito como “método intermediário” ou “célula intermediária”.

Após análise dos modos de falha de todas as condições de contorno propostas, a linha de raciocínio utilizada para solucionar os problemas apresentados foi isolar os geradores das frestas. Nesta condição, o novo sistema proposto deveria ser inovativo, não utilizar juntas de vedação nem sequer coberturas à base de resina, os quais foram os responsáveis diretos pela formação e propagação das frestas.

Uma alternativa encontrada foi utilizar o processo do menisco, o qual ia ao encontro das novas condições propostas. Entretanto, por não ser uma técnica consagrada, a sua utilização poderia gerar questionamentos, como por exemplo, a questão da aeração diferencial e também a garantia do paralelismo entre as superfícies do corpo-de-prova e do eletrólito.

O desenvolvimento de um dispositivo porta-amostra que permitisse o alinhamento das condições geométricas necessárias, somado à utilização de uma base rígida de microscópio, a qual propiciaria também a movimentação e ajuste do conjunto corpo-de-prova / eletrólito levou à solução das questões de alinhamento e geometria do conjunto. A proposta de solução para a questão da aeração diferencial seria a injeção de gás nitrogênio no sistema. As Figuras 3.5 e 3.6 mostram respectivamente a montagem da célula de testes e a formação do menisco (o processo será denominado “método do menisco”).

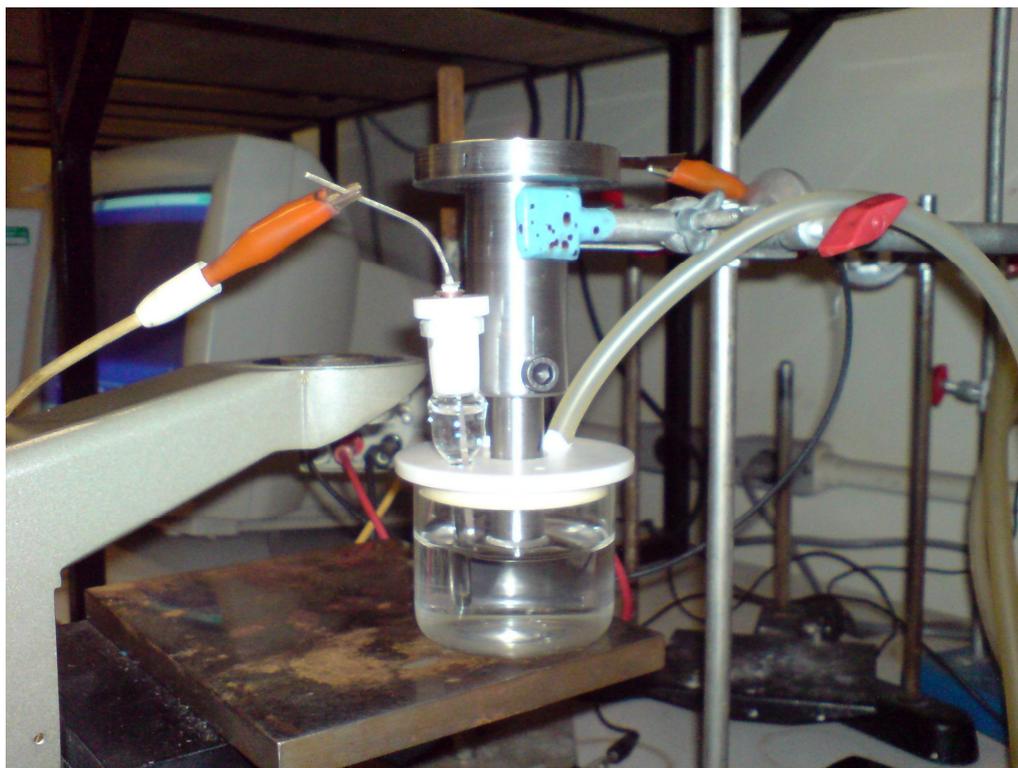


Figura 3.5 - Conceito proposto da célula eletrolítica pelo processo do menisco.

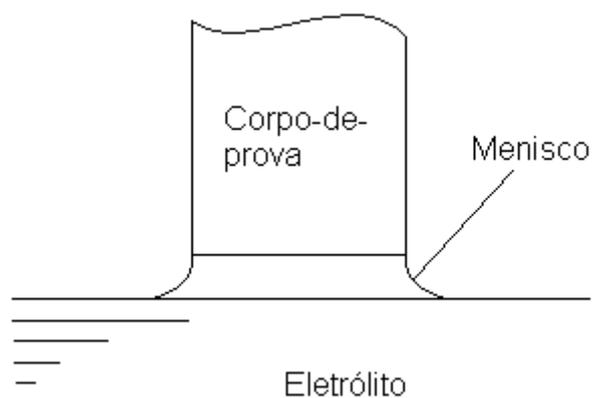


Figura 3.6 - Detalhe da região de formação do menisco, na interface entre as superfícies do eletrólito e do corpo-de-prova.

3.2.2. Análise micrográfica

Na caracterização do material, após os ensaios, foi utilizado o microscópio óptico estereoscópico marca Zeiss (modelo Neophot 32) disponível na UTFPR. O foco da caracterização foi a análise microestrutural e o resultado do processo de corrosão nos corpos de prova.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais dos ensaios de corrosão dos materiais descritos nesse trabalho.

4.1. Avaliação da metodologia

Referente à metodologia utilizando-se a célula preliminar, o maior problema deste protótipo foi não haver um mecanismo para alinhar o eletrodo de trabalho com o bocal da célula eletroquímica (não havia ortogonalidade entre o plano formado pela superfície do corpo-de-prova e a linha de centro imaginária do bocal do compartimento). Este desalinhamento resultava, além de vazamentos de eletrólito, a formação de corrosão por frestas no corpo de provas como consequência principal, invalidando os resultados dos ensaios de polarização.

Outro fator que colaborava com a formação de corrosão por frestas era a deformação da junta de vedação, quando do aperto dos parafusos de fixação. Comumente, o anel, na região de interface, perdia o contato com o corpo de prova, ocasionando a penetração de eletrólito neste espaço vazio, daí o aumento da probabilidade de formação de frestas. Desta maneira, inviabilizou-se a utilização desta primeira célula de testes (chamada “célula preliminar”), e, a fim de eliminarem-se as falhas apresentadas, optou-se por utilizar-se o procedimento o qual necessitava do processo de embutimento da amostra com resina, denominado método intermediário.

O desenvolver dos ensaios demonstrou, porém, a suscetibilidade de formação de frestas utilizando-se este procedimento; existe a possibilidade de a resina não aderir adequadamente à superfície do material, causando, novamente, espaços vazios entre o corpo-de-prova e a resina. A observação desta região de interface em microscópio ótico, combinado com o desenvolvimento das curvas de polarização obtidas, são coerentes, e é verificada a formação de pequenas frestas, muito similares em diferentes corpos de prova.

Em alguns ensaios não foi evidenciado a formação de frestas, porém é questionável a confiabilidade deste procedimento, tendo em vista esta distorção qualitativa na análise dos resultados.

A dificuldade de controlar-se esta variável neste processo levou a uma nova tentativa de resolução, que era a aplicação de uma fina resina de poliuretano na superfície do corpo de prova, excetuando-se, logicamente, a região de contato com o eletrólito. As vantagens deste processo, denominado envernizamento, se de eficiência comprovada, seria a facilidade de aplicação do verniz (resina de poliuretano borrifada) no corpo-de-prova e a espessura da camada envernizada, a qual tenderia a evitar a formação de corrosão por frestas. Entretanto, o que se observou, foi uma formação ainda maior das frestas, pois o eletrólito penetrava entre o corpo-de-prova e o verniz, que não tinha força de aderência suficiente quando em contato com o eletrólito durante o ensaio, invalidando também o processo proposto à base de aplicação da resina poliuretana.

O método proposto, denominado método do menisco, não apresentou os problemas descritos nas configurações anteriores, e demonstrou confiabilidade necessária em se tratando de repetibilidade dos resultados, considerando que a preparação dos aparatos e da célula de testes foi feita adequadamente. Em alguns casos, foi avaliada uma condição de simulação de obtenção de frestas, onde se pôde observar que as curvas obtidas podem indicar que, em determinadas condições, o método incorreto de preparação dos aparatos e amostras podem incorrer em erros na obtenção de resultados, independente do método utilizado.

Na próxima seção, serão analisados os resultados das comparações de diferentes métodos e materiais analisados.

4.2. Resistência à corrosão

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios de corrosão dos aços analisados neste trabalho, tendo como foco a comparação de resultados e principalmente a análise do efeito da formação de frestas nos corpos-de-prova devido a diferentes processos e procedimentos.

4.2.1. Resistência à corrosão do aço ISO 5832-1

- ***Potencial de corrosão em função do tempo***

Para todos os corpos-de-prova avaliados foram tomados os potenciais de circuito aberto E_{corr} x tempo. Na Figura 4.1 estão dispostas as duas condições

extremas, onde se observa a grande variação de valores de potenciais no início do ensaio, tendendo a um valor muito próximo após uma hora. As análises demonstradas nesta seção referem-se somente ao processo do menisco, tendo em vista que não houve variações significativas dos potenciais de corrosão avaliados nos outros procedimentos. Ao encontro disto, a estabilidade destes resultados indica, numa análise preliminar, que o processo proposto tende a ser confiável embora isto não possa ser considerada uma avaliação final.

Para a curva denominada $SS_1,2$ a estabilização desenvolve-se de maneira coerente, com baixa variação da declividade em direção a um potencial mais nobre, demonstrando tendência à formação consistente da camada passiva no eletrólito avaliado. Já a outra curva, denominada $SS_1,1$, embora tenha se estabilizado em valores condizentes, apresentou uma variação maior do potencial em função do tempo. O fato de esta curva desenvolver-se no sentido oposto à anterior sinaliza a dissolução do filme no meio eletrolítico, tendo como consequência a tendência à diminuição do potencial em função do tempo do ensaio.

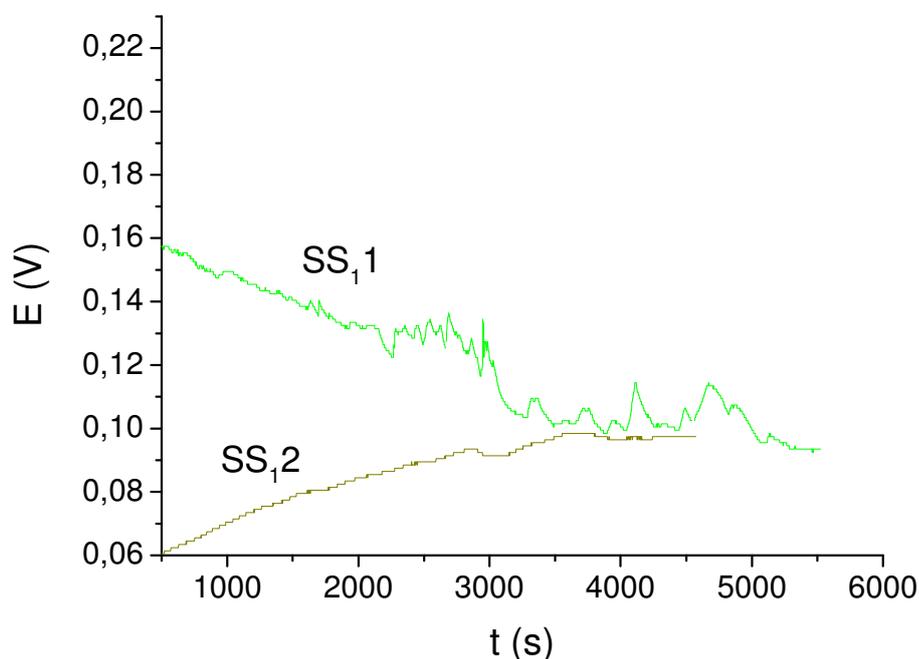


Figura 4.1 – Curva de potencial de circuito aberto (E_{corr} x tempo) para o aço inoxidável ISO 5832-1 no estado de fornecimento em meio NaCl $0,5 \text{ mol/dm}^3$.

A tabela 4.1 demonstra a média aritmética e o desvio padrão (BARROS *et al*, 2002) do Potencial de Circuito aberto para uma amostragem de cinco corpos-de-prova obtidos pelo processo do menisco à temperatura ambiente. Este valor médio pode ser considerado consistente se comparado com a literatura (GIORDANNI e SOUZA, 2003).

Mesmo para as demais amostras avaliadas, (as quais não constam no cálculo dessa média), a repetibilidade foi boa, considerando aquelas que não foram afetadas por fatores externos ao ensaio.

Tabela 4.1 – Potenciais de circuito aberto de diferentes corpos-de-prova

Corpo-de-Prova	Potencial de Circuito Aberto (mV)
SS _{1,2}	93,5
SS _{1,1}	97,5
SS _{1,4}	89,5
SS _{1,5}	90,5
SS _{1,3}	99,5
Média	94,2
Desvio Padrão	4,2

• **Polarização potenciodinâmica e cíclica**

Na execução dos ensaios na célula preliminar, a não repetibilidade dos resultados obtidos, principalmente logo após a transição entre as regiões ativa e transpassiva da curva (equivalente ao potencial de corrosão), não permitiram o prosseguimento dos experimentos nesse aparato. O fator que mais contribuiu para este fato foi a condição de não controle da formação de corrosão por frestas nos corpos de prova, advindo da ocorrência de regiões de estagnação de eletrólito, conforme pode ser observado na Figura 4.2.

É possível observar nas curvas potenciodinâmicas que os potenciais de circuito aberto de ambos os corpos-de-prova estão coerentes, próximos de -125 mV SCE, bem como os coeficientes de Tafel. A partir de aproximadamente +100 mV é que surgem as inconsistências nas análises.

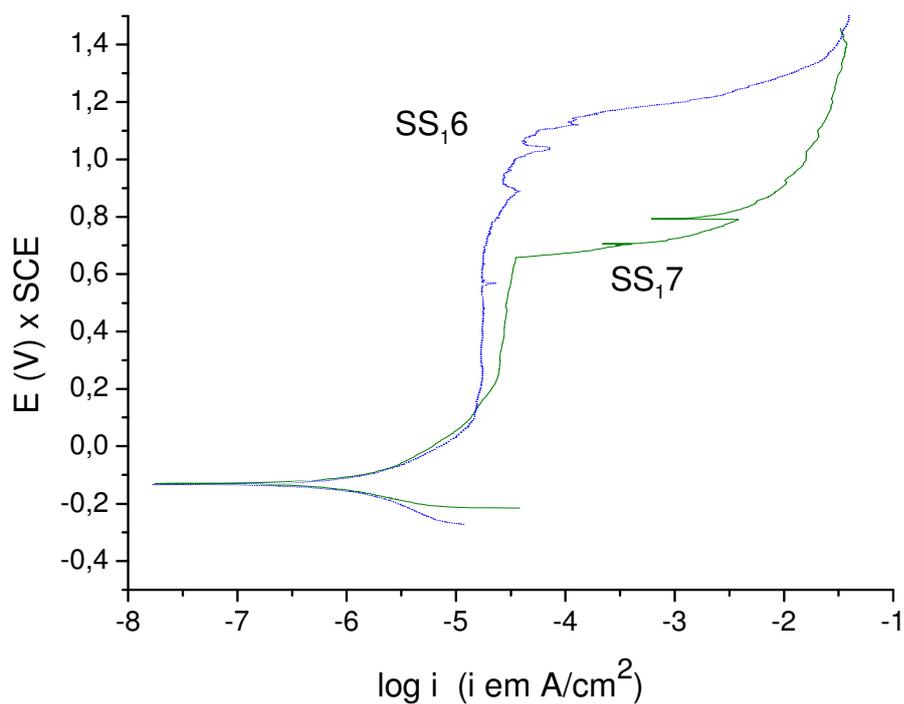


Figura 4.2 – Comparativo de curvas que apresentaram diferenças de comportamento em relação à formação de frestas na célula preliminar em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

A curva SS₁₆ é a curva potenciodinâmica de um material que aparentemente não teve seu filme de óxido destruído, ou seja, o material está sofrendo corrosão mais lentamente. Na micrografia apresentada na Figura 4.3 verifica-se que a superfície do material não sofreu processo de corrosão aparente, pois a partir de aproximadamente 1,2 V ocorreu a oxidação do eletrólito na célula de testes.



Figura 4.3 – Micrografia obtida em microscópio ótico referente ao corpo-de-prova SS₁₆ após ensaio potenciodinâmico em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

Já a curva SS₁₇ demonstra que ocorreu a quebra da passividade do material em aproximadamente 0,60 V, o que poderia estar associado ao potencial de nucleação de pites. Entretanto, a análise a olho nu do corpo-de-prova mostra a presença intensa de corrosão localizada, ou seja, formação de frestas na suposta região de contato com o anel de vedação; boa parte do perímetro da circunferência formada por este anel na superfície apresenta frestas profundas e espessas. O aumento drástico de corrente corresponde ao início da nucleação das frestas, e as Figuras 4.4 a e b evidenciam os danos sofridos pelo corpo de prova.

Sob o aspecto qualitativo, a análise do processo de corrosão através da célula preliminar não se mostrou eficiente, tendo em vista que apenas uma amostra não sofreu algum tipo de dano (SS₁₆) entre as que foram ensaiadas.

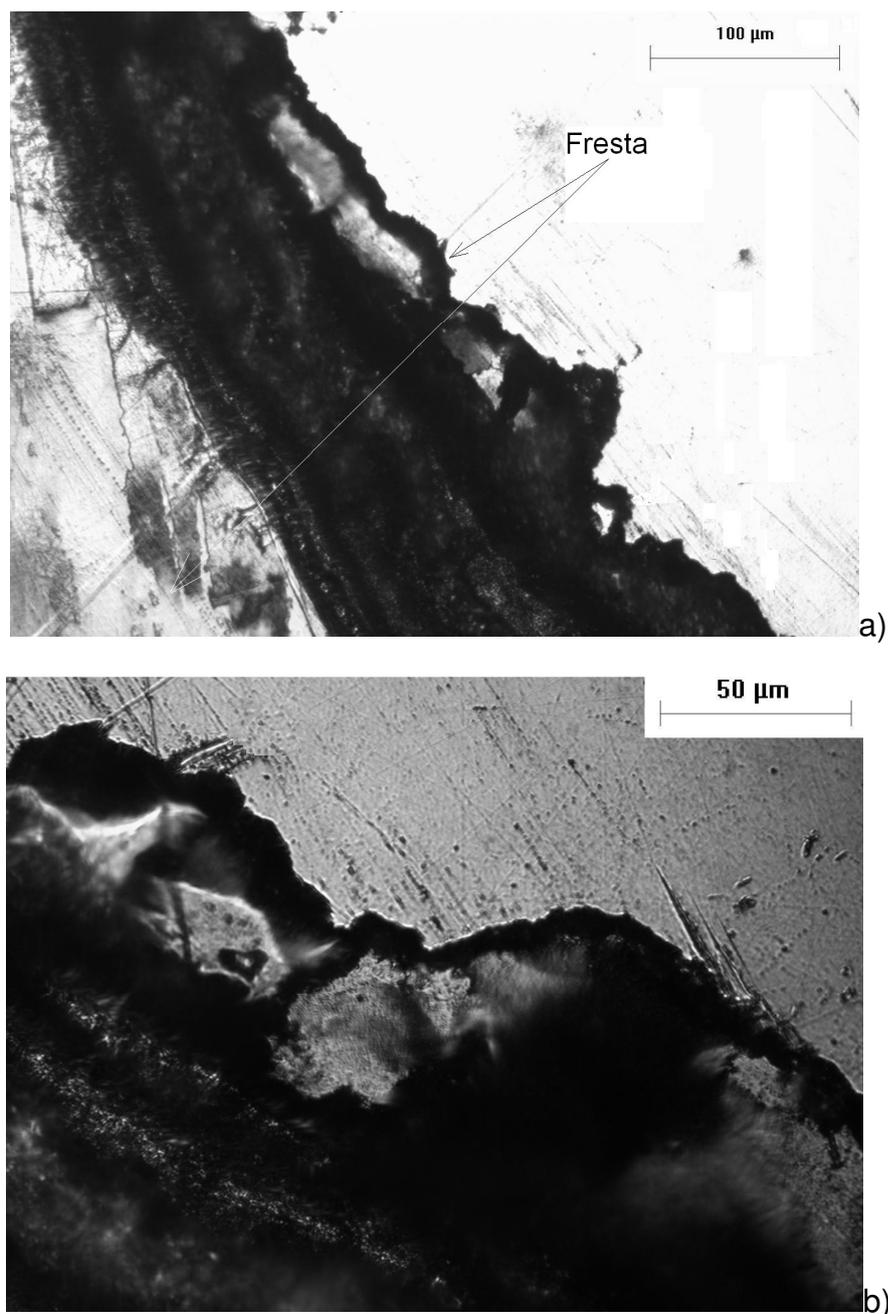


Figura 4.4 – Micrografias a) e b) obtidas em microscópio óptico, referente ao corpo-de-prova SS₁₇ após ensaio potenciodinâmico.

Todas as demais amostras apresentaram problemas que, na maioria das vezes, gerou corrosão por frestas durante os ensaios; outro aspecto gerador de incertezas foi a grande variação do potencial de nucleação, que variou entre 550 mV e 850 mV nas diversas amostras ensaiadas, mas que também pode estar associado à condição superficial do corpo de prova, como por exemplo, inclusões ou impurezas presentes na matriz.

A busca pela eliminação das frestas das condições de contorno demandou a utilização de uma nova célula de testes, chamada célula intermediária, na qual o corpo-de-prova era preliminarmente embutido em uma resina epóxi e daí mergulhado no eletrólito. Porém, na interface entre a superfície lateral dos corpos-de-prova e a resina, ocorreu a formação de uma área de estagnação, advindo da falta de aderência ou então de degradação devido ao processo de preparação das amostras (lixadas).

A Figura 4.5 evidencia as distorções dos resultados obtidos nos ensaios intermediários, tanto quanto fora nos preliminares. O efeito indesejável da ocorrência de frestas nos ensaios permanecia, porém agora com o agravante de ser detectado não simplesmente a olho nu, mas tendo a necessidade de utilização de um microscópio (óptico). O tamanho reduzido dos sítios de corrosão, sua localização na periferia da área analisada, além de ser parcialmente encoberto pela resina em algumas situações, foram fatos que determinaram esta situação.

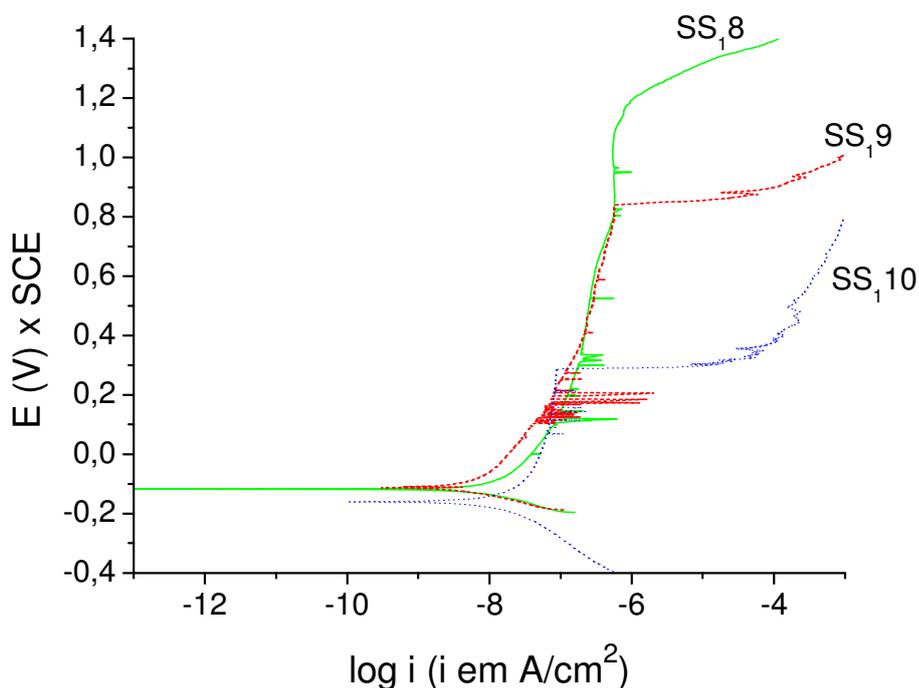


Figura 4.5 – Comparativo de curvas que apresentaram diferenças de comportamento em relação à formação de frestas na célula intermediária em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

Novamente os valores referentes ao potencial de corrosão estão coerentes nas curvas potenciodinâmicas. O corpo-de-prova SS₁₈ teve comportamento similar ao SS₁₆ (célula preliminar), não apresentando ruptura do filme e apresentando as mesmas características superficiais após o ensaio. Em termos gráficos, a diferença entre as curvas obtidas restringe-se à diferença de áreas, ocorrendo variação na densidade de corrente (a curva SS₁₈ situa-se mais à esquerda do gráfico).

Já as curvas SS₁₉ e SS₁₀, as quais apresentaram características de corrosão por frestas nas bordas dos corpos de prova, situam-se nos extremos da variação, comparado com as demais, no que diz respeito ao potencial de nucleação, com valores entre 300 mV e 840 mV. Na Figura 4.6 é possível observar o ataque corrosivo à aresta, sendo que para obtenção da micrografia, a resina epóxi foi retirada mecanicamente e o corpo-de-prova limpo com álcool e água pura.

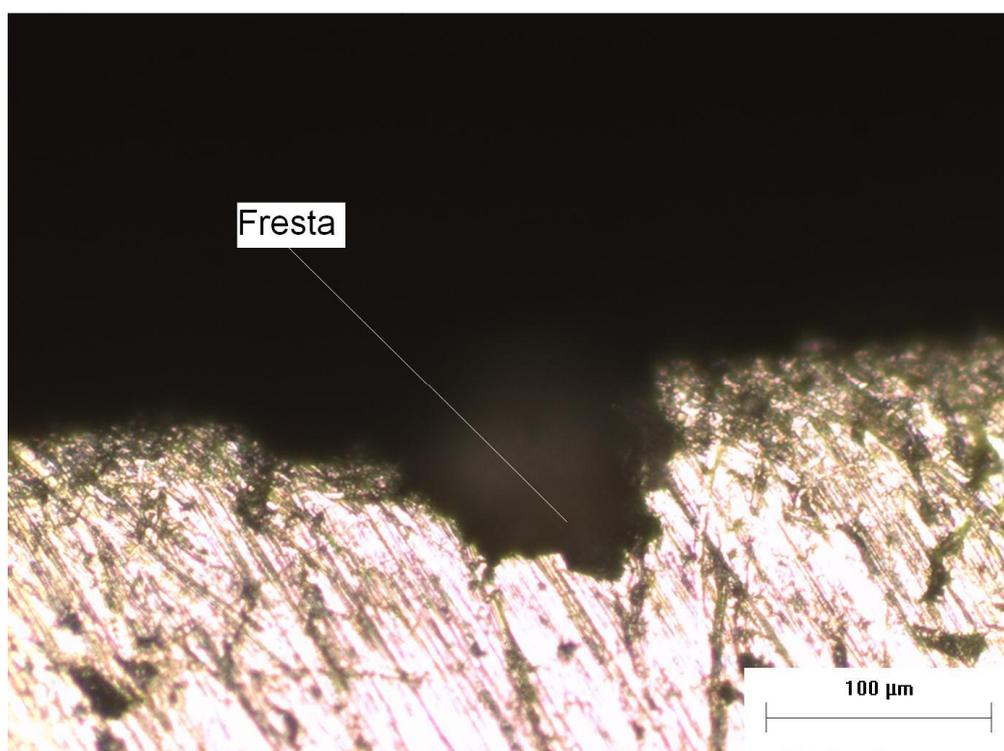


Figura 4.6 – Micrografia obtida em microscópio óptico mostrando a formação de frestas após ensaio potenciodinâmico realizado na amostra SS₁₀, embutida em resina epóxi em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

Como a repetibilidade do ensaio não foi alcançada devido aos constantes problemas de corrosão por frestas, conforme explicado anteriormente, a troca para o processo do menisco tornou-se uma alternativa viável, a partir do momento em que os entes geradores deste tipo de corrosão foram eliminados (áreas de estagnação) e as condições de alinhamento do aparato tornaram-se mais eficientes.

Os ensaios de polarização cíclica foram efetuados também baseados na norma ASTM G5 – 94, considerando-se algumas adaptações inerentes ao processo proposto. Na Figura 4.7 são apresentadas as curvas obtidas com o aço inoxidável ISO 5832-1 em diferentes corpos de prova, no intuito também de demonstrar a repetibilidade do ensaio através do método do menisco.

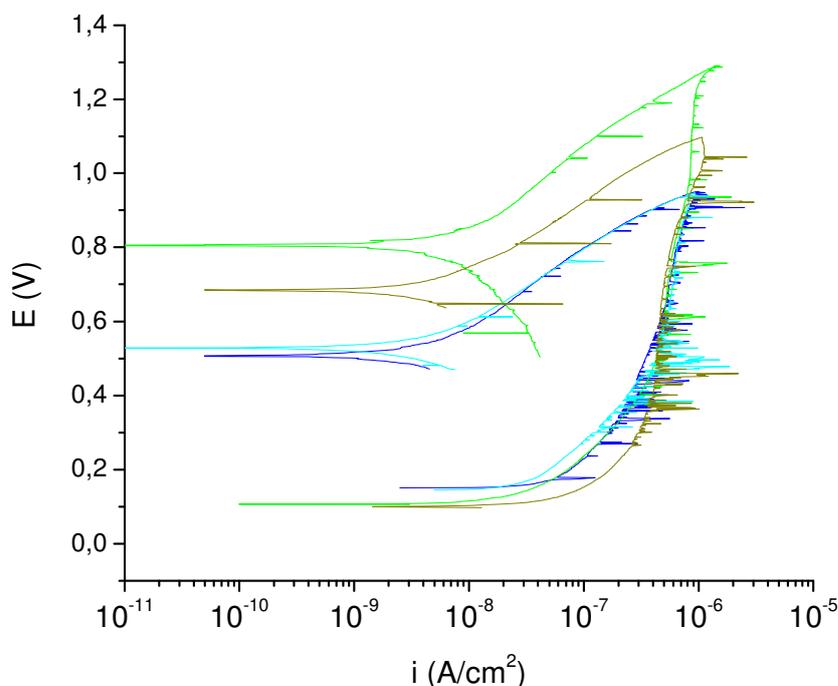


Figura 4.7 – Curvas de polarização cíclica obtidas através do processo do menisco, meio NaCl 0,5 mol/dm³.

A polarização cíclica ratifica as condições observadas nos processos anteriores, onde não ocorreu formação de frestas; a condição de histerese negativa demonstra que o filme passivo repara-se por si só, não permitindo a iniciação dos pites, entretanto, este resultado vai de encontro ao encontrado na literatura, segundo

GIORDANNI e SOUZA (2003). As explicações para tal fato podem estar ancoradas na diminuição da probabilidade da ocorrência de corrosão por frestas pelo processo do menisco, considerando-se que a preparação dos aparatos segue alguns procedimentos: a superfície do corpo-de-prova deve estar paralela à superfície do eletrólito; a tensão superficial responsável pela formação do menisco deve ser o mínimo permissível (na prática isto pode ser controlado pelo ajuste da altura do menisco), não devendo o corpo-de-prova ser mergulhado no eletrólito e a superfície lateral desse deve estar seca, evitando assim que haja ação do eletrólito nesta área e impedindo a ocorrência de corrosão.

A fim de evidenciar os problemas advindos da preparação incorreta de célula de testes, algumas amostras foram analisadas criando-se uma condição propícia para a ocorrência de corrosão por frestas: a superfície do corpo-de-prova estava inclinada em relação à superfície do eletrólito, e o resultado desta análise é demonstrado na Figura 4.8.

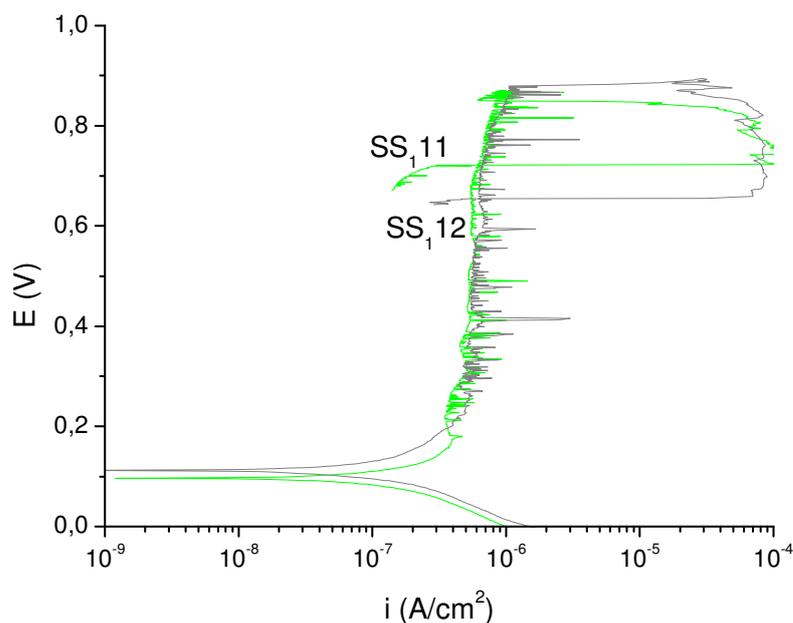


Figura 4.8 – Curvas de polarização cíclica obtidas através do processo do menisco, simulando a formação de frestas em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

A histerese positiva mostra que o filme passivo foi danificado e, ao contrário do que aconteceria com o experimento na condição correta, esse não consegue se

reparar por si só, iniciando a propagação do processo corrosivo. Os potenciais de quebra do filme passivo estiveram entre 850 mV e 880 mV, e os potenciais de proteção variaram entre 660 mV e 715 mV.

As micrografias da Figura 4.9 demonstram o efeito destrutivo do processo de corrosão por frestas na amostra do aço inoxidável ISO 5832-1.

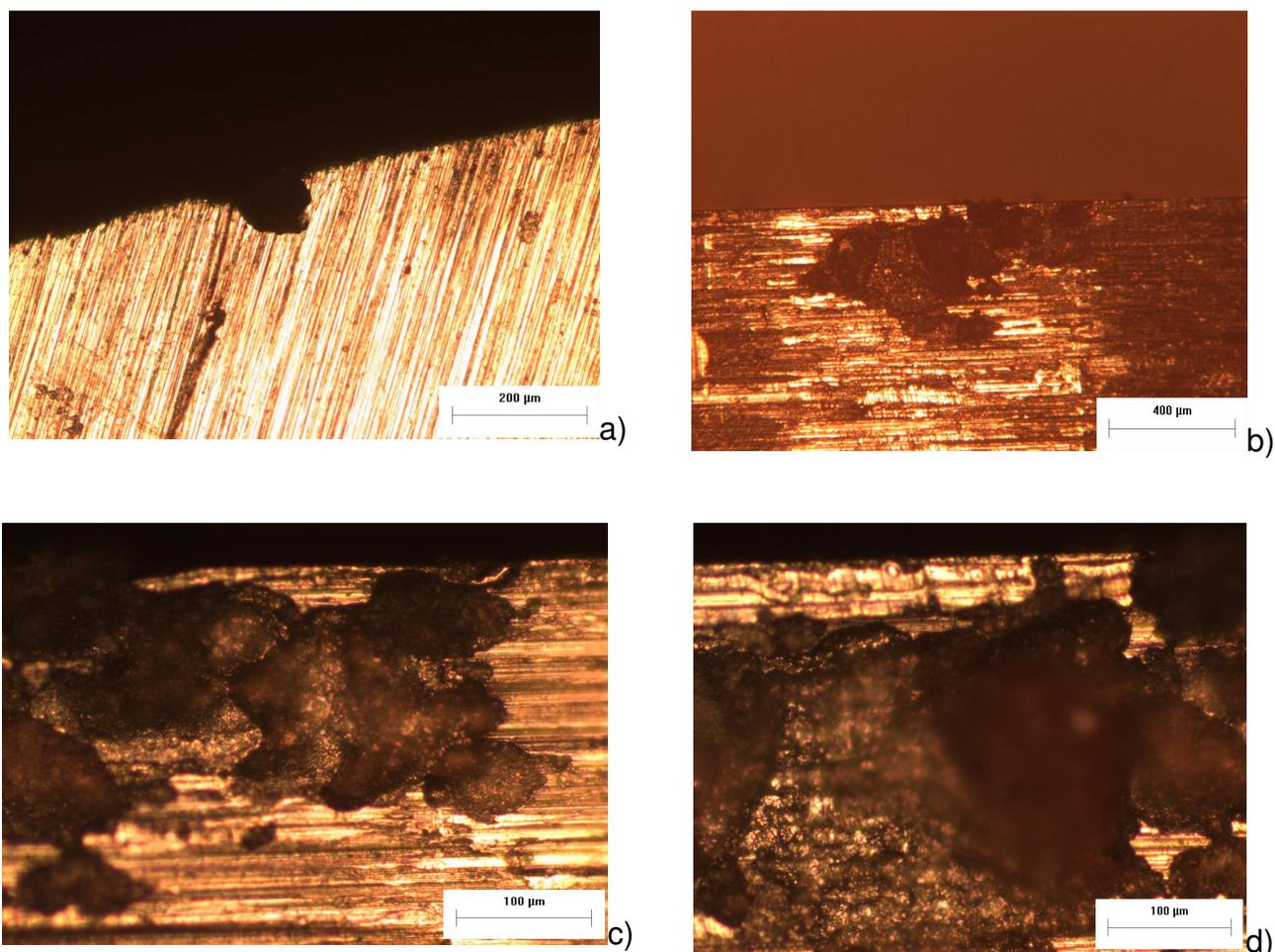


Figura 4.9 – Micrografias obtidas em microscópio ótico, referente à formação de frestas simuladas pelo processo do menisco em meio $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol/dm}^3$ na amostra SS_{11} . A micrografia a) apresenta a vista de topo da amostra, enquanto as micrografias b), c) e d) mostram respectivas ampliações da superfície lateral na mesma região da amostra.

A profundidade e extensão observadas nesse processo de corrosão por frestas vão ao encontro do princípio de que cloretos e íons hidrogênio aceleram a

dissolução da maioria dos metais e suas ligas; como ambos estão presentes nesse processo de corrosão, a taxa de dissolução do ferro aumenta consideravelmente.

Este método comparativo indica que o processo do menisco tem potencial de utilização para ensaios de polarização, traçando-se um paralelo com os métodos utilizados anteriormente, os quais conceitualmente apresentam o risco da ocorrência de frestas, induzindo os resultados obtidos a estarem incorretos, tendo em vista a alta probabilidade de ocorrência de zonas de estagnação, o que não ocorre com o menisco.

4.2.2. Resistência à corrosão do aço ISO 5832-9

- ***Potencial de corrosão em função do tempo***

Sabe-se da literatura (VILLAMIL *et al*, 2002), que o aço ISO 5832-9, sob o aspecto eletroquímico, tem propriedades mais nobres em termos de comportamento em meios corrosivos se comparado com o ISO 5832-1. Isto poderia ser comprovado, a princípio, pela análise comparativa dos potenciais de circuito aberto dos materiais. Entretanto, a análise prática das curvas não demonstrou isso: ocorreu variação aleatória dos potenciais medidos em função do tempo e não ocorreu sequer a tendência de estabilização do E_{corr} do aço ISO 5832-9. Independentemente do modelo de célula eletrolítica utilizada no ensaio, as características das curvas obtidas para o estado de fornecimento revelaram um material instável sob o aspecto eletroquímico, sugerindo a formação de pites durante o decorrer do ensaio, fato que também pode ser comprovado na análise das curvas de polarização cíclica. A Figura 4.10 indica o comportamento irregular do material no corpo-de-prova SS₉1, analisado pelo processo do menisco. Mesmo após uma hora de ensaio, (recomendado pela ASTM G-46) ou em intervalos maiores, não houve estabilização do potencial de corrosão.

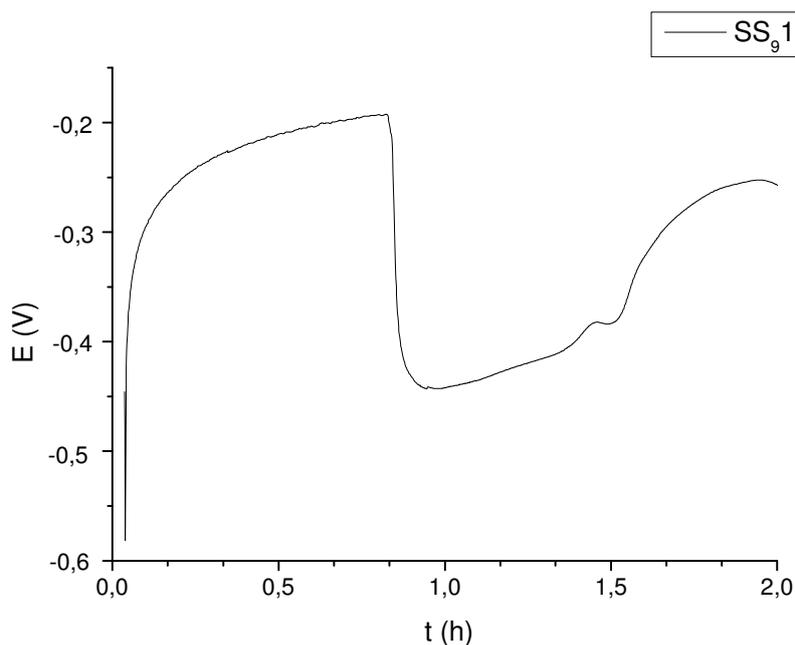


Figura 4.10 – Curva de potencial de circuito aberto (E_{corr} x tempo) para o aço inoxidável ISO 5832-9 (amostra SS₉1) no estado de fornecimento em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

• **Polarização cíclica**

Assim como nos ensaios preliminares do aço inox 5832-1, a não repetibilidade dos resultados obtidos foi creditada inicialmente à não confiabilidade das células eletrolíticas. A ocorrência de corrosão puntiforme foi observada nos ensaios preliminares, bem como o desenvolvimento de corrosão por frestas, o que confirma os resultados obtidos nos ensaios da obtenção dos potenciais de circuito aberto. Foi demonstrada uma tendência à quebra prematura do filme passivo, propiciando a nucleação de pites e conseqüentemente frestas, tendo em vista que os parâmetros dos ensaios foram os mesmos utilizados para ambos os materiais.

A variação do potencial de circuito aberto é evidente, sendo maior que 100 mV entre os valores inferiores e superiores, conforme pode ser observado na Figura 4.11.

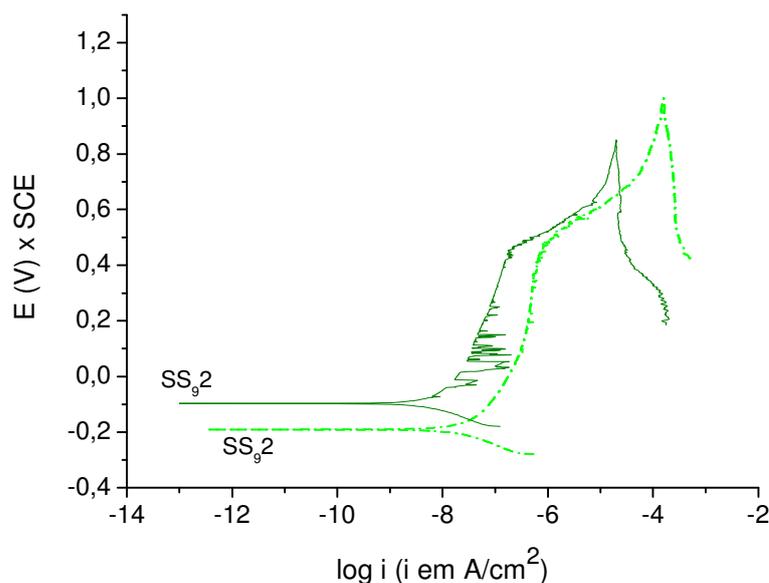


Figura 4.11 – Curva de polarização cíclica para o aço inoxidável ISO 5832-9 no estado de fornecimento nas avaliações preliminares em meio NaCl 0,5 mol/ dm³.

A análise das curvas avaliadas denotou tendência à formação de corrosão generalizada, considerando o aumento proporcional de corrente e potencial observado na região transpassiva. Embora a micrografia das amostras apresente formação de corrosão puntiforme, em nenhuma curva desenvolveu-se a região de nucleação de pites.

A ocorrência simultânea de corrosão por frestas e pites é observada na Figura 4.12, onde uma região do corpo-de-prova foi micrografada, deixando evidente a tendência à formação de corrosão generalizada. Devido à estagnação de eletrólito na região do anel de vedação, houve desgaste na superfície do corpo-de-prova ao redor de todo seu perímetro, sendo possível visualização a olho nu da fresta. Além disso, ocorreu também formação de pites na área circundada pela fresta, confirmando a tendência analisada na curva obtida no ensaio de polarização cíclica em relação à ocorrência de corrosão generalizada.

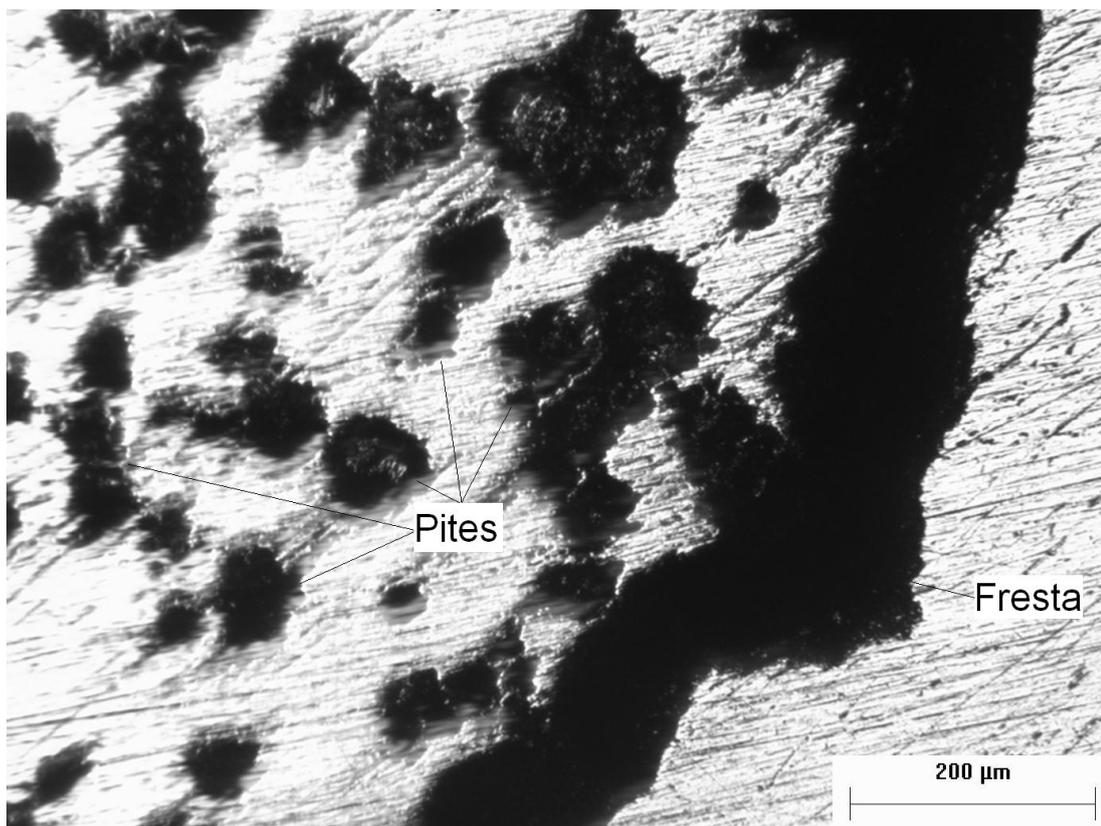


Figura 4.12 – Micrografia do aço 5832-9, obtida em microscópio ótico, referente à formação de corrosão por frestas e puntiforme na célula preliminar em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

O comportamento das curvas obtidas pelo processo do menisco foi similar, apresentando aumento proporcional entre corrente e potencial, embora não tenha ocorrido formação de corrosão por frestas, como já era esperado. O potencial de circuito aberto também se comportou de maneira similar aos procedimentos anteriores, tendo uma variação de aproximadamente 100 mV, conforme pode ser observado nas curvas demonstradas na Figura 4.13. A tendência à formação de corrosão generalizada novamente pode ser observada na curva de polarização cíclica, mesmo não ocorrendo formação de frestas.

Tendo sido eliminado este modo de falha, a análise da curva leva a crer que existem problemas microestruturais ou de composição química no suposto aço inoxidável ISO 5832-9. A histerese positiva da curva denota que o filme passivo foi danificado e não se reconstituiu no meio eletrolítico, informação que vai de encontro ao desempenho esperado desse tipo de aço e também ao encontrado na literatura

(GIORDANNI e SOUZA, 2003), que recomenda a utilização deste material em implantes cirúrgicos, devido ao alto desempenho reconhecido em ensaios similares. Como o resultado ocorrido ficou aquém do esperado, pois não deveria ocorrer, teoricamente, a destruição permanente da camada passiva do material, e conseqüentemente a formação de pites, recomenda-se a execução de uma análise química do material, a fim de comparar a composição química deste aço específico com a composição da norma ISO e respectivos desvios permissíveis.

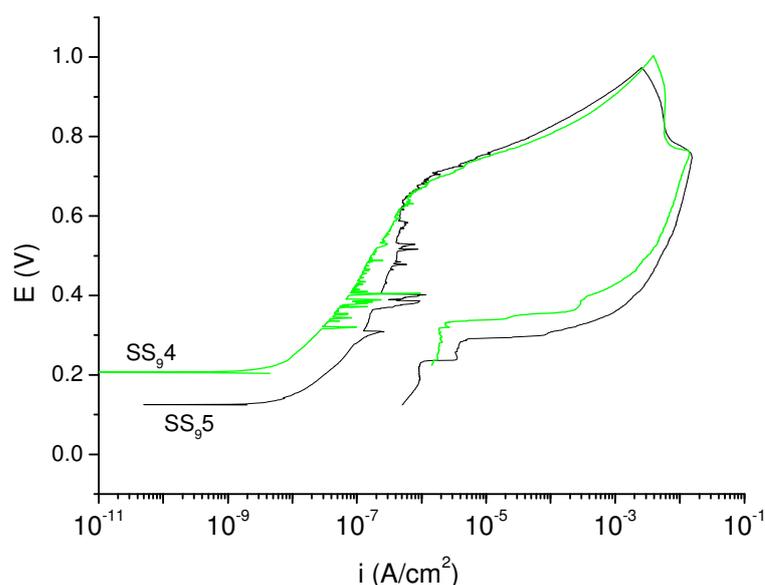


Figura 4.13 – Curva de polarização cíclica para o aço inoxidável ISO 5832-9 no estado de fornecimento pelo processo do menisco em meio NaCl 0,5 mol/ dm³.

As fotos mostradas na Figura 4.14 são os resultados dos ensaios de polarização cíclica dos corpos-de-prova através do processo do menisco, ratificando os resultados destes ensaios, que sugere a formação de corrosão puntiforme (uma vez que os procedimentos de preparação do aparato foram seguidos, pode-se admitir que a probabilidade de ocorrência de corrosão por frestas é muito baixa).

De acordo com a norma ASTM G46 – 94 os pites podem ser estimados em função da densidade, tamanho e profundidade. As cartas padrão sugerem que os pites encontrado nas amostras do aço inoxidável ISO 5832-9 teriam uma densidade de 5×10^4 m⁻², com área 5×10^{-1} mm² e profundidade entre 0,4 e 0,8 mm. Também, de

acordo com essa norma, os pites teriam seção transversal de forma sub-superficial ou então horizontal.

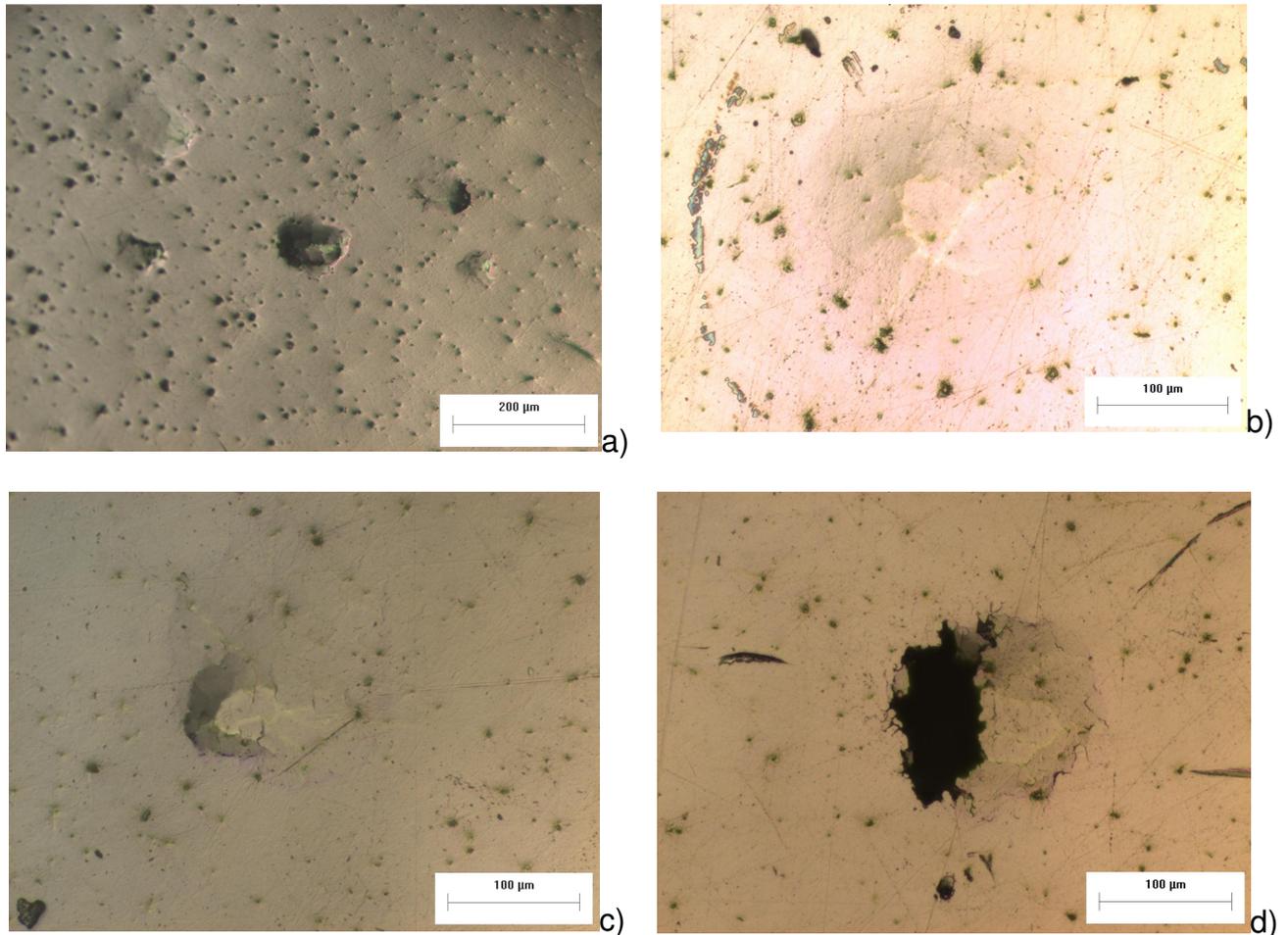


Figura 4.14 – Micrografias do aço 5832-9, em microscópio óptico, referente à formação de pites pelo processo do menisco em meio NaCl 0,5 mol/ dm³. Micrografia a): distribuição dos pites na superfície. Micrografia b) formação inicial de pites sub-superficiais. Em c), a superfície já demonstra sinais de colapso e em d) a formação do pite já é clara.

Os danos estruturais nos materiais analisados são evidentes, sendo os pites formados durante o ensaio de grande dimensão. Antes do colapso total da superfície do material, foi interessante observar uma fina camada de material ainda existente sobre a cavidade resultante do ataque eletroquímico. Uma hipótese para esta ocorrência seria a não solubilização do material durante o processo de siderurgia, tornando alguns pontos suscetíveis à nucleação de pites. Estando estes pontos circundados por uma estrutura de composição mais nobre, que não seria afetada

num primeiro momento, devido à baixa concentração de oxigênio dentro do pite, o processo de corrosão ocorre de dentro para fora, fragilizando a superfície em questão, numa seqüência demonstrada na Figura 4.14.

- **Análise microestrutural do aço inoxidável ISO 5832-9 estudado**

A fim de esclarecer a condição na qual o material em questão foi estudado, tendo em vista as discrepâncias encontradas em relação à literatura (VILLAMIL *et al*, 2002), foi necessário uma análise microestrutural de amostras do lote recebido no estado de fornecimento.

As micrografias neste lote demonstraram que o aço inoxidável ISO 5832-9 recebido, de fato, estava com problemas em sua microestrutura, como pode ser observado na figura 4.15.

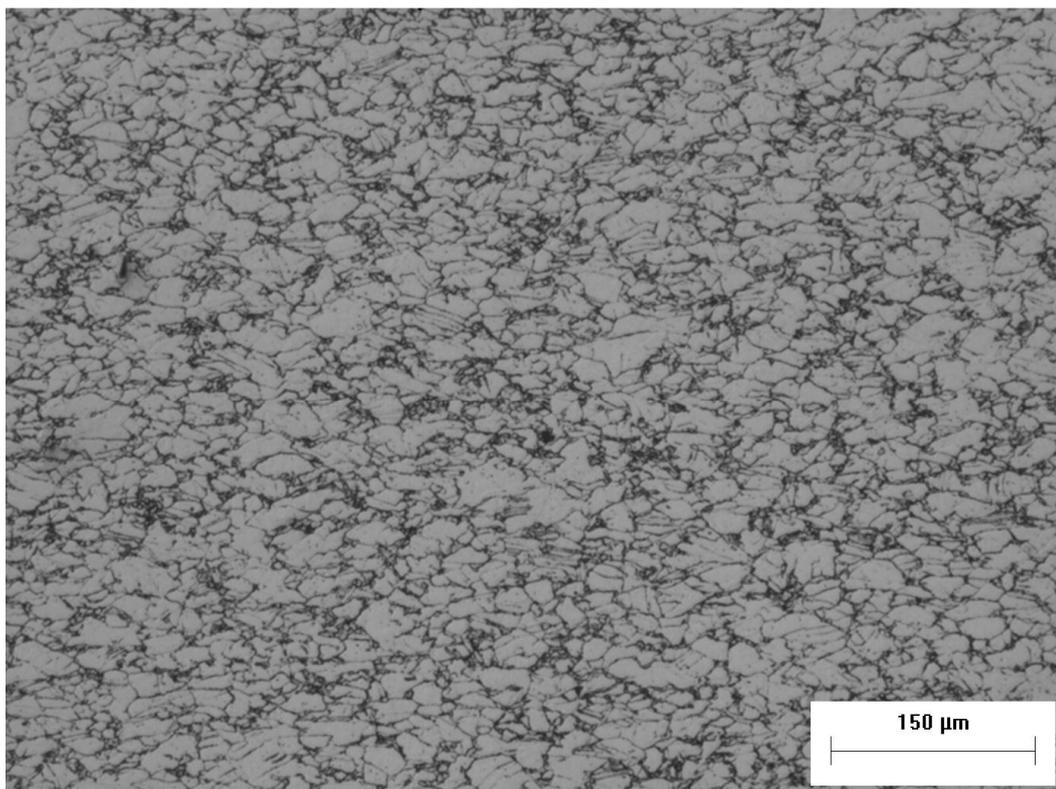


Figura 4.15 – Micrografia da amostra do aço inoxidável ISO 5832-9, recebida no estado de fornecimento, apresentando encruamento.

É possível observar, devido à forma do tamanho de grão, que o material avaliado apresenta características de encruamento, o que sugere uma melhoria no processo de conformação.

Sendo o encruamento o resultado de um trabalho de deformação à frio, é provável que durante o processo de laminação a temperatura do material não estivesse adequada (estava mais baixa), sendo este obtido com resistência mecânica inferior ao proposto.

Como pôde ser observado nos itens anteriores, a resistência à corrosão também foi afetada, sendo o resultado apresentado neste trabalho inferior ao esperado, de onde se conclui que o lote avaliado não estava em condições plenas de utilização.

Na figura 4.16 fica evidente a presença de precipitados, outro fator que corrobora com a perda das propriedades de proteção.

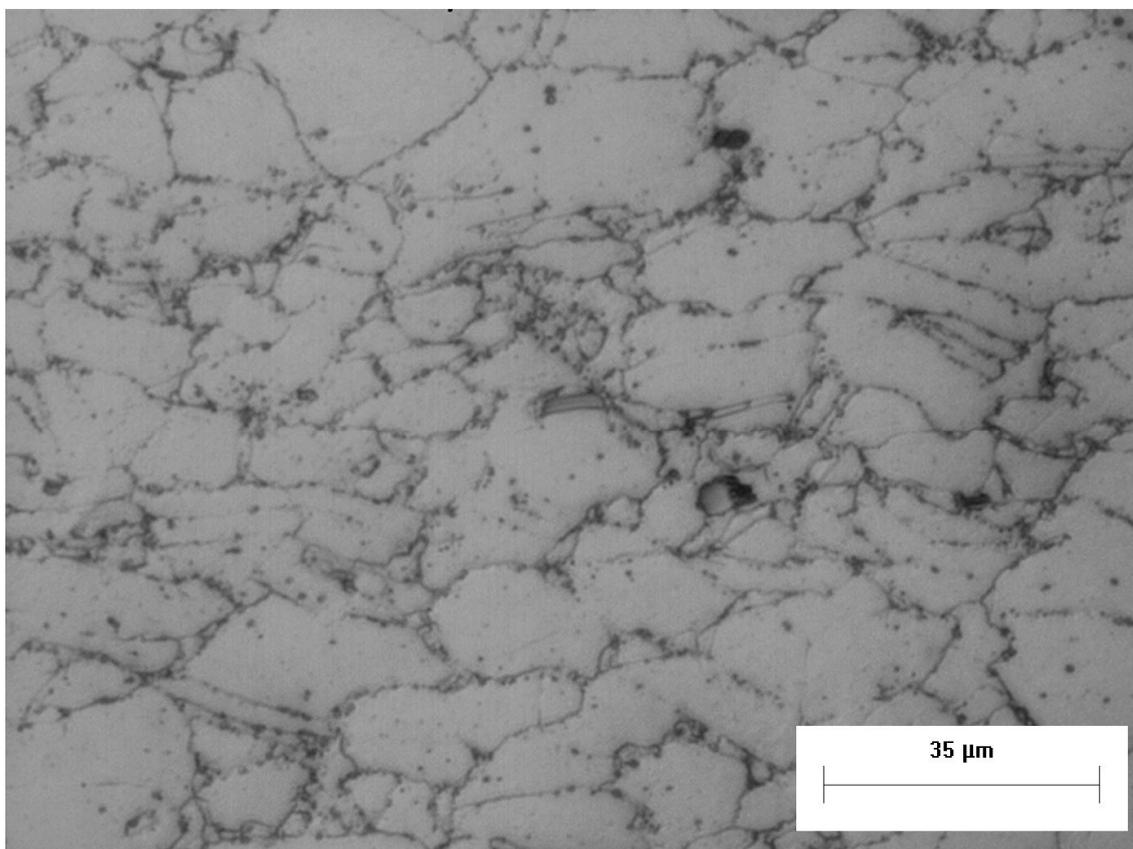


Figura 4.16 – Micrografia da amostra do aço inoxidável ISO 5832-9, recebida no estado de fornecimento, com a presença de precipitados.

Devido à distribuição irregular destes precipitados na matriz, cada superfície de diferentes corpos-de-prova, do mesmo lote do material, apresenta características químicas diferenciadas. Baseado nisto, pode-se explicar a dificuldade para estabilização do potencial de circuito aberto de cada amostra, bem como a grande

diferença entre os potenciais de corrosão obtidos nos ensaios de polarização cíclica: os precipitados, que não deveriam estar presentes, influenciam em demasia a resposta do material nos ensaios eletroquímicos, alterando sua composição química teórica.

A fim de obter-se a estrutura teórica do aço inoxidável ISO 5832-9 em seu estado de fornecimento, executou-se a solubilização de corpos-de-prova do material, e o resultado obtido pode ser observado na figura 4.17.

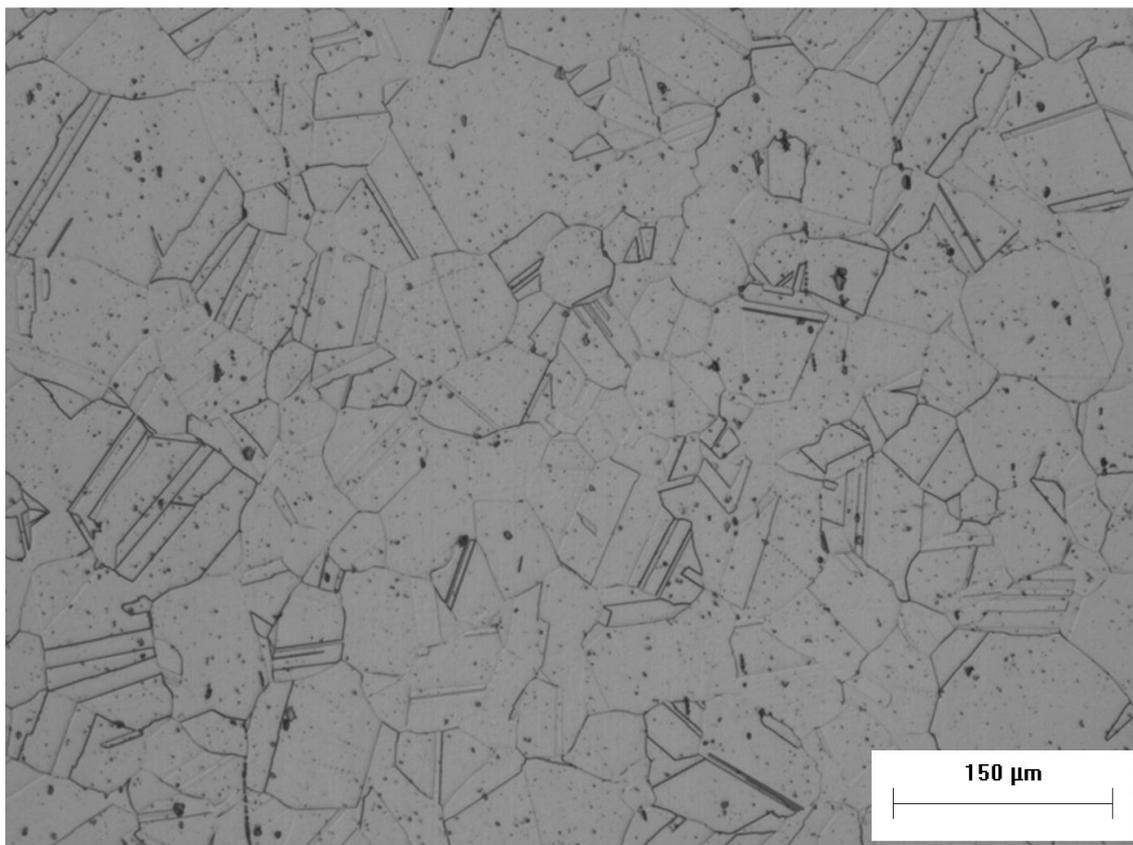


Figura 4.17 – Micrografia da amostra do aço inoxidável ISO 5832-9 solubilizado.

O processo de solubilização foi executado durante uma hora a 1423 K e, comparando-se com as micrografias anteriores, é evidente a menor distribuição de contornos de grão por unidade de área, bem como a não observação de precipitados, evidências que comprovam que o lote do material recebido no estado de fornecimento não estava de acordo com o recomendado para o aço inoxidável ISO 5832-9, causando distorções nos resultados dos ensaios eletroquímicos, em qualquer procedimento empregado, impossibilitando, assim seu uso em aplicações ortopédicas.

4.2.3. Resistência à corrosão do aço 15-5 PH

Nesta seção será demonstrado o estudo comparativo de resistência à corrosão, a partir de curvas de polarização cíclicas, do aço inoxidável 15-5 PH, no estado de fornecimento, de acordo com o trabalho de BERNADELLI (2007).

Na Figura 4.15 é apresentado o resultado de um ensaio de polarização cíclica do aço inox 15 -5 PH através do processo do menisco. Nas amostras analisadas, os potencial de circuito aberto ($E_{I=0}$) variaram entre 90 mV e 95 mV, o que é condizente com os resultados obtidos por BERNADELLI (2007), acrescido o fato desta variação de potencial ser muito pequena. Existe um potencial de nucleação de pites, onde ocorre aumento abrupto de corrente próximo do potencial de 340 mV, sugerindo a formação de pites quebra do filme passivo, devido à histerese positiva da curva, fato que se comprovou pela análise das micrografias.

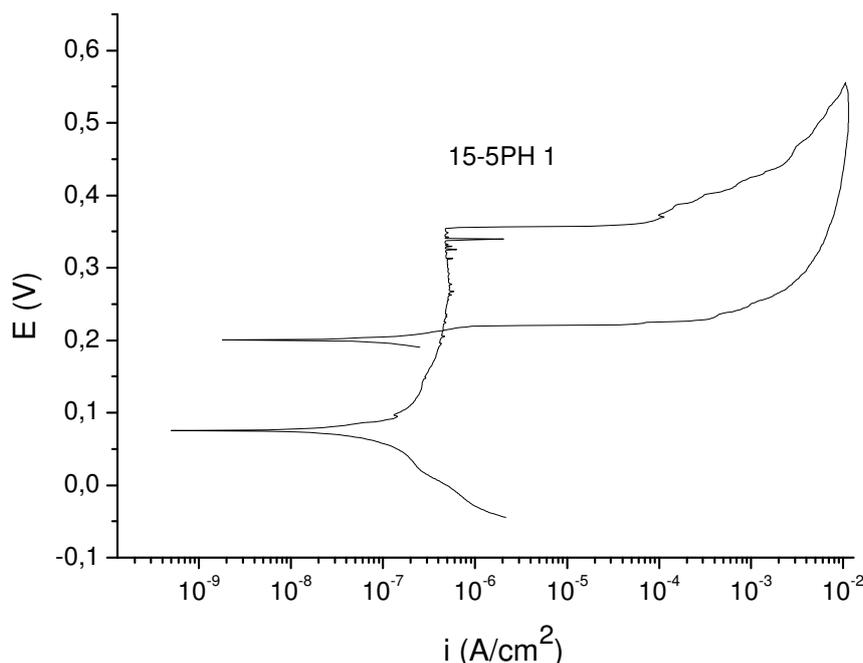


Figura 4.18 - Ensaio de polarização cíclica do aço inoxidável 15 – 5 PH realizado pelo processo do menisco em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

A ocorrência do potencial de proteção dos pites (que, ao contrário da nucleação, corresponde à queda de corrente causada pela repassivação dos pites)

foi observada nos ensaios, sendo a variação dos valores encontrados aproximadamente 50 mV (valor máximo 200 mV, valor mínimo 150 mV).

A corrosão puntiforme observada no corpo-de-prova está demonstrada na micrografia da Figura 4.16, onde os pites são subsuperficiais.

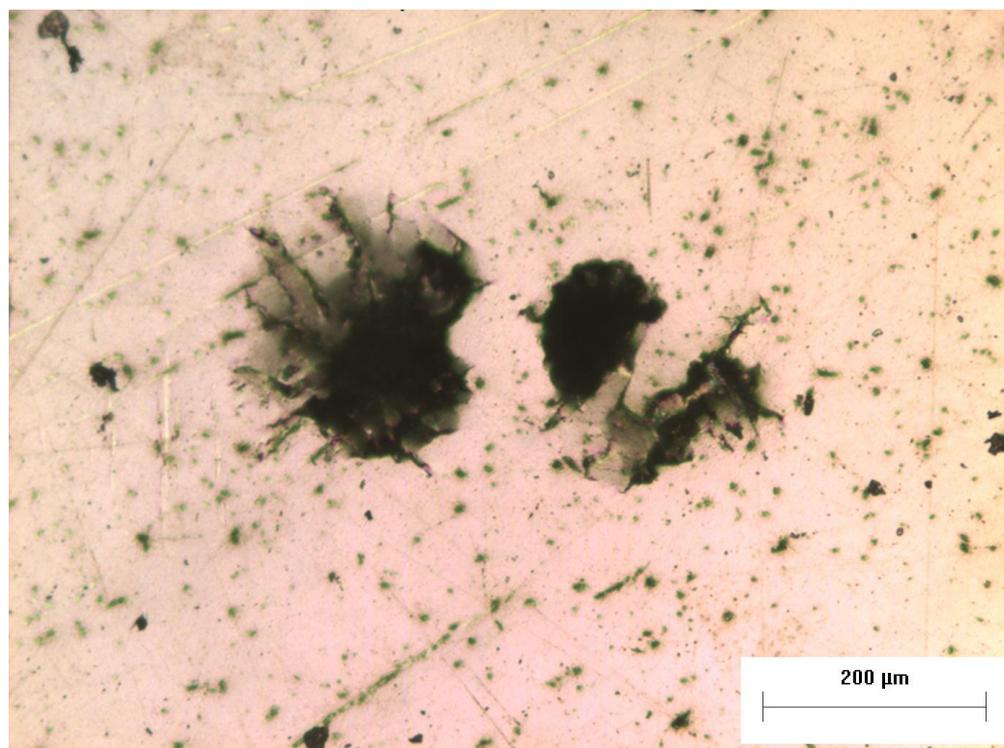


Figura 4.19 - Micrografias do aço 15-5 PH obtidas em microscópio ótico, referente à formação de pites pelo processo do menisco em meio NaCl 0,5 mol/ dm³ onde observa-se a formação de pites sub-superficiais.

Comparado com o trabalho de Bernadelli (BERNADELLI, A. E. 2007), observa-se que os potenciais de circuito aberto foram similares, bem como o potencial de nucleação, demonstrando a confiabilidade do processo.

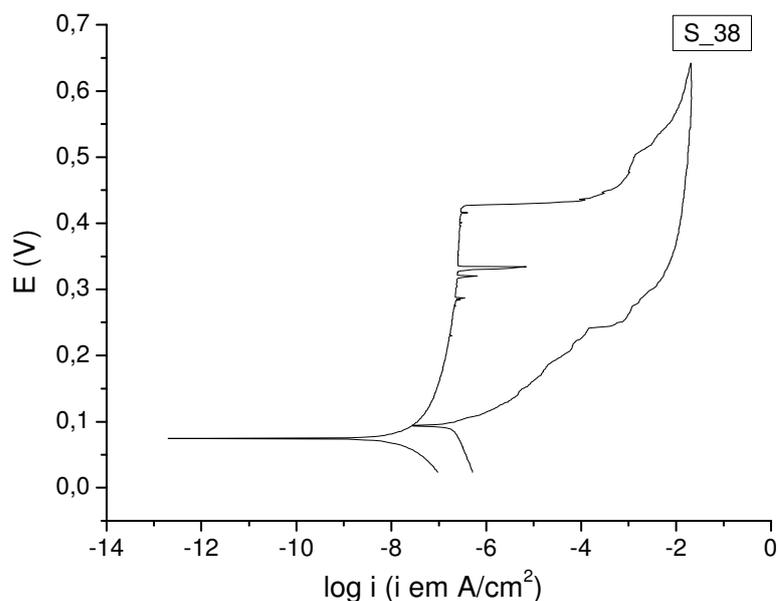


Figura 4.20 - Ensaio de polarização cíclica do aço inoxidável PH15 – 5, realizado de acordo com o trabalho de Bernadelli (BERNADELLI, 2007).

4.2.4. Resistência à corrosão do aço ISO 5832-1 nitretado

Nesta seção será demonstrado o estudo comparativo de resistência à corrosão, a partir de curvas de polarização potenciodinâmicas, do aço inoxidável ISO 5832-1, em diferentes condições de nitretação, esta executada num reator de plasma, de acordo com o trabalho de REIS *et al* (2006).

Na Figura 4.18 são demonstradas as curvas de polarização obtidas nos ensaios potenciodinâmicos, comparando materiais no estado de fornecimento e nas condições nitretadas por 1 h às temperaturas de 903 K, 1023 K e 1143 K. O material no estado de fornecimento demonstrou ter um comportamento superior em termos de resistência à corrosão em relação a todas as amostras nitretadas, conforme já discutido na seção 4.1.1. Já os materiais nas condições nitretadas demonstraram além de aspectos de corrosão puntiforme, desprendimento de materiais em camadas, que provavelmente são nitretos e a própria matriz que está pobre em cromo, tendo em vista a migração deste para regiões mais ativas devido a alteração da morfologia da camada nitretada em função da profundidade, conforme trabalho de REIS *et al*, 2006.

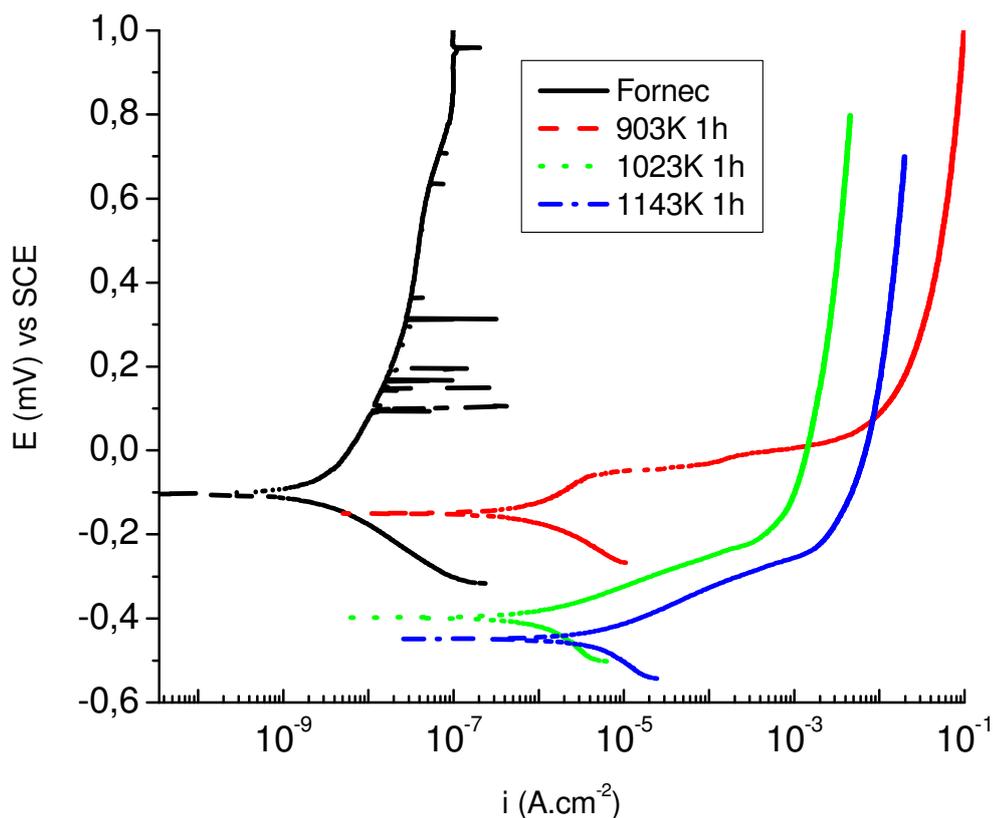


Figura 4.21 - Curvas de polarização dos corpos-de-prova nitretados em diferentes condições (legenda) comparados com o material no estado de fornecimento, obtidas através de polarização em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

O que se verifica também é que o aumento da temperatura de nitretação resultou em uma diminuição no potencial de corrosão, apesar da maior espessura da camada nitretada. Certamente este fato está associado à mudança estrutural que ocorreu na camada nitretada, conforme já foi verificado por REIS *et al* (2006). De acordo com os perfis das curvas de polarização, juntamente com a observação das amostras após os ensaios, tem-se que a corrosão dos materiais nitretados ocorreu de forma tão acentuada que toda a camada nitretada é removida, a ponto de apresentar uma região de passivação mais ou menos a 250 mV acima do potencial de corrosão, conforme pode ser observado nas micrografias.

Na Figura 4.19 observa-se a micrografia do material nitretado a 903 K por uma hora. Houve remoção de toda camada nitretada durante a polarização, seguida de formação de pites, os quais, de acordo com a norma ASTM G46 – 94, eram largos e

rasos, sendo a densidade de pites estimada em $1 \times 10^4 \text{ m}^2$. A presença de produtos de corrosão foi evidente, tendo em vista o grande volume de material decantado na célula de testes. A presença de CrN, advinda do processo de nitretação, causa um empobrecimento da matriz, diminuindo a resistência à corrosão, comparado com o material no estado de fornecimento; outro fator que pode explicar este fenômeno é a transição de camada abrupta entre a camada de compostos e de difusão (REIS, et al, 2006). A menor resistência à corrosão é evidente na curva de polarização, embora o potencial de circuito aberto não tenha sofrido grande influência do processo de nitretação.

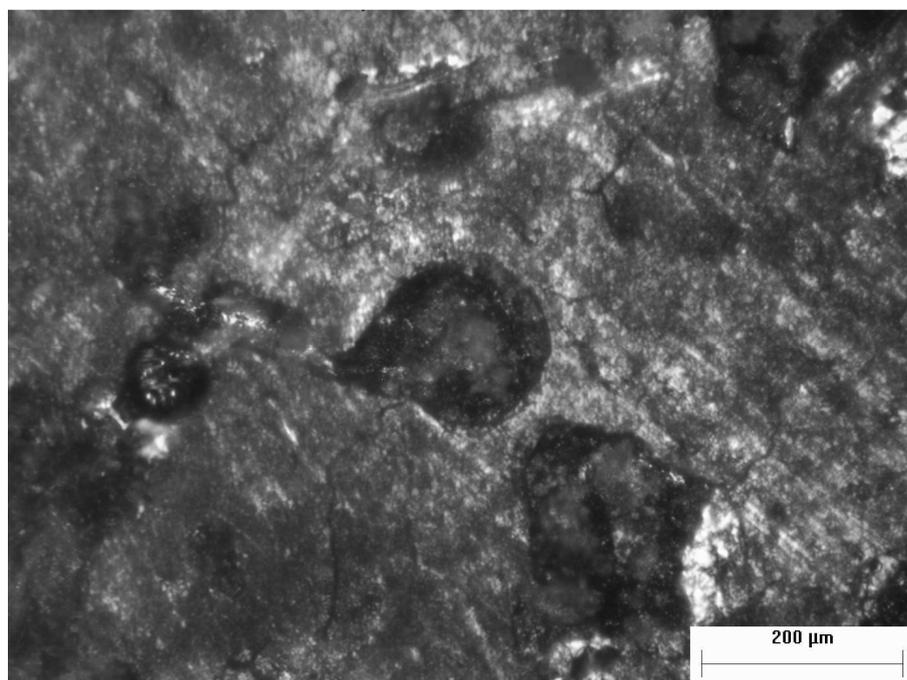


Figura 4.22 - Micrografia do material nitretado a 903 K por uma hora após polarização potenciodinâmica em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

Os corpos-de-prova dos materiais nitretados a 1023 K e 1143 K apresentam um comportamento diferente, quando comparado ao nitretado a 903 K, exceção feita à formação em grande volume de produtos de corrosão, porém semelhante entre si. Em ambos os casos, não foram verificadas a formação de corrosão por pites na superfície do material, mas sim corrosão generalizada por toda a área analisada, conforme Figuras 4.20 e 4.21.

Uma hipótese para a ocorrência de corrosão generalizada seria a formação de nitretos na superfície, aliado ao fato de ocorrer uma transição amena entre a camada de compostos e de difusão, de acordo com o trabalho de REIS, *et al* (2006), diminuindo, assim, a resistência à corrosão do material nitretado. Esse fato pode ser observado na curva de polarização, onde os potenciais de corrosão estão em torno de 300 mV abaixo do potencial do material no estado de fornecimento.

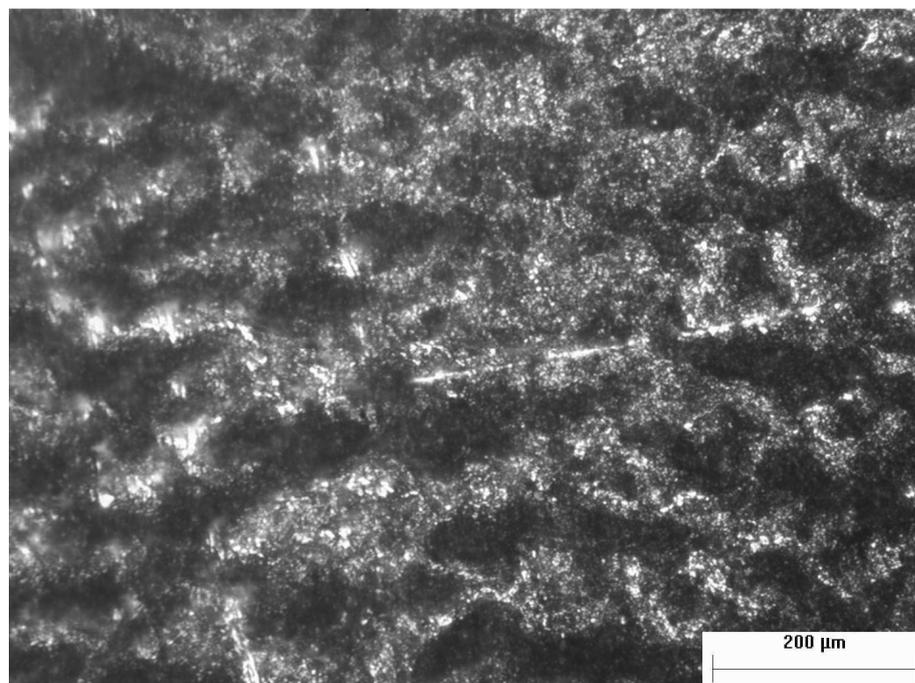


Figura 4.23 - Micrografia do material nitretado a 1023 K por uma hora após polarização potenciodinâmica em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

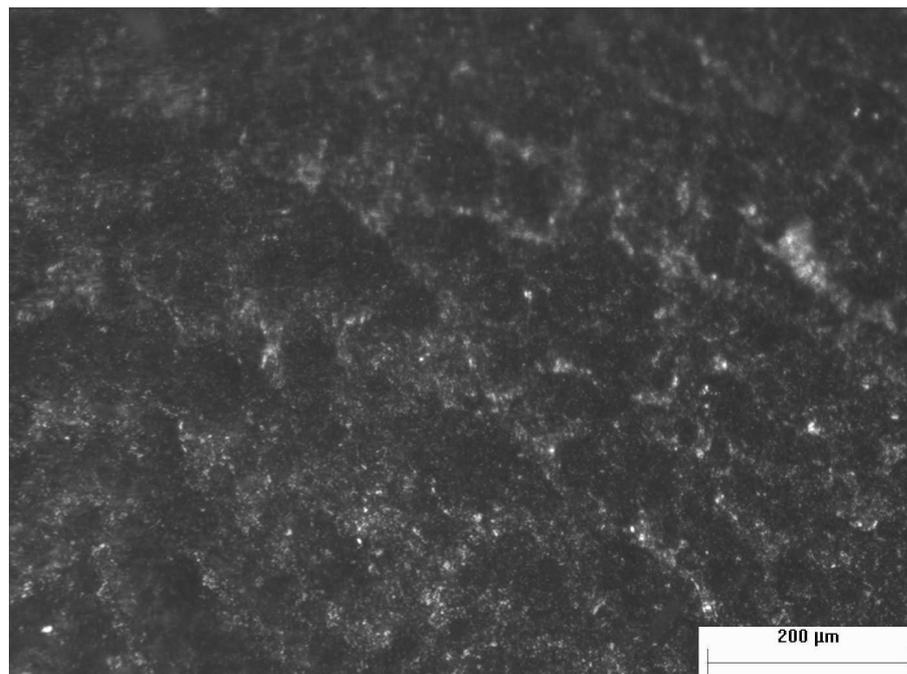


Figura 4.24 - Micrografia do material nitretado a 1143 K por uma hora após polarização potenciodinâmica em meio NaCl 0,5 mol/dm³.

Uma alternativa para melhorar a resistência à corrosão destes materiais nitretados a partir do aço inoxidável ISO 5832-1, foi aumentar o tempo de nitretação, pois assim tem-se uma camada de difusão mais espessa relativo à camada de compostos (REIS *et al*, 2006), com posterior processo de solubilização. Na Figura 4.22 são apresentadas as curvas de polarização onde se pode observar o efeito do tempo de nitretação e do processo de solubilização frente à corrosão.

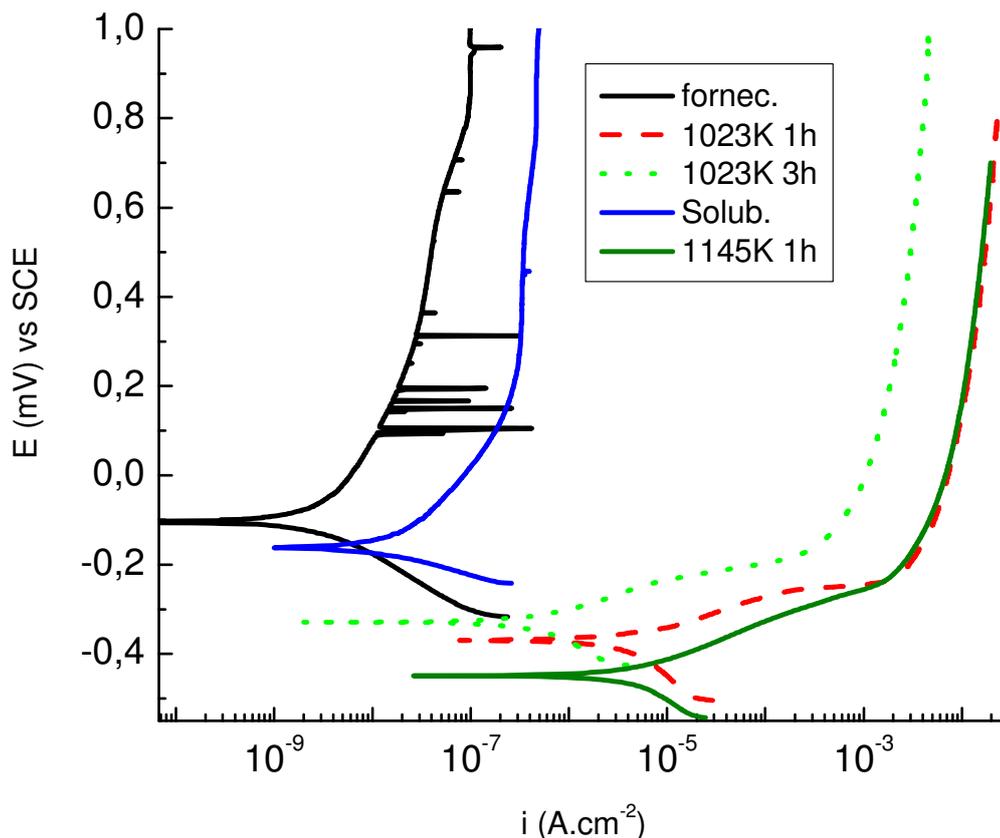


Figura 4.25 - Curvas de polarização (meio NaCl 0,5 mol/dm³) dos corpos-de-prova nitretados na mesma temperatura, porém com tempos diferentes e também após solubilização (nitretado a 1143 K por 1 h e solubilização em 1473 K), comparados com o material no estado de fornecimento.

Verifica-se que um aumento no tempo de nitretação para a mesma temperatura resulta em um aumento no potencial de corrosão, mas o processo de corrosão acima deste potencial ocorre da mesma forma. Já com o processo de solubilização a resistência à corrosão melhorou consideravelmente, de forma que o potencial de corrosão se aproximou do material no estado de fornecimento. O perfil da curva de polarização é semelhante ao do material no estado de fornecimento, que passa a ter uma região de passivação com uma leve corrosão puntiforme.

De maneira geral, a nitretação nas condições apresentadas acarreta na perda das propriedades inoxidáveis do aço ISO 5832-1, as quais são parcialmente restabelecidas com o processo de solubilização.

4.2.5. Discussão geral

A análise dos diferentes métodos (preliminar, intermediário e menisco) na análise eletroquímica evidenciou que, independente do material analisado, existe uma grande influência do efeito da formação de frestas durante os ensaios. Em casos que se deseje uma avaliação mais refinada dos efeitos da corrosão puntiforme, o método do menisco mostra-se uma alternativa viável, tendo em vista isolar os modos de falhas geradoras de frestas, como regiões de estagnação de eletrólito (método preliminar, utilizando-se juntas de vedação) e regiões de interface entre materiais (método intermediário, com utilização de resina).

Alguns resultados puderam ser evidenciados nas análises de diferentes materiais, como os aços inoxidáveis ISO 5832-1 e ISO 5832-9, utilizados em implantes ortopédicos. No primeiro, os diferentes métodos não interferiram a obtenção dos potenciais de circuito aberto, sendo a repetibilidade em todos os processos dentro de padrões aceitáveis; já os resultados dos ensaios potenciodinâmicos não foram consistentes para os métodos preliminar e intermediário, tendo em vista a formação de frestas nos ensaios, o que não ocorreu com o método do menisco. Referente ao aço inoxidável ISO 5832-9, não ocorreu repetibilidade em nenhuma análise eletroquímica em nenhum método, fato este devido à presença de precipitados no material no estado de fornecimento, fato confirmado após análise micrográfica de corpos-de-prova, os quais posteriormente foram solubilizados, obtendo-se então o material na condição teórica de fornecimento; para este material, então, é necessária uma análise complementar, a fim de se ratificar os resultados obtidos na análise de corrosão puntiforme pelo método do menisco (proposta de trabalho).

Também pôde ser comparado o aço inoxidável endurecido por precipitação, 15-5 PH. Os resultados das análises dos ensaios eletroquímicos através do método do menisco foram comparados com o trabalho de Bernadelli (BERNADELLI, A. E. 2007), sendo os resultados apresentados consistentes (em ambos os casos, os pites foram subsuperficiais, os potenciais de circuito aberto e nucleação semelhantes, porém, apenas no método do menisco ocorreu a formação do potencial de proteção, demonstrando que neste ensaio ocorreu repassivação do material).

Outra avaliação executada neste trabalho foi a análise eletroquímica do aço inoxidável ISO 5832-1 nitrogenado a plasma na célula preliminar; após a nitretação em diferentes tempos e altas temperaturas, ocorreu perda das propriedades eletroquímicas dos materiais, comparados ao estado de fornecimento, ocorrendo formação de corrosão generalizada e desprendimento de materiais em camadas na superfície. Após a solubilização de algumas amostras, estas propriedades foram parcialmente restabelecidas, mas ainda aquém do material no estado de fornecimento.

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, avaliou-se o processo de corrosão de diferentes materiais (aços inoxidáveis, nitretados ou não) por meio de diferentes procedimentos, sendo o objetivo final encontrar um procedimento o qual reduzisse substancialmente a possibilidade de formação de corrosão por frestas em corpos-de-prova. As conclusões deste estudo foram:

- Processos que envolvam embutimento da amostra ou utilização de anéis de vedação em testes de corrosão aumentam a probabilidade de ocorrência de formação de corrosão por frestas, estando mais suscetíveis a erros na preparação dos ensaios e também na interpretação dos resultados. Não foi observado corrosão por aeração diferencial nos ensaios pelo processo do menisco, mesmo nos ensaios em que não houve injeção de gás inerte na célula testes; a ocorrência de ruído nas curvas pode ser explicada pela baixa resistência do eletrólito, combinado, com as regiões de baixa densidade de corrente, onde o potenciostato não consegue corrigir este modo de falha. O processo do menisco demonstra-se interessante a partir do momento que propicia um processo mais adequado para controle de corrosão por frestas, entretanto, precisa ser mais bem estudado em diferentes materiais e eletrólitos, a fim de que os resultados obtidos não sejam questionados.
- Em relação ao aço inoxidável ISO 5832-1, a estabilidade das medições dos potenciais de circuito aberto comprovou-se nos ensaios de polarização, devido à formação de filmes estáveis; a eliminação da ocorrência de frestas nos ensaios de corrosão retrata unicamente a formação de pites nos ensaios de polarização, conforme curvas obtidas nas análises; o ensaio de polarização na condição de simulação de frestas apresentou resultados mais condizentes com a literatura, porém a formação dessas frestas pode levar a uma interpretação equivocada dos resultados do processo de corrosão (os resultados foram similares aos obtidos nos processos preliminares).

- As análises do aço inoxidável 5832-9 demonstram que o material analisado apresentava problemas em sua composição química, devido ao baixo desempenho apresentado nos ensaios de polarização, fato comprovado após análise micrográfica do material, onde pôde ser observado tanto encruamento quanto a presença de precipitados no lote, os quais foram eliminados após sua solubilização. Logo, o baixo desempenho do aço ISO 5832-9 analisado neste trabalho não é devido a problemas produzidos pelas células eletroquímicas; em todas as condições de análises ocorreu histerese positiva nas curvas de polarização cíclica, evidenciando a quebra da camada passiva e ocorrência de corrosão por pites e/ou frestas. A ocorrência unicamente de pites foi verificada somente no processo do menisco, sendo a tendência do aço avaliado apresentar corrosão generalizada.
- Dos materiais analisados apenas o aço inox 15-5 PH apresentou potencial de nucleação, sendo que, em ambos os procedimentos de ensaio, os pites foram subsuperficiais. A comparação dos diferentes procedimentos de ensaios para este aço demonstra resultados semelhantes, como nos potenciais de circuito aberto e nucleação de pites, entretanto, o ensaio pelo método do menisco resultou na obtenção do potencial de proteção de pites, mostrando que ocorreu repassivação no material.
- De acordo com a análise dos materiais nitretados, observou-se uma queda generalizada nas propriedades de resistência à corrosão, sendo que os corpos-de-prova nitretados não apresentaram somente aspectos de corrosão puntiforme, mas também desprendimento de materiais em camadas, que poderiam ser óxidos ou nitretos (produto de corrosão); o aumento das temperaturas de nitretação levou o potencial de corrosão das amostras nitretadas a potenciais menos nobres; o processo de solubilização restabeleceu, mesmo que parcialmente, as propriedades do material no estado de fornecimento das amostras analisadas; as curvas de polarização potenciodinâmica ocorreram em regiões de densidade de corrente mais elevada, ratificando a questão conceitual de formação de ruídos, tendo em vista a não ocorrência deste fenômeno.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o desenvolvimento de uma célula eletrolítica com o conceito do menisco, porém mais elaborada, a fim de analisar as características de outros materiais metálicos em diferentes eletrólitos (neutros, ácidos ou bases), considerando resultados já conhecidos em literatura para efeito comparativo.
- Avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável ISO 5832-9 (solubilizado), pelo processo do menisco, a fim de certificar os resultados obtidos.
- Avaliar a resistência à corrosão de materiais nitretados em temperaturas diferentes das estudadas, considerando também solubilização, pelo processo do menisco.

REFERÊNCIAS

ASTM G46. **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**, 1994.

BABA, H., KODAMA, T., e KATADA, Y. Role of Nitrogen on the Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Science**, p. 2393-2407, 2002.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, T.S., BRUNS, R.E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Editora Guanabara, 2 ed., São Paulo, 2002.

BAYOUMI, F. M. e GHANEM, W. A. Effect of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel in chloride solutions, **Science Direct**, p. 3311-3314, 2005

BERNADELLI, A. E. **Tratamento Concomitante de Nitretação e Envelhecimento a Plasma do Aço Ferramenta Inoxidável 15-5 PH**. Dissertação (PPGEM), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

CORROSION DOCTORS' SITE, disponível em:

< <http://www.corrosion-doctors.org/Site-Map.htm> >

(consultado em Fevereiro de 2007).

Crawford Hall University of Rhode Island Kingston, RI 02881, Department of Chemical Engineering, disponível em:

<<http://www.eqr.uri.edu/che/course/CHE534w/chapter4PittingCorrosion.htm>>

(consultado em Abril de 2007).

DUTRA, A.C. e NUNES, L.P. **Proteção Catódica – Técnica de Combate a Corrosão**. JR editora técnica Ltda., ed. 1, 1987.

FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. Ed. McGraw-Hill, 3rd ed., 1986.

FOSSATI A., BORGIOLI F., GALVANETTO E. e BACCI T. Corrosion Resistance Properties of Glow-discharge Nitrided AISI 316L Austenitic Stainless Steel in NaCl Solutions, **Science Direct**, June 2005.

GENTIL, V. **Corrosão**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., ed. 4, Rio de Janeiro, 2003.

GIORDANNI, E. J., GUIMARÃES, V.A., PINTO, T.B. e FERREIRA, I. Propriedades de Corrosão de Dois Aços Inoxidáveis Austeníticos Utilizados como Biomateriais, Departamento de Engenharia de Materiais/ Faculdade de Engenharia Mecânica/ Universidade Estadual de Campinas, 2003

JONES, D.A. **Principles and Prevention of Corrosion**. Department of Chemical and Metallurgical Engineering, University of Nevada, Reno. Macmillan Publishing Company, New York, N.Y., 1992.

MURATA, T. e SAKAMOTO, M. **Nitrogen-Alloyed Steels- Fundamental and Applications**. Agne Gijutsu Center, Tokyo, 1997.

PETTERSSON, R. F. A. J. Electrochemical Investigation of the Influence of Nitrogen Alloying on Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Science**, p. 1639-1664, 1999.

Princeton Applied Research, Analytical Instrument Division.

Application Note – 133. New Jersey, U.S.A., 1977.

PUCRJ, artigo de certificação digital 9824839/CA, disponível em

<<http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br>> (consultado em Novembro de 2006).

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu Controle**. Hemus Editora Ltda, São Paulo, Brasil, 1999.

REIS, R.F., GRACIA, T.I., MALISKA, A.M. e BORGES, P.C. Nitretação por plasma em temperatura elevadas: características da camada nitretada. **XVII CBECIMAT**, Foz do Iguaçu, 2006.

SOUZA, S. A. **Composição Química dos Aços**. Editora Edgar Blücher de São Paulo, São Paulo, 1989.

TAIT, W. S. **An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists**. Pair O’Docs Publications, Racine, Wisconsin, 1994.

TICIANELLI, E.A. e GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

VILLAMIL, Ruth F. V., ANDRADE, A. H. P., BARBOSA C. A. e AGOSTINHO S. L. M. Estudo da Corrosão por Pites de Novos Aços Inoxidáveis Aplicados em Implantes Ortopédicos em Meio de Solução de Ringer Lactato. **22º CONBRASCORR**, Salvador, Bahia, Agosto de 2002

ZHU, X.M. e LEI, M.K. **Pitting Corrosion Resistance of High Nitrogen f.c.c. Phase in Plasm Source Ion Nitrided Austenitic Stainless Steel**. Department of Materials Science and Engineering, Dalian Railway Institute, China, 2000.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)