

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO AÇO INOXIDÁVEL  
316 L ELETROPOLIDO VIA TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE  
REATIVAÇÃO POTENCIODINÂMICA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ALEXANDRE STEFANO PARANZINI

FLORIANÓPOLIS, SETEMBRO DE 2005

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO AÇO INOXIDÁVEL 316 L  
ELETROPOLIDO VIA TÉCNICA ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO  
POTENCIODINÂMICA

ALEXANDRE STEFANO PARANZINI

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM  
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

---

Prof. PhD César Vitorio Franco – Orientador

---

Prof. Dr. Alexandre Lago – Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>ª</sup>. Ana Maria Maliska, Dr. EMC/UFSC

---

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. EMC/UFSC

---

Prof. Ivan Gonsalves de Souza, Dr. QMC/UFSC

*À Meg e Sansão  
( in memoriam )*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. César Vítório Franco pela maravilhosa orientação e pela brilhante capacidade de vislumbrar inovações científicas e tecnológicas.

À Prof<sup>ª</sup>. Ingeborg Kühn pela carinhosa acolhida quando do meu ingresso no PGMAT.

A todos os professores do PGMAT, em especial aos professores Pedro, Carlos Augusto, Buschinelli e Ana Maria, pelos conhecimentos transmitidos.

Ao sempre prestativo e atencioso Adécio Gambá, Coordenador do Laboratório Químico Têxtil do SENAI, unidade de Brusque, pelas inúmeras sugestões e soluções químicas preparadas, imprescindíveis ao longo de toda a etapa experimental.

Ao Prof. Pedro A. P. Nascente pela simpatia e agilidade com que prontamente realizou as medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X na Universidade Federal de São Carlos.

À Misleine e Analice, do Laboratório de Caracterização de Materiais, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, pela paciência com que sempre me atenderam.

Aos meus amigos e companheiros de batalhas do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Química da UFSC: Rodrigo e Melissa, pelo incentivo recebido.

Ao Luciano Pinotti, do SENAI, unidade de Brusque, que em muito me auxiliou na elaboração dos corpos de prova para microscopia.

Ao SENAI, unidade de Brusque e à Embreex Indústria e Comércio Ltda, pela compreensão e flexibilidade de horário, sem a qual não seria possível a execução desse mestrado.

A todas as empresas que de uma forma ou de outra apoiaram a execução desse trabalho: BSC Produtos Químicos, Bond Carneiro, Icatiba-Henkel, Paninox Aços Inoxidáveis e Metalúrgica Hargoinox.

Ao Valmir e Eduardo, colegas de trabalho na Embreex, pela confecção dos corpos de prova usados ao longo de todo o trabalho experimental.

Aos meus pais Stefano e Eneida, e a minha namorada Graciele, pelo fundamental apoio e incentivo recebido.

Às minhas irmãs Ana Paola e Maria Fernanda, que lá de Londres vibram com minhas conquistas.

Um especial agradecimento a todos os pesquisadores, especialmente aos apaixonados pelos aços inoxidáveis como eu, que graças a suas incontáveis pesquisas, desenvolvimentos e sofrimentos, possibilitaram que a humanidade desfrutasse dos benefícios proporcionados pelos aços inoxidáveis.

E a todos os bichinhos lá de casa: Dora, Bia, Princesa, Pelé, Chatô, Flor, Tigresa e Igor (sete gatos e um cachorro), pelo tempo roubado do nosso convívio, indispensável para concluir este trabalho.

## SUMÁRIO

## LISTA DE FIGURAS



**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 – Composição química normalizada do aço inoxidável austenítico 316L [33]	
5	
Tabela 2.2 – Espessura deformada no aço inoxidável 304 por diferentes métodos de tratamento de superfície [36]	7
Tabela 2.3 – Modelos de microestrutura de Streicher para classificação da sensibilização [3]	16
Tabela 3.1 – Descrição dos grupos de controle utilizados na investigação de desensitização	31
Tabela 4.1 – Valores de rugosidade Ra para os corpos de prova eletropolidos (EP), não eletropolidos (NEP) e lixados (LIX)	38
Tabela 4.2 - Valor das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos. As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico	44
Tabela 4.3 -. Composições (% atômica).	44
Tabela 4.4 - Razões Cr/Fe	45
Tabela 4.5 – Densidade de corrente de corrosão, icorr, obtidos via	49
Tabela 4.6 - Grau de sensitização e de desensitização por grupo de controle	66

**LISTA DE SÍMBOLOS**

- $\rho$  - massa específica do material [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
- 2B – classificação de acabamento superficial de aço inoxidável. Identifica a chapa laminada à frio.
- a - peso atômico [g]
- AES - espectroscopia de elétrons Auger (*Auger Electron Spectroscopy*)
- $a_i$  - peso atômico de elemento i
- DOS – grau de sensitização (*Degree Of Sensitization*)
- $E_{\text{OCP}}$  – potencial de circuito aberto (*open circuit potencial*)
- EP – referente a eletropolido
- $E_{\text{PP}}$  - potencial no pico de densidade de corrente
- EPR – técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica (*electrochemical potentiokinetic reactivation*)
- ESCA - espectroscopia de fotoelétrons (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)
- $f_i$  - fração mol por litro do elemento i na liga
- GBA - área de contorno de grão (*Grain Boundary Área*) [ $\text{cm}^2$ ]
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - ácido oxálico
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  - ácido sulfúrico
- I - corrente elétrica [A]
- i - densidade de corrente elétrica [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]
- $I_A$  corrente de ativação [A]
- $i_{\text{corr}}$  - corrente de corrosão [A]
- $i_{\text{crit}}$  - densidade de corrente no pico de densidade de corrente [ $\text{A}/\text{cm}^2$ ]
- $I_R$  - corrente de reativação [A]
- $I_R/I_A$  - razão que quantifica o grau de sensitização
- KSCN – tiocianeto de potássio
- LIX – referente a lixado
- LSM - fusão superficial por laser (*Laser Surface Melting*)
- m - massa que sofre a reação química [g]
- $\text{M}_{23}\text{C}_6$  ou  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ , - carbetos de cromo
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- n - número de oxidação

NEP – referente a não eletropolido

$n_i$  - número de oxidação do elemento  $i$

$P_a$  - carga normalizada por área de contorno de grão [coulombs/cm<sup>2</sup>]

$P_{eq}$  - peso equivalente

$Q$  - corrente anódica total [A]

$r$  - taxa de corrosão

$R_a$  - rugosidade média [ $\mu\text{m}$ ]

$t$  - tempo que a corrente circula pelo eletrodo [s]

$T_{corr}$  - taxa de penetração da corrosão no material [mm / ano]

$V_{CORR}$  - medida de potencial elétrico que utiliza o valor do  $E_{OCP}$  como referência

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

## RESUMO

A presente dissertação de mestrado pretende estabelecer uma nova forma de caracterização do aço inoxidável AISI 316L eletropolido, através da aplicação da técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica. É proposta uma abordagem eletroquímica de caracterização, baseada nas propriedades físico-químicas da camada de óxido de cromo. Esta camada, naturalmente presente nos aços inoxidáveis austeníticos, tem suas propriedades substancialmente melhoradas pelo eletropolimento, também chamado de polimento eletroquímico. Foi comprovado que a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica de laço duplo, consegue distinguir entre corpos de prova eletropolidos e não eletropolidos, fornecendo respostas bastantes características a dois aspectos do eletropolimento: a diminuição da rugosidade e ao aprimoramento da camada de óxido de cromo. Também foi investigado o efeito do eletropolimento e do ataque oxálico sobre o aço inoxidável austenítico sensibilizado. Foi constatado que estes tratamentos removem parte da sensibilização superficial dos corpos de prova, do que se infere que estas técnicas poderiam ser utilizadas como parte de um processo de recuperação superficial de aços inoxidáveis sensibilizados.

## ABSTRACT

The Double Loop Electrochemistry Potentiokinetic Reactivation (DL-EPR) technique is here evaluated as a method for the characterization of electropolished 316L stainless steel, providing information on both, the chromium oxide layer improvement and roughness reduction of electropolished surfaces. The chromium oxide layer, naturally present in the passivating austenitic stainless steels, is substantially improved by electropolishing. The method has the advantage of supplying information on surface texture allowing subtle differences to be distinguished between electropolished specimens and those not submitted to this surface treatment. In this sense, the DL-EPR shows the activation density current peak reduction, about 20 times smaller, due the leveling effect resulting from the roughness reduction and the lowering of passivation current caused by chromium oxide layer improvement. A reduction of 50% in the measured value of roughness causes a decrease of up to 4 orders of magnitude in the value for activation density current, when one compares samples with and without electropolishing. A straight correlation between the roughness parameter and the peak of current density activation and the reduction of passivating current are the most relevant characteristics of this technique to evaluate the electropolished surfaces. The application of this technique on the quality control of mechanical parts in the electropolishing industries is suggested. It was also investigate a possible desensitization effect of the electropolishing and the oxalic attack. It was seen that those surface treatment can reduce the surface sensitization of the specimens. It shows that those treatments could be used as part of a process of surface desensitization of the sensitized stainless steel.

## 1 – INTRODUÇÃO

Com a técnica de reativação potenciodinâmica, costumeiramente abreviada na língua inglesa pela sigla EPR, *electrochemical potentiokinetic reactivation*, é possível verificar, rapidamente, de forma não destrutiva, o grau de sensibilização à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis. É uma técnica que pode ser facilmente aplicada em campo, aos equipamentos que já estiverem em serviço.

Tão promissor é o EPR que mesmo sendo uma técnica recente, três importantes organismos de normalização já criaram suas normas técnicas sobre o assunto: ASTM (American Society for Testing Materials), JIS (Japanese Industrial Standards) e ISO (International Organization for Standardization) [1 a 3].

Esta dissertação de mestrado se propôs a investigar a possibilidade da técnica EPR ser usada na verificação da qualidade de componentes eletropolidos.

O eletropolimento, técnica antiga e amplamente difundida nos países desenvolvidos [4 a 10], é uma forma superior de polir metais através da remoção eletrolítica dos picos de rugosidade do material. O eletropolimento consiste na imersão do material numa solução eletrolítica apropriada seguida da passagem de corrente elétrica. Este procedimento leva a um efeito físico de remoção seletiva dos picos de rugosidade o que reduz a rugosidade do material. Além disso, o eletropolimento também produz no aço um efeito químico: íons ferro e outros contaminantes são removidos de forma seletiva da superfície do aço o que aperfeiçoa a camada de óxido de cromo, deixando-a mais uniforme e mais espessa.

Desta forma, pode-se afirmar que um método apropriado para quantificar um processo de eletropolimento precisaria, a priori, fornecer informações sobre os dois fenômenos que ocorrem na superfície do aço: efeito físico de redução de rugosidade e efeito químico de aprimoramento da camada de óxido de cromo.

A avaliação do efeito físico de redução de rugosidade é algo corriqueiro visto que pode ser facilmente avaliado com medidores de rugosidade convencionais.

Já o efeito químico possui algumas sutilezas que dificultam a mensuração deste atributo:

- ✓ a espessura da camada de óxido de cromo é da ordem de nanômetros;

- ✓ métodos de avaliação de composição química tradicionais, tais como energia dispersiva de raios-X, não conseguem concentrar a análise apenas na camada de óxido de cromo;
- ✓ acaba-se gerando a necessidade de se utilizar técnicas de análise de superfícies tais como espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X ou espectroscopia de elétrons Auger;
- ✓ equipamentos para análise de superfícies estão disponíveis em poucos centros de pesquisa o que reduz a acessibilidade à essas análises.

Assim, um método de baixo custo, mais robusto e mais acessível, viria de encontro às necessidades de quantificação parâmetros de controle para sistema de eletropolimento e para peças eletropolidas em geral.

Neste trabalho foi utilizada a técnica de eletropolimento descrita na norma *ASTM B912-00 – Standard specification for passivation of stainless steels using electropolishing* [11] para preparar corpos de prova para a técnica de reativação potenciodinâmica.

Uma dificuldade dos usuários na norma ASTM B912-00 é a ausência de parâmetros quantitativos, numéricos, para se avaliar o grau de passividade do aço após o eletropolimento. Todos os procedimentos de teste sugeridos pela norma são capazes apenas de fornecer uma resposta qualitativa sobre a eficiência do eletropolimento.

Assim, esta dissertação de mestrado verificou que a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica é capaz de caracterizar o aço inoxidável 316 L eletropolido, informando de forma quantitativa o nível de passividade obtido com o eletropolimento. A escolha deste aço para a execução deste trabalho se deu devido ao longo convívio do autor com esse material quando do projeto e construção de máquinas para manipulação de medicamentos.

Além do objetivo geral acima, outros objetivos específicos foram estabelecidos e atingidos:

- ✓ Reproduzir a detecção da sensibilização em aços inoxidáveis 316L através dos métodos de reativação potenciodinâmica, laço simples e laço duplo.
- ✓ Verificar a resposta fornecidas ao aço inoxidável eletropolido pelas seguintes técnicas eletroquímicas: polarização potenciodinâmica e gráfico de Tafel.
- ✓ Investigar a possibilidade de uso do eletropolimento como ferramenta de desensibilização do aço inoxidável 316L.

Além do eletropolimento, ao longo da fase experimental deste mestrado foi verificado que o ataque oxálico, tradicionalmente utilizado para remover precipitados de carbeto de cromo de amostras metalográficas poderia ser útil como parte de um processo de desensitização do aço inoxidável. Assim, foi investigado o potencial desensitizante dos seguintes tratamentos de superfície: (1) eletropolimento, (2) ataque oxálico e (3) combinação de ataque oxálico seguido de um eletropolimento.

Foi constatado que todos os três tratamentos analisados promoveram algum grau de desensitização. Nenhum dos tratamentos investigados foi capaz de reverter a totalidade da sensitização do aço.

A combinação ataque oxálico seguido de um eletropolimento foi o tratamento que resultou no maior potencial desensitizante entre os três tratamentos investigados.



## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – O AÇO INOXIDÁVEL 316L

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contém cromo, comumente níquel e em vários casos outros elementos de liga. O cromo é o principal elemento responsável pela resistência a corrosão desses aços. Isso se deve a capacidade do cromo de, em contato com o ar ou com outro meio oxidante, formar rapidamente uma fina camada de óxido de cromo sobre esses aços.

Esta camada de óxido de cromo se torna uma barreira invisível, contínua, aderente, impermeável e praticamente insolúvel em numerosos ambientes.

Nestas condições o aço é classificado como passivo pois o metal sob a camada de óxido de cromo está protegido contra o ataque de diversos meios corrosivos, notadamente os classificados como oxidantes.

Este benefício do cromo já se mostra aparente mesmo quando uma pequena quantidade deste elemento estiver presente na liga. Aços com apenas 5% de cromo são muito mais resistentes a corrosão do que os aços comuns.

Contudo, o termo aço inoxidável é reservado apenas para ligas Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni contendo mais de 10-12% de cromo. Isto corresponde ao mínimo necessário para garantir uma satisfatória resistência a corrosão atmosférica [12].

Além do cromo o níquel também desempenha papel fundamental para os aços inoxidáveis. Este elemento, além de melhorar a resistência a corrosão do aço em alguns meios, tende a alterar a estrutura cristalina do material, que passa a ser austenítica (cúbica de face centrada) para teores adequados de níquel. Esta mudança na rede cristalina tem influência marcante nas propriedades do aço.

A microestrutura final do aço inoxidável dependerá basicamente do balanço da capacidade dos diversos elementos de liga presentes, em estabilizar a austenita ou a ferrita na microestrutura do aço. Com base nesta microestrutura o aço inoxidável será classificado em: ferrítico, austenítico, martensítico ou duplex.

É no grupo dos aços inoxidáveis austeníticos Junto com o aço inoxidável 304, forma a dupla de maior consumo, sendo empregado em um número muito grande de aplicações. O aço inoxidável 316L se destaca pelo seu menor teor de carbono que minimiza a ocorrência da corrosão intergranular causada pela precipitação de carbeto

de cromo nos contornos de grão e também pela adição de molibdênio que lhe assegura uma maior resistência a corrosão, principalmente à corrosão localizada (pites) [13].

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas Fe-Cr-Ni que apresentam estrutura predominantemente austenítica. Não são endurecíveis por tratamento térmico. Têm como características um baixo limite de escoamento, elevada ductilidade e ótima soldabilidade.

No aço inoxidável austenítico 316L, a composição química padrão segundo a norma ABNT NM133:97 é a seguinte:

*Tabela 2.1 – Composição química normalizada do aço inoxidável austenítico 316L*  
[14]

<b>Elemento</b>	<b>Composição [ % ]</b>
Carbono (máximo)	<b>0,03</b>
Manganês (máximo)	<b>2,00</b>
Silício (máximo)	<b>1,00</b>
Fósforo (máximo)	<b>0,045</b>
Enxofre (máximo)	<b>0,030</b>
Cromo	<b>16,00 a 18,00</b>
Níquel	<b>10,00 a 14,00</b>
Molibdênio	<b>2,00 a 3,00</b>
Nitrogênio	<b>0,10</b>
<b>Ferro</b>	<b>Restante</b>

## 2.2 – ELETROPOLIMENTO

### 2.2.1 – HISTÓRICO

A primeira referência histórica ao eletropolimento data de 1912 quando o governo do Império Alemão concedeu uma patente para o polimento de prata utilizando uma solução de cianetos [15].

Mais tentativas de desenvolver o método foram feitas, contudo o próximo avanço significativo só aconteceu em 1935 quando o cobre foi eletropolido com sucesso. A descoberta foi seguida de vários desenvolvimentos entre 1936 e 1937 quando Dr. Charles Faust e outros pesquisadores descobriram soluções para eletropolir o aço inoxidável e vários outros metais.

Durante a Segunda Guerra Mundial, extensa pesquisa e desenvolvimento de processos resultaram num substancial número de novas fórmulas e aplicações. Dados sobre estas pesquisas foram publicados após o final da guerra em centenas de artigos que descreviam as aplicações do eletropolimento e sua teoria básica. Dúzias de novas patentes foram registradas entre 1940 e 1955. Importantes tecnologias foram desenvolvidas para aplicação militar durante a Segunda Guerra Mundial e a Guerra da Coreia.

Hoje o eletropolimento definiu seu papel como uma alternativa de acabamento superficial que não só resulta numa superfície menos rugosa mas também com várias outras finalidades:

- ✓ melhorar a aparência e a refletividade;
- ✓ melhorar a resistência à corrosão;
- ✓ preparar metais para anodização e eletrodeposição;
- ✓ remover rebarbas de operações de corte ou cisalhamento;
- ✓ remover a camada de material deformado causado por operações de corte, cisalhamento e polimento abrasivo;
- ✓ inspeção de defeitos superficiais em materiais fundidos, forjados ou laminados;
- ✓ microusinagem;
- ✓ melhorar a superfície para aplicações em tecnologia do vácuo, ambientes limpos (*clean-rooms*) e esterilização [16];
- ✓ remoção da contaminação superficial por material radioativo.

A redução da rugosidade superficial dos aços inoxidáveis sempre se apresenta como uma necessidade real das empresas que utilizam aços inoxidáveis. Seja por razões estéticas ou técnicas, a redução de rugosidade é realizada principalmente para melhorar a refletividade do aço e para melhorar a sua resistência à corrosão. A redução de rugosidade tradicionalmente obtida por meios abrasivos, insere na superfície do metal um certo grau de deformação plástica. Esta deformação plástica se concentra na superfície do metal e sempre provoca numa redução da resistência à corrosão superficial, através da perturbação inserida no reticulado através da deformação plástica, o que aumenta o número de sítios aptos a nuclearem processos de corrosão [17]. Portanto, quanto menor a deformação plástica inserida no aço, melhor é o processo de redução de rugosidade. A tabela 2.2 mostra a profundidade típica de deformação plástica inserida no aço inoxidável 304 por diferentes métodos de tratamento superficial.

*Tabela 2.2 – Espessura da camada deformada plasticamente no aço inoxidável 304 por diferentes métodos de tratamento de superfície [18]*

Tratamento de Superfície	Espessura Deformada
	[ $\mu\text{m}$ ]
Lixamento manual, mesh 60	<b>45</b>
Retífica à máquina, mesh 60	<b>35</b>
Lixamento, mesh 100	<b>15</b>
Polimento óxido alumínio, mesh 150	<b>15</b>
Lixamento com Carbetto de Silício, mesh 220	<b>6</b>
Lixamento com Carbetto de Silício, mesh 400	<b>3</b>
Lixamento com Carbetto de Silício, mesh 600	<b>2</b>
<b>Eletropolimento</b>	<b>Não Deforma</b>

Vê-se que pelos dados informados na tabela 2.2, que o eletropolimento é o único processo de tratamento de superfície que não introduz deformação no aço inoxidável.

Uma característica do eletropolimento, quando aplicado aos aços inoxidáveis, é provocar o aumento do teor residual de cromo através da remoção seletiva de íons ferro e outros contaminantes da superfície do metal. Removendo-se os íons ferro, a superfície do metal continua com a mesma quantidade de cromo. Contudo, como o ferro foi removido, a camada de óxido de cromo se torna mais homogênea e mais espessa. Assim, tem-se um aumento da resistência à corrosão do aço eletropolido devido a uma

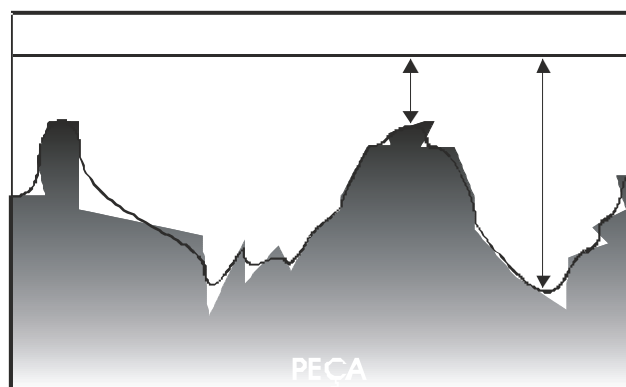
camada de óxido de cromo mais espessa, mais uniforme e com um maior teor de cromo, quando comparada à camada de óxido de cromo naturalmente presente nos aços inoxidáveis.

### 2.2.2 – MECANISMOS DE ELETROPOLIMENTO

De acordo com a teoria desenvolvida por P. A. Jacquet em 1936 [4], a redução de rugosidade é obtida através da dissolução preferencial dos picos de rugosidade na superfície do metal. Quando um metal rugoso é feito como ânodo numa adequada célula eletrolítica, é imediatamente produzida pela reação metal/eletrólito, um filme viscoso na superfície do metal.

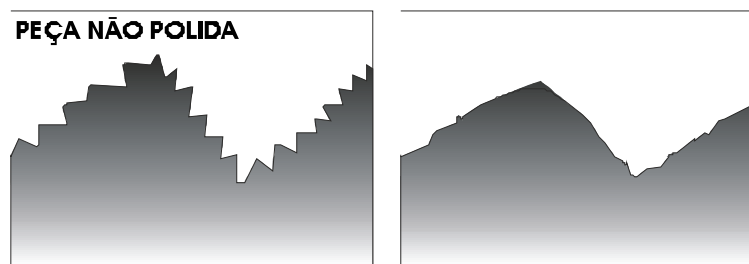
Esta camada viscosa possui uma resistência elétrica muito maior do que todo o restante do banho de eletrólito, controlando então, a ação de eletropolimento.

Como a resistência elétrica é proporcional a espessura do filme viscoso, a resistência sobre os picos de rugosidade, representada na figura 2.1 por “A”, será menor do que a resistência elétrica sobre os vales, representada por “B”.



*Fig. 2. 1 - Diferença de resistência elétrica provocada por relevo*

Assim, a corrente elétrica sobre os picos de rugosidade será muito maior do que sobre os vales, acarretando então, que os picos de rugosidade serão dissolvidos numa velocidade maior do que os vales, produzindo a redução da rugosidade da superfície do corpo de prova, figura 2.2.

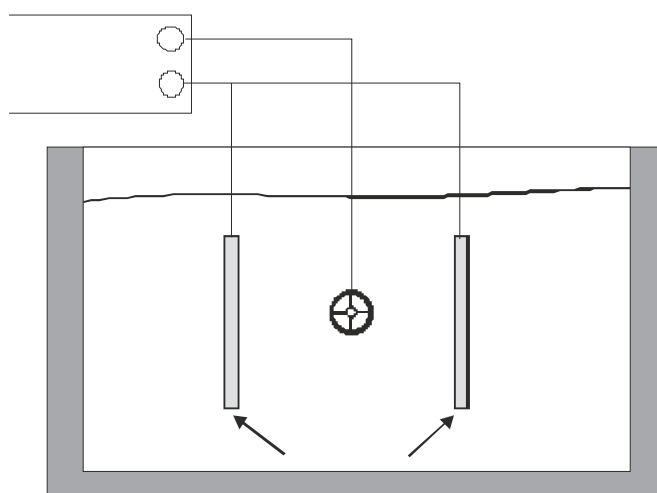


*Fig. 2. 2 - Redução da rugosidade através do eletropolimento*

Outros fenômenos que também contribuem para a dissolução preferencial dos picos são a difusão iônica e molecular mais intensa nas regiões de menor espessura do filme viscoso (região dos picos) e também o fenômeno de polarização anódica entre os vales e os picos.

### **2.2.3 – O SISTEMA DE ELETROPOLIMENTO**

A célula eletrolítica básica para o eletropolimento do aço inoxidável está representada na figura 2.3. A célula é constituída por um tanque de aço inoxidável onde é colocada uma solução eletrolítica adequada. Deve ser contemplado um sistema de agitação mecânica para evitar heterogeneidades do eletropolimento devido a formação de campos de temperatura no interior do tanque. Também deve ser previsto um sistema de aquecimento e de controle de temperatura para manter a solução em seu ponto ótimo de trabalho.



*Fig. 2. 3 - Esquema básico de uma instalação de eletropolimento*

O corpo de prova a ser eletropolido é imerso neste líquido e ligada ao terminal positivo de uma fonte de alimentação, corrente contínua. Para completar o circuito elétrico, eletrodos auxiliares de um material inerte a solução eletrólita empregada também são colocados no banho e ligados ao terminal negativo da fonte de alimentação. Para o eletropolimento do aço inoxidável são usualmente usados eletrodos auxiliares de cobre, titânio ou aço inoxidável.

O parâmetro de maior importância no eletropolimento é o controle da densidade de corrente elétrica que passa pelo corpo de prova. Por exemplo, para uma densidade de  $160 \text{ A}\cdot\text{min}/\text{dm}^2$  é possível remover cerca de 0,01 mm de aço inoxidável. O importante é o controle do conjugado corrente e tempo. Uma corrente elétrica de 50 amperes por 2 minutos, provoca o mesmo efeito que 100 amperes por um minuto, por exemplo.

Contudo, um tratamento de superfície de eletropolimento industrial não é feito com apenas um tanque. Deve-se incluir um ciclo anterior de preparação do corpo de prova e um ciclo de pós tratamento. Isso acarreta que o corpo de prova a ser eletropolido acaba sendo montada em racks ou dispositivos, os quais são movimentados de tanque para tanque.

Um processo de eletropolimento industrial pode ser dividido em três macro etapas:

- ✓ *Preparação do Metal Base*: para remover todos os contaminantes da superfície do metal preparando o aço para ser eletropolido;
- ✓ *Eletropolimento*: O banho de eletropolimento e também as etapas de remoção da solução de eletropolimento da superfície do aço e a recuperação da solução para ser reutilizada no tanque de eletropolimento
- ✓ *Pós Tratamento*: remove todos os resíduos químicos do processo e deve resultar numa superfície seca e isenta de qualquer mancha ou marca d'água.

O grau de sofisticação de uma planta de eletropolimento vai depender do material a ser eletropolido bem como da condição da sua superfície e do histórico do seu processamento. Uma divisão tradicional de um sistema de eletropolimento é a seguinte:

- ✓ *Preparação do Metal Base*: desengraxe, enxágüe, decapagem ácida e enxágüe.
- ✓ *Eletropolimento*: eletropolimento, remoção do eletrólito e enxágüe.

- ✓ *Pós Tratamento*: passivação, enxágue, enxágue com água deionizada quente e secagem com jato de ar quente.

#### 2.2.4 – AVALIAÇÃO DO ELETROPOLIMENTO

Apesar do eletropolimento já ser uma técnica rotineira e amplamente difundida, a sua caracterização, por outro lado, ainda permanece com uma significativa parcela de subjetivismo.

A norma ASTM B912 – *Standard Specification for Passivation of Stainless Steel Using Electropolishing* [11], define alguns procedimentos de testes para avaliação de peças de aço inoxidável eletropolidas, abaixo reproduzidas:

- a) Teste de imersão em água (Especificação A967): a peça deve ser alternadamente imersa em água destilada por uma hora, e em seguida deixar secar por uma hora até atingir 12 ciclos de imersão/secagem (24 horas no total). A falha é indicada pela presença de manchas vermelhas ou pontos de corrosão, como resultado da presença de ferro livre na superfície da peça.
- b) Câmara úmida (Prática A380, Especificação A967): a peça a ser ensaiada deve ser submetida a 100% de umidade a  $38 \pm 2^\circ\text{C}$  em uma câmara úmida apropriada pelo período de 24 horas. A falha é indicada pela presença de manchas vermelhas ou pontos de corrosão, como resultado da presença de ferro livre na superfície da peça.
- c) Teste de névoa salina (Prática B117 (ISO 9227)): a peça deve ser ensaiada por 2 horas numa cabine de névoa salina. A falha é indicada pela presença de manchas vermelhas ou pontos de corrosão, como resultado da presença de ferro livre na superfície da peça.
- d) Teste com sulfato de cobre (Prática A380, Especificação A967): a peça a ser ensaiada deve ser borrifada com uma solução ácida de sulfato de cobre. A falha é indicada pela presença de pontos ou depósitos na cor de cobre. Este teste não pode ser aplicado em aços inoxidáveis martensíticos.
- e) Teste de ferroxyl modificado (Prática A380, Especificação A967): a peça é borrifada com uma solução de ferrocianeto de potássio. A falha é indicada pela presença de uma cor azul escura em 30 segundos.

NOTA – As citações entre parênteses indicam as normas ASTM que padronizam os testes mencionados.



Contudo, vê-se que todos os cinco testes recomendados pela norma ASTM B912 apenas fornecem uma informação qualitativa sobre o eletropolimento de uma dada peça de aço inoxidável.

Para determinar parâmetros quantitativos sobre o eletropolimento, alguns autores [6 e 15] tem analisado a composição química da superfície do aço antes e após o eletropolimento. Assume-se que a razão entre os teores de cromo e de ferro (% cromo dividida pela % ferro) seja um parâmetro quantitativo do grau de eletropolimento de um dado aço. Tem sido relatado na literatura [6] e também foi observado neste trabalho (vide seção 4.1.4), que o eletropolimento pode provocar incrementos na razão Cr/Fe da ordem de três vezes.

A composição química da região do aço inoxidável modificado pelo eletropolimento é determinada através de métodos de análise de superfície por espectroscopia de elétrons. A razão Cr/Fe é usualmente determinada através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), enquanto que perfis dos teores de cromo e ferro, em função da distância até a superfície do aço, são obtidos através de espectroscopia de elétrons Auger (AES). Vide seção 2.4

## **2.3 – TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

### **2.3.1 – POTENCIAL DE ELETRODO**

A imersão de um metal, em uma solução eletrolítica, determina o aparecimento de uma diferença de potencial (tensão elétrica, medida em volts), entre as duas fases, a sólida e a líquida. Esta diferença de potencial possui, simultaneamente, natureza elétrica e natureza química, e por isso se denomina diferença de potencial eletroquímico.

Define-se como eletrodo um sistema composto por um metal e por uma solução eletrolítica, vizinha ao metal.

Dada, então, uma certa combinação de metal e solução, a partir do instante da imersão, total ou parcial, do metal na solução, surgirá um potencial de eletrodo. Como este potencial é uma função da concentração dos íons no eletrólito, da temperatura e de vários outros parâmetros, foi estabelecido o potencial de eletrodo padrão: o potencial de

um elemento químico quando colocado numa solução 1 Mol por litro de seus íons, sob condições controladas de temperatura e pressão.

Evidentemente, a medição de um potencial não pode se realizar sem um valor de referência ou de um potencial padrão. Lembrando que o potencial é medido com um voltímetro onde um fio estará no metal em análise, é necessário um segundo eletrodo para servir de referência e fechar o circuito elétrico.

O eletrodo de hidrogênio é a referência oficial para medidas de potencial. O valor de potencial padrão para o eletrodo de hidrogênio é zero volts. Maiores detalhes sobre o eletrodo padrão de hidrogênio podem ser obtidos na literatura [18]. Além do eletrodo de hidrogênio, existem outros eletrodos de referência como, por exemplo: calomelano, prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre.

### **2.3.2 – POLARIZAÇÃO**

O potencial de eletrodo é o produto da reação natural entre o metal e a solução. Este potencial pode ser medido com o uso de um voltímetro e de um eletrodo de referência.

O potencial também pode ser imposto ao sistema metal solução através de uma fonte elétrica externa. Quando uma fonte despende energia elétrica para alterar o estado do eletrodo, do repouso (potencial de circuito aberto) para outro potencial isso provoca a estimulação das reações de oxidação ou de redução.

Visto dessa forma o potencial (tensão elétrica) externo ao eletrodo (sistema metal solução) pode ser visto como uma força motriz que se superpõe ao balanço de elétrons que existe naturalmente no potencial de circuito aberto.

O eletrodo que está num potencial diferente do potencial de circuito aberto é dito estar polarizado.

A medida que uma reação de oxidação ou de redução, predominar na superfície de um metal, o fluxo de elétrons dará origem a uma corrente elétrica. A corrente pode ser relacionada com a taxa de reação eletroquímica visto que a corrente é uma medida do fluxo de elétrons.

Da forma como se polariza um eletrodo (sistema metal solução) pode-se obter várias respostas quanto as suas características frente ao fenômeno da corrosão.

Portanto, a polarização de um eletrodo é uma forma eficaz para se determinar as propriedades de um material perante um dado meio ambiente, assim, neste presente trabalho, é empregada a técnica de polarização denominada reativação potenciodinâmica para determinar as propriedades do aço inoxidável 316 L.

### 2.3.3 – A TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Vinte anos atrás, a necessidade de quantificar de forma não destrutiva a sensitização em soldas de tubulações em instalações nucleares, levou pesquisadores a desenvolverem a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica na forma laço simples [19]. No laço simples, uma amostra lixada até a lixa 600, é polarizada por dois minutos a  $+200 \text{ mV}_{\text{CORR}}$  numa solução de  $0,5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ mol/l KSCN}$ . Após esta polarização, que irá passivar a superfície da amostra, o potencial é varrido reversamente a uma taxa de varredura de  $1,67 \text{ mV/s}$  até o potencial de corrosão  $E_{\text{CORR}}$ . A medida que o potencial é revertido, os contornos de grão, empobrecidos em cromo, irão se ativar preferencialmente. Desta forma, a corrente anódica total (ou carga elétrica,  $Q$ ), será proporcional ao total da área de contorno de grão ativa, e portanto, um indicativo do grau de sensitização da amostra de aço inoxidável.

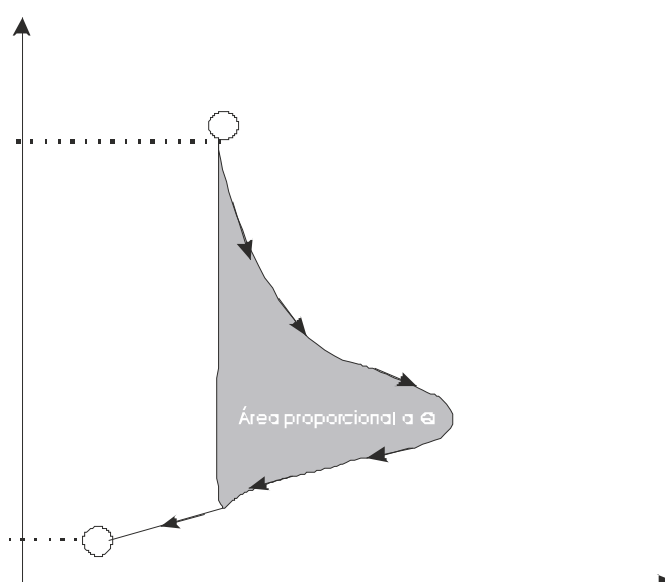


Fig. 2. 4 - EPR tipo laço simples

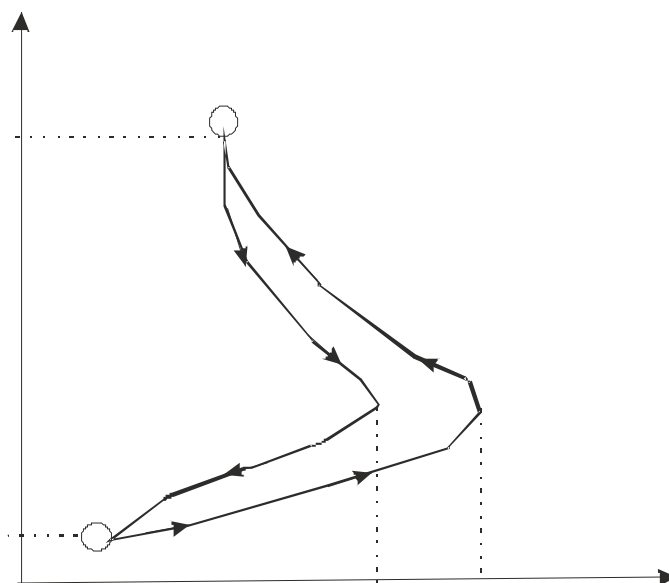
Para os não iniciados nas técnicas eletroquímicas, vale lembrar que “ativar” significa deixar de ser passivo, ou seja, corroer-se. Assim quanto menos cromo houver nos contornos de grão, maior será a ativação da amostra (mais corrosão) e mais carga elétrica ela consumirá, o que aumenta o “nariz” da curva. Clarke [3] demonstrou que a carga elétrica  $Q$ , em coulombs, pode ser associada com a área de contorno de grão  $GBA$ , em  $cm^2$ , para quantificar a sensitização de um aço inoxidável através da expressão:

$$Pa = \frac{Q}{GBA} \quad (1)$$

onde  $Pa$  é a carga normalizada por área de contorno de grão, normalmente expressa em coulombs/ $cm^2$ . Um valor típico de aceitação para materiais não sensibilizados é uma  $Pa$  de até 2,0 coulombs/ $cm^2$ . Valores maiores de  $Pa$  indicam que a sensitização ocorreu de uma forma inaceitável.

Todavia, a técnica EPR laço simples possui alguns complicadores: (1) a definição do valor da área de contorno de grão exige a aplicação da norma *ASTM E112 – Standard Method for Estimating the Average Grain Size of Metals*. Isso demanda tempo e recursos não necessariamente disponíveis ou possíveis. (2) A própria ASTM, apesar de ter padronizado o EPR laço simples em sua norma ASTM G108, reconhece que o método tem reprodutibilidade reduzida. (3) A técnica EPR laço simples precisa ser calibrada para cada aplicação, pois não há valores de  $Pa$  de aplicação universal.

As restrições do laço simples levaram vários pesquisadores a procurarem novas maneiras de se quantificar a sensitização de aços inoxidáveis. Em 1980, o método EPR laço duplo foi proposta por Akashi [3] para tornar a EPR mais funcional. A técnica EPR com laço duplo é em vários aspectos, bastante similar a técnica do laço simples. O teste inicia no potencial de corrosão  $E_{CORR}$ , ponto 1, veja a figura 2.5.



*Fig. 2. 5 - EPR laço duplo*

A próxima etapa é passivar a amostra através de um aumento do potencial de tipicamente  $+ 300 \text{ mV}_{\text{CORR}}$ . Este aumento de potencial é feito de forma dinâmica em incrementos de  $1,67 \text{ mV/s}$ . Isto é o contrário da técnica laço simples, onde a amostra era passivada em um potencial mantido constante. Ao chegar ao ponto 2, o potencial é dinamicamente revertido até o potencial de circuito aberto, volta-se para o ponto 1. Feito isso, o pico de corrente anódica na primeira polarização (corrente de ativação,  $I_A$ ) é comparado com o pico de corrente anódica na polarização de retorno (corrente de reativação,  $I_R$ ). A corrente na polarização de retorno é assumida ser devido primordialmente, a reativação do passivamento dos contornos de grão exauridos de cromo. Como resultado, a razão  $I_R/I_A$  pode ser usado para quantificar o grau de sensitização [20]. Streicher e Majidi publicaram trabalhos sobre a técnica EPR laço duplo onde relacionaram valores da razão  $I_R/I_A$  para diferentes tipos de microestrutura [19]:

*Tabela 2.3 – Modelos de microestrutura de Streicher para classificação da sensitização [19]*

<b>Microestrutura</b>	<b>Descrição</b>	<b><math>I_R/I_A</math></b>
Natural	Sem corrosão intergranular	<b>0,000 a 0,001</b>
Degrau	Corrosão envolvendo parcialmente os grãos	<b>0,002 a 0,070</b>
Vala	Grãos completamente cercados por corrosão, alguns grãos já destacados	<b>&gt; 0,071</b>

A razão  $I_R/I_A$  recebe na literatura [21 a 23] a denominação DOS – Degree Of Sensitization – quando expressa em porcentagem.

Cabe ressaltar um ponto importante da técnica de laço duplo: a sua reprodutibilidade depende da temperatura da solução de teste. A solução continua a ser a mesma usada no laço simples, 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN. A diferença é que a temperatura da solução deve ser precisamente ajustada para  $30 \pm 1^\circ C$  a fim de se conseguir reproduzir os resultados obtidos por outros pesquisadores.

Como o experimento é conduzido num período de tempo relativamente curto, não há necessidade de se manter a temperatura da solução a  $30 \pm 1^\circ C$  no dispositivo de medição. Ao invés disso, o reservatório inteiro de solução pode ser mantido a  $31 \pm 1^\circ C$ . Antes de se iniciar a medição deve-se verter a solução para dentro do dispositivo de medição e imediatamente iniciar os testes. Este procedimento já é suficiente para atingir a exigência de temperatura controlada.

O formato da curva obtida no teste EPR laço duplo é dependente do eletrólito utilizado no ensaio [22]. Devido a isso deve-se definir qual é o eletrólito mais adequado para o estudo proposto e mantê-lo constante durante todo o ensaio. A figura 2.6 ilustra as diferentes curvas EPR, de uma mesma liga de níquel, quando ensaiada com eletrólitos de diferentes composições.

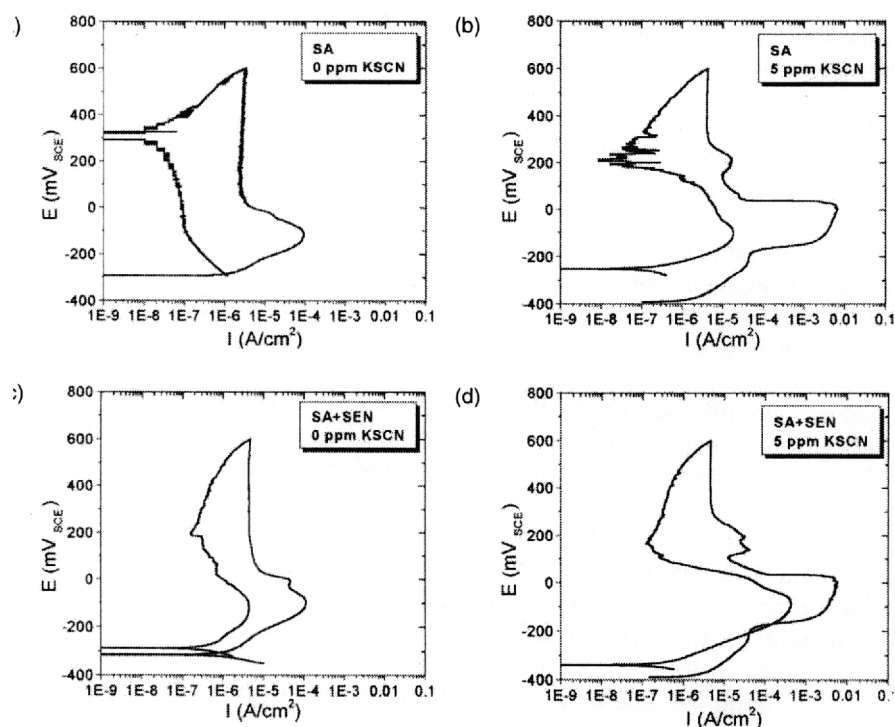
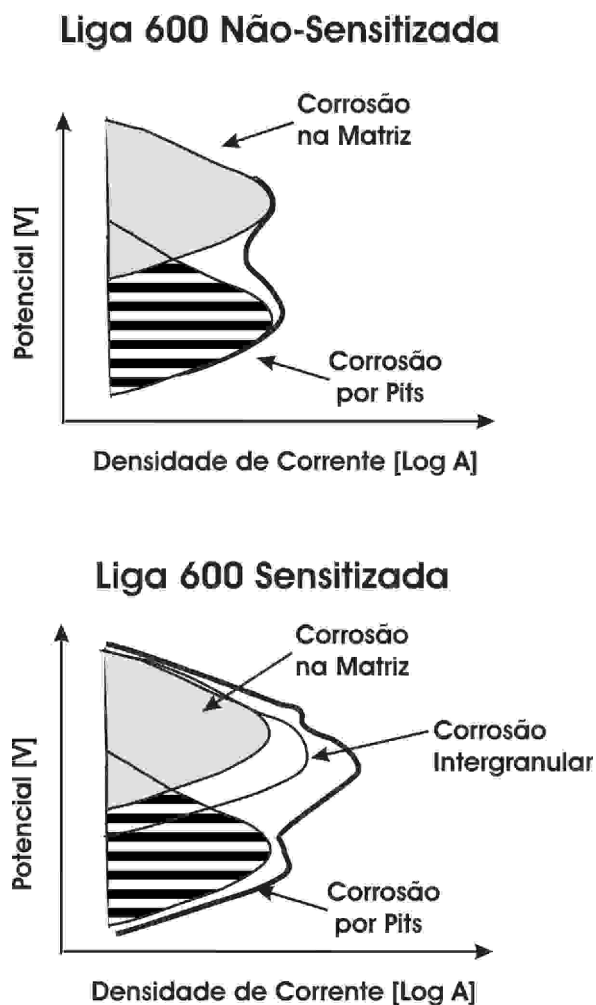


Fig. 2. 6 - Para uma mesma liga, eletrólitos diferentes produzem curvas diferentes [22]. SA representa a liga solubilizada e SA+SEN representa a liga solubilizada e sensitizada

O KSCN é adicionado aos eletrólitos dos testes EPR com a função de ser um agente depassivante [24 e 25]. O efeito depassivante do KSCN é uma função de sua concentração e das propriedades do filme passivo.

Com maiores concentrações de KSCN a contribuição da corrente de reativação oriunda da matriz torna-se dominante, mascarando a corrente de reativação proveniente dos contornos de grãos sensitizados.

Uma vantagem adicional dos testes EPR nas suas versões laço simples e laço duplo é a possibilidade de serem aplicados ao estudo de vários fenômenos distintos desde que os parâmetros operacionais do ensaio sejam adequadamente ajustados. Wu [24 a 26] mostrou que para a liga 600, o teste EPR laço simples mostra dois picos de reativação: um correspondendo a depassivação na superfície do grão e outro pico correspondendo a corrosão no contorno de grão. Ajustando adequadamente os parâmetros operacionais do ensaio é possível analisar: corrosão na matriz, corrosão no contorno de grão e precipitação.



*Fig. 2. 7 - Diagrama esquemático mostrando a decomposição da curva EPR laço simples para a liga 600 com o eletrólito  $H_2SO_4 + KSCN$  para diferentes tratamentos térmicos: não-sensitizada e sensitizada [26]. Vê-se que cada pico do gráfico pode ser correlacionado a uma diferente forma de corrosão da liga.*

Atualmente vários artigos são apresentados propondo novos parâmetros e métodos para caracterizar os fenômenos de precipitação e sensitização [27 e 28]. Vários autores ainda estão propondo variantes do parâmetro  $P_a$  (carga normalizada por contorno de grão) [28]. Estudos recentes [24 a 26] mostraram que uma vantagem adicional dos testes EPR é a possibilidade de correlacionar os resultados dos testes EPR com o teor mínimo de cromo das regiões empobrecidas dos contornos de grão. Isso possibilita uma forma de correlacionar os resultados dos testes EPR com a susceptibilidade a corrosão intergranular sob tensão.



### 2.3.4 – GRÁFICO DE TAFEL

Técnicas eletroquímicas para medidas de taxa de corrosão obtiveram um grande aumento de popularidade entre os especialistas em corrosão [29 a 31], principalmente devido a agilidade com que as medições são feitas. Medidas de corrosão tradicionais, determinação de perda de massa por exemplo, consomem dias ou até semanas na sua execução. Por outro lado, técnicas eletroquímicas, quando muito, consomem algumas horas para a obtenção dos dados finais.

Medidas eletroquímicas são particularmente indicadas para metais e ligas com alta resistência à corrosão.

Dentre as técnicas eletroquímicas para medição da taxa de corrosão a mais simples é a que utiliza o gráfico de Tafel.

O gráfico de Tafel é obtido através da polarização de uma amostra metálica numa célula eletrolítica adequada, desde - 300 mV até + 300 mV versus o potencial de corrosão do sistema metal/eletrólito.

Com a corrente resultante é elaborado um gráfico log densidade de corrente versus potencial.

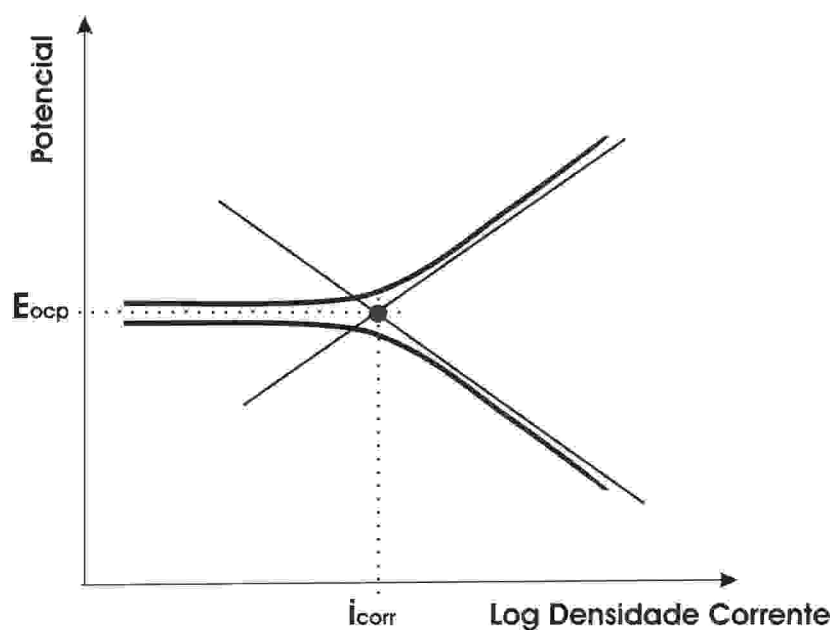


Fig. 2. 8 - Gráfico de Tafel

A corrente de corrosão  $i_{\text{corr}}$  é obtida do gráfico de Tafel a partir da extrapolação da porção linear das duas curvas, anódica e catódica. A interseção das duas retas fornece experimentalmente o valor da corrente de corrosão  $i_{\text{corr}}$ . Com a  $i_{\text{corr}}$  aplica-se a Lei de Faraday para se obter a taxa de corrosão do metal no eletrólito em questão.

De acordo com a Lei de Faraday, reações eletroquímicas produzem ou consomem elétrons. Assim, a taxa do fluxo de elétrons numa superfície é uma medida da taxa da reação que ocorre nessa superfície [32].

O fluxo de elétrons é convenientemente medido como corrente elétrica  $I$ , em ampéres, onde um ampere é igual a um coulomb de carga elétrica ( $6,2 \times 10^{18}$  elétrons) por segundo. A proporcionalidade entre a corrente  $I$  e a massa  $m$  que sofreu reação eletroquímica é dada pela Lei de Faraday:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot a}{n \cdot F} \quad (2)$$

onde:

$m$  é a massa que sofre a reação química [g]

$I$  é a corrente elétrica [A]

$t$  é o tempo que corrente circula pelo eletrodo [s]

$n$  número de oxidação

$a$  peso atômico [g]

Dividindo a equação (2) por  $t$  e pela área da superfície  $A$ , obtém-se a taxa de corrosão,  $r$ , expressa em unidades de massa por unidade de tempo [g / s]:

$$r = \frac{m}{t \cdot A} = \frac{i \cdot a}{n \cdot F} \quad (3)$$

onde  $i$ , a densidade de corrente elétrica, substitui a parcela  $I / A$ .

Dividindo-se os dois lados da equação (3) por  $\rho$ , massa específica do material, chega-se a uma expressão para a taxa de penetração da corrosão no material:

$$T_{\text{corr}} = \frac{3,268 \times 10^3 \cdot i \cdot a}{\rho \cdot n} \quad (4)$$

onde:

$T_{\text{corr}}$  é a taxa de penetração da corrosão no material [mm / ano]

$i$  é a densidade de corrente elétrica [A / cm<sup>2</sup>]

$\rho$  é a massa específica do material [g / cm<sup>3</sup>]

$a$  é o peso atômico do material [g]

$n$  é o número de oxidação

$3,268 \times 10^3$  é uma fator de conversão de cm/s para mm/ano e já inclui a constante de Faraday

Quando houver mais de um elemento químico presente no material deve-se substituir os parâmetros  $a / n$  pelo peso equivalente  $P_{\text{eq}}$ :

$$P_{\text{eq}} = \frac{1}{\sum f_i \cdot (n_i / a_i)} \quad (5)$$

onde:

$f_i$  é a fração mol por litro do elemento  $i$  na liga

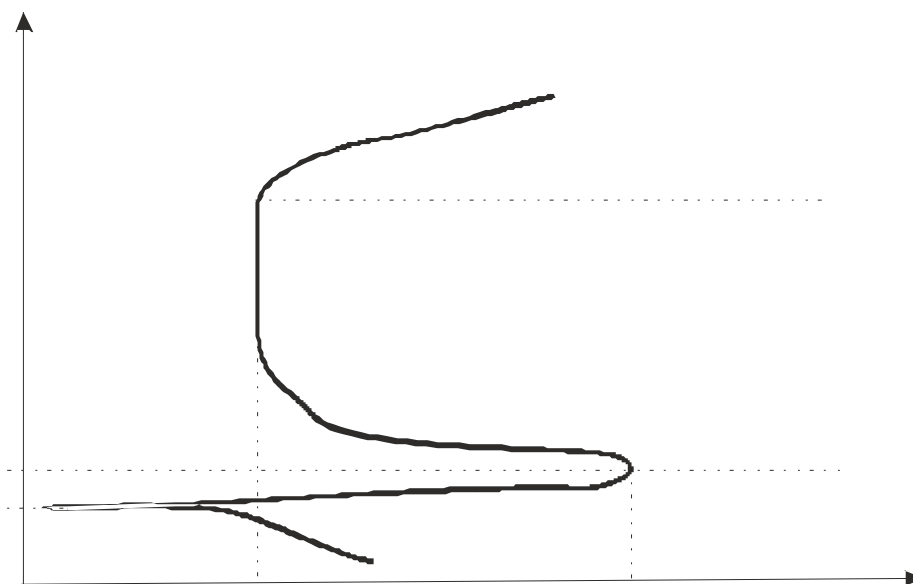
$n_i$  é o número de oxidação do elemento  $i$

$a_i$  é o peso atômico de elemento  $i$

### 2.3.5 – POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Curvas de polarização potenciodinâmicas podem ser usadas para se avaliar a resistência a corrosão de ligas e também para se determinar a corrosividade de meios específicos.

Curvas de polarização são obtidas através de uma varredura de potencial, começando normalmente no potencial de circuito aberto  $E_{\text{OCP}}$ , e seguindo na direção positiva do potencial. A taxa de varredura usual varia entre 0,1 a 5 mV/s. Os dados mais precisos são gerados com taxas de varredura mais baixos.



*Fig. 2. 9 - Curva de polarização potenciodinâmica típica*

O formato geral da curva é um indicativo do comportamento do material frente ao fenômeno de corrosão no meio em teste. Pode-se rapidamente se determinar se o material irá ou não se passivar na solução. Pode-se também determinar se a passivação será espontânea ou se será necessário polarizar a amostra para induzir a polarização.

Os valores do potencial e da densidade de corrente no pico de densidade de corrente,  $E_{PP}$  e  $i_{crit}$  respectivamente, fornecem informações sobre a tendência de passivação do sistema. Baixos  $E_{PP}$ , quando comparados com o potencial de circuito aberto do sistema, sugerem uma grande tendência a passivação.

O grau de passivação e a estabilidade do filme passivo podem ser analisados pela observação da linearidade da região transpassiva onde se inicia a quebra do filme passivo.

Baixas densidades de corrente na região passiva indicam um alto grau de passivação. Quanto mais alto estiver o potencial de início da região de transpassivação, maior será a estabilidade do filme passivo.

## 2.4 – ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS

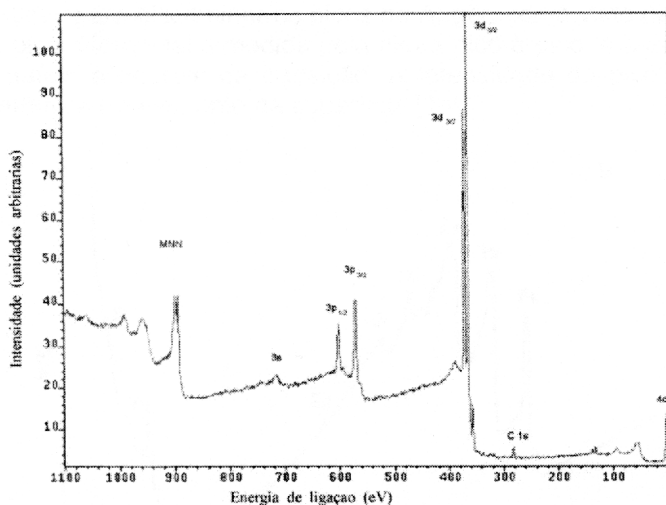
### 2.4.1 – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X

A espectroscopia de fotoelétrons foi desenvolvida pelo grupo do Prof. Kai Siegbahn, em Uppsala, Suécia, nas décadas de 1940 e 1950, tendo sido denominada ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) [33]. Na espectroscopia de fotoelétrons uma fonte de radiação eletromagnética é usada para ejetar os elétrons da amostra.

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) usa normalmente raios X moles ( $h\nu = 1486,6$  e  $1253,6$  eV para as linhas  $K\alpha$  de Al e Mg, respectivamente) como fonte de fótons. O rápido desenvolvimento na instrumentação, interpretação dos resultados e aplicações fez de XPS a mais poderosa técnica espectroscópica de superfícies, sendo rotineiramente empregada na análise de metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes.

Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita discretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons das camadas eletrônicas internas ou caroço. A intensidade, (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter-se informações sobre a composição química de superfície.

A posição exata de um pico fotoelétrico indica o estado químico do átomo emissor, pois as energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são afetadas por seu ambiente químico (estado de oxidação, sítios da rede, estrutura molecular, etc).



*Fig. 2. 10 - Espectro exploratório de fotoelétrons de prata [33]*

Algumas das aplicações típicas da análise XPS são: investigação da segregação em contornos de grão, análise de fenômenos em corrosão e análises de revestimentos metálicos e poliméricos.

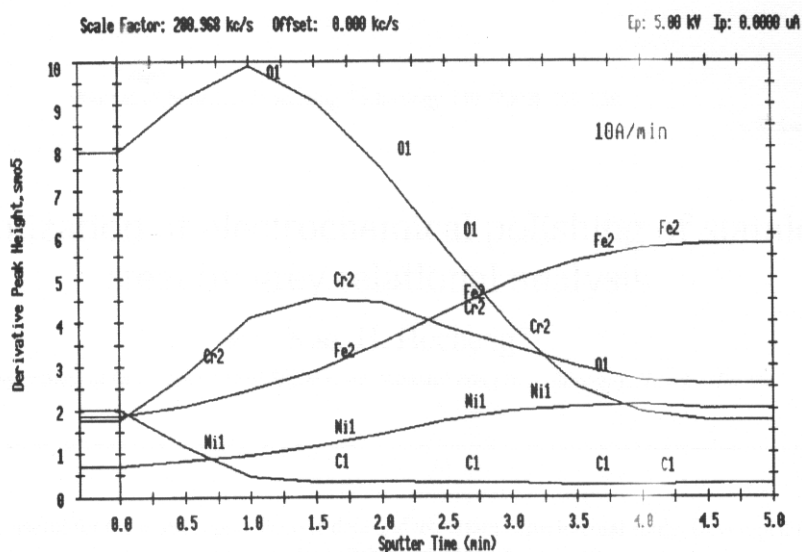
#### **2.4.2 – ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER**

O físico francês Pierre Auger foi o primeiro a interpretar, em 1923, o processo de emissão de elétrons que leva o seu nome, quando estava investigando o efeito fotoelétrico em gases usando uma câmara de nuvens. Mas foi só no final da década de 1960 que a espectroscopia de elétrons de Auger (Auger Electron Spectroscopy – AES) tornou-se uma técnica de análise de superfícies viável [33].

A emissão de elétrons de Auger é um processo de três níveis envolvendo a ejeção de um elétron de um nível interno causado por um feixe de partículas incidentes (fótons, elétrons, íons ou átomos). O íon formado eventualmente perde parte de sua energia potencial pelo preenchimento da lacuna por um elétron de um nível mais externo, junto com a emissão de um fóton ou a emissão de um terceiro elétron, que deixa o átomo com uma energia cinética característica. Esta energia cinética do chamado elétron de Auger é independente da energia da fonte excitadora. Na análise de superfície por AES, normalmente não é preciso entender detalhadamente a origem das

transições de Auger. Como os três níveis de energia estão bem definidos, AES permite a determinação da composição da superfície de uma amostra.

O perfilamento em profundidade é uma das mais importantes aplicações de AES, principalmente em filmes finos supercondutores. Medições das intensidades dos elétrons Auger são feitas concomitantemente ao bombardeamento iônico (normalmente são empregados íons de argônio). Conhecendo-se a taxa de bombardeamento e a sensibilidade dos elementos, obtêm-se as concentrações em função da profundidade.



*Fig. 2. 11 - Exemplo de perfis de composição química de uma amostra de aço inoxidável 316 L eletropolida obtida via análise AES [6]. Observe que a taxa de penetração da análise é de 10 A° /min.*

## 2.5 – SENSITIZAÇÃO E DESENSITIZAÇÃO

A corrosão intergranular pode ser definida como o fenômeno no qual a taxa de corrosão no contorno de grão é mais alta do que no grão propriamente dito. Talvez a forma mais conhecida de corrosão intergranular é a que ocorre nos aços inoxidáveis austeníticos quando aquecidos na faixa de temperatura compreendida entre 425° e 815° C. Nesta faixa de temperatura, carbeto de cromo  $M_{23}C_6$  ou  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ , precipitam nos contornos de grão, diminuindo assim o teor de cromo nas imediações do contorno de grão. Quando o teor de cromo nestas regiões cai abaixo de 10%, estas regiões perdem

sua resistência à corrosão e corroem preferencialmente. A sensitização do aço inoxidável é freqüentemente associada às zonas termicamente afetadas em cordões de solda. Maiores informações podem ser obtidas nas referências [12, 19, 34, 35 e 40].

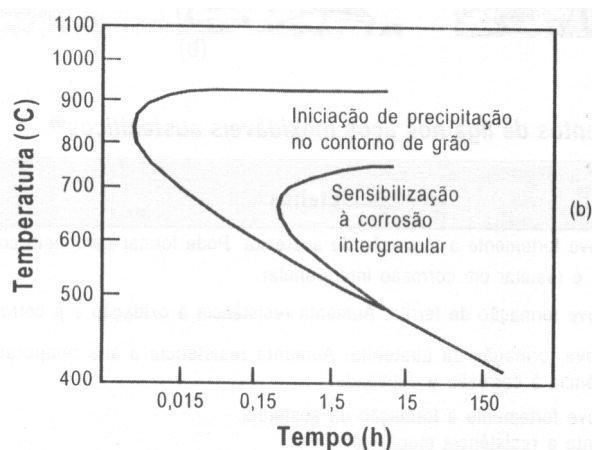


Fig. 2. 12 - Relação entre a precipitação de  $M_{23}C_6$  e a sensitização à corrosão intergranular de um aço tipo 304, contendo 0,05% de carbono e previamente temperado de  $1250^{\circ}\text{C}$  [12]

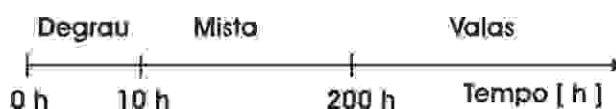


Fig. 2. 13 - Tratamento térmico adotado por Matula [22] para sensitizar o aço inoxidável 316 L. Exposição a  $650^{\circ}\text{C}$  seguido de resfriamento em água.

O grau de sensitização de um dado aço inoxidável, antes do advento da técnica EPR, era predominantemente determinado através da observação ao microscópio ótico de amostras metalográficas adequadamente preparadas. Após as etapas de lixamento e polimento as amostras sofrem um ataque eletrolítico com ácido oxálico conforme prescrito na Prática W da norma ASTM A763 (vide seção 3.5).

Esse ataque eletrolítico irá corroer de forma preferencial os precipitados de carbeto de cromo. Assim surgem regiões com vazios que fará com que as amostras apresentem degraus ou valas quando analisadas microscopicamente, o que fornece uma quantificação do tamanho, forma e distribuição dos precipitados.



Essa é a fundamentação para as amostras sensibilizadas receberem as classificações vala, degrau ou mista para quantificar visualmente o seu grau de sensibilização [22]. Estrutura degrau (*step*) é aquela que apresenta apenas pequenos degraus entre os grãos. Estrutura vala (*ditch*) já apresenta um ou mais grãos completamente cercados por valas. Estrutura mista (*dual*) apresenta algumas valas nos contornos de grão mas nenhum grão completamente cercado por valas. A figura 2.14 ilustra esses conceitos.

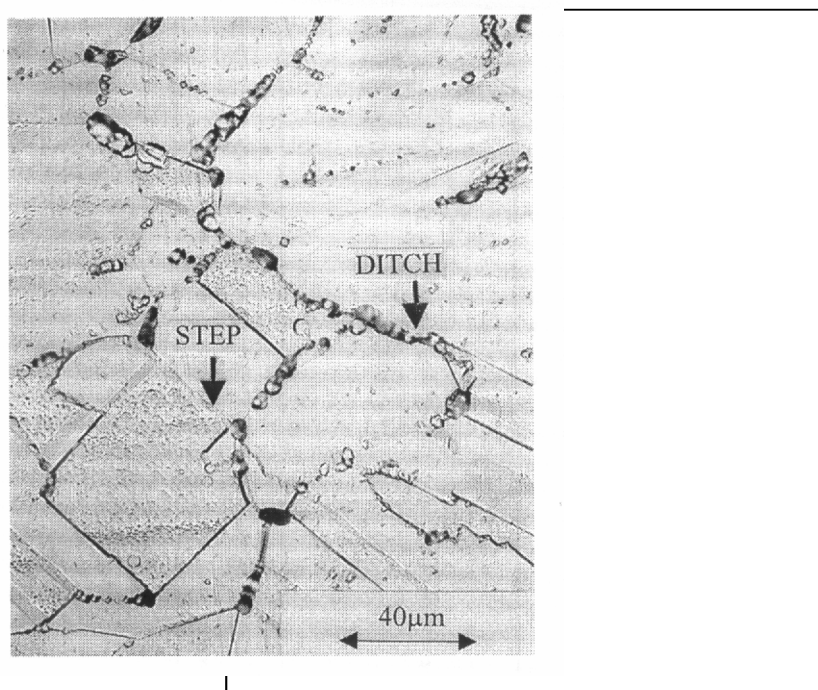


Fig. 2. 14 - Microestrutura mista de um aço inoxidável 316 L sensibilizado por 100 horas a 650°C ilustrando os termos degrau (*step*) e vala (*ditch*) [22]

Atualmente os testes EPR vêm sendo largamente empregados nos estudos que envolvem os fenômenos de sensibilização e desensibilização. Devido aos testes EPR serem rápidos, quantitativos e não destrutivos rapidamente se tornaram o método preferido nessas investigações [21 a 24, 28, 35 a 38].

Uma linha de pesquisa que está fazendo uma larga utilização das técnicas EPR é a que trata da desensibilização de aços inoxidáveis. A desensibilização que se propõem é a recuperação das propriedades da superfície do aço. Isso se justifica pelo fato das propriedades superficiais serem as determinantes nos processos de corrosão.

É sabido que a reversão total é possível através de um tratamento térmico de solubilização dos precipitados com aquecimento entre 1.000 e 1.100°C por um pequeno período de tempo, seguindo-se um resfriamento rápido até a temperatura ambiente [12]. É evidente que o tratamento de solubilização só possui aplicabilidade real para um limitado grupo de situações.

Assim, a partir da década de 1990 vários trabalhos sobre desensitização foram publicados. A maioria utilizou a fusão superficial por laser (Laser Surface Melting – LSM) como sistema de desensitização superficial. As técnicas EPR foram largamente empregadas nessas pesquisas [21 e 39].

Lim [21] mostrou que obteve via LSM uma redução do grau de sensitização de 16% para 8%, aproximadamente. Lim informou que mesmo a redução do grau de sensitização não ter sido total, a redução obtida já resultou em benefícios ao metal pois o modo de fratura mudou de frágil para dúctil para corpos de prova da liga 600, previamente sensitizados e tratados via LSM, quando submetidos a testes cíclicos em ambientes propícios a corrosão sob tensão. Adicionalmente foi observado um aumento da resistência a corrosão.

Os resultados obtidos por Lim [21] sugerem que a desensitização não precisa ser total para se recuperar parte das propriedades originais do metal base. Dessa forma, técnicas que promovessem uma reversão parcial da sensitização de um dado aço inoxidável deveriam ser investigadas quanto a sua aplicabilidade e capacidade de recuperar as propriedades originais do metal base.

### **3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 – MATERIAIS**

Para todas as análises foram utilizados corpos de prova confeccionados a partir de uma mesma chapa de aço inoxidável 316L laminado à frio, com um milímetro de espessura e grau de acabamento superficial 2B (laminado à frio, após solubilização e decapagem, com rolos laminadores polidos).

Para o corpo de prova foram adotadas as dimensões de 50 x 50 mm para o eletropolimento, para os testes eletroquímicos e para as medidas de rugosidade.

Para as análises com microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, o corpo de prova padrão era seccionado nas dimensões compatíveis com cada equipamento.

Para preparar os corpos de prova de controle na condição sensitizada foi realizado um tratamento de sensitização em um forno elétrico Jung (SENAI, unidade de Brusque). O tratamento consistiu em submeter corpos de prova a 650°C por 10 horas, seguido de resfriamento no forno.

Para provocar a redução de rugosidade nos corpos de prova de controle lixados, foi utilizado lixamento manual com lixas com granulometria 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000 e 2500. A redução de rugosidade obtida foi verificada com o rugosímetro Mitutoyo SJ-201 do Laboratório de Metrologia do SENAI, unidade de Brusque.

Para investigar a potencialidade de técnicas de remoção eletrolítica de materiais utilizados com o tratamentos desensitizantes, diversos corpos de prova sensitizados foram preparados, gerando os seguintes grupos de controle:

*Tabela 3.1 – Descrição dos grupos de controle utilizados na investigação de desensitização*

<b>Grupo de Controle</b>	<b>Descrição dos Corpos de Prova</b>
Positivo	Sensitizados
Negativo	Não sensitizados
Grupo 1	Sensitizados e eletropolidos
Grupo 2	Sensitizados e ataque oxálico
Grupo 3	Sensitizado, ataque oxálico e eletropolimento

O eletropolimento foi executado conforme descrito na seção 3.2 e o ataque oxálico foi o mesmo empregado para preparar as amostras metalográficas, seção 3.5.

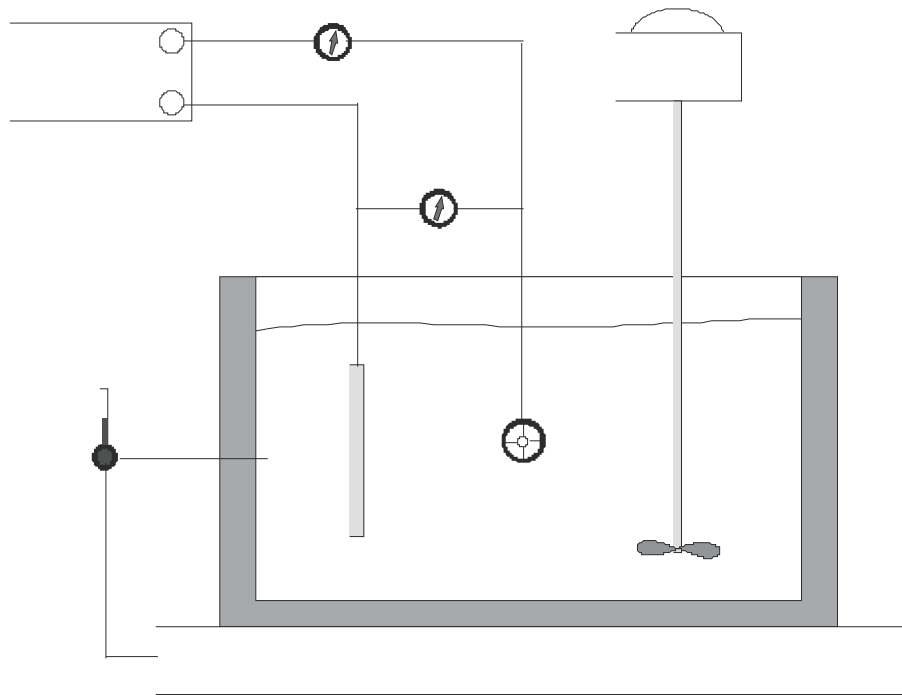
### **3.2 – SISTEMA DE ELETROPOLIMENTO**

Para realizar o eletropolimento dos corpos de prova foi escolhida a solução de eletropolimento sugerida na norma ASTM B912-00 [5], composta de 50% de ácido sulfúrico (96%) e 50% de ácido fosfórico (86%).

O aparato experimental montado para realizar o eletropolimento está ilustrado na Fig. 3.1.

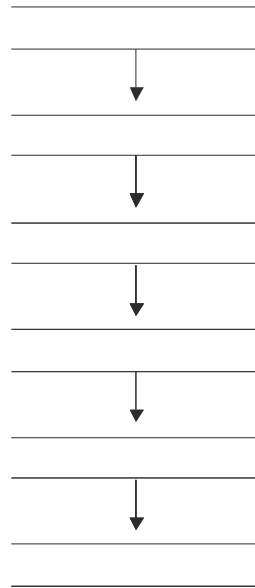
Para eletropolir os corpos de prova foi montado uma célula de eletropolimento com os seguintes componentes e funções:

- ✓ Tanque de aço inoxidável 316L para contenção da solução escolhida;
- ✓ Chapa aquecedora e controle de temperatura para aquecer a solução de eletropolimento e manutenção da mesma na temperatura de processo;
- ✓ Motoredutor com controle de velocidade e rotor de aço inoxidável 304 para agitar o banho e garantir um eletropolimento homogêneo sobre toda a superfície do corpo de prova;
- ✓ Fonte de energia elétrica em corrente contínua com amperímetro e voltímetro para controle dos parâmetros elétricos do processo.
- ✓ Eletrodo auxiliar de cobre, para fechar o circuito elétrico e possibilitar a passagem de corrente elétrica sobre o corpo de prova.



*Fig. 3. 1 - Aparato para realização do eletropolimento*

Os parâmetros operacionais empregados para eletropolir os corpos de prova foram: corrente elétrica 9 A, tempo de eletropolimento 13 minutos e temperatura de solução  $75 \pm 5^\circ\text{C}$ . Além da célula de eletropolimento propriamente dita, foram empregados outros tanques para realizar o pré e o pós tratamento dos corpos de prova, conforme ilustrado na Fig. 3.2.



*Fig. 3. 2 - Etapas de pré e pós tratamento dos corpos de prova eletropolidos*

As etapas do pré e do pós tratamento eram as seguintes: desengraxe alcalino para remoção de sujeiras e contaminantes da superfície dos corpos de prova; enxágüe em água potável, à temperatura ambiente para remoção da solução de desengraxe; célula de eletropolimento, onde o eletropolimento era efetivamente conduzido; enxágüe em água potável, à temperatura ambiente para remoção da solução de eletropolimento; enxágüe em água deionizada à quente (enxágüe DI), para acelerar a posterior etapa de secagem e para evitar a formação de marcas d'água e por último secagem com pistola de ar quente, para promover a secagem do corpo de prova isenta de marcas d'água.

### **3.3 – MÉTODOS DE VALIDAÇÃO DO ELETROPOLIMENTO**

Para comprovar que houve o eletropolimento dos corpos de prova estes foram submetidos a três diferentes procedimentos antes da realização dos testes eletroquímicos: medição da rugosidade superficial, análise de relevo e medição da razão dos teores cromo/ferro (Cr/Fe).

A medição de rugosidade foi realizada utilizando o rugosímetro Mitutoyo SJ-201. As medições foram realizadas no Laboratório de Metrologia do SENAI, unidade de Brusque.

Para todos os valores numéricos apresentados como média de uma população nesta dissertação, foi calculado o intervalo de confiança da média, utilizando-se a Distribuição t de Student e um nível de confiança de 95%.

As análises de relevo foram realizadas através de microfotografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura, no Laboratório de Caracterização Microestrutural, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Foi empregado o microscópio eletrônico de varredura Philips XL30.

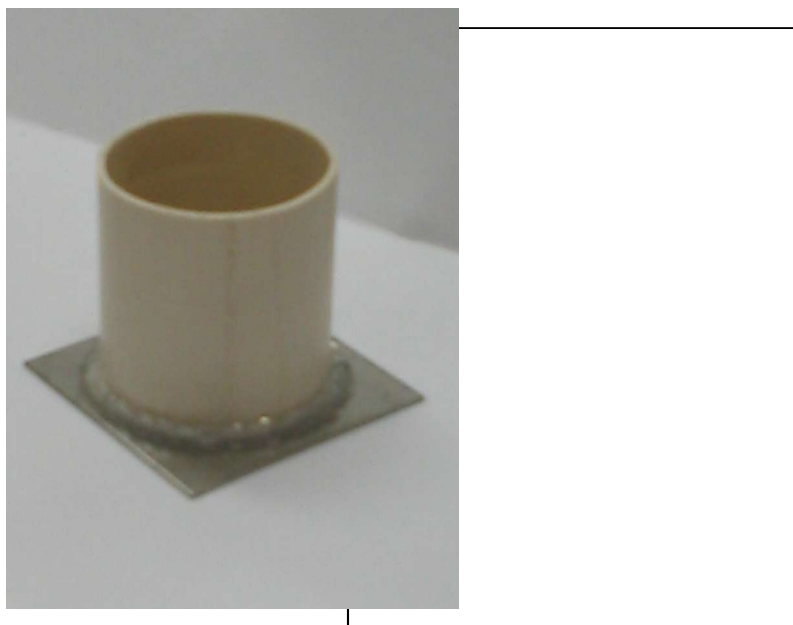
Já a razão dos teores de Cr/Fe foram obtidas pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

As análises por XPS foram feitas em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão na faixa de  $10^{-9}$  Torr). Foi empregada como fonte excitadora a radiação  $K\alpha$  do alumínio, com energia de 1486,6 eV e potência de 168 W, dada pela voltagem de 14 kV e emissão de 12 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H de hidrocarbonetos adventícios. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas (para as linhas C 1s e O 1s) e mistas gaussianas/lorentzianas (para as outras linhas), subtração de *background* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados. Foi feito o bombardeamento (*sputtering*) com íons de argônio para limpar a superfície da amostra e remover as camadas mais externas.

### 3.4 – TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Para limpar os corpos de prova antes das medidas que empregavam técnicas eletroquímicas, foi empregado o seguinte procedimento: desengraxar alcalino à quente, enxágue com jato de água potável, enxágue em água deionizada quente e secagem com pistola de ar quente. O único grupo de corpos de prova que teve a superfície lixada até a lixa 600 foi o grupo sensibilizado. Os demais grupos de controle não foram lixados pois o objeto de estudo consistia de tratamentos de superfície que seriam removidos pelo processo de lixamento.

Imediatamente após a secagem, era colado na superfície de análise, um tubo de PVC com diâmetro externo de 40 mm e altura de 40 mm. O tubo era colado ao corpo de prova com borracha de silicone comercial. A finalidade do tubo é propiciar a contenção da solução eletrolítica empregada nos ensaios eletroquímicos.



*Fig. 3. 3 - Corpo de prova após receber o tubo de PVC.*

Após a colagem os tubos eram lacrados com filme de polietileno para evitar a contaminação da superfície de interesse durante o tempo de cura da borracha de silicone. Após a cura os corpos de prova foram conduzidos ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Química da UFSC. Para os ensaios eletroquímicos foi empregado como eletrodo de referência o de calomenano (SCE), um contraeletrodo de platina e potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273A. Como eletrólito, foi empregado uma solução de 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. A solução de teste foi aquecida a  $31 \pm 1^\circ \text{C}$  utilizando-se uma chapa aquecedora, imediatamente antes de ser colocada na célula eletrolítica. Após a aquisição dos dados, utilizou-se o software Origin 7 para geração dos gráficos.



### 3.5 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

Para investigar, via microscopia ótica, a sensitização dos corpos de prova do grupo de controle sensitizado, foi realizado ataque oxálico conforme a Prática W da norma ASTM A763. As amostras foram previamente lixadas e polidas e em seguida atacadas com uma solução aquosa de 10% de ácido oxálico,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  e com a passagem de uma densidade de corrente elétrica de  $1A/cm^2$  por 90 s.

Já as amostras de aço inoxidável na condição de usina foram atacadas com água régia antes de serem observadas no microscópio ótico quando se procurou obter informações sobre a microestrutura.

Para a observação em microscopia eletrônica de varredura as amostras não sofreram nenhum ataque visto que se procurou obter as características da superfície e não da microestrutura.

As análises de microscopia foram feitas no Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Foi utilizado o microscópio ótico Leica DM e o microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30.

Foram preparados corpos de prova com os três métodos alternativos de desensitização em investigação, à saber eletropolimento, ataque oxálico, nos moldes da Prática W da norma ASTM A763 e finalmente duplo tratamento utilizando ataque oxálico seguido de eletropolimento.

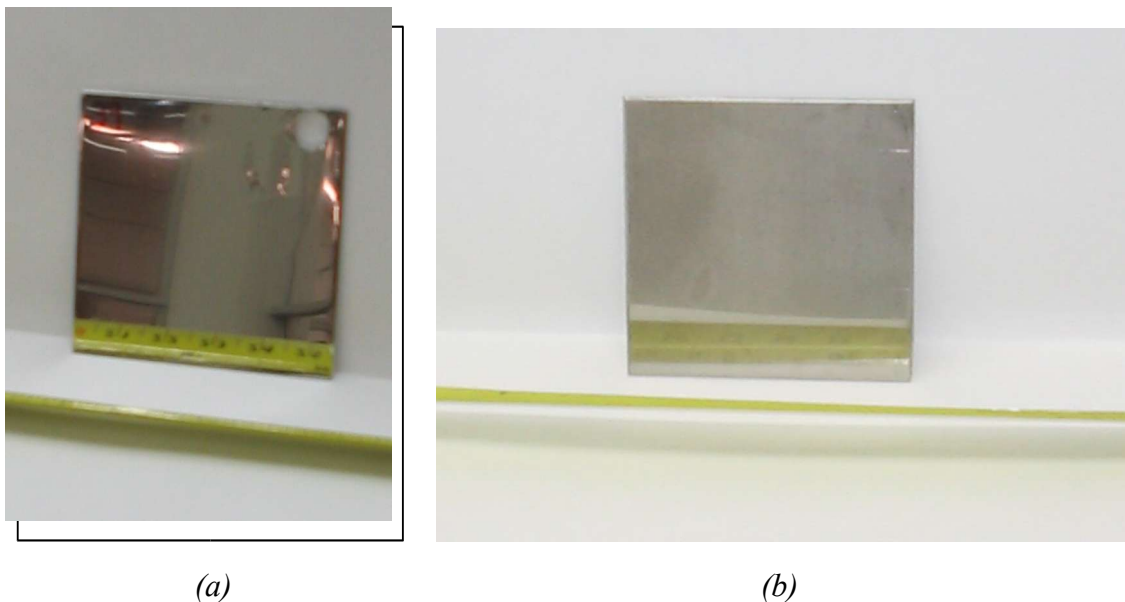
## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo trata da análise e discussão dos resultados obtidos durante a atividade experimental. Inicialmente será demonstrado que os corpos de prova foram efetivamente eletropolidos. Em seguida, procura-se observar a resposta dada pelas técnicas eletroquímicas selecionadas para os corpos de prova eletropolidos. E finalmente, serão relatados os efeitos desensitizantes observados nos corpos de prova sensibilizados após os tratamentos de eletropolimento e ataque oxálico.

### 4.1 – COMPROVAÇÃO DO ELETROPOLIMENTO

#### 4.1.1 – ANÁLISE MACROSCÓPICA

Uma análise macroscópica entre os corpos de prova eletropolidos (EP) e os corpos de prova do grupo de controle não eletropolidos (NEP) revela uma nítida diferença de refletividade entre as duas condições.



*Fig. 4. 1 - Análise macroscópica de corpos de prova eletropolido (a) e não eletropolidos (b)*

O aumento da capacidade de reflexão é um indicativo de que houve eletropolimento no corpo de prova eletropolido [5 e 6].

#### 4.1.2 – MEDIDAS DE RUGOSIDADE

A medida de rugosidade pode ser usada como um indicativo físico da eficácia de um processo de eletropolimento. Em média é esperada uma redução de 50% do valor de rugosidade após um corpo de prova ter sido eletropolido.

A tabela 4.1 apresenta os valores de rugosidade média ( $R_a$  [ $\mu\text{m}$ ]), para os corpos de prova eletropolidos (EP), corpos de prova de controle não eletropolidos (NEP) e para o grupo de corpos de prova de controle lixados (LIX) que foi lixado manualmente até a lixa com granulometria 2500.

*Tabela 4.1 – Valores de rugosidade  $R_a$  para os corpos de prova eletropolidos (EP), não eletropolidos (NEP) e lixados (LIX)*

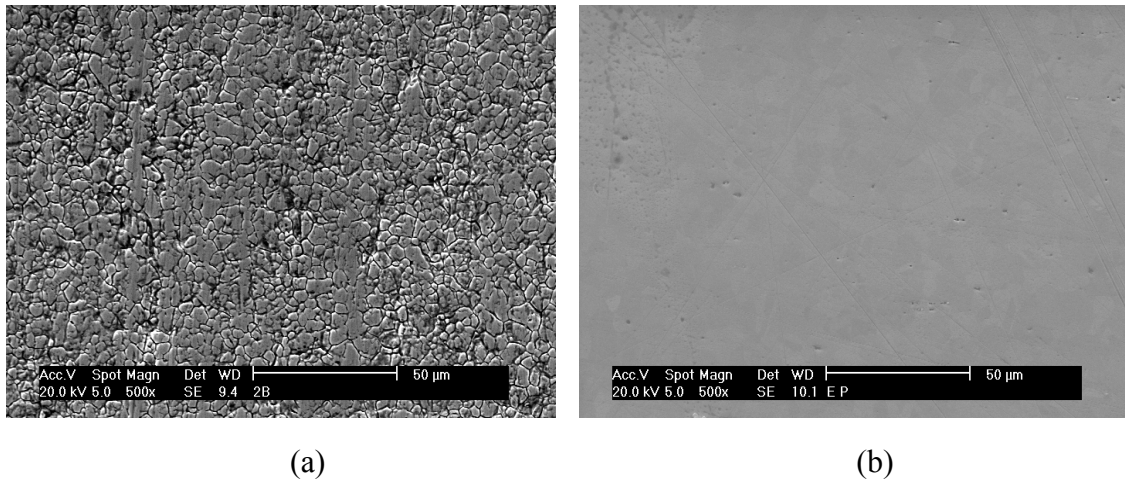
<b>Corpo de Prova</b>	<b>Rugosidade</b> <b><math>R_a</math> [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
<b>EP</b>	0,03 $\pm$ 0,01
<b>NEP</b>	0,09 $\pm$ 0,01
<b>LIX</b>	0,02 $\pm$ 0,01

Como a média dos valores de rugosidade  $R_a$  dos corpos de prova eletropolidos é 61% menor do que a rugosidade média dos corpos de prova não eletropolidos, pode-se afirmar que o eletropolimento foi efetivo para provocar a redução de rugosidade esperada. Isso vem de encontro a evidência macroscópica apresentada na seção 4.1.1.

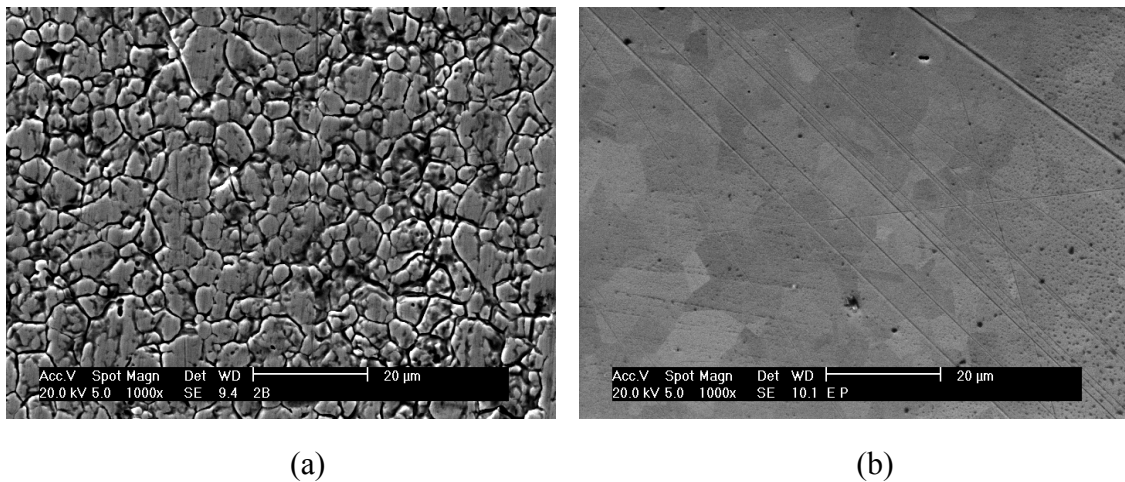
Considerando os intervalos de confiança, a rugosidade média dos corpos de prova lixados é da mesma ordem de grandeza da rugosidade média apresentada pelos corpos de prova eletropolidos. Os corpos de prova lixados foram usados para possibilitar o discernimento dos efeitos físico (redução da rugosidade) e químico (aumento do teor residual de cromo) do processo de eletropolimento. Isso é mostrado na seção 4.2.4.

### 4.1.3 – ANÁLISE MICROSCÓPICA

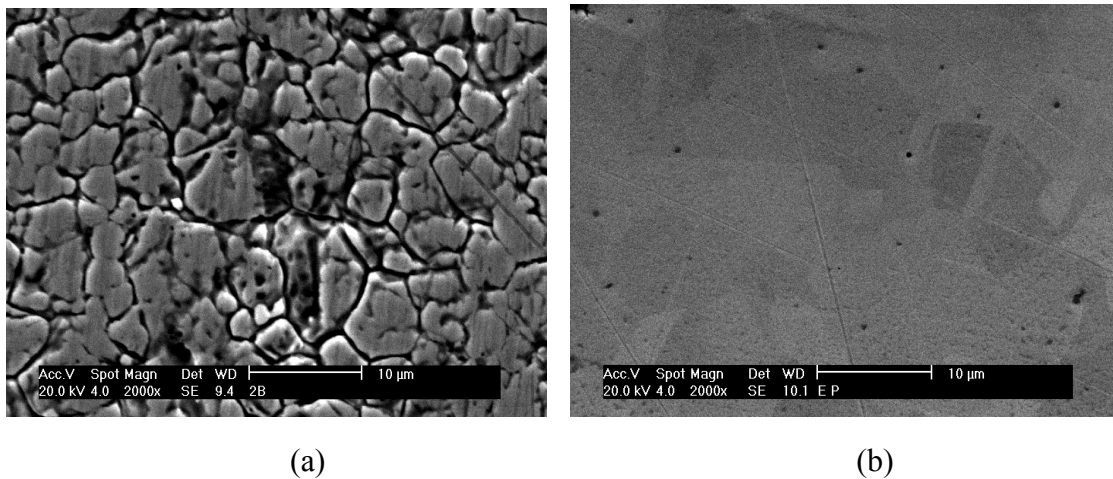
A superfície dos corpos de prova eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP) foi analisada através de microscopia eletrônica da varredura com diferentes graus de ampliação.



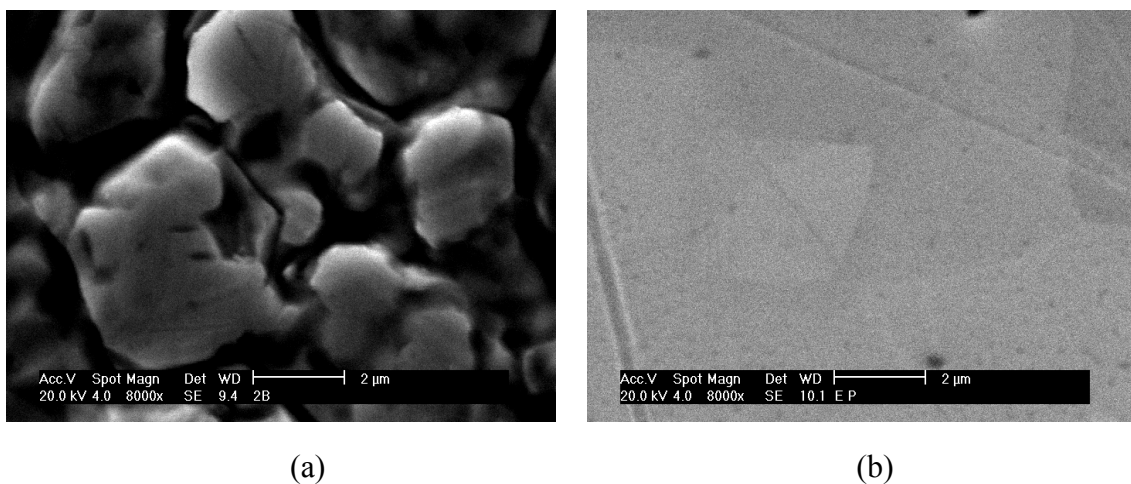
*Fig. 4. 2 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) dos corpos de prova não eletropolido (a) e o eletropolido (b)*



*Fig. 4. 3 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) dos corpos de prova não eletropolido (a) e o eletropolido (b)*



*Fig. 4. 4 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) dos corpos de prova não eletropolido (a) e o eletropolido (b)*



*Fig. 4. 5 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) dos corpos de prova não eletropolido (a) e o eletropolido (b)*

As micrografias acima tornam visível a alteração provocada pelo eletropolimento na superfície dos corpos de prova. A diferença de topografia mostrada já foi quantificada através de medidas de rugosidade, tal como apresentado em 4.1.2.

Os poros apresentados nos corpos de prova eletropolidos, figuras 4.3(b) e 4.4(b), foram atribuídos a heterogeneidades ocorridas durante o eletropolimento que ocorrem em processos de eletropolimento não plenamente otimizados [15]. Mesmo assim o

aparato de eletropolimento empregado se mostrou suficiente para produzir corpos de prova eletropolidos adequados para a execução da presente pesquisa.

#### 4.1.4 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.

Os teores de cromo e de ferro na superfície de corpos de prova eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP) foram executadas através de espectrometria de fotoelétrons excitados por raios X.

As figuras 4.6 e 4.7 ilustram os espectros obtidos para os corpos de prova eletropolidos e não eletropolidos na condição sem bombardeamento de íons de argônio. As diferenças mais significativas entre os dois espectros encontram-se nas raiais associadas ao Cr 2p<sub>3/2</sub>.

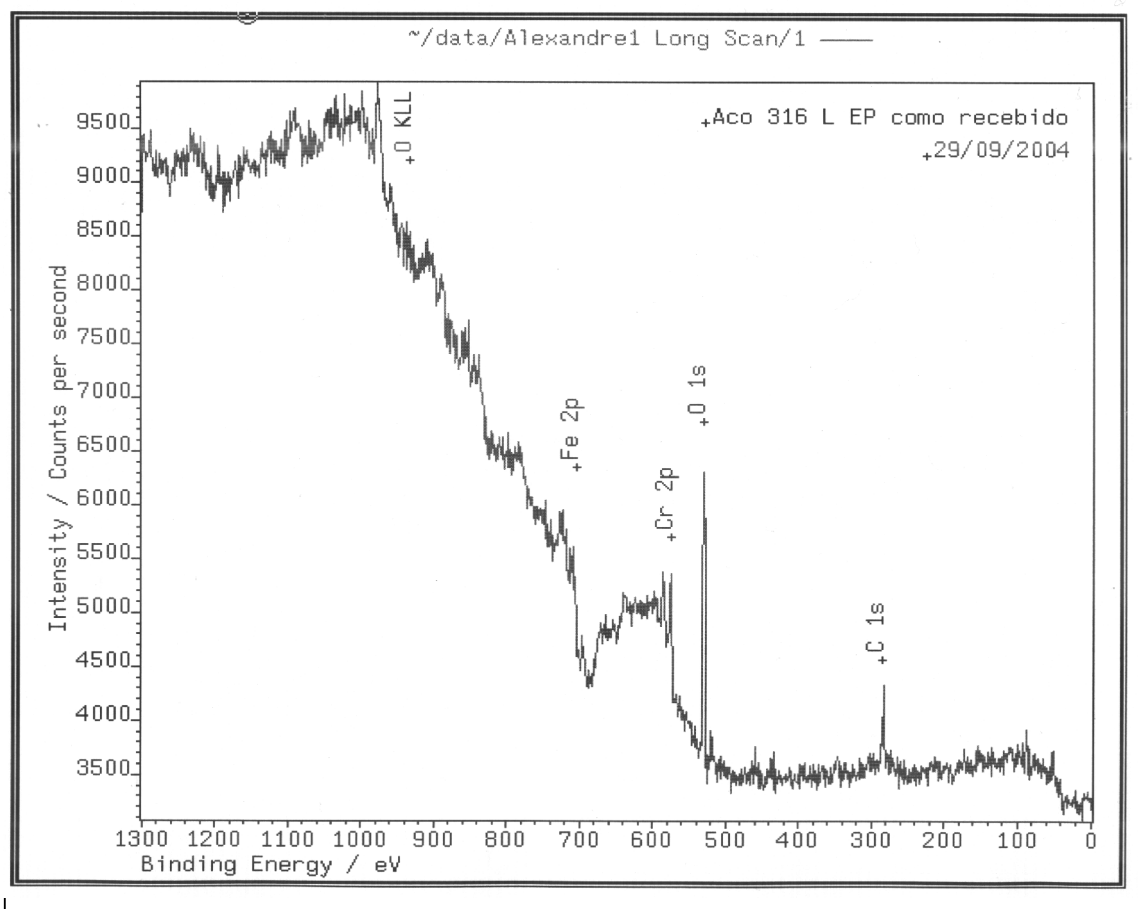


Fig. 4. 6 - Espectros de fotoelétrons excitados por raios-X obtidos para o corpo de prova eletropolido

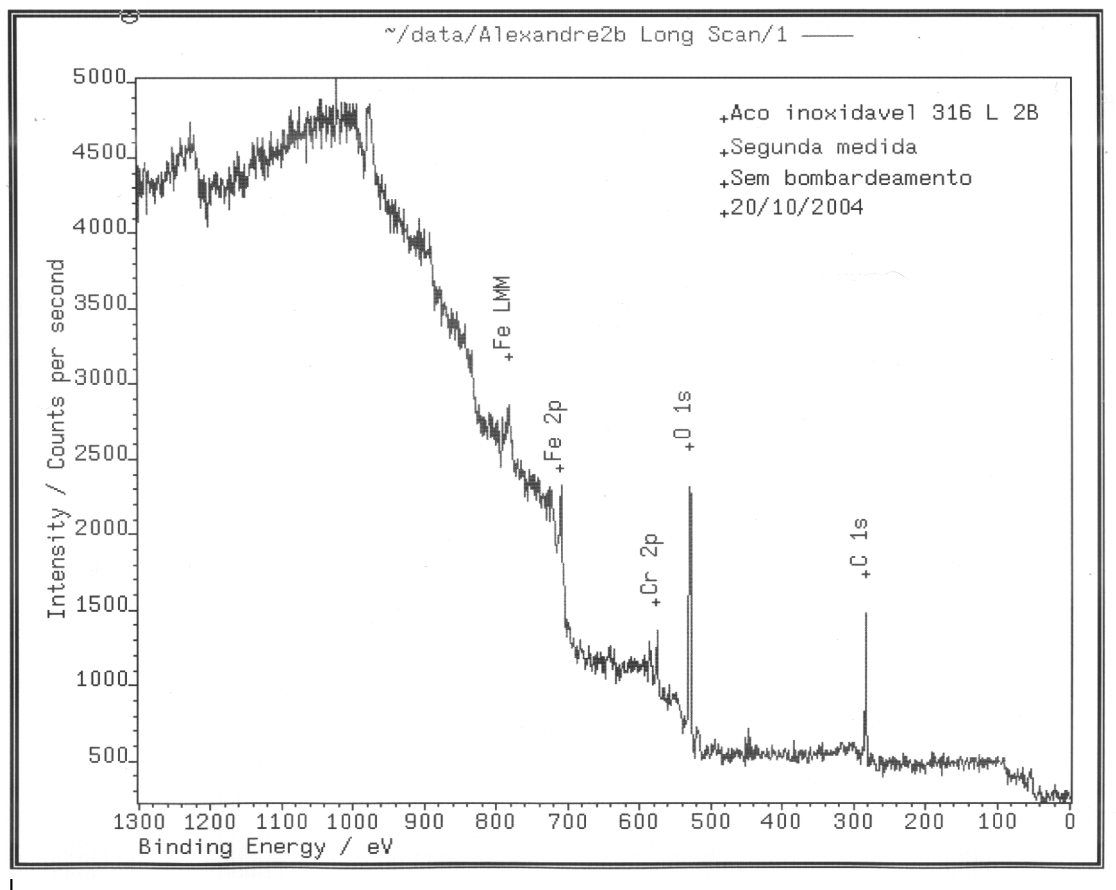


Fig. 4. 7 - Espectros de fotoelétrons excitados por raios-X obtidos para o corpo de prova não eletropolido

O alto teor de carbono deve-se ao solvente utilizado na limpeza das amostras (álcool isopropílico). Os espectros C 1s podem ser decompostos de um a quatro componentes, dependendo da amostra. O componente a exatamente 284,8 eV refere-se a C-C e/ou C-H; o componente a aproximadamente 286,6 eV corresponde a C-O; o componente a 287,6 eV, a C=O; o componente a aproximadamente 289 eV, ao ácido carboxílico; e o componente a aproximadamente 283 eV, que apareceu apenas para a amostra não eletropolidada como recebida, a um carbeto metálico.

Os espectros O 1s foram decompostos em três componentes para todas as amostras. O componente a quase 530 eV corresponde a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; o componente na faixa de

531 a 531,5 eV corresponde a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{C}=\text{O}$ ; o componente a 532,5-533,5 eV, corresponde a  $\text{C}-\text{O}$ .

Os picos  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  foram decompostos em três componentes. O componente com uma menor energia de ligação corresponde a  $\text{Fe}$  metálico; aquele a 708,2-708,5, a  $\text{FeO}$ ; e aquele com uma maior energia de ligação, a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Os picos  $\text{Cr } 2p_{3/2}$  foram decompostos em dois componentes. O componente com uma menor energia de ligação corresponde a  $\text{Cr}$  metálico e aquele a 576,1-576,3 eV, a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

A figura 4.8 apresenta um dos espectros decompostos do  $\text{Cr } 2p_{3/2}$  na condição eletropolido e sem bombardeamento de íons argônio.

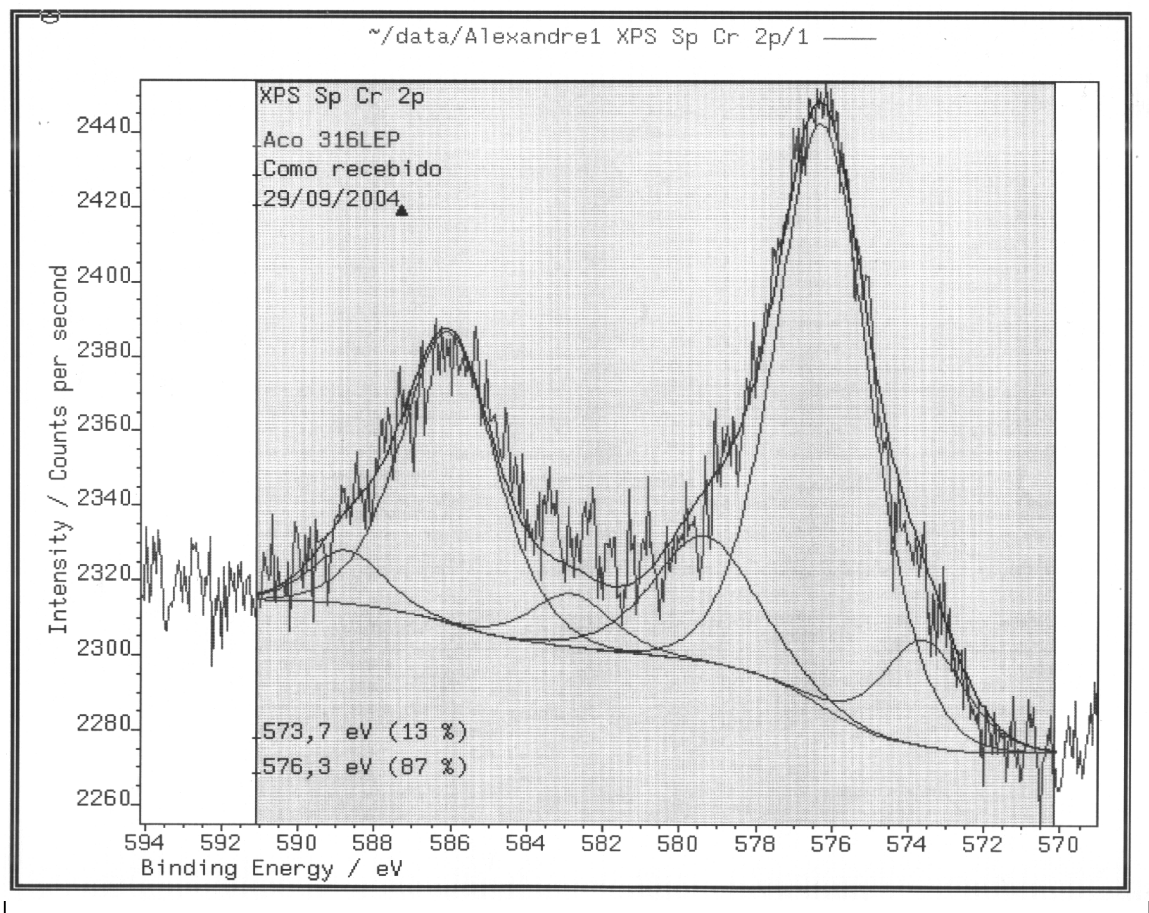


Fig. 4. 8 - Espectro decomposto do  $\text{Cr } 2p_{3/2}$  do corpo de prova eletropolido e sem bombardeamento



As tabelas 4.2 e 4.3 apresentam as energias de ligação (em eV) e as concentrações (em porcentagem atômica), respectivamente. A tabela 4.5 apresenta as razões Cr/Fe em porcentagem massa.

As superfícies das duas amostras estão oxidadas. O alto teor de Cr nas amostras indica que houve segregação superficial deste elemento, o que é esperado para um aço inoxidável.

*Tabela 4.2 - Valor das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos. As percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.*

Amostra		Energia de Ligação (eV)			
		C 1s	O 1s	Fe 2p <sub>3/2</sub>	Cr 2p <sub>3/2</sub>
EP	Como recebida	284,8 (68 %)	529,8 (50 %)	706,4 (33 %)	573,7 (13 %)
		286,6 (14 %)	531,4 (44 %)	708,4 (27 %)	576,3 (87 %)
		288,9 (17 %)	532,8 (6 %)	710,6 (40 %)	
	Bombardeamento iônico	284,8 (74 %)	529,9 (71 %)	706,6 (26 %)	573,4 (10 %)
		287,6 (26 %)	531,3 (23 %)	708,3 (31 %)	576,1 (90 %)
			532,5 (6 %)	710,1 (43 %)	
NEP	Como recebida	283,1 (5 %)	529,7 (42 %)	706,5 (24 %)	573,8 (12 %)
		284,8 (73 %)	531,2 (43 %)	708,5 (21 %)	576,1 (88 %)
		286,4 (12 %)	532,7 (15 %)	710,4 (55 %)	
		288,6 (10 %)			
	Bombardeamento iônico	284,8	529,8 (62 %)	706,5 (16 %)	573,7 (20 %)
			531,5 (34 %)	708,2 (30 %)	576,2 (80 %)
		533,4 (4 %)	710,1 (54 %)		

*Tabela 4.3 -. Composições (% atômica).*

Amostra		Concentração (% atômica)			
		C	O	Fe	Cr
EP	Como recebida	32,22	47,24	7,33	13,19
	Bombardeamento iônico	9,96	57,51	14,13	18,39
NEP	Como recebida	54,76	36,36	6,02	2,85
	Bombardeamento iônico	44,15	36,33	12,24	7,26

Tabela 4.4 - Razões Cr/Fe

Amostra		Razão Cr/Fe
		[% massa]
EP	Como recebida	1,69
	Bombardeamento iônico	1,22
NEP	Como recebida	0,43
	Bombardeamento iônico	0,55

A tabela 4.4 mostra que o eletropolimento provocou o aumento da razão Cr/Fe de 0,43 para 1,69, o que comprova o enriquecimento residual de cromo. Dessa forma vê-se que o sistema de eletropolimento adotado foi eficaz para preparar os corpos de prova para os ensaios eletroquímicos.

A tabela 4.4 revela também que a razão Cr/Fe para a amostra não eletropolida, após a realização do bombardeamento iônico, assumiu o valor de 0,55. Esta tendência precisaria ser melhor investigada por novas análises XPS, contudo, por limitações orçamentárias, apenas foi possível realizar uma medida.

Dado a espessura de camada que é efetivamente afetada pelo eletropolimento ser extremamente fina, técnicas como o bombardeamento de íons de argônio devem ser utilizadas com reservas visto que altera significativamente os teores medidos de Cr e de Fe, conforme pode ser visto na tabela 4.4. A medição da composição química realizada antes do bombardeamento concentra-se nas primeiras camadas atômicas do material, que é a região onde o efeito do eletropolimento é mais pronunciado. O bombardeamento de íons de argônio remove as primeiras camadas de átomos, expondo para a análise química uma região onde os efeitos do eletropolimento foram menores e que estará portanto, numa composição química intermediária entre a do material na condição natural e as primeiras camadas atômicas.

## **4.2 – TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS**

Até a seção anterior, foi procurado mostrar que os corpos de prova foram efetivamente eletropolidos através das técnicas usualmente aplicadas a esta análise: análise de macro e micrografias, medidas de rugosidade e de composição química. A partir deste ponto, inicia-se a análise das respostas que podem ser obtidas pelas técnicas eletroquímicas a corpos de prova de aço inoxidável 316 L eletropolidos.

### **4.2.1 – POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA**

A polarização potenciodinâmica de -200 mV até 1.200 mV versus um eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE), fig. 4.9, não revelou diferenças significativas entre curvas de polarização potenciodinâmica para corpos de prova eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP).

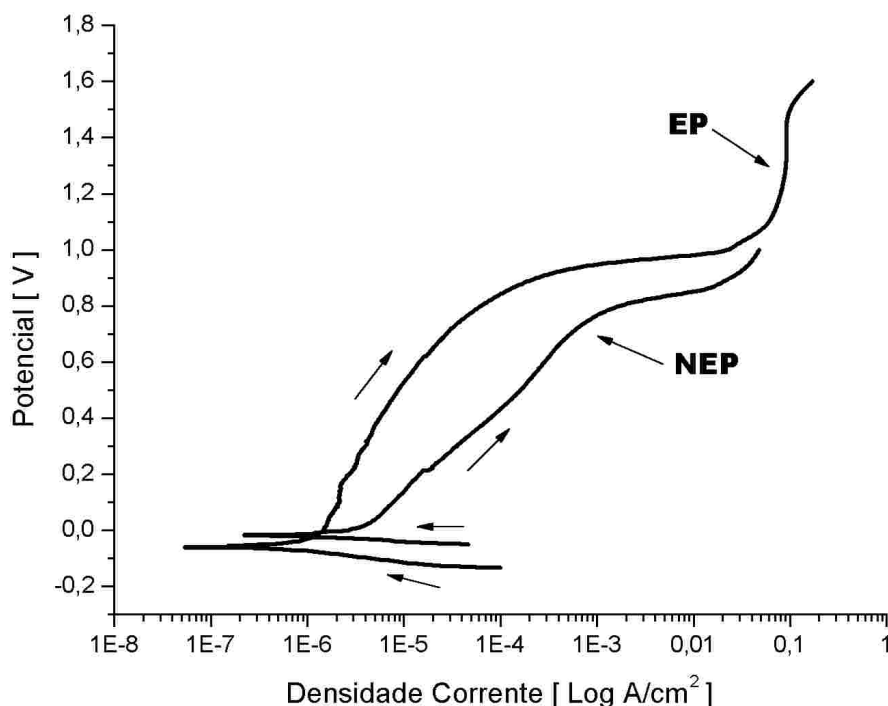


Fig. 4. 9 - Polarização potenciodinâmica de corpos de prova eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP)

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada a temperatura ambiente. Taxa de varredura 1,67  $mVs^{-1}$ . Corpo de prova eletropolido com potencial inicial de -0,13 mV e potencial final de 1,60 V. Corpo de prova não eletropolido com potencial inicial de -0,05 mV e potencial final de 1,00 mV. Eletrodo de referência SCE.

Foi detectada apenas uma menor densidade de corrente na região passiva do corpo de prova eletropolido, quando comparado com a região passiva do corpo de prova não eletropolido.

Isto era esperado dado o comportamento mais estável da camada de óxido de cromo mais espessa e mais uniforme, dos corpos de prova eletropolidos.

De qualquer forma, verificou-se que a técnica de polarização potenciodinâmica não apresenta sensibilidade para distinguir corpos de prova eletropolidos de corpos de prova não eletropolidos.

#### 4.2.2 - GRÁFICO DE TAFEL

Gráficos de Tafel foram obtidos para corpos de prova eletropolidos (EP) e corpos de prova não eletropolidos (NEP), polarizando-se os corpos de prova deste -100 mV até + 300 mV o potencial de eletrodo do conjunto corpo de prova mais eletrólito do ensaio, fig. 4.10.

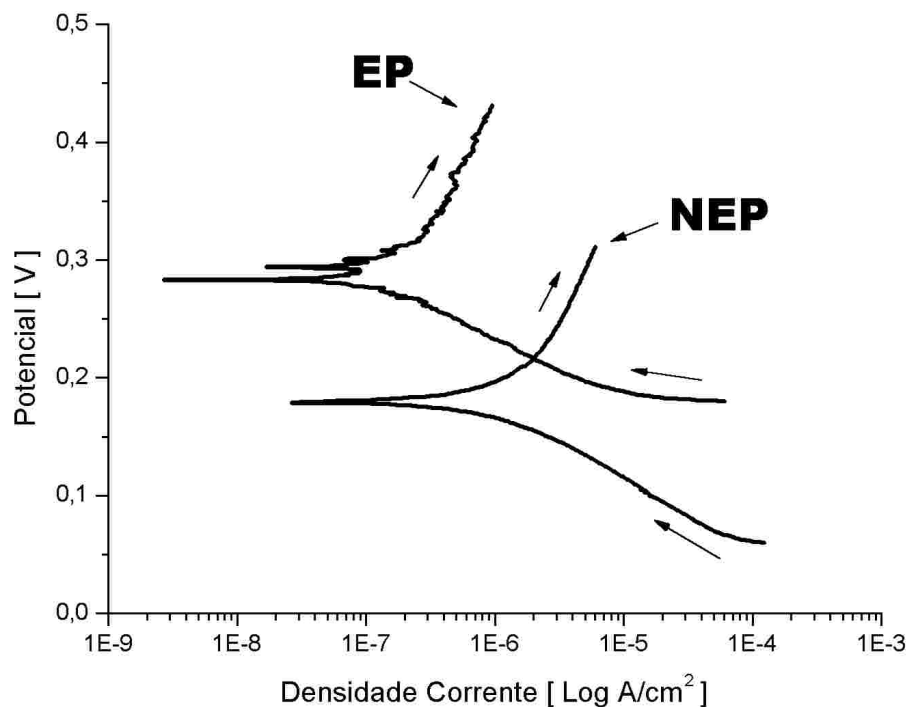


Fig. 4. 10 - Gráfico de Tafel para os corpos de prova eletropolidos (EP) e os não eletropolidos (NEP)

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada a temperatura ambiente. Taxa de varredura  $1,67 mVs^{-1}$ . Corpo de prova eletropolido com potencial inicial de 0,18 mV e potencial final de 0,43 V. Corpo de prova não eletropolido com potencial inicial de 0,05 mV e potencial final de 0,31 mV. Eletrodo de referência SCE.

O gráfico de Tafel mostrou que o eletropolimento provocou uma alteração na resistência à corrosão do corpo de prova eletropolido quando comparado com a resistência do corpo de prova não eletropolido. O fato da curva do corpo de prova eletropolido se encontrar à esquerda da curva do corpo de prova não eletropolido mostra

que o valor de sua densidade de corrente de corrosão é menor. Do gráfico de Tafel pode-se obter o valor da densidade de corrente de corrosão  $i_{corr}$ , para os corpos de prova eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP). Os valores apresentados na tabela 4.5 representam a média de pelo menos três corpos de prova para cada condição.

*Tabela 4.5 – Densidade de corrente de corrosão,  $i_{corr}$ , obtidos via gráfico de Tafel*

$i_{corr}$ EP [A/cm <sup>2</sup> ]	$i_{corr}$ NEP [A/cm <sup>2</sup> ]
27,7 x 10 <sup>-9</sup>	135,9 x 10 <sup>-9</sup>

Vê-se que, em média, ocorreu uma redução do valor da densidade de corrente de corrosão da ordem de 5x, entre os corpos de prova eletropolidos e os não eletropolidos.

Este é um indicativo que uma técnica eletroquímica poderia ser usada para caracterizar quantitativamente o enriquecimento residual de cromo obtido através do eletropolimento. Com os valores da densidade de corrente de corrosão é possível, por exemplo, calcular a taxa de corrosão anual, através da formulação apresentada na seção 2.3.4. Adotando para o aço inoxidável 316L um peso atômico equivalente de 27,769 e uma densidade de 7,8 g/cm<sup>3</sup> chega-se a uma taxa de corrosão anual de 1,58 μm para a condição não eletropolido e 0,32 μm para o aço eletropolido. Estes valores tratam-se de uma estimativa da taxa de corrosão anual, adotando um modelo de corrosão uniforme, baseado na equação de Faraday.

#### **4.2.3 - REATIVAÇÃO POTENCIODINÂMICA LAÇO SIMPLES**

A primeira etapa do processo de obtenção de curvas de reativação potenciodinâmica laço simples é a passivação da superfície de teste.

A passivação é conseguida mantendo o corpo de prova por dois minutos a um potencial 200 mV maior do que o potencial de circuito aberto do sistema corpo de prova / eletrólito. Após a passivação inicia-se a varredura do valor do potencial em incrementos de -1,67 mV/s. Da medição da densidade de corrente resultante para cada valor de potencial aplicado, é gerado a curva de reativação potenciodinâmica. Foram obtidas curvas de reativação potenciodinâmica laço simples para corpos de prova eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP), fig. 4.11.

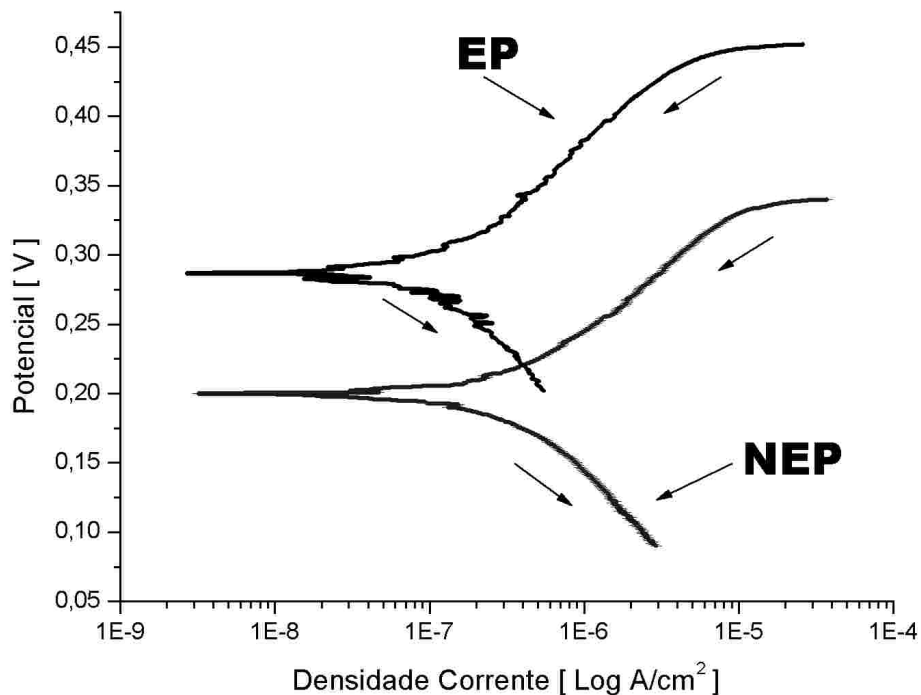


Fig. 4. 11 - Reativação potenciodinâmica laço simples para corpos de prova eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP)

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67 mVs<sup>-1</sup>. Corpo de prova eletropolido com polarização inicial de dois minutos a 0,45 mV e potencial final de 0,20 V. Corpo de prova não eletropolido com polarização inicial de dois minutos a 0,34 mV e potencial final de 0,09 mV. Eletrodo de referência SCE.

Da figura 4.11 pode-se afirmar que os corpos de prova não reativaram, porque nenhum dos corpos de prova apresenta zonas empobrecidas em cromo. Da mesma forma pode-se afirmar que as curvas possuem o mesmo perfil porque ambos os corpos de prova foram previamente passivados a + 200 mV versus o potencial de circuito aberto. Será mostrado na seção 4.2.4 que apenas o pico de ativação ascendente da curva de reativação de laço duplo detecta as diferenças entre corpos de prova eletropolidos e não eletropolidos. Pode-se afirmar, então, que a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço simples não consegue distinguir entre corpos de prova eletropolidos e não eletropolidos. E isso se deve ao eletropolimento, por seu efeito de

aumentar o teor de cromo na superfície do corpo de prova, ser detectável, apenas na etapa de ativação da técnica de reativação potenciodinâmica de laço duplo.

A capacidade da técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço simples de detectar a sensibilização no aço inoxidável 316 L fica claramente mostrada na figura 4.12 onde se comparam curvas de reativação para corpos de prova sensibilizado e não sensibilizado.

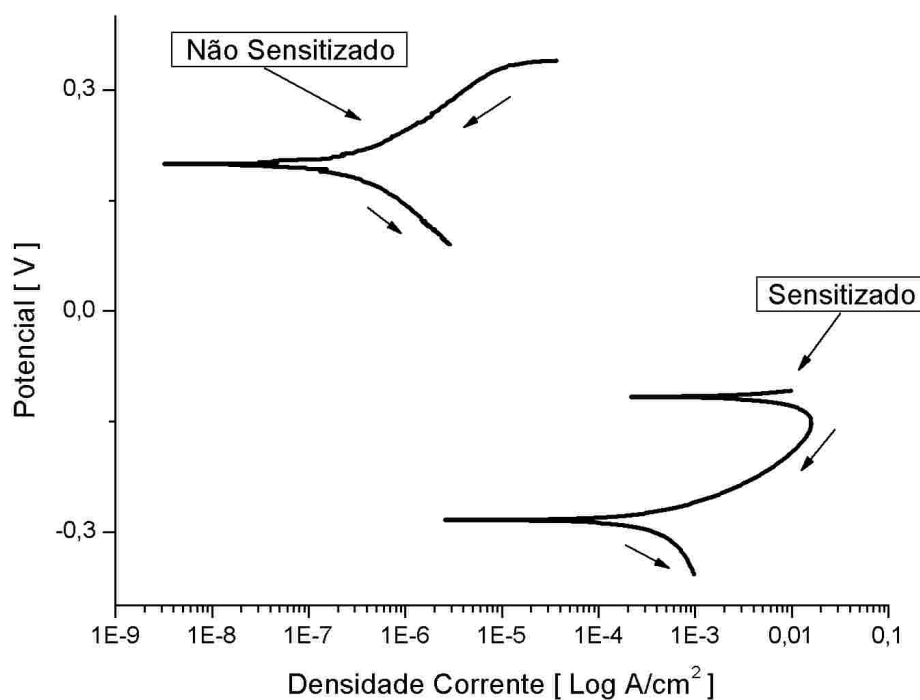


Fig. 4. 12 - Comparação de curvas de reativação laço simples para corpos de prova sensibilizado e não sensibilizado

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67  $mVs^{-1}$ . Corpo de prova não sensibilizado com polarização inicial de dois minutos a 0,34 mV e potencial final de -0,10 V. Corpo de prova sensibilizado com polarização inicial de dois minutos a -0,11 mV e potencial final de -0,35 mV. Eletrodo de referência SCE.

A sensibilização dos corpos de prova sensibilizados é revelada pelo grande nariz presente em sua curva de reativação. Já a curva de reativação do corpo de prova não



sensitizado se mostra como que quase uma linha reta entre o ponto de início do teste (ponto superior da curva) e o potencial de circuito aberto (o ponto na extremidade esquerda da curva). Isso mostra que o corpo de prova não sensitizado não apresenta reativação, o que já era esperado para um corpo de prova nesta condição.

A agulha superior do gráfico do corpo de prova sensitizado, fig. 4.12, deve-se ao encontro da varredura descendente da técnica laço simples com a curva de reativação do corpo de prova. Esta afirmativa se torna mais clara quando se compara um gráfico laço duplo com o gráfico laço simples. Vide a fig. 4.13.

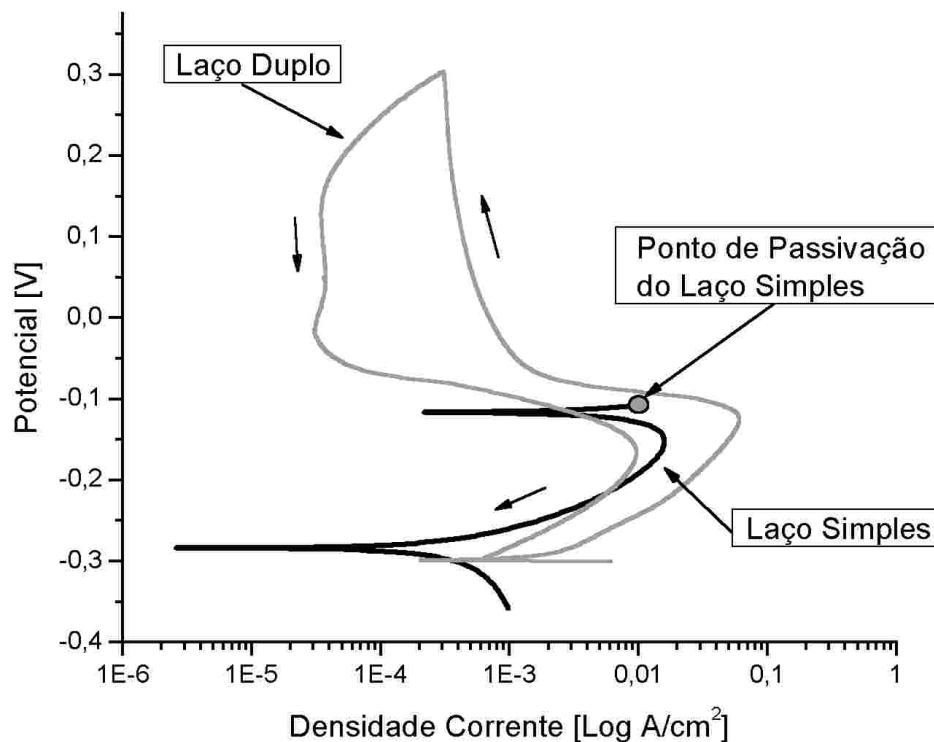
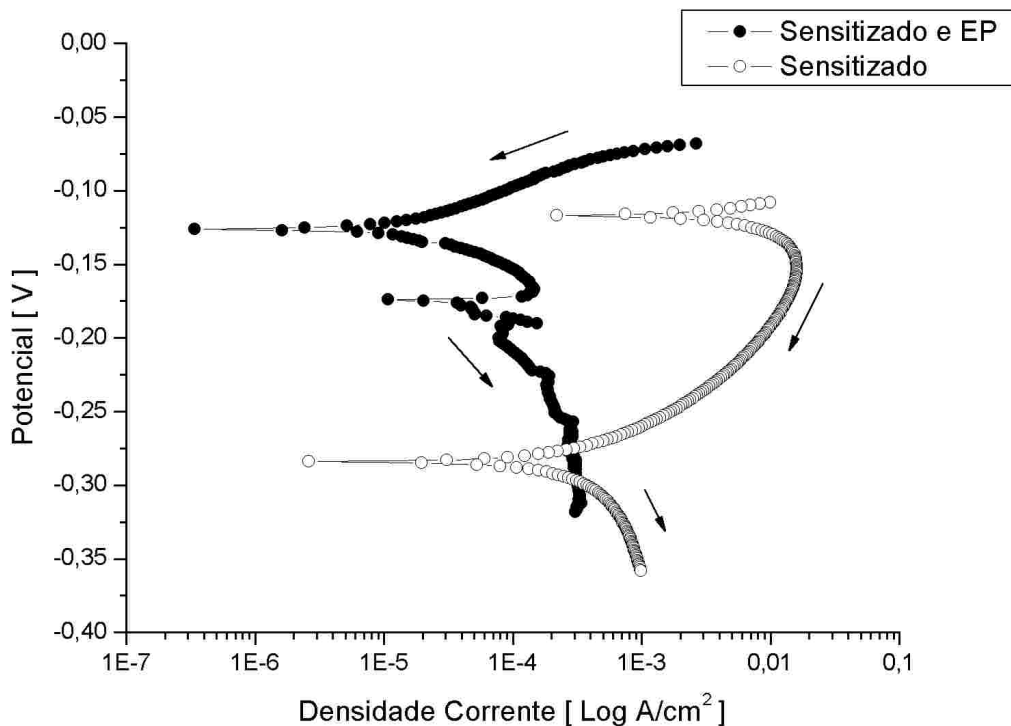


Fig. 4. 13 - Comparação de curvas de reativação potenciodinâmica laço simples e laço duplo para corpos de prova sensibilizados leva ao entendimento do mecanismo de formação da agulha superior da curva laço

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67  $mVs^{-1}$ . Corpos de prova sensibilizados. Laço duplo sem polarização inicial com potencial inicial de -0,3V e potencial de reversão de 0,30 V. Laço simples com polarização inicial de dois minutos a -0,11 mV e potencial final de -0,35 mV. Eletrodo de referência SCE.

Um possível efeito desensitizando do eletropolimento foi analisado através da reativação potenciodinâmica laço simples. A Figura 4.14 ilustra o efeito do eletropolimento sobre o aço inoxidável 316 L sensibilizado.



*Fig. 4. 14 - Efeito do eletropolimento sobre o aço inoxidável 316 L sensibilizado. Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67 mVs<sup>-1</sup>. Corpo de prova sensibilizado com polarização inicial de dois minutos a -0,11 mV e potencial final de -0,36 V. Corpo de prova sensibilizado e eletropolido com polarização inicial de dois minutos a -0,07 mV e -0,3 mV de potencial final. Eletrodo de referência SCE.*

A análise da figura 4.14 mostra uma clara redução do tamanho do nariz da curva de reativação ao redor do potencial de -0,15 mV para o corpo de prova sensibilizado e eletropolido. Esta redução foi atribuída a um efeito desensitizante do eletropolimento, que mesmo não tendo revertido toda a sensibilização, removeu parte das zonas empobrecidas em cromo da superfície do corpo de prova. Isso será aprofundado na seção 4.3.

#### 4.2.4 - REATIVAÇÃO POTENCIODINÂMICA LAÇO DUPLO

A diferença básica entre as versões laço simples e laço duplo da técnica de reativação potenciodinâmica reside na forma como é feita a passivação da amostra.

No laço simples é aplicado ao corpo de prova um potencial elétrico constante ao longo de um tempo de dois minutos. Após a passivação a varredura decrescente do potencial começa, iniciando-se então, o teste.

Já no laço duplo, o teste inicia-se empregando um potencial elétrico da ordem do potencial de circuito aberto do sistema eletrólito / corpo de prova o qual recebe incrementos constantes de 1,67 mV/s até atingir valores da ordem de +300 mV em relação ao potencial de circuito aberto. Neste momento o sentido da varredura é invertido e tem-se então, um teste similar ao laço simples. Neste estudo a reversão sempre foi realizada manualmente.

Dessa forma, no laço duplo, a curva densidade de corrente elétrica versus o potencial elétrico aplicado é obtida para o pico de ativação ascendente do laço, monitorando-se então, todos os fenômenos que ocorrem nos processos de ativação e passivação. Assim, os fenômenos que ocorrem durante o processo de passivação do corpo de prova também são registrados no laço duplo do teste de reativação potenciodinâmica.

No laço simples, as informações da etapa de passivação são negligenciadas.

É da comparação entre os fenômenos predominantes nas etapas de ativação (pico ascendente) e reativação (pico descendente) que as informações são obtidas na técnica de reativação potenciodinâmica no laço duplo. A figura 4.15 compara curvas obtidas em testes de reativação potenciodinâmica de corpos de prova eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP).

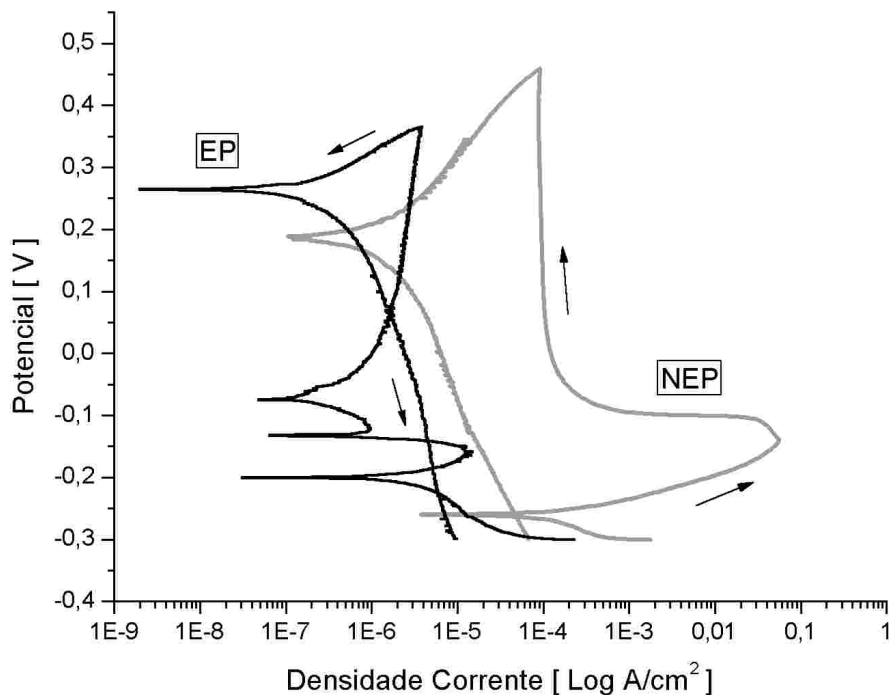


Fig. 4. 15 - Curvas de reativação potenciodinâmica laço duplo para corpos de prova eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP).

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67 mVs<sup>-1</sup>. Sem polarização inicial. Potencial inicial -0,3V, potencial de reversão para o corpo prova não eletropolido 0,45V e para o corpo de prova eletropolido 0,36V. Eletrodo de referência SCE.

A análise da figura 4.15 esclarece vários pontos importantes acerca da aplicabilidade desta técnica para caracterizar o aço inoxidável 316L eletropolido:

- ✓ A reativação potenciodinâmica laço duplo não revela o pico de reativação para aços inoxidáveis nas condições eletropolidos (EP) e não eletropolidos (NEP). Isto corrobora e torna mais claro o entendimento do porquê da técnica de reativação potenciodinâmica laço simples não ter conseguido discernir entre corpos de prova eletropolidos e não eletropolidos. A explicação metalúrgica para não haver reativação é que, como não há, nestes corpos de prova, zonas empobrecidas em cromo, o fenômeno de reativação não ocorre;

- ✓ Como não ocorre reativação, não é possível utilizar o parâmetro  $I_a/I_r$ , tradicionalmente usado para quantificar o grau de sensitização, para inferir informações ou quantificar parâmetros de um eletropolimento.
- ✓ Têm-se observado uma alteração do valor da densidade de corrente da região passiva entre corpos de prova eletropolidos e não eletropolidos. A densidade de corrente na região passiva de corpos de prova eletropolidos é cerca de 20 vezes menor do que em corpos de prova não eletropolidos. Em valores médios têm-se  $0,52 \text{ A/cm}^2$  para corpos de prova eletropolidos contra  $10,2 \text{ A/cm}^2$  para corpos de prova não eletropolidos.
- ✓ Observa-se que o pico de densidade de corrente de ativação nos corpos de prova eletropolidos é em média 10.000 vezes menor do que o pico apresentado por corpos de prova não eletropolidos. Os valores médios foram de  $0,94 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  para os corpos de prova eletropolidos contra  $10,2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  para os corpos de prova não eletropolidos.

Vê-se então, que a caracterização do aço inoxidável 316 L eletropolido pode ser feita através de dois parâmetros numéricos obtidos na etapa de ativação (pico ascendente) de uma reativação potenciodinâmica laço duplo: translação do patamar da densidade de corrente na região passiva e redução do pico de densidade de corrente de ativação.

É sabido contudo, que o eletropolimento provoca no aço inoxidável dois fenômenos distintos: efeito físico de redução de rugosidade e efeito químico de aumento do teor residual de óxido de cromo da superfície do metal.

Para obter um maior entendimento da resposta que pode ser obtida via a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço duplo, corpos de prova de controle, não eletropolidos, foram lixados manualmente até se obter uma redução de rugosidade próxima a que foi obtida via o processo de eletropolimento. Dessa forma, executando-se testes de reativação potenciodinâmica laço duplo nos corpos de prova do grupo de controle lixados pode-se concentrar o estudo na verificação da resposta da técnica eletroquímica apenas à característica “menor rugosidade” dos corpos de prova eletropolidos.

A figura 4.16 ilustra a resposta fornecida pela técnica de reativação potenciodinâmica laço duplo para corpos de prova lixados.

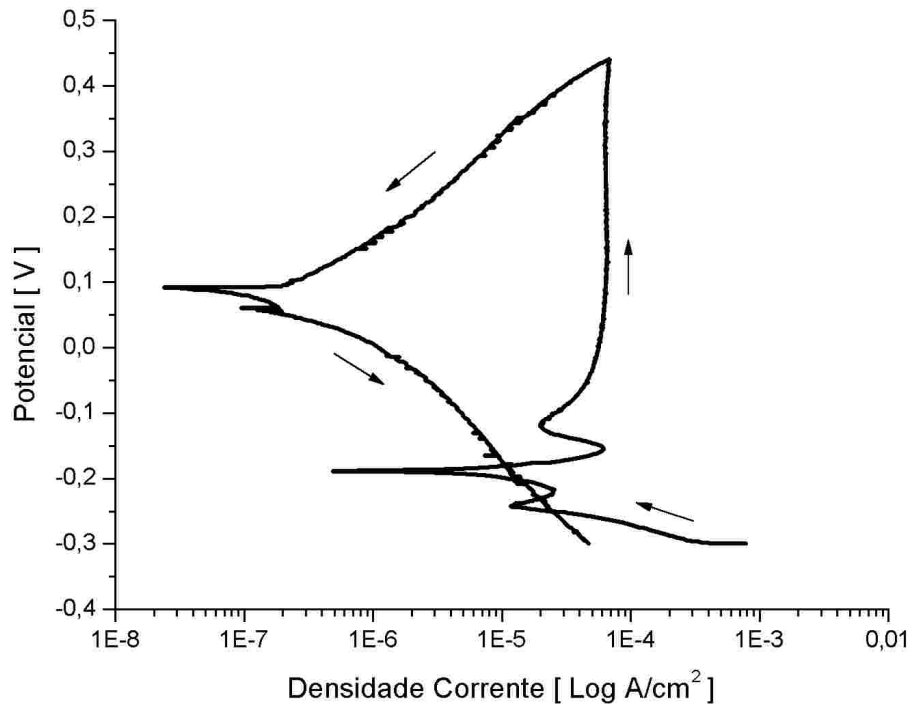


Fig. 4. 16 - Curva de reativação potenciodinâmica laço duplo para corpos de prova não eletropolidos e lixados

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67 mVs<sup>-1</sup>. Sem polarização inicial. Potencial inicial -0,3V, potencial de reversão 0,44 V. Eletrodo de referência SCE.

Da figura 4.16 rapidamente infere-se que a drástica redução do pico de densidade de corrente de ativação apresentada pelos corpos de prova eletropolidos é devido a redução de rugosidade oriunda do processo de eletropolimento.

Este resultado é coerente com a literatura [29] visto que numa superfície menos rugosa, é menor o número de sítios aptos a nuclearem mecanismos de corrosão.

A figura 4.17 compara curvas de reativação potenciodinâmica de corpos de prova eletropolidos, não eletropolidos e lixados.

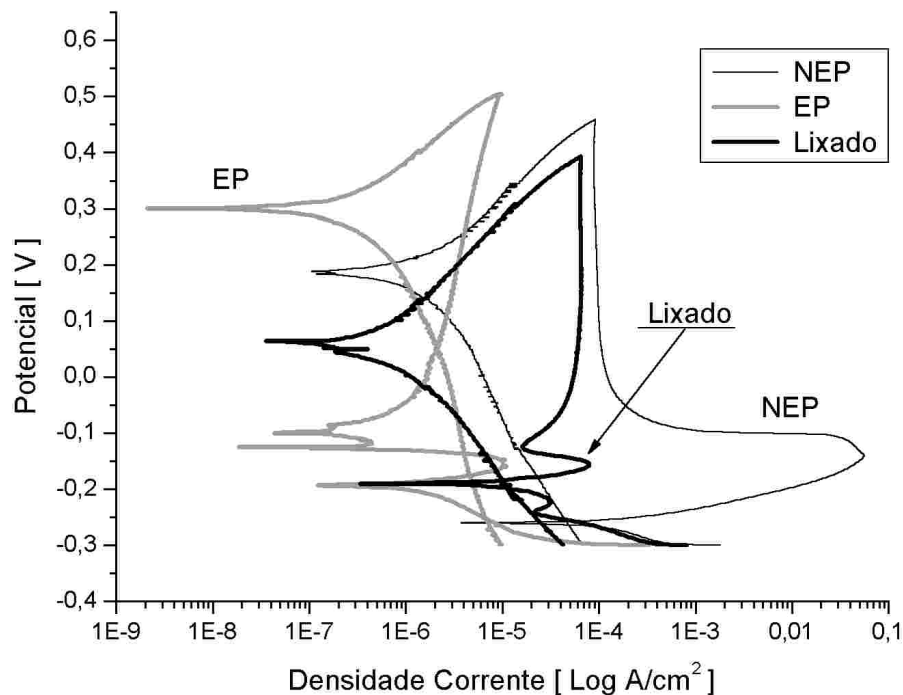


Fig. 4. 17 - Curvas de reativação potenciodinâmica para corpos de prova eletropolido (EP), não eletropolido (NEP) e lixado

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67 mVs<sup>-1</sup>. Sem polarização inicial. Potencial inicial -0,3V, potencial de reversão para o corpo prova não eletropolido 0,46 V, para o corpo de prova eletropolido 0,50 V e para o corpo de prova lixado 0,40 V. Eletrodo de referência SCE.

A figura 4.17 também ilustra claramente que a redução da rugosidade do aço inoxidável, obtida através do processo de lixamento, não provocou alterações significativas no valor da densidade de corrente da região passiva, quando se compara o corpo de prova lixado e o não eletropolido (NEP).

Vê-se então, que a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço duplo consegue fornecer informações que podem ser usadas para caracterizar o aço inoxidável 316 L eletropolido:



- ✓ A redução do pico de densidade de corrente de ativação apresentada pelo corpo de prova eletropolido é causado pelo efeito físico do eletropolimento de reduzir a rugosidade superficial da amostra eletropolida.
- ✓ A redução do patamar de densidade de corrente na região passiva apresentada pelo corpo de prova eletropolido, comparativamente ao corpo de prova não eletropolido é causada pelo efeito químico do eletropolimento de melhorar as características da camada de óxido de cromo da superfície do aço inoxidável 316 L.

A figura 4.18 ilustra os dois efeitos discutidos.

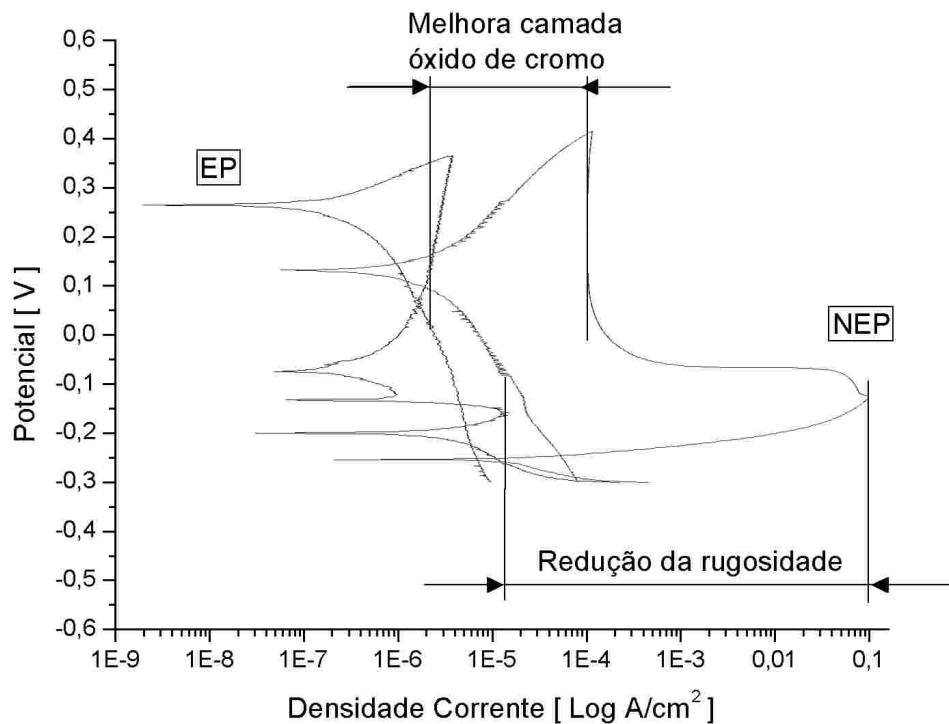


Fig. 4. 18 - Efeitos do eletropolimento que podem ser caracterizados via curvas de reativação potenciodinâmica laço duplo

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67 mVs<sup>-1</sup>. Sem polarização inicial. Potencial inicial -0,3V, potencial de reversão para o corpo prova não eletropolido 0,41V e para o corpo de prova eletropolido 0,37V. Eletrodo de referência SCE.

### **4.3 – SENSITIZAÇÃO E DESENSITIZAÇÃO**

Como parte das atividades experimentais da presente dissertação de mestrado foi proposta a investigação da viabilidade do emprego do eletropolimento como tratamento de desensitização superficial do aço inoxidável 316L. Nesta seção 4.3 encontram-se os resultados obtidos e as respectivas discussões.

Para mensurar o grau de sensitização dos corpos de prova sensitizados e dos submetidos aos experimentos de desensitização foi utilizada a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço duplo.

Como já mencionado a razão entre as densidades de corrente máximas dos laços de ativação e reativação fornece uma medida quantitativa do grau de sensitização de um dado aço inoxidável.

A figura 4.19 compara curvas de reativação potenciodinâmica laço duplo para corpos de prova sensitizado e não sensitizado.

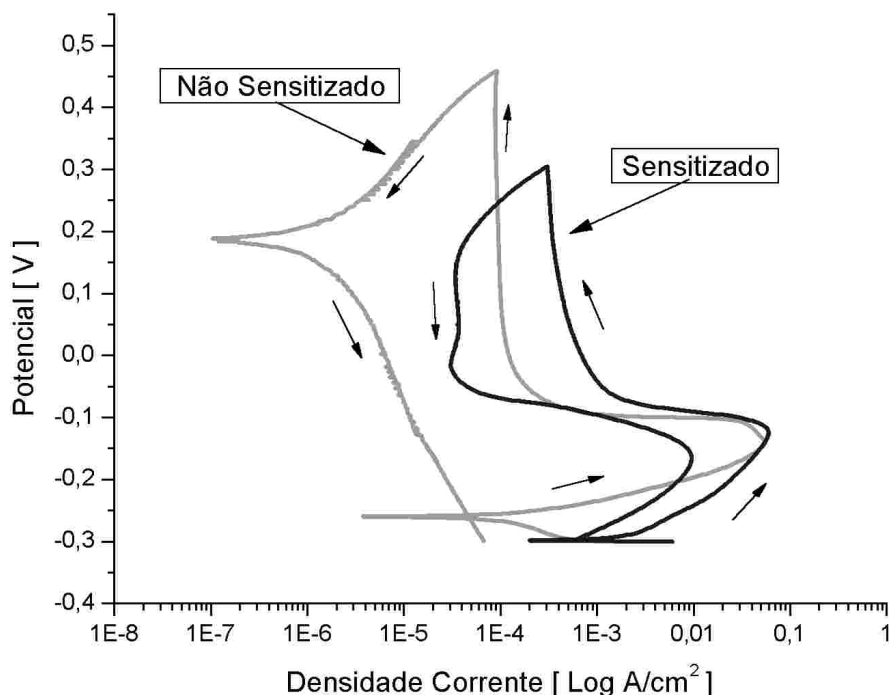


Fig. 4. 19 - Curvas de reativação potenciodinâmica laço duplo para corpos de prova sensitivado e não sensitivado

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67 mVs<sup>-1</sup>. Sem polarização inicial. Potencial inicial -0,3V, potencial de reversão para o corpo prova sensitivado 0,30 V e para o corpo de prova não sensitivado 0,46 V. Eletrodo de referência SCE.

Como não há zonas empobrecidas em cromo nos corpos de prova não sensitivados não ocorre nenhuma reativação. Isto é comprovado pelo formato do pico descendente da curva de reativação do corpo de prova não sensitivado: quase uma linha reta. É atribuído então, o valor de 0% para o grau de sensitização deste grupo de corpos de prova.

Já o corpo de prova sensitivado apresenta marcante reativação. A densidade de corrente de reativação de alguns corpos de prova sensitivados chega a ser da mesma ordem de grandeza da densidade de corrente de ativação. O grau de sensitização médio encontrado nos corpos de prova sensitivados foi de 27,1%.

Após a realização dos tratamentos de sensitização, curvas de reativação potenciodinâmica laço duplo foram coletadas para cada grupo de corpos de prova. As figuras 4.20 a 4.22 apresentam as curvas obtidas.

O ruído que se apresenta na região passiva das figuras 4.20 e 4.22 é oriundo de instabilidades no próprio filme de óxido de cromo nesta faixa de potencial. Como a faixa de interesse, picos de ativação e reativação, conservou-se bastante nítida, os gráficos foram considerados válidos para a presente análise. O ruído eletromagnético dos equipamentos empregados é insignificante.

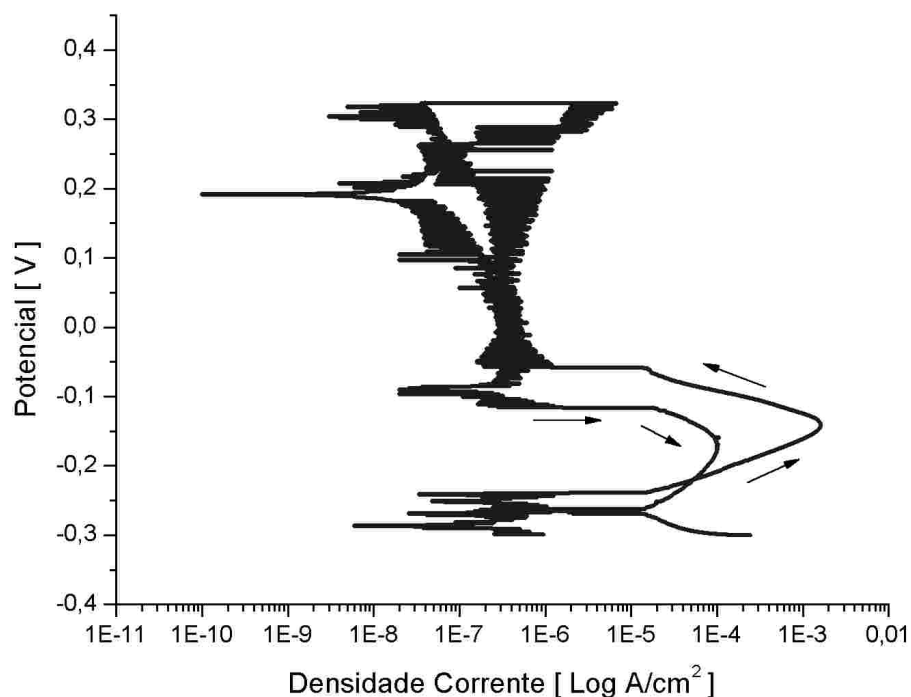


Fig. 4. 20 - Curvas de reativação potenciodinâmica dos corpos de prova sensitizados e eletropolidos

*Eletrólito 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67 mVs<sup>-1</sup>. Sem polarização inicial. Potencial inicial -0,3V, potencial de reversão 0,32 V. Eletrodo de referência SCE.*

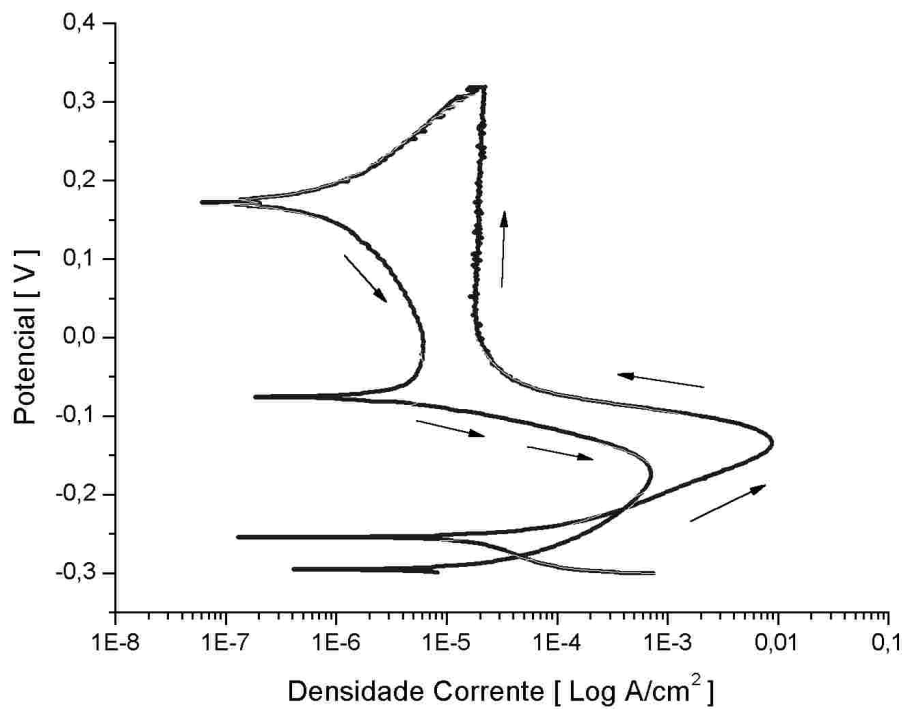


Fig. 4. 21 - Curvas de reativação potenciodinâmica dos corpos de prova sensitizados e desensitizados com ataque oxálico

Eletrólito 0,5 mol/l  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/l KSCN em água destilada. Temperatura do eletrólito a 30°C. Taxa de varredura 1,67 mVs<sup>-1</sup>. Sem polarização inicial. Potencial inicial -0,3V, potencial de reversão 0,32 V. Eletrodo de referência SCE.

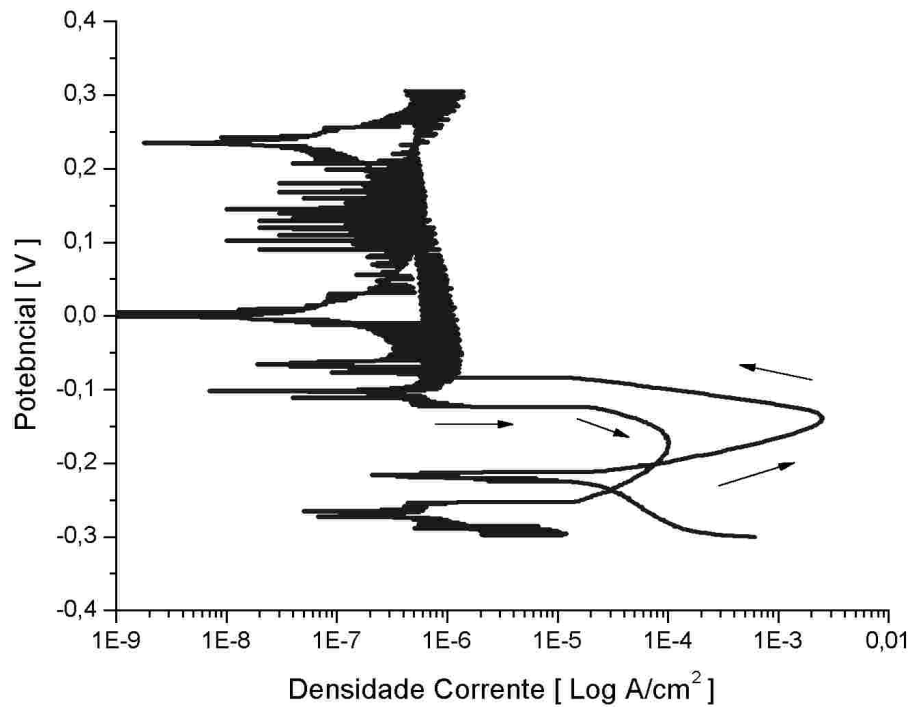


Fig. 4. 22 - Curvas de reativação potenciodinâmica dos corpos de prova sensibilizados e desensibilizados com o duplo tratamento ataque oxálico e eletropolimento

Eletrólito  $0,5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ mol/l KSCN}$  em água destilada. Temperatura do eletrólito a  $30^\circ\text{C}$ . Taxa de varredura  $1,67 \text{ mVs}^{-1}$ . Sem polarização inicial. Potencial inicial  $-0,3\text{V}$ , potencial de reversão  $0,31 \text{ V}$ . Eletrodo de referência SCE.

A tabela 4.6 apresenta os valores da média e intervalo de confiança para as medidas do grau de sensibilização apresentadas por cada grupo de controle. A última coluna apresenta o valor médio de redução do grau de sensibilização para cada tratamento desensibilizante testado.

Tabela 4.6 - Grau de sensibilização e de desensitização por grupo de controle

Grupo de Controle	Grau de Sensibilização [ % ]	Redução do Grau de Sensibilização [%]
Sensibilizados	( 27,1 ± 9,0 ) %	- - -
Sensibilizados e Eletropolidos	( 6,6 ± 7,2 ) %	75 %
Sensibilizado + Ataque Oxálico	( 14 ± 12 ) %	48 %
Sensibilizado + Duplo Tratamento	( 3,1 ± 2,7 ) %	88 %

A figura 4.23 compara graficamente o valor médio e os intervalos de confiança do grau de sensibilização dos diferentes grupos de controle.

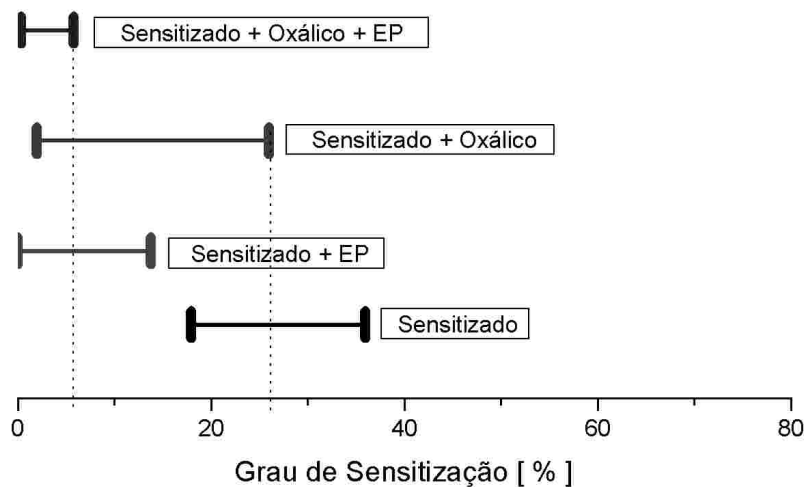
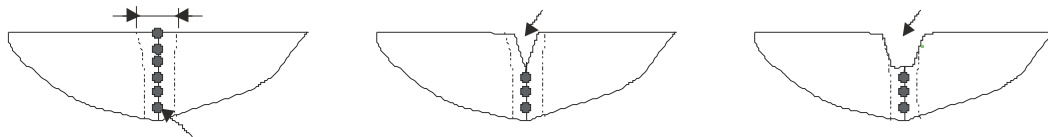


Fig. 4. 23 - Intervalos de confiança apresentados pelos métodos de desensitização investigados

A partir dos dados apresentados pode-se afirmar:

- ✓ Tratamentos de desensitização baseados na remoção seletiva de material podem promover redução do grau de sensibilização do aço inoxidável 316 L sensibilizado.
- ✓ Dos três tratamentos investigados, foi o tratamento duplo combinando ataque oxálico e eletropolimento, o que apresentou a maior redução do grau de sensibilização do aço inoxidável 316 L.

- ✓ O mecanismo proposto para explicar o porquê do tratamento duplo ataque oxálico com eletropolimento ter apresentado a maior desensitização é: (1) o ataque oxálico é utilizado em práticas metalográficas para corroer seletivamente os precipitados de carbeto de cromo de aços inoxidáveis sensibilizados; (2) após a remoção dos precipitados fica exposto um sítio com menor teor de cromo; (3) o eletropolimento é então aplicado aproveitando a sua propriedade de remoção seletiva de íons Fe da superfície do metal; (4) como as regiões ao redor dos antigos precipitados estão pobres em cromo, essas zonas são removidas preferencialmente pelo eletropolimento; (5) o aço inoxidável remanescente que passará a ficar exposto ao meio ambiente, possui um maior teor de cromo o que recupera parte das propriedades do aço inoxidável. A figura 4.24 ilustra o mecanismo proposto.



*Fig. 4. 24 - Mecanismo de desensitização proposto*

Vale ressaltar que não é necessário atingir a reversão total da sensitização para se recuperar parte das propriedades do aço inoxidável. Lim [21] obteve uma redução do grau de sensitização de 16% para 8% aproximadamente, através de fusão superficial por laser e com isso já conseguiu recuperar parte das propriedades do aço inoxidável 316 L.

O trabalho publicado por Lim juntamente com o resultado obtido nesta dissertação de mestrado, gera indícios de que possa ser possível desenvolver um método eletroquímico de recuperação superficial de aços inoxidáveis sensibilizados.



**5 – CONCLUSÕES**

- ✓ É possível analisar de forma quantitativa, via técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço duplo, o grau de eletropolimento de uma dada amostra de aço inoxidável 316L.
- ✓ A técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço duplo fornece respostas individualizadas para os dois principais fenômenos relacionados ao eletropolimento dos aços inoxidáveis austeníticos: o efeito físico de redução de rugosidade e o efeito químico de melhoria das propriedades da camada superficial de óxido de cromo.
- ✓ A redução de rugosidade pode ser monitorada através da redução do pico de corrente anódica no pico de ativação ascendente da técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço duplo.
- ✓ Já o aprimoramento da camada de óxido de cromo da superfície do aço inoxidável 316L eletropolido pode ser mensurado através da redução do valor da densidade de corrente da região passiva também na etapa ascendente.
- ✓ O pico de reativação da técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço duplo, não fornece informações que possibilitem quantificar parâmetros sobre o eletropolimento de um aço inoxidável 316L eletropolido.
- ✓ Tratamentos de superfície baseados em remoção eletroquímica podem promover desensitização parcial da superfície de um aço 316L sensibilizado.
- ✓ O eletropolimento mostrou ser capaz de reduzir o grau de sensibilização do aço inoxidável 316 L. Este fenômeno também foi verificado ao se executar um tratamento de superfície conforme o ataque oxálico da Prática W da norma ASTM A763. Também foi investigado o potencial desensitizante de um duplo tratamento de superfície combinando um ataque oxálico seguido de um eletropolimento. Dos três tratamentos investigados, foi o duplo tratamento combinando ataque oxálico e eletropolimento que resultou na maior desensitização do aço inoxidável 316 L sensibilizado.
- ✓ Tal fato se atribui à propriedade do ataque oxálico de remover os carbeto de cromo deixando expostas as regiões com menor teor de cromo. Estas regiões empobrecidas em cromo são preferencialmente removidas pelo eletropolimento. Sendo essas regiões removidas, restará outra região com um maior teor de cromo. Ocorre então uma recuperação parcial das propriedades superficiais do aço. Uma medida desta

recuperação pode ser mensurada pela redução do grau de sensitização da superfície do aço inoxidável 316 L.

- ✓ Cuidados adequados devem ser tomados ao se empregar as técnicas aqui estudadas pois devido aos produtos químicos empregados e resíduos gerados, são técnicas potencialmente poluentes.

## **6 – SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS**

- ✓ Estender a pesquisa de caracterização do eletropolimento dos aços inoxidáveis austeníticos via a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica laço duplo, a outros aços inoxidáveis que não o 316 L.
- ✓ Pesquisar também para formulações de eletropolimento e para padrões de rugosidade diferente das empregadas na presente dissertação.
- ✓ Aperfeiçoar o eletropolimento como processo de desensitização de aços inoxidáveis austeníticos. Estender a pesquisa a outros aços inoxidáveis e desenvolver formulações que possam resultar na máxima redução do grau de sensitização do aço inoxidável austenítico sensitizado.
- ✓ Caracterizar os ganhos de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, obtidas com a desensitização do aço inoxidável 316 L através do eletropolimento.
- ✓ Desenvolver sistemas de eletropolimento e de desensitização que gerem menos agentes poluentes que as técnicas aqui descritas.
- ✓ Desenvolver métodos não poluentes para o aprimoramento da camada de óxido de cromo da superfície dos aços inoxidáveis.

---

**7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [ 1 ] JIS G 0580 – **Method of electrochemical potentiokinetic reactivation measurement for stainless steels**, 2003.
- [ 2 ] ISO/DIS 12732 – **Corrosion of metals and alloys – Method for electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal’s Method)**.
- [ 3 ] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard test method for electrochemical potentiokinetic reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type 304 and 304L stainless steel**. ASTM G108-94. Philadelphia, 1998.
- [ 4 ] AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Electrolytic Polishing**. Metals Handbook, Vol. 8, 8<sup>a</sup> ed. Ohio, USA: ASM, 1973.
- [ 5 ] GLASS, Jay. **Electropolishing – A time-tested process as up-to-date as the new millennium**. Metal Forming: março 2003, 42-48.
- [ 6 ] LEE, Shuo-Jen; LAI, Jian-Jang. **The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion resistance of 316L stainless steel**. Journal of Materials Processing Technology 140 (2003) 206-210.
- [ 7 ] KAO, P. S.; HOCHENG, H. **Optimization of electrochemical polishing of stainless steel by Grey Relational Analysis**. Journal of Materials Processing Technology 140 (2003) 255-259.
- [ 8 ] RAMASAWMY, H.; BLUNT, L. **3D surface characterisation of electropolished EDMed surface and quantitative assesment of process variables using Taguchi methodology**. International Journal of Machine Tools Manufacture 42 (2002) 1129-1133.
- [ 9 ] MORI, G.; DÖSINGER, H. **Interactions of diferent type of localized corrosion in surgical implants**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 15 (2004) 249-254.
- [ 10 ] BEDDOES, J.; BUCCI K. **The influence of surface condition on the localized corrosion of 316L stainless steel orthopaedic implants**. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 10 (1999) 389-394.
- [ 11 ] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard**

- Specification for passivation of stainless steels using electropolishing.** B 912 – 00. Philadelphia, 2000.
- [ 12 ] MODENESI, Paulo J. **Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis.** São Paulo: SENAI-SP, 2001.
- [ 13 ] BRESCIANI FILHO, Ettore. **Seleção de Materiais Metálicos.** 3ª ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 1991.
- [ 14 ] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aços Inoxidáveis: Classificação, Designação e Composição Química.** NBRNM 133/97.
- [ 15 ] DELSTAR CORPORATION. **Electropolishing: a user's guide to applications, quality standards and especifications.** 8ª ed. Janeiro, 1998. URL:<<[www.delstar.com](http://www.delstar.com)>>. Acessado em 15 de março de 2004.
- [ 16 ] HIROHATA, Y.; MUTOH, A.; HINO, T.; YAMASHINA, T.; KIKUCHI, T.; OHSAKO, N. **Pump-down characteristics of outgassed clean stainless steel vacuum chamber and surface analysis of the chamber wall.** *Vaccum* 47 (1996) 727-731.
- [ 17 ] GENTIL, Vicente. **Corrosão.** 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.
- [ 18 ] AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Electrolytic Polishing.** *Metals Handbook*, 9ª ed. Ohio, USA: ASM.
- [ 19 ] **Sensitization Detection by Doublé Laço Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (DL – EPR).** URL:<<<http://www4.esm.psu.edu/people/faculty/shaw/documents/sc2001Lab3.pdf>>>. Acessado em 09 de março de 2004.
- [ 20 ] SOLARTRON INSTRUMENTS. **Technical Report 33: The Potentiodynamic Polarization Scan.** URL:<<<http://www.jysong.idu.tw/doc/solartron/tech33.pdf>>>. Acessado em 08 de março de 2004.
- [ 21 ] LIM, Y. S. et al. **Influence of laser surface melting on the susceptibility to intergranular corrosion of sensitized Alloy 600.** *Corrosion Science* 43 ( 2001 ) 1.321-1.335.
- [ 22 ] MATULA, Martin et al. **Intergranular corrosion of AISI 316L steel.** *Materials Characterization* 46 ( 2001 ) 203-210.
- [ 23 ] KONDOU, Keietsu; HASEGAWA, Akira; ABE, Katsunori. **Study on**

- irradiation induced corrosion behaviour in austenitic stainless steel using hydrogen-ion bombardment.** Journal of Nuclear Materials 329-333 ( 2004 ) 652-656.
- [ 24 ] WU, Tsung-Feng; CHENG, Tzu-Ping; TSAI, Wen-Ta. **The electrochemical potentiokinetic reactivation behaviour of Alloy 600.** Materials Chemistry and Physics 70 ( 2001 ) 208-216.
- [ 25 ] WU, Tsung-Feng; CHENG, Tzu-Ping; TSAI, Wen-Ta. **Effect of electrolyte composition on the electrochemical potentiokinetic reactivation behaviour of Alloy 600.** Journal of Nuclear Materials 295 ( 2001 ) 233-243.
- [ 26 ] WU, Tsung-Feng; TSAI, Wen-Ta. **Effect of KSCN and its concentration on the reactivation behaviour of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution.** Corrosion Science 45 (2003) 267-280.
- [ 27 ] BÜHLER, H. E. et al. **The electrochemical reactivation test (ERT) to detect the susceptibility to intergranular corrosion.** Corrosion Science 45 (2003) 2325-2336.
- [ 28 ] KAIN, Vivekanand; WATANABE, Yutaka. **Development of a single loop EPR test method and its relation to grain boundary microchemistry for Alloy 600.** Journal of Nuclear Materials 302 (2002 ) 49-59.
- [ 29 ] JONES, Denny A. **Principles and Prevention of Corrosion.** . New York: Macmillan Publishing Company, 1992.
- [ 30 ] PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Application Note Corr 1: Basics of Corrosion Measurements.**
- [ 31 ] PRINCETON APPLIED RESEARCH. **Application Note Corr 4: Electrochemistry and corrosion overview and techniques.**
- [ 32 ] MARCCHIORI, Roberto. **Resistência à corrosão de ferro puro enriquecido superficialmente com cromo, níquel ou titânio, depositados durante a sinterização por plasma.** Florianópolis, 2003. 106 f. Dissertação de Mestrado – CPGEM UFSC.
- [ 33 ] NASCENTE, Pedro A. P. **Análise de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons.** Metalurgia & Materiais, 540 (2003) 771-772.

- [ 34 ] WICHMAN, C. S.; SCULLY, J. R. **Investigation of Intergranular Corrosion Propagation Promoted by Interactions between Sensitized Grain Boundaries using Closely Packed Electrode Arrays.** URL:<<<http://www.virginia.edu/cese/research/Wichman.pdf>>>. Acessado em 09 de março de 2004.
- [ 35 ] SHUTKO, K. I.; BELOUS, V. N. **Comparative study: sensitization development in hot-isostatic-pressed cast and wrought structures type 316L(N)-IG stainless steel under isothermal heat treatment.** Journal of Nuclear Materials 304-311 (2002) 1016-1020.
- [ 36 ] RAMAN, S. Ganesh Sundara; PADMANABHAN, K. A. **Effect of electropolishing on the room-temperature low-cycle fatigue behaviour of AISI 304LN stainless steel.** Int. J. Fatigue 17 ( 1995 ) 179-182.
- [ 37 ] KAIN, V.; CHANDRA, K.; ADHE, K. N.; DE, P. K. **Effect of cold work on low temperature sensitization behaviour of austenitic stainless steels.** Journal of Nuclear Materials 334 (2004) 115-132.
- [ 38 ] RAMIRÉZ, L. M.; ALMANZA, E.; MURR, L. E. **Effect of uniaxial deformation to 50% on the sensitization process in the 316L stainless steel.** Materials Characterization 53 (2004) 79-82.
- [ 39 ] KUMAR, Sanjay; BANERJEE, Mihir Kumar. **Desensitization of type 316 stainless steel by laser surface melting.** Anticorrosion Methods and Materials 47 (2000) 20-25.
- [ 40 ] FOLKHARD, Erich. **Welding Metallurgy of Stainless Steels.** New York: Springer-Verlag Wien, 1984.
- [ 41 ] HENSEL, Kenneth B. **Electropolishing.** Metal Finishing 98 ( 2000 ) 440-448.
- [ 42 ] VANDER VOORT, George F.; JAMES, Hughston M. **Wrought Stainless Steels.** ASM Handbook, volume 9: Metallography and Microstructures. ASM International, American Society for Metals.
- [ 43 ] VIGNAL, V.; ROUX, J. C.; OLIVE, J. M.; DESJARDINS, D; GENTON, V. **Morphological analysis of stainless steels scale like surface morphology using STM and AFM.** Acta. Mater. 46 (1998) 149-157.
- [ 44 ] TEGART, W. J. Mc. G. **Polissage Électrolytique et Chimique des**

- Métaux, au Laboratoire et dans L'industrie.** Paris: Dunod, 1960.
- [ 45 ] TURNBULL, A; et al. **Measurement of corrosion resistance of super-duplex stainless steel welds by electrochemical techniques.**  
URL:<<[http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/aqueous/oil\\_and\\_gas/downloads/measurement\\_of\\_corrosion\\_resistance\\_of\\_super\\_duplex\\_stainless.pdf](http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/aqueous/oil_and_gas/downloads/measurement_of_corrosion_resistance_of_super_duplex_stainless.pdf)>>. Acessado em 09 de março de 2004.
- [ 46 ] PIRES, R. F.; ALONSO-FALLEIROS, N. **Corrosão intergranular de aço inoxidável ferrítico: avaliação através do método eletroquímico.**  
URL<<<http://www.poli.usp.br/PesquisaPoli/Publicacoescpq/ProducaoIC2002/pdfs/Pmtrog02.pdf>>>. Acessado em 08 de março de 2004.
- [ 47 ] CIHAL, Vladimir; STEFEC, Rudolf. **On the development of the electrochemical potentiokinetic method.** *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3867-3877.
- [ 48 ] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts.** A967-01. Philadelphia, 2001.
- [ 49 ] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIAL. **Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems.** A380-99. Philadelphia, 1999.
- [ 50 ] PAN, Q. Y. et al. **The improvement of localized corrosion resistance in sensitized stainless steel by laser surface remelting.** *Surface and Coatings Technology* 102 (1998) 245-255.
- [ 51 ] VIGNAL, V. et al. **Nanosopic studies of stainless steel electropolishing.** *Corrosion Science* 42 (2000) 1041-1053.
- [ 52 ] LOPEZ, Nathalie et al. **Application of double laço electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels.** *Materials Science and Engineering A* 229 (1997) 123-128.
- [ 53 ] CHATTORAJ, I. et al. **The association of potentiokinetic reactivation and electrochemical pitting tests on a nitrogen bearing 19 Cr – 17 Mn steel with its thermal history.** *Corrosion Science* 38 (1996) 957-969.



- 
- [ 54 ] CIHAL, V. **A Potentiokinetic reactivation method for predicting the I.C.C. and I.G.S.C.C. sensitivity of stainless steels and alloys.**  
Corrosion Science 20 (1980) 737-744.
- [ 55 ] GALLIANO, Pablo et al. **Sol-Gel coatings on 316L steel for clinical applications.** Journal of Sol-Gel Science and Technology 13 (1998) 723-727.
- [ 56 ] BRADON, David; KAPLAN, Wayne D. **Microstructural characterization of Materials.** New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [ 57 ] WERKEMA, Maria Cristina Catarino. **Análise de variância: comparação de várias situações.** – Belo Horizonte, MG: Fundação Cristiano Ottoni, Escola de Engenharia da UFMG, 1996.

# 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](#)