

MIGUEL ANGEL NARVAEZ ARDILA

**INFLUÊNCIA DO NIÓBIO NA TEXTURA E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS
INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS EM AMBIENTES
AERADOS E DESAERADOS**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

2013

MIGUEL ANGEL NARVAEZ ARDILA

**INFLUÊNCIA DO NIÓBIO NA TEXTURA E RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS EM AMBIENTES
AERADOS E DESAERADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello

UBERLÂNDIA - MG

2013

MIGUEL ANGEL NARVAEZ ARDILA

**INFLUÊNCIA DO NIÓBIO NA TEXTURA E RESISTÊNCIA À
CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS EM AMBIENTES
AERADOS E DESAERADOS**

Dissertação **APROVADA** pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Banca examinadora:

Prof. Dr. José Daniel Biasoli de Mello - FEMEC - UFU

Profa. Dra. Sonia Maria Hickel Probst - UFSC

Profa. Dra. Sheila Cristina Canobre - IQ – UFU

Prof. Dr. Washington Martins da Silva Junior - FEMEC-UFU

Uberlândia, 2013

“Você não pode tentar as coisas, você deve fazê-las”.

Ray Bradbury (1920 – 2012)

“Cada dia pode não ser bom, mas há algo de bom em cada dia”.

Autor desconhecido

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao **Professor Dr. José Daniel Biasoli de Mello**, pela orientação neste trabalho.

A toda a equipe do **Laboratório de Tribologia e Materiais (LTM-FEMEC-UFU)**, onde encontrei um excelente grupo de pessoas e ótima estrutura para trabalhar.

Ao **Centro de Pesquisa da Aperam South America** por sua colaboração no treinamento, execução de caracterizações e fornecimento de material para o desenvolvimento do trabalho.

Aos órgãos de fomento **CNPq, CAPES e CBMM** pelo apoio financeiro.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia**.

E a todas as pessoas que de certa forma colaboraram técnica ou pessoalmente para a realização de este trabalho.

Para todos muito obrigado.

NARVAEZ, M. A., **Influência do nióbio na textura e resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em ambientes aerados e desaerados**. 2013. 91 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a influência do nióbio na textura cristalográfica e resistência à corrosão de aços inoxidáveis ferríticos em ambientes aerados e desaerados. Usou-se para o estudo os aços inoxidáveis ferríticos P409, P410, P430A, P430E (estabilizado ao Nb) e como objetos de comparação usaram-se os aços inoxidáveis austenítico P304 e o aço ao carbono A36. Neles realizou-se uma caracterização mecânica (dureza, ensaio de tração), e para os aços P430A e P430E foi feita uma caracterização cristalográfica (via EBSD) por meio de figura de polos inversa (IPF) e da função de distribuição de orientação cristalina (FDOC). As amostras foram submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica anódica para soluções de 3,56% NaCl e 1N de H₂SO₄ em ambiente aerado e solução de 3,56% NaCl em ambiente desaerado. As amostras foram examinadas por microscopia MEV após os ensaios de polarização. A análise dos resultados mostrou claramente que a textura cristalográfica influencia a resistência à corrosão. O nióbio diminui a presença de orientações preferenciais, e, por consequência, a influência da textura na resistência à corrosão, no entanto aumenta a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis pela formação de carbonetos de nióbio. Por último observou-se que para ensaios de polarização em ambientes aerados e desaerados existe uma ligeira variação no comportamento que depende de cada aço, mas que não é estatisticamente significativa.

Palavras chave: Polarização potenciodinâmica, corrosão, textura cristalográfica, elementos estabilizadores, ambiente aerado, ambiente desaerado, aços inoxidáveis.

NARVAEZ, M. A., **Influence of niobium on the texture and corrosion resistance of ferritic stainless steels in aerated and de-aerated environments**. 2013. 91 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Abstract

This work aims to study the niobium influence in the crystallographic texture and the corrosion resistance of ferritic stainless steels on aerated and de-aerated environments. For this objective the ferritic stainless steels P409, P410, P430A, P430E (Nb stabilized) were used; and austenitic stainless steel, P304, and carbon steel, A36, were used as comparative materials. These materials had a mechanical characterization (hardness and tension test), and the steels P430A and P430E had a crystallographic characterization too. That crystallographic characterization (by EBSD) was analyzed through to inverse pole figure (IPF) and crystal orientation distribution function (CODF). The samples were submitted to anodic potentiodynamic polarization test in solutions: 3.56% NaCl, and 1N H₂SO₄ on aerated environment, and 3.56% NaCl at de-aerated environment. The samples were examined by SEM after the polarization tests. The analysis of the results clearly showed that the crystallographic texture influence the corrosion resistance. The niobium in the stainless steel reduces the presence of preferential orientation, therefore, the influence of the texture in the corrosion resistance, but helps to increase the corrosion resistance by the formation of niobium carbbonites. Finally it was observed that for polarization tests in aerated environments and de-aerated have a very small variation in behavior that depends on the steel, but this variation is not statistically significant.

Keywords: potentiodynamic polarization, corrosion, crystallographic texture, stabilizing elements, aerated environment, de-aerated environment, stainless steels.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1. Influência do teor de Cromo na resistência à corrosão (HINTON,2006).....	3
Fig. 2.2. Efeito de vários elementos de liga sobre a estrutura da liga de 17% de Cr e 4% de Ni (LLEWELLYN e HUDD, 1992).....	5
Figura 2.3. Curvas de tensão deformação para alguns aços inoxidáveis (LEFFLER, 1996).....	8
Figura. 2.4. Tenacidade ao impacto para diferentes tipos de aços inoxidáveis (LEFFLER, 1996).....	9
Figura 2.5. Estruturas cristalinas dentro dos grãos de um material policristalino com: (a) ausência de textura; e (b) com textura marcada (BUNGE, 1969; apud MESA, 2010).....	10
Figura 2.6. (a) Textura de fibra $\{hkl\}\langle 100 \rangle$ numa barra trefilada; (b) Componente de textura de chapa $\{001\}\langle 100 \rangle$ (CHIN, 1985).....	12
Figura 2.7. Espaço de Euler reduzido com as mais importantes fibras e orientações.....	12
Figura 2.8. Ilustração dos componentes de um sistema típico de EBSD (Fonte: www.ruhr-uni-bochum.de).....	14
Figura 2.9. Geração de linhas de Kikuchi a partir de cones formados por elétrons retroespalhados (PINTO e LOPES, 2003).....	14

Figura 2.10. Padrões EBSD. (a) de alumínio comercialmente puro, estrutura cúbica de face centrada (CFC); (b) aço elétrico (liga Fe-Si), estrutura cúbica de corpo centrada (CCC); (c) de titânio fase alfa com estrutura hexagonal (HCP) (STOJAKOVIC, 2012).....15

Figura 2.11. Detecção Kikuchi da banda por transformada de Hough. (a) Espaço de Hough; (b) Bandas detectadas reconstruídas a partir do espaço de Hough.....16

Figura 2.12. Determinação da orientação. (a) Características do padrão coletado; (b) Padrão indexado.....16

Figura 2.13. (a) Família de $\{001\}$ polos em um cristal cúbico projetada na esfera de referência de projeção estereográfica; (b) Figura de polos de um cristal (GODEC e JENKO, 2000).....17

Figura 2.14. Figura de polos. (a) Número de polos no plano $\{001\}$ de um aço elétrico ligado com 0,05% de Sb (GODEC e JENKO, 2000); (b) Densidade do polo no plano $\{111\}$ de uma liga de Fe-30%Ni (PADILHA e SICILIANO Jr, 1995).....18

Figura 2.15. (a) O gráfico das orientações da figura de polos inversa da amostra relaciona com as orientações do cristal fixas em uma única unidade de triângulo da projeção estereográfica; (b) Figura de polos inversa de um aço elétrico ligado com 0,05% de Sb (GODEC e JENKO, 2000).....18

Figura 2.16. As áreas de determinadas orientações no triângulo de unidade estereográfica (GODEC e JENKO, 2000).....19

Figura 2.17. (a) Definição dos ângulos de Euler; (b) Espaços de Euler com acentuada nas fibras α , γ e η (GODEC e JENKO, 2000).....19

Figura 2.18. Descrição quantitativa da intensidade de fibra α , γ e η que permite a comparação direta de uma densidade de orientação determinada, neste caso, quatro aços elétricos com liga com um teor Sn diferente (GODEC e JENKO, 2000).....20

Figura 2.19. Perfil da orientação {011} <100> (Goss) ao longo da espessura do aço Cr17Nb (RAABE e LUCKE, 1992 a).....	21
Figura 2.20. Célula eletroquímica ou pilha galvânica (GENTIL,1982).....	22
Figura 2.21. Dupla camada o interface eletroquímica (Del VALLE; PÉREZ; MADRID, 2001).....	24
Figura 2.22. Resposta da polarização de um sistema eletroquímico (UHLIG, 2000).....	26
Figura 2.23. Curva de polarização anódica esquemática e idealizada para um metal passivo (UHLIG, 2000).....	29
Figura 2.24. Curva de polarização anódica para um sistema capaz de exibir passividade, mas é sujeito à degradação em potenciais superiores ao potencial de pite E_{pit} onde este é iniciado (UHLIG, 2000).....	30
Figura 2.25. Montagem para obtenção das curvas de polarização.....	31
Figura 2.26. Resumo esquemático das curvas de polarização para aços inoxidáveis, e seu efeito daninho ou benéfico (BIEFER, 1970; DAVIES, 1993 apud DA SILVA, 2011).....	32
Figura 2.27. Resumo esquemático da influência dos elementos de liga nas curvas de polarização para aços inoxidáveis (BIEFER, 1970; TYLOR e SCULLY (1987); HORVART e UHLIG, 1969 apud UHLIG, 2000).....	33
Figura 2.28. Fenômeno de propagação da corrosão por pite.....	35
Figura 2.29. Sensitização dos aços inoxidáveis (AHMAD, 1998).....	37
Figura 3.1. Potenciostato BioLogic SP150.....	41
Figura 3.2. Célula eletroquímica plana, modelo El-FLAT 3 do fabricante BioLogic.....	41

Figura 3.3. Peça plana da El-FLAT 3 onde instala-se as amostras ensaiadas.....	42
Figura 3.4. Gaze de Platina.....	42
Figura 3.5. Disposição dos eletrodos na célula eletroquímica (El-FLAT3).....	43
Figura 3.6. Posições de elaboração da amostras para a caracterização da textura cristalográfica.....	44
Figura 3.7. Montagem para ensaio de polarização, apresentando o fluxo do Argônio.....	45
Figura 4.1. Microestrutura próxima à superfície. (a) P430A, (b) P430E, (c) P410, (d) P409, (e) P304 e (f) A36.....	48
Figura 4.2. Microestruturas típicas no centro da espessura das chapas. (a) P430A, (b) P430E, (c) P410, (d) P409, (e) P304 e (f) A36.....	50
Figura 4.3. Figura de polos inversa para os aços: (a) P430A e (b) P430E.....	51
Figura 4.4. Intensidade das texturas ao longo da espessura para o aço P430E. (a) Textura de fibra e (b) Textura de cisalhamento.....	52
Figura 4.5. Intensidade das texturas ao longo da espessura para o aço P430A. (a) Textura de fibra e (b) Textura de cisalhamento.....	53
Figura 4.6. (a) Curvas de polarização do aço inoxidável P304, em meio de 3,56% de NaCl, com corrosão por fresta. (b) Imagem de corrosão por fresta na amostra de P304 após o ensaio de polarização potenciodinâmica.....	54
Figura 4.7. Flange da “Flat Cell” onde a amostra é fixada.....	55

Figura 4.8. Deformação temporal do suporte do parafuso na “ <i>Flat Cell</i> ” no instante de fazer a força para fixar a amostra.....	55
Figura 4.9. Otimização da “ <i>Flat Cell</i> ”; (a) Otimização da distribuição de pressão; (b) Amostra com <i>O-Ring</i> rígido colado com silicone.....	56
Figura 4.10. (a) Evolução das curvas de polarização do aço inoxidável P304 no meio de 3,56% de NaCl, ao implantar as otimizações na “ <i>Flat Cell</i> ”; (b) Amostra com corrosão por pite após o ensaio de polarização potenciodinâmica.....	57
Figura 4.11. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio 1N H ₂ SO ₄	58
Figura 4.12. Efeito do teor de cromo da curva de polarização anódica de ligas Fe-Cr em 10% de H ₂ SO ₄ a 21 °C (AHMAD, 2006).....	59
Figura 4.13. Efeito do teor de Ni no potencial de corrosão, E _{corr} e densidade de corrente crítica de primeira passivação, I _{cpp} (10% NaCl, pH ajustado pelo ácido sulfúrico, taxa de varredura de 0,33 mV / s, 60 ° C) (AZUMA <i>et al.</i> , 2004).....	59
Figura 4.14. Micrografias MEV dos aços ensaiados em meio 1N H ₂ SO ₄ . (a) P430E; (b) P430A; (c) P409; (d) P410; (e) P304.....	63
Figura 4.15. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio 3,56% NaCl, para os aços P409, P410 e A36.....	65
Figura 4.16. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio 3,56% NaCl.....	65
Figura 4.17. Potencial de pite médio para os aços P304, P430A e P430E.....	66
Figura 4.18. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica ao longo da espessura em meio 3,56% NaCl. (a) P430A e (b) P430E.....	68
Figura 4.19. Potencial de pite médio ao longo da espessura para os aços P430A e P430E.....	69

Figura 4.20. Micrografias MEV dos aços ensaiados ao longo da espessura em meio 3,56% NaCl. (a) P430E 4 mm; (b) P430A 4 mm; (c) P430E 3,6 mm; (d) P430A 3,6 mm; (e) P430E 2 mm; (f) P430E 2 mm.....	71
Figura 4.21. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica ao longo da espessura em meio de 1N H ₂ SO ₄ . (a) P430A e (b) P430E.....	72
Fig. 4.22. Gráfico comparativo de i_{min} ao longo da espessura em meio de 1N H ₂ SO ₄	73
Fig. 4.23. Gráfico comparativo de (a) i_{cpp} ; (b) E_{cpp} , ao longo da espessura em meio 1N H ₂ SO ₄	74
Fig. 4.24. Gráfico comparativo de (a) i_{csp} ; (b) E_{csp} , ao longo da espessura em meio 1N H ₂ SO ₄	75
Figura 4.25. Micrografias MEV dos aços ensaiados ao longo da espessura em meio 1N H ₂ SO ₄ . (a) P430E 4 mm; (b) P430A 4 mm; (c) P430E 3,6 mm; (d) P430A 3,6 mm; (e) P430E 2 mm; (f) P430A 2 mm.....	77
Figura 4.26. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio 3,56% NaCl, para ambientes aerados e desaerados.....	79
Figura 4.27. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em meio 3,56% NaCl, para ambientes aerados e desaerados ao longo da espessura. (a) P430A; (b) P430E.....	80
Figura 4.28. Potenciais de pite médios para ensaios em ambientes aerados e desaerados.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Tempos e tipo de ataque metalográfico utilizado para cada material.....	40
Tabela 4.1. Composição química dos materiais utilizados (% em peso).....	47
Tabela 4.2. Valores médios para $i_{\min}$, E_{cpp} , i_{cpp} , E_{csp} e i_{csp} , extraídos das curvas de polarização em meio 1N H_2SO_4	60
Tabela 4.3. Síntese da variação de textura ao longo da espessura, para os aços P430A e P430E, e seu comportamento à corrosão por pite e passivação.....	76
Tabela 4.4. Resumo dos fenômenos corrosivos, presentes nos aços P430A e P430E, ao longo da espessura em meio 1N H_2SO_4	78

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

η = Sobrepotencial;

η_a = Sobrepotencial anódico;

% = Porcentagem;

$^{\circ}\text{C}$ = Graus Celsius;

A = Ampere;

AISI = “*American Iron and Steel Institute*”;

ASM = “*American Society for Metals*”;

ASM = “*American Society of Mechanical Engineers*”;

ASTM = “*American Society for Testing and Materials*”;

CCD = “*Charge Coupled Device*”;

DIN = “*German Institute for Standardization*”;

DP = Desvio Padrão;

E = Potencial elétrico;

E_1 = Potencial do plano interno de Helmholtz;

E_2 = Potencial do plano externo de Helmholtz;

E_{bd} = Potencial de quebra;

E_{corr} = Potencial de corrosão;

E_{cpp} = Potencial crítica da primeira passivação;

E_{csp} = potencial da segunda passivação;

E_d = Potencial da zona difusa;

E_{eq} = Potencial no equilíbrio;

E_p = Potencial de passivação;

E_{pit} = crítico ou de pite;

EBSA = “*Electron Back-Scatter Diffraction*” (Espectroscopia de Elétrons Retroespalhados);

FCP = Fenômeno Corrosivo Predominante;

FDOC = Funções de Distribuição de Orientação Cristalina;

FP = Figura de Polo;

GPa = Giga Pascal;

HRD = Dureza Rockwell B;

IHP = Plano interno de Helmholtz;

i = Densidade de Corrente;

i_a = Densidade de Corrente anódica;

i_c = Densidade de Corrente catódica;

i_{cpp} = Densidade de corrente crítica de primeira passivação;

i_{csp} = Densidade de corrente da segunda passivação;

i_{min} = Densidade de corrente mínima de passivação;

i_o = Corrente característica para cada fase eletroquímica;

i_p = Densidade de corrente passiva;

IPF = Figura de Polo Inverso;

J = Joules;

mA = miliampere;

MA = Peça de metal que atua como anodo;

MC = Peça de metal que atua como catodo;

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura;

mm = milímetro;

MPa = Mega Pascal;

mV = milivolt;

N = Normal;

OF = Outros fenômenos corrosivos presentes;

OCP = Potencial de circuito aberto;

OHP = Plano externo de Helmholtz;

R = Resistência;

SCE= Saturated calomel electrode (eletrodo saturado de calomelano)

V = Volt.

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO.....	1
2. CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Aços inoxidáveis.....	3
2.1.1. Efeito dos elementos de liga em aços inoxidáveis.....	4
2.1.2. Tipos de aços inoxidáveis.....	5
2.1.3. Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis.....	7
2.2. Textura cristalográfica.....	9
2.2.1. Textura de fibra e textura de chapa, em chapas laminadas.....	11
2.2.2. Determinação da textura cristalográfica por EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction).....	13
2.2.3. Aplicação dos resultados de uma análise EBSD no estudo da textura.....	17
2.2.4. Textura cristalográfica em aços inoxidáveis laminados a quente.....	21
2.3. Cinética da corrosão em ambientes aquosos e polarização.....	22
2.3.1. Célula eletroquímica.....	22
2.3.2. Fundamentos eletroquímicos da corrosão em ambientes aquosos.....	23
2.3.3. Cinética da corrosão e polarização.....	24
2.4. Curvas de polarização anódica.....	27
2.4.1. Passivação.....	28
2.4.2. Metodologia e montagem para realização de curvas potenciotáticas.....	30
2.4.3. Curvas de polarização anódica para aços inoxidáveis.....	31

2.4.4. Efeito dos elementos de liga em curvas de polarização anódica para aços inoxidáveis.....	33
2.5. Corrosão em aços inoxidáveis.....	34
2.5.1. Corrosão por pite.....	34
2.5.2. Corrosão por fresta.....	36
2.5.3. Corrosão intergranular.....	36
3. CAPÍTULO III MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1. Materiais das amostras.....	38
3.2. Caracterização das amostras.....	39
3.2.1. Análise de composição química.....	39
3.2.2. Caracterização mecânica.....	39
3.2.3. Caracterização metalográfica.....	40
3.2.4. Caracterização da textura cristalográfica.....	41
3.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	41
3.3.1. Geometria e superfície das amostras.....	44
3.3.2. Ensaio de polarização potenciodinâmica em ambiente desaerado.....	44
3.3.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica em ambiente aerado.....	45
3.4. Caracterização da corrosão.....	46
4. CAPÍTULO IV RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1. Análise química, caracterização mecânica e cristalográfica.....	47
4.1.1. Análise de composição química.....	47
4.1.2. Caracterização metalográfica.....	47
4.2. Caracterização da textura cristalográfica para os aços P430A e P430E.....	50
4.3. Ensaio de polarização potenciodinâmica.....	55

4.3.1. Otimização da “Flat Cell” para ensaios potenciodinâmicos.....	55
4.3.2. Ensaios de polarização potenciodinâmica anódica em ambiente desareado.....	58
4.3.3. Influência da textura cristalográfica na resistência à corrosão.....	68
4.3.4. Ensaios de polarização potenciodinâmica anódica em ambiente aerado, comparação com ambiente desaerado.....	79
 5. CAPÍTULO V CONCLUSÕES.....	83
 6. CAPÍTULO V TRABALHOS FUTUROS.....	85
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

1. CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A produção mundial de aço inoxidável, no ano de 2012, foi de aproximadamente 35,4 milhões de toneladas, quase o dobro dos últimos dez anos (ABINOX, 2013). Com isto, promove-se a necessidade de se obter maiores informações deste material e, devido a este constante crescimento, surge também a necessidade de procurar soluções mais econômicas.

Neste contexto é crescente a demanda por aços inoxidáveis mais baratos e faz imperar avanços que aperfeiçoem estes tipos de aços. Esse tipo de evolução só poderá ser alcançada se forem entendidos os fenômenos que os afetam, bem como as interações entre estes fenômenos.

A principal característica dos aços inoxidáveis é sua resistência à corrosão, porém isso não os faz imune a esse fenômeno. Assim, é de singular importância ampliar o conhecimento e entendimento do fenômeno corrosivo e sua interação (sinergia) com outros fenômenos, por exemplo, os fenômenos tribológicos.

Procurando novas opções para aços inoxidáveis, este trabalho pode ser dividido em três objetivos principais, em que se deu maior atenção aos aços inoxidáveis ferríticos, os quais são uma opção mais econômica que os aços austeníticos.

O primeiro objetivo é obter informação do efeito na resistência à corrosão do nióbio (Nb) e titânio (Ti) atuando como elementos estabilizantes. Isso por meio da comparação do comportamento à corrosão eletroquímica de aços ferríticos de mesma composição química, estabilizados e não estabilizados e, por sua vez, referenciá-los a um aço austenítico, comumente usado e conhecido na literatura como o AISI P304, da mesma forma que o fez Santandréa (1999), em sua busca para encontrar novas ligas de aço inoxidável como solução econômica. A norma ASTM G5-94 (2004) apresenta as curvas características de um aço 430

que serviram de referência comparativa para os aços P430A e P430E. Além disto, várias outras referências (Bieffer (1970), Azuma (2004) e Ahmad (2006)) foram utilizadas para entender a influência dos elementos de liga nas curvas de polarização. Lombardi (1993) assegura que o nióbio beneficia a segunda passivação dos aços inoxidáveis. Mas o estudo da influência na resistência à corrosão feita pelo nióbio como elemento estabilizante nos aços inoxidáveis ainda não está aprofundada, sendo muito escassas as referências bibliográficas a este respeito.

O segundo objetivo é tentar relacionar o comportamento da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis com a textura cristalográfica, e comparar seu resultado com a influência do nióbio (Nb) como elemento estabilizante. Isto mediante o estudo da corrosão eletroquímica de um aço ferrítico com mesma composição química estabilizada ao nióbio e outro não estabilizado, que apresentam um gradiente de textura similar ao encontrado por Raabe e Lücke (1992 a). Chouthai e Elayaperumal (1976) relatam que a alta densidade de empacotamento dos planos e orientações cristalinas oferece uma melhor resistência ao ataque químico e de passivação, com melhores características de repassivação. Mais recentemente, Shahryari; Szpunar; Omanovic (2009) afirmaram que as orientações $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ possuem uma maior resistência ao pite por sua densidade atômica, e espera-se que orientações com menor densidade atômica possuam uma menor resistência ao pite.

Por último, objetiva-se observar o comportamento à corrosão eletroquímica dos aços inoxidáveis em ambiente aerados e desaerados, com a finalidade de encontrar padrões de comportamento entre os dois ambientes, com aplicações futuras no estudo da corrosão em conjunto com outros fenômenos superficiais, tais como estudos tribocorrosivos. De acordo com Pijanowski e Mahmud (1969), existe uma grande diferença do comportamento à corrosão, em aços inoxidáveis, quando varia-se o ambiente do aerado ao desaerado. A norma ASTM G5-94 (2004) apresenta que o ambiente aerado aumenta a presença de oxigênio e assim a dispersão dos dados para curvas de polarização anódicas de aço inoxidável ferrítico 430.

2. CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro com conteúdo mínimo de cromo de 11% em peso (ASM INTERNATIONAL, 1994), formando uma película de óxido de proteção (Cr_2O_3) autorregenerativa chamada de *camada passiva*, razão pela qual este grupo de aços possui na resistência à corrosão sua principal característica (LEFFLER, 1996).

Este aumento na resistência à corrosão pelo aumento do conteúdo de Cromo nas ligas foi indicado por Hinton (2006), e é apresentado na Fig. 2.1.

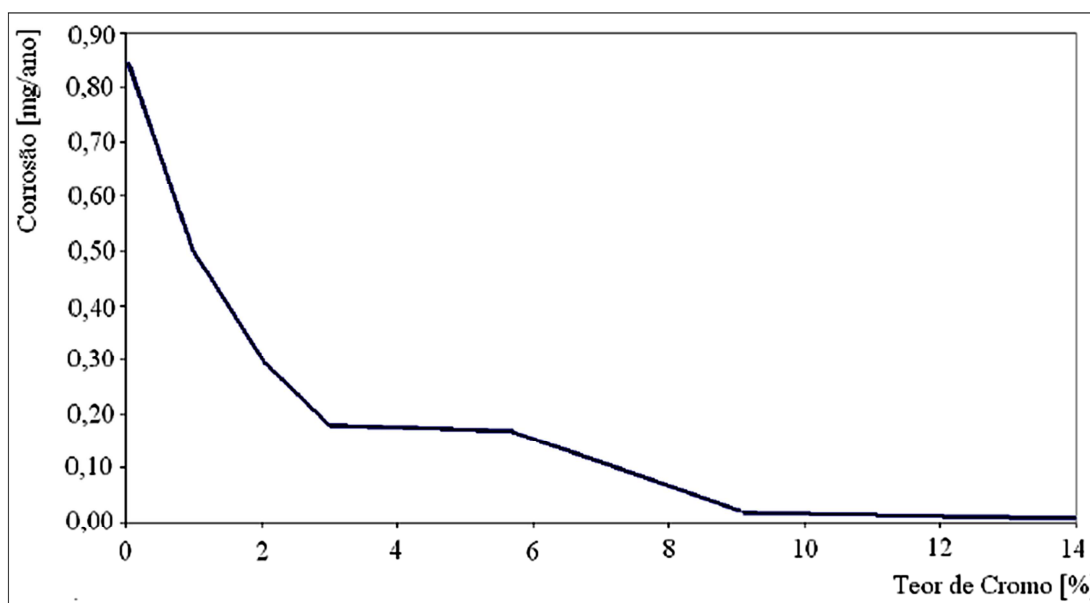


Figura 2.1. Influência do teor de Cromo na resistência à corrosão (HINTON, 2006).

2.1.1. Tipos de aços inoxidáveis

A bibliografia concorda que há cinco grupos básicos de aços inoxidáveis, os quatro primeiros deles devem sua classificação a sua microestrutura: Ferríticos, Austeníticos, Martensíticos, Dúplex e Endurecidos por precipitação. A seguir uma descrição dos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, os quais são de interesse para o presente trabalho.

AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS: São aços que contém de 11 a 30% de cromo e carbono inferior a 0,1% em peso, pelo qual não podem ser endurecidos por tratamento térmico e são basicamente usados no estado recozido. Têm boas propriedades mecânicas, são ferromagnéticos e resistentes à corrosão atmosférica e a soluções oxidantes. Os aços ferríticos são aplicados, assim como os austeníticos, em baixelas, pias, coifas, fogões, talheres, “linha branca” (fornos elétricos, fornos de micro-ondas, geladeiras, máquinas de lavar roupa, etc.), utensílios domésticos, revestimentos internos, indústria automotiva, etc. Os aços super-ferríticos (altos teores de cromo e com molibdênio) tem excepcional resistência à corrosão em meios contendo cloretos, onde os aços austeníticos falham, sendo adequados aos trocadores de calor e tubulações para soluções aquosas contendo cloretos ou água do mar. As limitações dos aços ferríticos são as aplicações criogênicas e em seções grossas, a presença da transição dúctil-frágil é a principal razão para este problema. A adição de Ni tem sido utilizada nos aços super-ferríticos para superar esta transição. Também apresenta um comportamento mais limitado em estampagem profunda e juntas soldadas (LEFFLER, 1996).

AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS: Uma grande melhoria em muitas propriedades mecânicas é conseguida com a introdução de Níquel como elemento de liga. Consegue-se uma mudança na estrutura, transformando ligas ferríticas em ligas austeníticas (estrutura de alta resistência e tenacidade), por isso os aços inoxidáveis austeníticos têm níquel maior que 7% em peso. Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos pela sua excelente resistência à corrosão em muitos meios agressivos e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. Têm excelente ductilidade, capacidade de conformação e tenacidade, mesmo em temperaturas criogênicas, e ainda podem ser endurecidos por trabalho a frio. Não são ferromagnéticos, mas depois de conformados, dobrados, embutidos, etc., podem, às vezes, tornarem-se magnéticos em função da modificação da estrutura. Sob a ação de deformação a frio, os aços austeníticos sofrem um endurecimento (os limites de resistência e de escoamento aumentam) e a ductilidade cai, ou seja, quanto maior a deformação plástica, maior será o esforço para produzir uma nova deformação, fenômeno denominado encruamento ou endurecimento por

deformação. Os aços austeníticos apresentam uma capacidade de encruamento maior que os ferríticos. Por suas propriedades, estes aços são utilizados em uma ampla gama de aplicações, tais como: indústria aeronáutica, química, naval, arquitetural, alimentação, caldeiraria, fabricação de tubos, etc. Outros elementos, como molibdênio, titânio e nióbio, são adicionados para melhorar a resistência à corrosão e minimizar a corrosão intergranular por estabilização dos carbonetos presentes (sensitização) (LEFFLER, 1996).

2.1.2. Efeito dos elementos de liga em aços inoxidáveis

Considerando que o cromo e o níquel são os principais elementos de liga em aço inoxidável, outros elementos podem ser adicionados para fins específicos e, portanto, deve-se ter em conta o efeito destes elementos na microestrutura. Como o cromo e o níquel, estes outros elementos de liga podem ser classificados como formadores de ferrita ou austenita, seu comportamento é ilustrado na Fig. 2.2, que tem como referência um aço contendo 17% de Cr e 4% de Ni (IRNINE; LLEWELLYN; PICKERING, 1956, apud LLEWELLYN e HUDD, 1992).

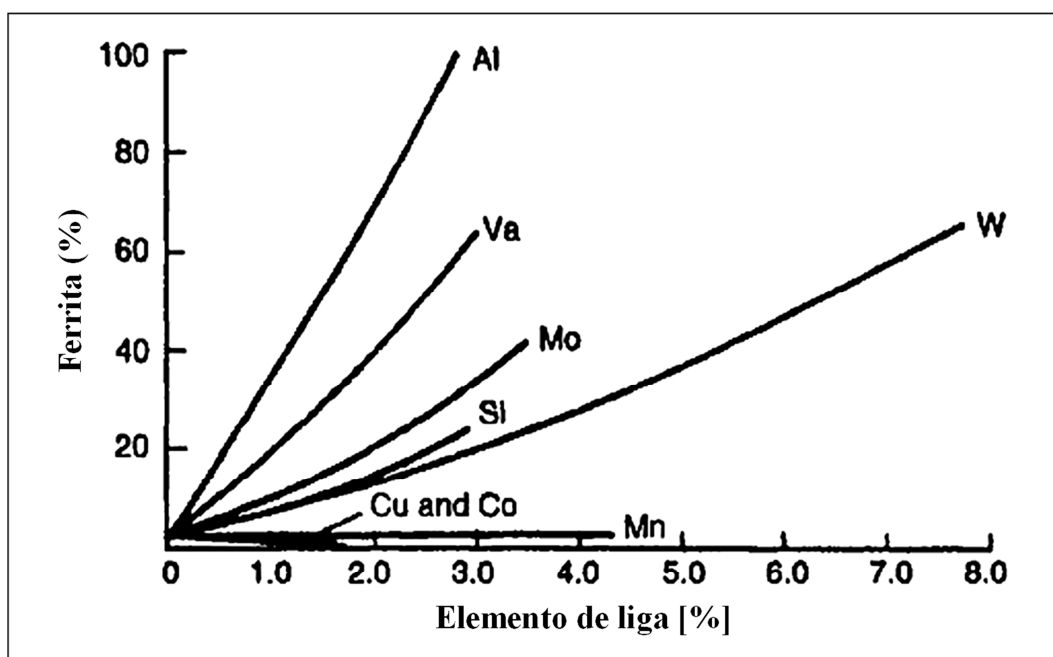


Fig. 2.2. Efeito de vários elementos de liga sobre a estrutura da liga de 17% de Cr e 4% de Ni (LLEWELLYN e HUDD, 1992).

Elementos, como o alumínio, o vanádio, o silício, o molibdênio e o tungstênio, comportam-se como o cromo e promovem a formação de ferrita. Por outro lado, o cobre, o

manganês, o carbono, o nitrogênio e o cobalto têm um efeito semelhante ao níquel e promovem a formação de austenita.

O carbono e o nitrogênio são particularmente poderosos formadores de austenita, este último é incorporado em certos tipos do aço inoxidável com esse propósito específico. Elementos como o titânio e nióbio são formadores de ferrita, ou seja, têm um efeito adicional de promoção da ferrita, além disto, são fortes formadores de carbonetos e nitretos, e podem, por conseguinte, eliminar os efeitos de formação de austenita do carbono e nitrogênio (LLEWELLYN e HUDD, 1992).

Resumindo, cada elemento de liga possui um efeito específico sobre as propriedades do aço inoxidável, e o perfil de propriedades de cada tipo de aço é determinado pelo efeito combinado de vários elementos de liga e, de certa forma, das impurezas presentes. Leffler (1996) faz uma descrição dos principais elementos de liga para aços inoxidáveis, comenta-se, a seguir, rapidamente, os de maior interesse para a dissertação:

Carbono (C): Aumenta a resistência mecânica e reduz a resistência à corrosão intergranular. Em aços inoxidáveis ferríticos, o carbono reduz a tenacidade e a resistência à corrosão. Em aços martensíticos e austeníticos-martensíticos, o carbono aumenta a dureza e resistência mecânica. Em aços martensíticos, um aumento da dureza e resistência mecânica é geralmente acompanhado por uma diminuição na tenacidade.

Cromo (Cr): É o elemento de liga mais importante em aços inoxidáveis, sendo responsável pela resistência à corrosão básica dos aços inoxidáveis. Também aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas.

Molibdênio (Mo): Aumenta a resistência à corrosão geral e localizada. Promove a formação de fases secundárias em aços austeníticos, ferríticos e ferrítico-austeníticos. Em aços martensíticos, aumenta a dureza com temperaturas mais elevadas de austenitização, devido ao seu efeito sobre a precipitação de carbonetos.

Nióbio (Nb): Em aços austeníticos, é adicionado para melhorar a resistência à corrosão intergranular, mas também melhora as propriedades mecânicas em altas temperaturas. Em aços martensíticos, diminui a dureza e aumenta a resistência à têmpera.

Níquel (Ni): Geralmente aumenta a ductilidade e a tenacidade. Também reduz a taxa de corrosão, aportando resistência em ambientes ácidos. É usado para aumentar a resistência de aços endurecidos por precipitação, por ser promotor de compostos intermetálicos.

Silício (Si): Aumenta a resistência à oxidação, tanto em altas temperaturas como em soluções altamente oxidantes em baixas temperaturas.

Titânio (Ti): É formador de ferrita e carbonetos. Em aços austeníticos, é adicionado para aumentar a resistência à corrosão intergranular, mas também aumenta as propriedades mecânicas em altas temperaturas. Em aços inoxidáveis ferríticos, o titânio é adicionado para melhorar a resistência à corrosão e tenacidade, reduzindo o número de interstícios em solução sólida. Em aços martensíticos, o titânio reduz a dureza da martensita e aumenta a resistência à têmpera. Em aços endurecidos por precipitação, o titânio é usado para formar os compostos intermetálicos, que são usados para aumentar a resistência.

Vanádio (V): Aumenta a dureza dos aços martensíticos, devido ao seu efeito sobre os carbonetos presentes. Aumenta a resistência à têmpera.

2.1.3. *Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis*

Os aços inoxidáveis são, geralmente, selecionados por sua resistência à corrosão, mas são, ao mesmo tempo, materiais de construção. Propriedades mecânicas, como resistência em baixas e altas temperaturas, ductilidade e tenacidade, são também importantes. A densidade dos aços inoxidáveis fica em torno de 8.0 g/cm^3 , e é próxima dos aços ao carbono e aproximadamente três vezes maior que a densidade de ligas de alumínio (2.7 g/cm^3). Comparados, o aço carbono possui um alto módulo de elasticidade (200 MPa), que é quase duas vezes o apresentado em ligas de Cu (115 MPa) e quase três vezes do apresentado em ligas de alumínio (70 MPa) [ASME INTERNATIONAL, 1994].

RESISTÊNCIA MECÂNICA: A diferença nas propriedades mecânicas de aços diferentes é, talvez, mais claramente visto nas curvas de tensão-deformação, apresentada na Fig. 2.3. É notória a maior resistência à fluência e a tração dos aços martensíticos, porém, menor ductilidade. Os graus austeníticos apresentam menor resistência à fluência e maior ductilidade. Os aços ferríticos, geralmente, têm um limite de fluência ligeiramente superior ao aço austenítico, enquanto os aços ferríticos-austeníticos (duplex) têm um rendimento maior que os aços austeníticos e ferríticos. A ductilidade dos aços ferríticos e ferríticos-austeníticos são da mesma ordem de magnitude (em torno de 30% de deformação), embora estes últimos sejam ligeiramente superiores neste aspecto (LEFFLER, 1996).

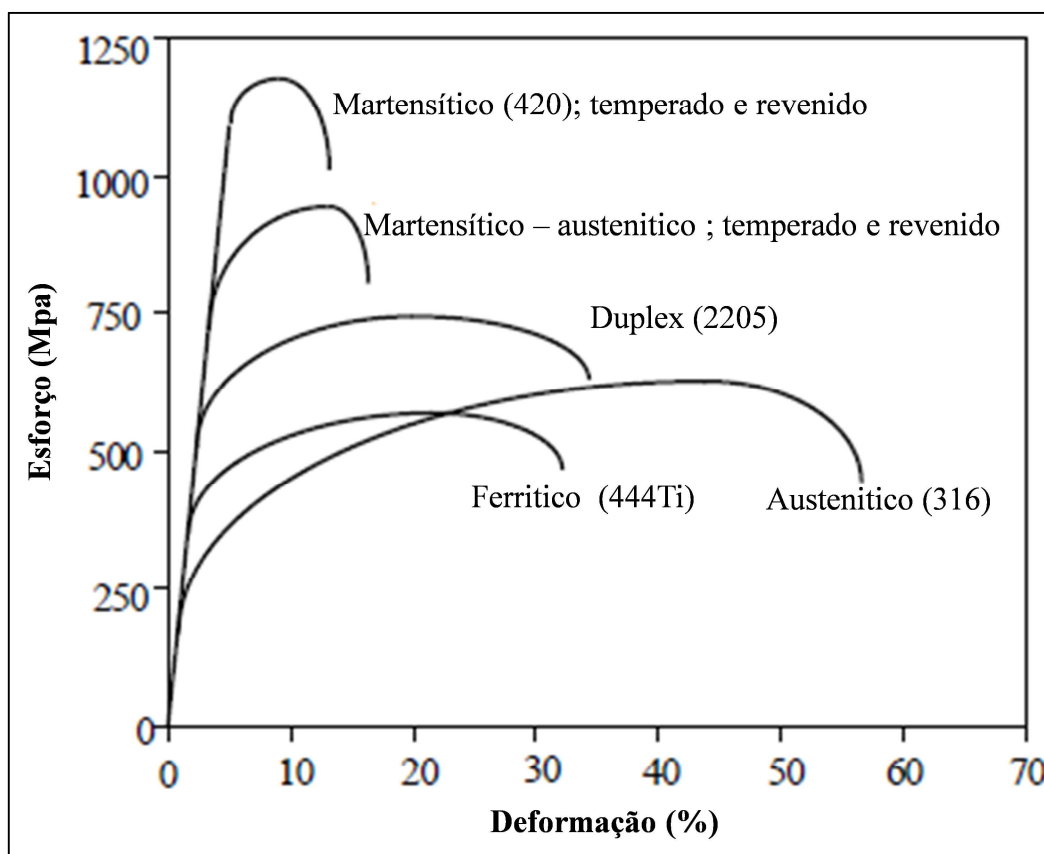


Figura 2.3. Curvas de tensão-deformação para alguns aços inoxidáveis (LEFFLER, 1996).

TENACIDADE: A tenacidade dos diferentes tipos de aço inoxidável apresenta uma variação considerável, indo desde maior resistência, para todas as temperaturas dos aços austeníticos, ao comportamento relativamente frágil dos aços martensíticos. A tenacidade depende da temperatura e, geralmente, aumenta com esta. Uma medida de tenacidade é a resistência ao impacto. Na Fig. 2.4., é apresentada a resistência ao impacto dos diferentes tipos de aço inoxidável em temperaturas entre -200 a +100 ° C. No diagrama, pode-se observar que existe uma grande diferença entre aços austeníticos e martensíticos, ferríticos e ferrítico-austeníticos (duplex), especialmente em temperaturas em baixo do 0 °C (LEFFLER, 1996).

Os aços martensíticos, ferríticos e ferrítico-austeníticos (duplex) são caracterizados por apresentarem uma transição na tenacidade em função da temperatura (temperatura de transição). Para o aço ferrítico, a temperatura de transição aumenta com o aumento do conteúdo de carbono e de nitrogênio. Para aços ferrítico-austeníticos (duplex), um maior teor de ferrita tem como consequência uma menor temperatura de transição, ou seja, um comportamento mais frágil. Os aços inoxidáveis martensíticos têm temperaturas de transição

em torno ou ligeiramente abaixo da temperatura ambiente, enquanto que os aços ferríticos e ferríticos-austeníticos (duplex) ficam na faixa de 0 - 60 ° C, sendo os aços ferríticos o topo desta faixa. Os aços austeníticos não mostram uma temperatura de transição como os demais tipos de aço inoxidável, possuem excelente tenacidade em todas as temperaturas e são os preferidos para aplicações de baixa temperatura.

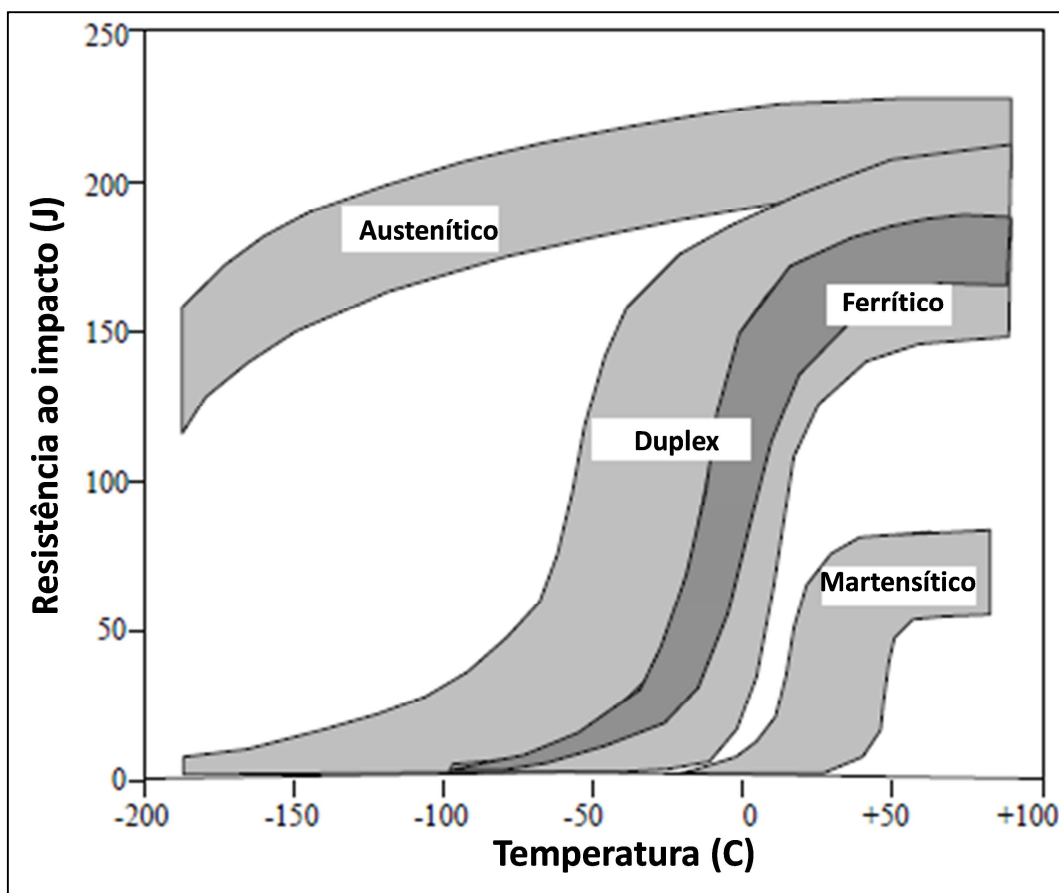


Figura 2.4. Resistência ao impacto para diferentes tipos de aços inoxidáveis (LEFFLER, 1996).

2.2. Textura cristalográfica

Os materiais policristalinos são constituídos de um enorme número de grãos ou monocristais, os quais são separados uns dos outros por fronteiras denominadas contornos de grão. As propriedades do policristal dependem da forma, do tamanho e da orientação dos

grãos, sendo que um agregado policristalino possui orientação cristalográfica diferente daquela de seus vizinhos (PADILHA e SICILIANO Jr, 1995).

As orientações cristalográficas dos grãos nos policristais, de origem natural ou fabricada, raramente são distribuídas de forma aleatória. Portanto, na maioria dos materiais, há um padrão nas orientações que estão presentes e uma propensão para a ocorrência de certas orientações, causada pela cristalização a partir de um material fundido ou no estado sólido amorfo e, subsequentemente, por mais processos termomecânicos. Esta tendência é conhecida como *orientação preferencial* ou *textura cristalográfica* (ENGLER e RANDLE, 2010).

Padilha e Siciliano Jr (2005) apresentam uma definição similar à anterior, e comentam que ao considerar de modo global, as orientações de todos os grãos podem estar concentradas, em maior ou menor escala, ao redor de alguma ou de algumas orientações particulares. Nesta última condição, o agregado policristalino apresenta *orientação preferencial* ou *textura cristalográfica*. Assim, a *textura* pode ser genericamente definida como uma condição na qual a distribuição de orientações dos grãos de um policristal não é aleatória.

Em resumo, a *textura cristalográfica* pode ser definida como a orientação preferencial dos grãos, ou seja, a tendência estatística de que os monocristais ou grãos de um material policristalino fiquem orientados em uma ou mais orientações particulares (MESA, 2010). As Fig. 2.5 (a) e (b) apresentam a orientação das estruturas cristalinas nos grãos, em que não existe textura alguma (Fig. 2.5 (a)) e onde existe orientação preferencial ou presença de *textura* (Fig. 2.5 (b)).

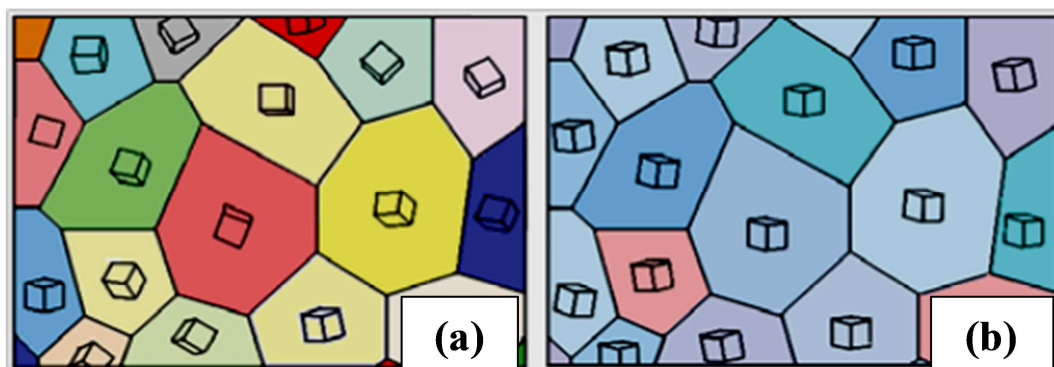


Figura 2.5. Estruturas cristalinas dentro dos grãos de um material policristalino com: (a) ausência de textura; e (b) com textura marcada (BUNGE, 1969; apud MESA, 2010).

A textura não se refere à forma dos grãos, e sim à maneira como a rede cristalina desses grãos é arranjada espacialmente (VIANA, 2001). A presença ou ausência de textura não pode

ser relacionada à forma dos grãos. Assim, grãos alongados (não equiaxiais) não indicam necessariamente presença de textura cristalográfica. Um processo que introduz textura cristalográfica em um material pode ou não levar à existência de grãos alongados (DE SOUZA, 2008).

A importância da *textura* nos materiais consiste no fato de que algumas propriedades são concretamente específicas da *textura*. Tem-se descoberto que a influência da *textura* nas propriedades do material policristalino, na maioria de vezes, é de 20% a 50% dos valores das propriedades (BUNGE, 1987).

2.2.1. *Textura de fibra e textura de chapa, em chapas laminadas*

A textura normalmente é designada na forma de componentes $\{hkl\} \langle uvw \rangle$, em função da família de planos atômicos e da orientação cristalográfica preferencial de tais planos. Essas componentes são representadas por uma orientação cristalina ideal, próxima à orientação de um número razoável de grãos agrupados na região estudada. Para o caso de uma chapa laminada, uma seleção conveniente de eixos coordenados é aquela que tem em conta a direção de laminação (DL), a direção transversal (DT) e a direção normal à superfície da chapa (DN), eixos que são perpendiculares entre si. Desta forma, o plano cristalino, representado por $\{hkl\}$, é paralelo ao plano da placa, e a direção $\langle uvw \rangle$, que fica no plano $\{hkl\}$, é tomada paralela à direção da laminação. Portanto, a posição das estruturas cristalinas dentro do grão se fixa com relação aos eixos DL, DT e DN da chapa (MESA, 2010).

Na Fig. 2.6 (a), observam-se as componentes de textura representadas pela família de orientações $\langle uvw \rangle$ de uma barra trefilada. Estas orientações $\langle uvw \rangle$ são paralelas à direção axial da barra, em torno da qual os grãos estão organizados e são normais aos planos $\{hkl\}$ situados na seção reta da barra, existindo um grau de liberdade rotacional. Este tipo de textura é conhecido como *textura de fibra*. Na Fig. 2.6 (a), pode-se perceber que a textura de fibra inclui vários planos atômicos $\{hkl\}$, contendo a direção $\langle 100 \rangle$ (CHIN, 1985).

Qualquer conjunto de orientações representadas por uma linha reta paralela a um dos eixos de orientação no espaço é conhecida como uma *textura de fibra* (LLEWELLYN e HUDD, 1992).

Raabe e Lücke (1992 a) apresentaram as fibras mais importantes para estruturas cristalinas cúbicas de corpo centrado (CCC) (Fig. 2.7), como os aços ferríticos. Estas fibras serão usadas no desenvolvimento do trabalho para a identificação da textura.

Idealmente, a *textura de chapa* é tal que a maioria dos grãos está orientada com um determinado plano cristalográfico $\{hkl\}$ e uma determinada direção $\langle uvw \rangle$. Ainda idealmente, a orientação dos grãos na chapa é fixada com relação aos eixos da chapa, isto é, não existe o grau de liberdade rotacional como acontecia na textura de fibra (PADILHA e SICILIANO Jr, 1995). A Fig. 2.5 (b) apresenta a representação da componente de textura de chapa $\{001\} \langle 100 \rangle$, conhecida como textura de cubo rotacionado.

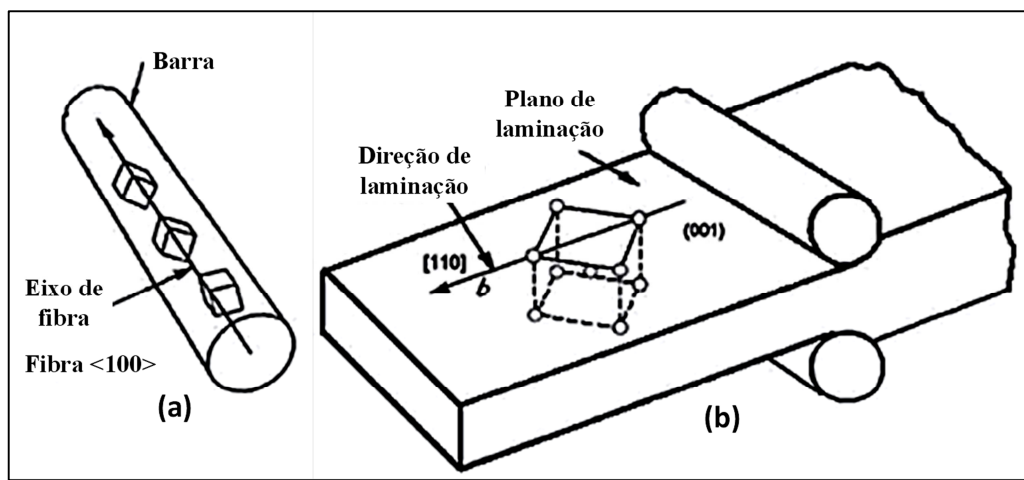


Figura 2.6. (a) Textura de fibra $\{hkl\} \langle 100 \rangle$ numa barra trefilada; (b) Componente de textura de chapa $\{001\} \langle 100 \rangle$ (CHIN, 1985).

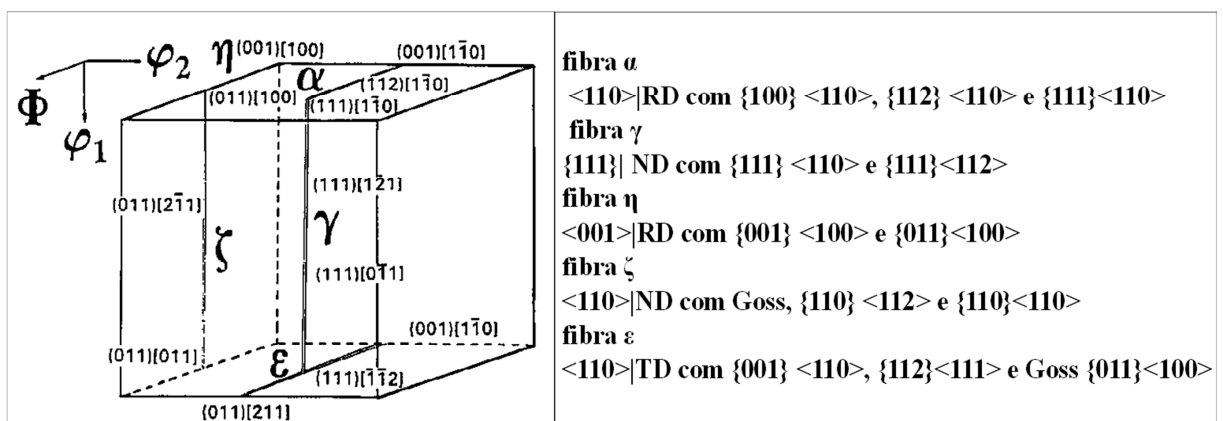


Figura 2.7. Espaço de Euler reduzido com as mais importantes fibras e orientações.

Para finalizar, a textura pode ser induzida num material por diversos procedimentos, como tratamentos térmicos, por deformação, por processos de fabricação ou por deposição de películas protetoras, etc. O estudo da textura de um material envolve uma parte qualitativa, quando se determinam as direções preferenciais de orientação, e uma parte quantitativa,

quando é determinada a fração de volume associado a essa orientação preferencial (CHIN, 1985).

2.2.2. Determinação da textura cristalográfica por EBSD (*Electron Back-Scatter Diffraction*)

Há vários métodos de representar a textura de um material policristalino. Para todos eles, é preciso que as orientações cristalinas presentes no material sejam determinadas de algum modo. Tradicionalmente, tem-se usado a difração de raios-X, por meio da qual consegue-se medir as frações volumétricas de material associadas a uma dada orientação cristalina, a partir da intensidade que difratam. Num policristal, milhares de grãos são analisados, simultaneamente, por esta técnica. Recentemente, o uso do EBSD (*Electron Back-Scatter Diffraction*) ou Difração de Elétrons Retroespalhados, associado à microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitiu a determinação da orientação individual de cada grão, de modo muito rápido. A quantidade de grãos com cada orientação, existentes no policristal, é assim levantada diretamente por um processo automatizado (De CASTRO, 2008).

A Fig. 2.8 apresenta um esquema com os componentes usados no EBSD. Nela, observa-se uma câmara de vácuo do MEV, na qual encontra-se a amostra em um porta amostra, motorizado para seu movimento de translação e rotação, e uma tela de fósforo, para formar o padrão de difração por meio da captura dos elétrons retroespalhados projetados pela amostra devido à incidência do feixe de elétrons. Fora da câmara a vácuo, fica uma câmera de vídeo CCD (*Charge Coupled Device*) para a visualização do padrão de difração sobre a tela de fósforo, esta leva para um controlador da câmara e a um sistema de armazenamento, controlados por um computador que além da função de controle do EBSD, analisa o padrão de difração e exibe os resultados. Finalmente, existe um *hardware* eletrônico que controla o MEV, incluindo a posição do feixe, foco e ampliação.

O princípio de funcionamento da técnica EBSD, no estudo da cristalografia de um material, inicia-se colocando a amostra dentro da câmara de vácuo, orientada ao detector e inclinada entre 70° e 75° com respeito ao feixe de elétrons incidente, com o objetivo de diminuir a distância percorrida pelos elétrons (perda de energia) e a fração de elétrons absorvidos pela amostra. Desta maneira, facilita-se a difração de elétrons retroespalhados que saem da superfície impactada da amostra e chegam à tela de fósforo (MESA, 2010). Os elétrons que são difratados (retroespalhados) em planos atômicos, favorecidos pela lei de Bragg, formam dois cones de difração, como é observado na Fig. 2.9. Cada banda ou par de

linhas representa um plano cristalográfico particular. Os elétrons são detectados quando interceptam a tela de fósforo. Os cones formados possuem uma abertura angular entre 2° e 4° , e, ao interceptar a tela, originam dois segmentos hiperbólicos (bandas de Kikuchi, Fig. 2.9) (ENGLER e RANDLE, 2010).

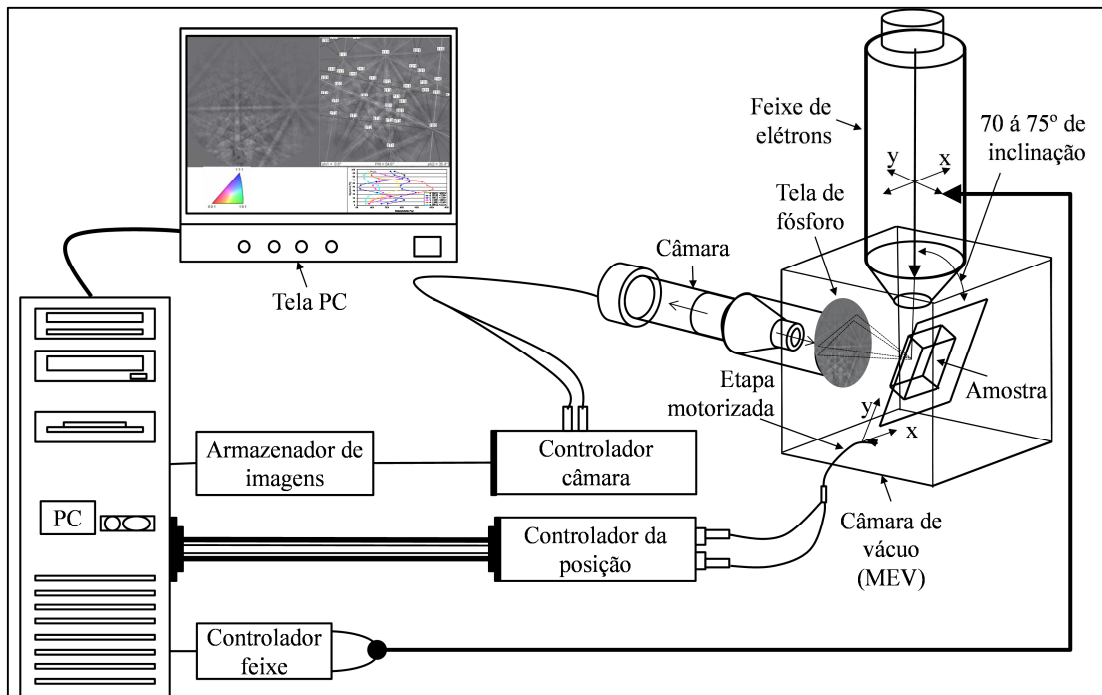


Figura 2.8. Ilustração dos componentes de um sistema típico de EBSD (Fonte: www.ruhr-uni-bochum.de).

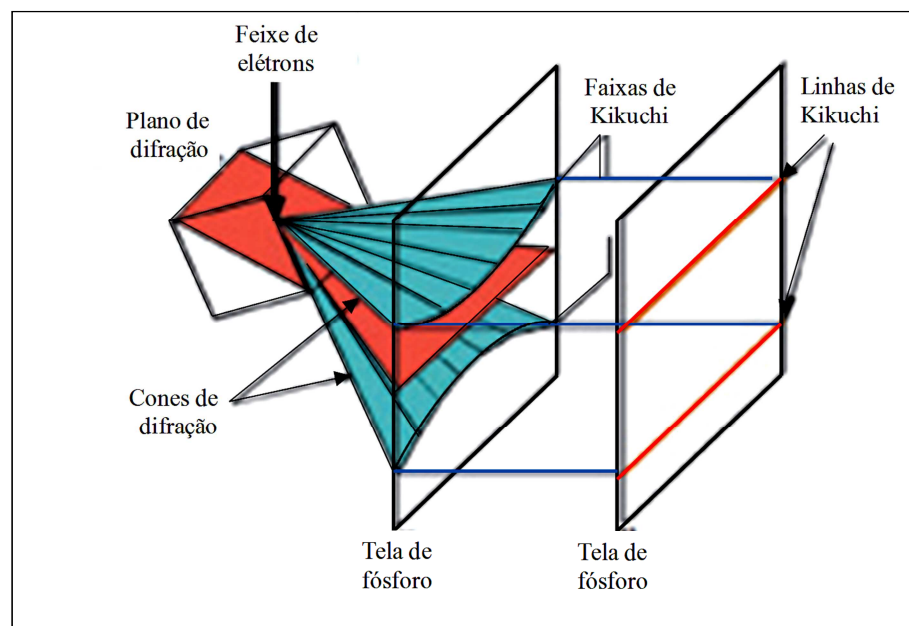


Figura 2.9. Geração de linhas de Kikuchi a partir de cones formados por elétrons retroespalhados (PINTO e LOPES, 2003).

A indexação se inicia com a identificação das linhas de Kikuchi, que é feita usando um método matemático conhecido como transformada ou espaço de Hough, mediante a conversão, em pontos individuais no espaço de Hough, das linhas de Kikuchi obtidas da imagem adquirida. Com a localização de pontos, em lugar de bandas, encontra-se um padrão de difração que é simplificado, o que equivale a encontrar um pico de alta intensidade no espaço de Hough. Para todos os padrões registrados no EBSD (por exemplo, os apresentados na Fig. 2.10), uma transformada de Hough é realizada (Fig. 2.11 (a)) e as bandas são detectadas (Fig. 2.11 (b)) de forma automática (STOJAKOVIC, 2012).

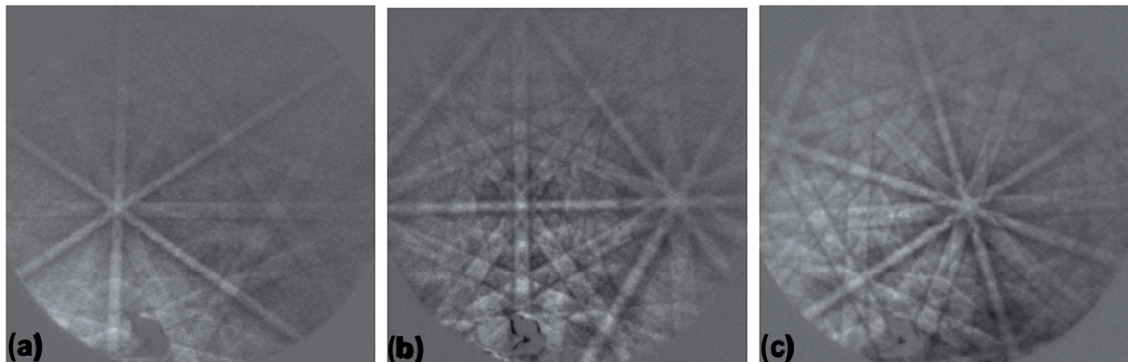


Figura 2.10. Padrões EBSD. (a) de alumínio comercialmente puro, estrutura cúbica de face centrada (CFC); (b) aço elétrico (liga Fe-Si), estrutura cúbica de corpo centrada (CCC); (c) de titânio fase alfa com estrutura hexagonal (HCP) (STOJAKOVIC, 2012).

A largura das bandas detectadas é uma função do espaçamento dos planos de difração (lei de Bragg), e é comparada com uma lista teórica (padrão) de planos de rede feita pelos elétrons retroespalhados. Além disso, os ângulos entre as bandas devem ser determinados e comparados com os valores teóricos, o que é feito por meio da comparação com uma tabela armazenada na base de dados, contendo todos os ângulos interplanares com os índices de Miller de célula unitária para os planos (hkl) presentes na estrutura de cristal, incluindo cada plano individual na família de planos {hkl}. Os ângulos entre as três bandas interplanares que estão cruzando são calculados e comparados com os dados da tabela de forma a decidir a sua identidade dentro de uma pequena tolerância, geralmente 1 a 2 graus. Uma vez que planos são corretamente e consistentemente identificados, eixos de zona são indexados a partir do cálculo de produtos cruzados dos planos indexados (Fig. 2.12 (a)) (STOJAKOVIC, 2012).

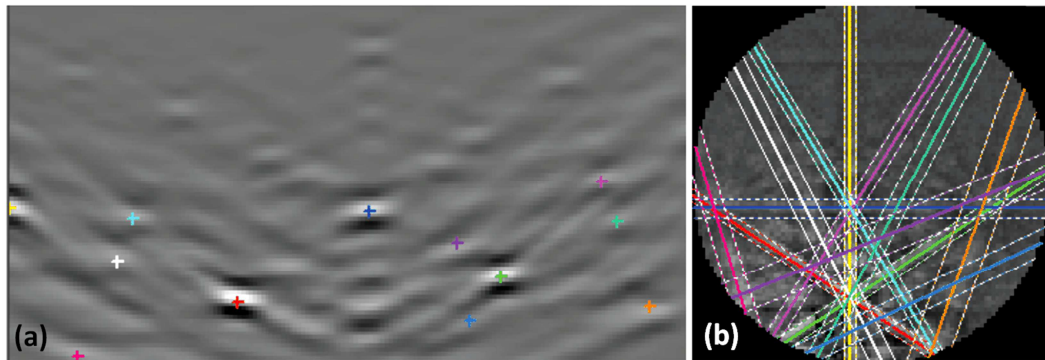


Figura 2.11. Detecção Kikuchi da banda por transformada de Hough. (a) Espaço de Hough; (b) Bandas detectadas reconstruídas a partir do espaço de Hough.

O procedimento anterior é realizado para cada ponto varrido dentro da área de estudo selecionada. Desta forma, para cada ponto é criado um arquivo de dados que inclui as coordenadas (x,y) do ponto analisado (Fig. 2.12 (b)): os três ângulos de Euler, que fazem com que os eixos da célula unitária do ponto analisado coincidam com os eixos coordenados de referência da amostra (ϕ_1 , Φ e ϕ_2), o índice de qualidade do padrão analisado (IQ) e o índice de confiança (IC) da indexação, que é um indicativo da confiabilidade da medida e da qualidade de indexação (MESA, 2010).

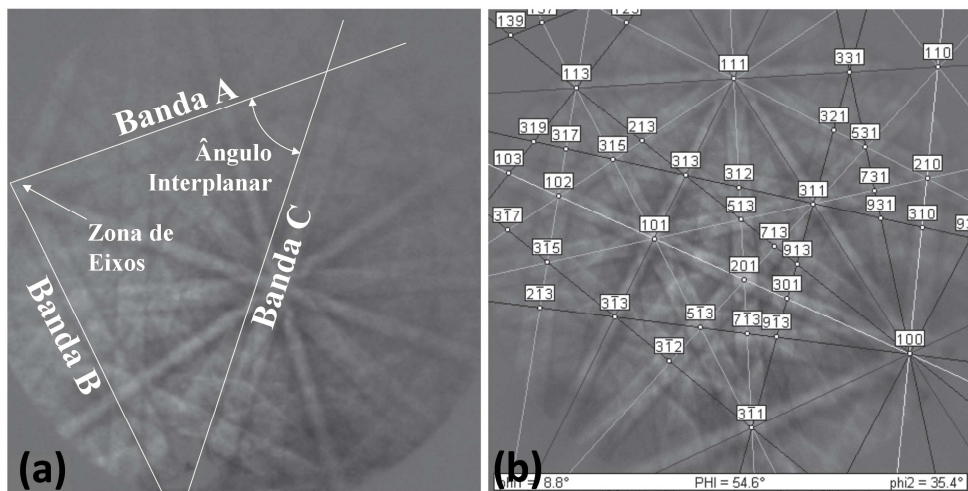


Figura 2.12. Determinação da orientação. (a) Características do padrão coletado; (b) Padrão indexado.

Para o caso de materiais com várias fases, o tipo de estrutura cristalina que mais se ajusta ao ponto analisado também é informado (MESA, 2010).

2.2.3. Aplicação dos resultados de uma análise EBSD no estudo da textura

Os resultados obtidos pela técnica EBSD podem ser utilizados para a análise da textura, através de figuras de polos (FP), figuras de polo inversa (IPF) e funções de distribuição de orientação cristalina (FDOC). Sendo FP, IPF FDOC as mais usadas e de interesse para o presente trabalho.

Figuras de polos (FP): A figura de polos é uma projeção estereográfica que apresenta a distribuição de uma orientação cristalográfica particular na montagem dos grãos que constituem a amostra (Fig. 2.13), estas orientações são normais aos planos cristalinos específicos, usando os eixos da amostra como eixos de referência. No caso de não possuir textura, os polos se distribuem uniformemente na projeção, mas se existir textura, os polos aparecerão ao redor de algumas orientações preferenciais, deixando as demais áreas desocupadas. A figura de polos pode ser apresentada como um número de polos (Fig. 2.14 (a)), ou linhas de densidade de polo (Fig. 2.14 (b)) (GODEC e JENKO, 2000).

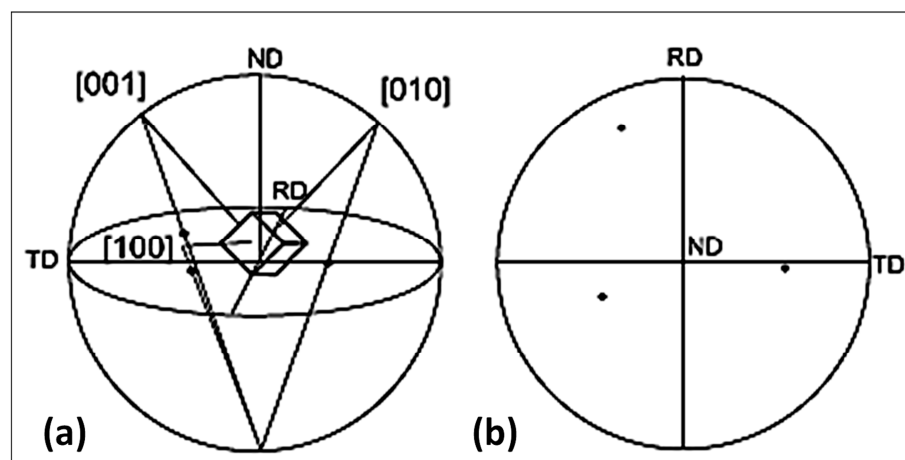


Figura 2.13. (a) Família de {001} polos em um cristal cúbico projetada na esfera de referência de projeção estereográfica; (b) Figura de polos de um cristal (GODEC e JENKO, 2000).

Figuras de polos inversa (IPF): Uma figura de polo inversa é um triângulo, sendo esta o único tipo de projeção estereográfica que mostra uma orientação normal ao plano. Os eixos de referência da figura de polos inversa tornam-se os eixos do cristal 100, 010 e 001 (o plano normal). Devido à simetria do cristal, ele é repetido dentro de uma figura de polos inversa e é possível expressar todas as orientações (por exemplo, $\langle 100 \rangle$) com uma única unidade de triângulo (Fig. 2.15 (a)) (GODEC e JENKO, 2000). É conhecida como figura de polo inversa

porque é anormal à superfície que varre o triângulo de orientações em busca daquelas que representam a textura (BUNGE, 1969; apud MESA, 2010).

Uma figura de polos inversa é usada quando a orientação relativa aos aspectos da geometria da amostra é de particular significado. Na Fig. 2.15 (b), é mostrada uma figura de polos inversa de aço elétrico ligado com Sb. A Fig. 2.16 mostra um triângulo de unidade estereográfica dividida nos 51 campos mais próximo dos índices de Miller.

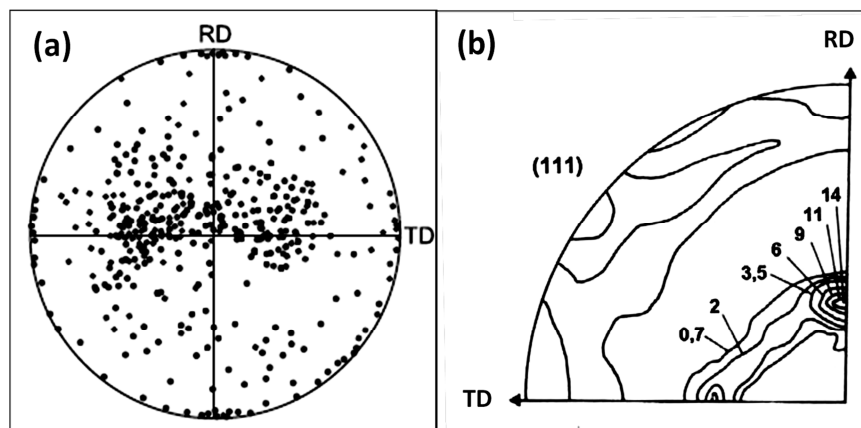


Figura 2.14. Figura de polos. (a) Número de polos no plano $\{001\}$ de um aço elétrico ligado com 0,05% de Sb (GODEC e JENKO, 2000); (b) Densidade do polo no plano $\{111\}$ de uma liga de Fe-30%Ni (PADILHA e SICILIANO Jr, 1995).

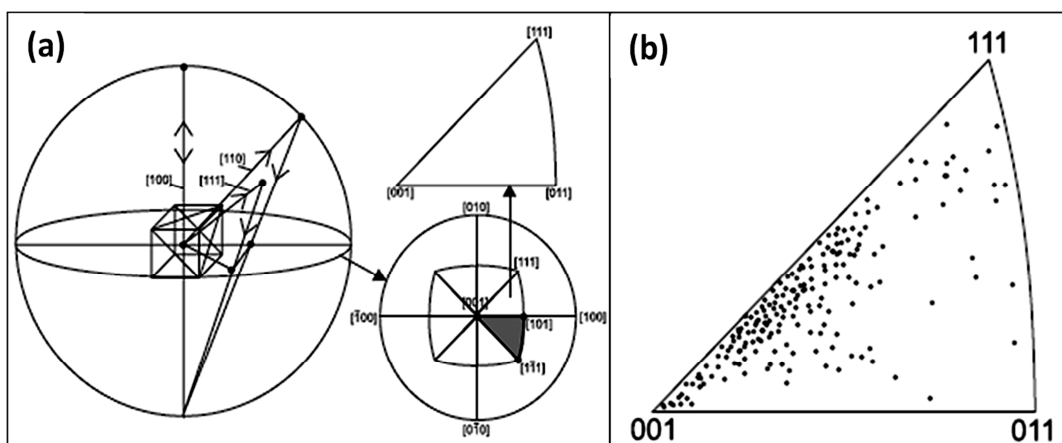


Figura 2.15. (a) O gráfico das orientações da figura de polos inversa da amostra se relaciona com as orientações do cristal fixas em uma única unidade de triângulo da projeção estereográfica; (b) Figura de polos inversa de um aço elétrico ligado com 0,05% de Sb (GODEC e JENKO, 2000).

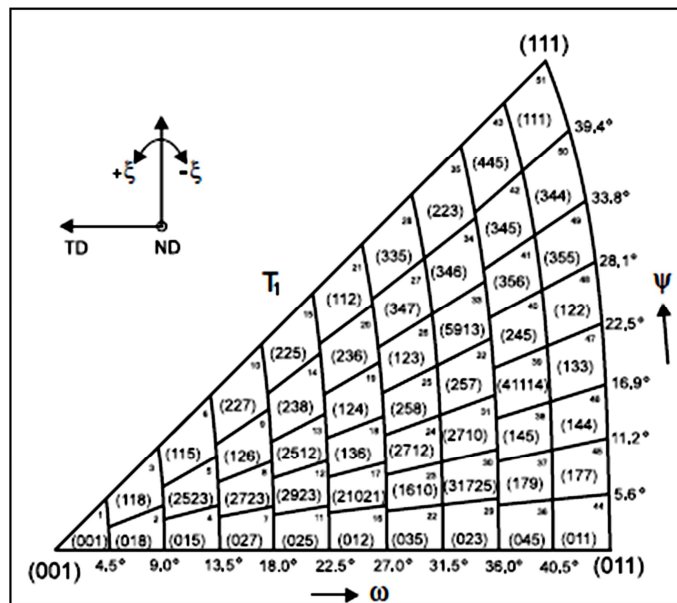


Figura 2.16. As áreas de determinadas orientações no triângulo de unidade estereográfica (GODEC e JENKO, 2000).

Função de distribuição de orientações cristalina (FDOC): A descrição de textura por figuras de polo é incompleta. A informação fornecida se refere apenas à distribuição estatística de uma única orientação. Por exemplo, a figura polos (100) apenas nos dá a distribuição estatística da parte de volume de grãos com (100), paralelo ao plano de rede da superfície da amostra. Ao introduzir o espaço Euler (Fig. 2.17 (a)), com os seus três ângulos, $\phi_1\Phi\phi_2$, a função de distribuição de orientação pode ser calculada a partir de diversos valores de polo (MESA, 2010).

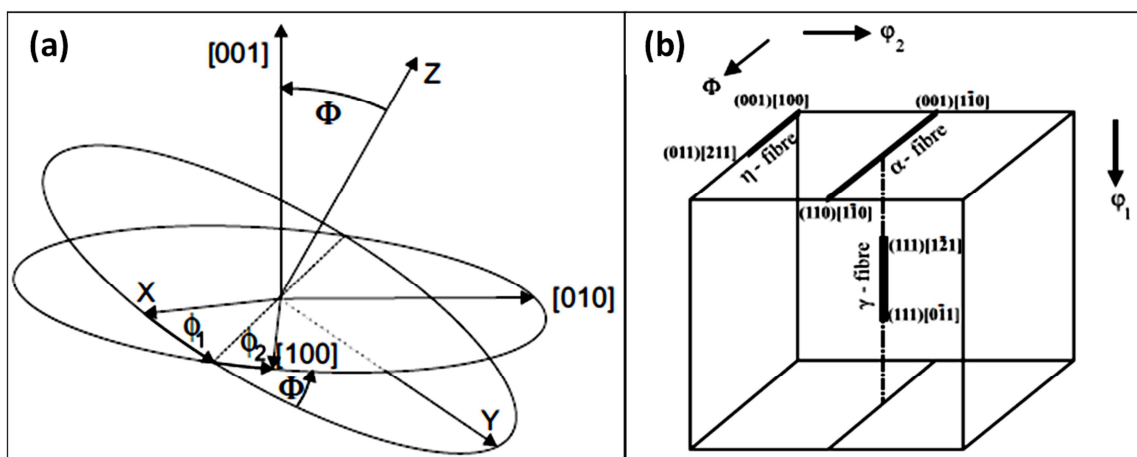


Figura 2.17. (a) Definição dos ângulos de Euler; (b) Espaços de Euler com ênfase nas fibras α , γ e η (GODEC e JENKO, 2000).

A função FDOC completa deve ser apresentada em espaço tridimensional, o que exige uma forma muito abstrata de pensamento. Esta faz, no entanto, uma presença de fibras de textura e uma descrição quantitativa ao longo destas fibras. A Fig. 2.17 (b) apresenta o espaço de Euler com fibras α , γ e η marcadas, que dão algumas informações sob Goss, cubo e texturas $\{111\} \langle uvw \rangle$. Textura Goss é chamada de textura de orientação $\{110\} \langle 001 \rangle$, essa textura foi inicialmente obtida por Goss, em 1934, por um processo envolvendo laminação a quente, recozimento, recristalização e laminação a frio. A presença de uma textura do tipo Goss melhora as propriedades eletromagnéticas dos aços (ARAÚJO, 2010).

Na Fig. 2.18 é apresentada a textura de fibra do aço elétrico ligado com diferentes quantidades de Sn. O eixo “y” indica a densidade de orientação ou probabilidade de orientação $f(g)$. No caso de uma amostra completamente isotrópica, com grãos orientados de forma aleatória com o mesmo tamanho, $f(g)$ é igual a um. Quando $f(g)$ é maior do que um, existem algumas orientações preferenciais. Uma análise da Fig. 2.19 sugere que Sn promove o desenvolvimento de Goss e textura de cubo, e diminui o número de grãos de textura $\{111\} \langle uvw \rangle$ (GODEC e JENKO, 2000).

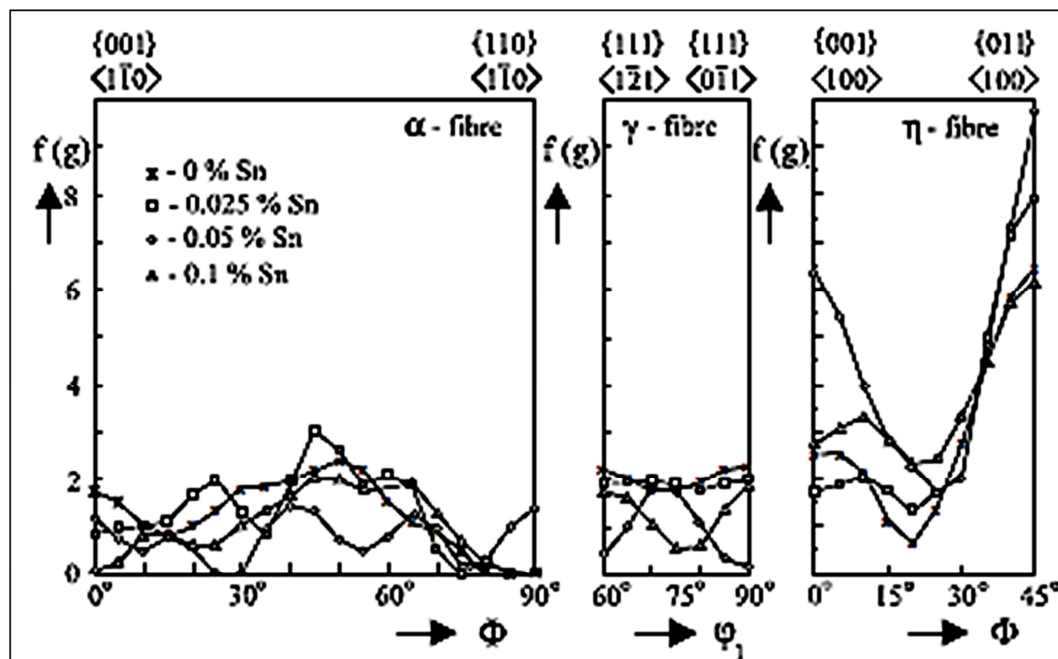


Figura 2.18. Descrição quantitativa da intensidade de fibra α , γ e η que permite a comparação direta de uma densidade de orientação determinada, neste caso, quatro aços elétricos com liga, com um teor de Sn diferente (GODEC e JENKO, 2000).

2.2.4. Textura cristalográfica em aços inoxidáveis laminados a quente

Segundo Coelho (2000), as principais texturas presentes nos aços inoxidáveis laminados a quente são as orientações $\{001\}\langle 110\rangle$, $\{111\}\langle 110\rangle$ e $\{112\}\langle 110\rangle$. De Castro (2008) confirmou as orientações indicadas por Coelho (2000).

Raabe e Lücke (1992 a), no seu trabalho, estudaram a textura de aços ferríticos, mostrando que eles possuem um gradiente de textura ao longo da espessura das amostras. Foi observado que a textura de cisalhamento de Goss varia sua intensidade com a posição na espessura, como indica a Fig. 2.19. Para a posição correspondente ao centro da amostra, Raabe e Lücke (1992 a) observaram que a textura da fibra α na orientação $\{100\}\langle 110\rangle$ era predominante. Shuwarden (2007) observou que, para aços ferríticos AISI 430, a textura cristalográfica varia ao longo da espessura após o processo de laminação a quente, confirmando assim o afirmado por Raabe e Lücke (1992 a).

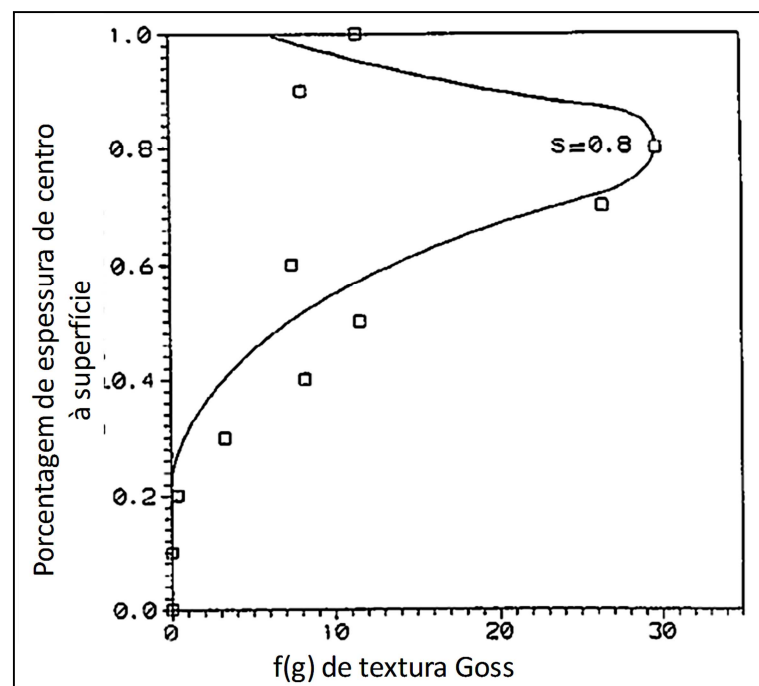


Figura 2.19. Perfil da orientação $\{011\}\langle 100\rangle$ (Goss) ao longo da espessura do aço Cr17Nb (RAABE e LUCKE, 1992 a)

Raabe e Lücke (1992 b) observaram que a textura de orientação $\{111\}\langle 112\rangle$ é afetada pela recristalização da liga Cr17Nb. Coelho (2000) afirmou que essa orientação, $\{111\}\langle 112\rangle$, acontece favoravelmente na recristalização, através da nucleação associada às partículas de $M_{23}C_6$, Nb(CN), TiC ou TiN, e que essa textura é favorável para a estampabilidade.

2.3. Cinética da corrosão em ambientes aquosos e polarização

2.3.1. Célula eletroquímica

Na Fig. 2.20, pode-se observar a esquematização de uma célula eletroquímica ou pilha galvânica. Seus componentes essenciais são enunciados a seguir (GENTIL, 1982):

a) *Ânodo*: Parte de uma superfície de metal, onde se realiza a reação de oxidação (processo de corrosão). Neste processo, há uma perda ou liberação de elétrons, devido à passagem do metal para sua forma iônica.

b) *Cátodo*: Parcela da superfície do metal, onde é realizada a reação de redução, no qual os elétrons produzidos no anodo são combinados com certos íons no eletrólito. Neste processo, há um ganho de elétrons. No cátodo, o circuito elétrico é fechado por meio de um condutor externo.

c) *Eletrólito*: Toda substancia que em um determinado solvente dissocia ou ioniza, originando íons que apresentam um determinado numero de transporte.

d) *Diferença de potencial*: É o trabalho por unidade de carga que a força eletrostática realiza sobre uma carga que é transportada de um ponto até outro (do anodo até o catodo).

e) *Condutor metálico*: Cabo que conecta eletricamente os eletrodos (conduzindo os elétrons do ânodo para o cátodo).

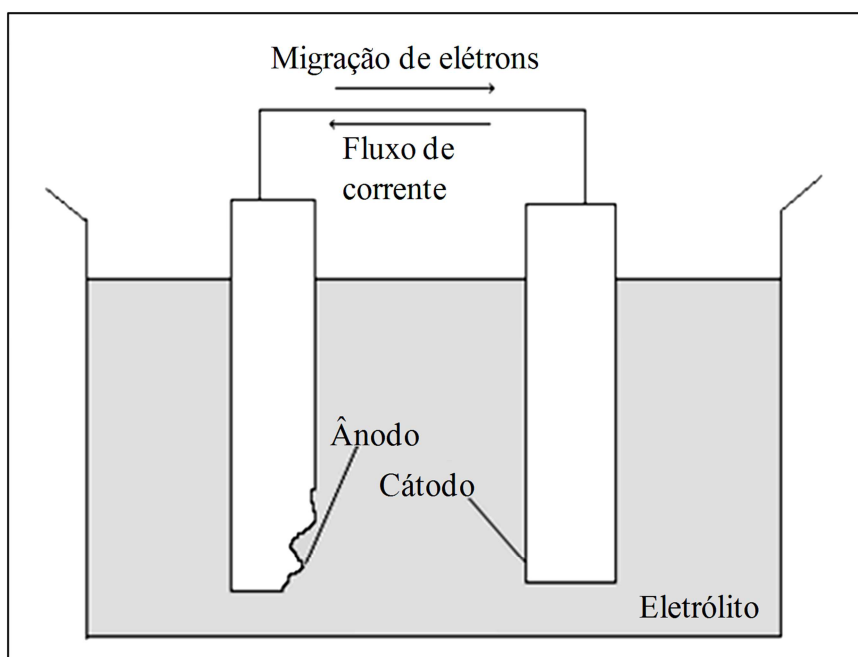


Figura 2.20. Célula eletroquímica ou pilha galvânica (GENTIL,1982).

2.3.2. Fundamentos eletroquímicos da corrosão em ambientes aquosos

A corrosão de metais em ambientes aquosos é quase sempre de natureza eletroquímica. Ela acontece quando duas ou mais reações electroquímicas ocorrem numa superfície do metal. Como resultado, alguns dos elementos de metal ou de liga mudam de um estado metálico para um estado não metálico. Os produtos de corrosão podem ser espécies dissolvidas ou produtos sólidos da corrosão, em ambos os casos, a energia do sistema é reduzida quando o metal é convertido em uma forma de energia mais baixa. Ferrugem do aço é o melhor exemplo conhecido de conversão de um metal (ferro) num produto de corrosão não metálico (ferrugem). As reações electroquímicas ocorrem uniformemente ou não sobre a superfície do metal (eletrodo). Como resultado da reação, a interface eletrodo - eletrólito adquire uma estrutura especial, em que fatores, como a separação de cargas entre elétrons no metal e íons na solução, a interação de íons com as moléculas de água, a adsorção de íons no eletrodo e a difusão de espécies, desempenham papéis importantes. Esta estrutura é chamada de *interface ou dupla camada eletroquímica* (MAREK, 1987).

Grahame (1941, apud BRETT e OLIVEIRA, 1993) observa que três zonas iônicas são formadas na dupla camada eletrolítica para compensar o excesso de carga sobre os eletrodos metálicos (Fig. 2.21), são elas numeradas a seguir:

a) Uma zona de íons que são adsorvidos entre a superfície do eletrodo metálico é o plano de aproximação, denominado plano interno de Helmholtz (IHP) (E_1).

b) A próxima zona é onde ficam a maioria dos cátions e alguns ânions. Este plano passa pelo centro dos íons solvatados mais próximos à superfície do metal e é chamado plano externo de Helmholtz (OHP) (E_2).

c) A outra zona contém cargas mistas que se estendem para o corpo da solução e é chamada de zona difusa (E_d).

A soma dos potenciais (E) das três zonas deve ser igual ao potencial do eletrodo metálico (E_m) entre elas, mas de sinal contrário.

Os planos interno e externo de Helmholtz formam a camada compacta que é independente da concentração de soluto. A zona difusa depende da quantidade de soluto e a sua espessura varia com a concentração, com o aumento do potencial (E), a concentração do eletrólito diminui a espessura da interface, enquanto que um aumento da temperatura e da permissividade (constante dielétrica) vai aumentar a espessura.

Consideram-se dois tipos básicos de interfaces, a interface idealmente polarizável e a interface não idealmente polarizável. A interface idealmente polarizável é a que tem um

sistema que, através da aplicação de uma corrente elétrica, varia seu potencial. Não há nenhuma carga para passar por ela, por isso não pode ser usado como um sistema de referência. Sua resistência de transferência é muito grande e tende ao infinito. A interface idealmente não polarizável é o sistema em que a passagem de uma corrente elétrica não afeta o seu potencial, têm cargas que passam por ele, está em equilíbrio termodinâmico e pode ser usado como sistema de referência. Neste caso, a resistência de transferência é muito pequena, no caso ideal é $R = 0$. É o tipo de interface apresentado pelos eletrodos de referência. A corrente que flui através de uma interface idealmente polarizável é uma corrente capacitiva, ou seja, impedindo-se a passagem de corrente elétrica, as cargas são armazenadas, formando o que é o capacitor ou dupla camada (Grahame, 1943 apud BRETT e OLIVEIRA, 1993).

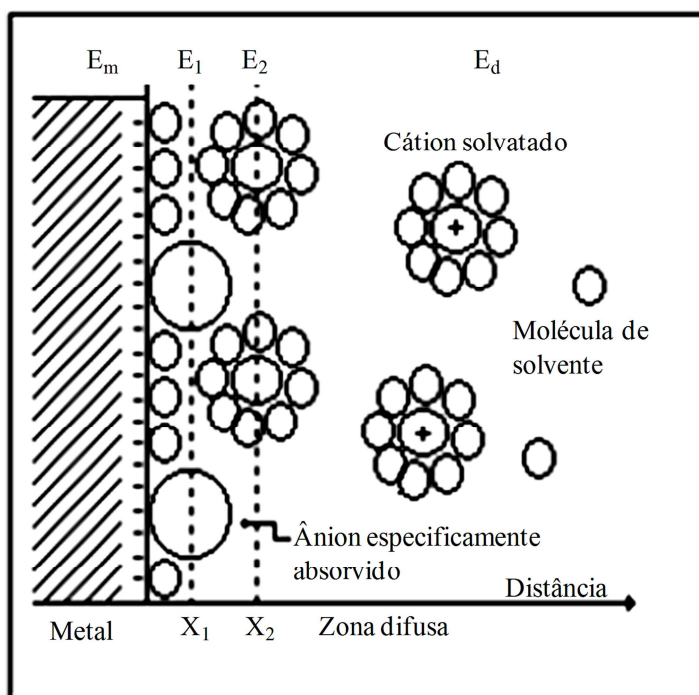


Figura 2.21. Dupla camada ou interface eletroquímica (Grahame, 1943 apud BRETT e OLIVEIRA, 1993).

2.3.3. Cinética da corrosão e polarização

Fazendo uma síntese da bibliografia consultada, pode-se dizer que a cinética na corrosão estuda a taxa na qual ocorre esse processo, ou seja, quanto de um metal por unidade de tempo está se dissolvendo em um determinado ambiente.

Em eletroquímica, o fluxo de elétrons gerados nas reações de dissolução (oxidação), que é igual ao fluxo de elétrons consumidos na reação de redução, é chamado de densidade de

corrente de troca de elétrons i_o , que é uma característica de um metal em equilíbrio (GENTIL, 1982).

Considerando-se o modelo da interface eletroquímica (Fig. 2.21), observa-se que a peça de metal não está em equilíbrio estático (supondo que a solução contém íons do mesmo metal da peça). A peça possui um equilíbrio dinâmico devido ao fato de existirem reações de oxidação onde a peça é dissolvida e de existirem reações de redução em que íons são depositados na peça. Estas reações ocorrem de forma contínua e simultânea, sendo igual na magnitude da carga transferida, mas na direção oposta. A velocidade com que é dissolvida a peça de metal é igual à velocidade com que os íons da solução são depositados. Em resumo, no equilíbrio, não existe um fluxo líquido de elétrons (Del VALLE; PÉREZ; MADRID, 2001).

Cada interface terá uma i_o característica e sua magnitude reflete a facilidade que tem a interface metal-solução para transferir e aceitar elétrons. Quanto maior i_o , maior a facilidade de transferir carga e vice-versa. A magnitude da i_o depende de considerações cinéticas, como temperatura, concentração iônica, agitação, etc. Portanto, como as taxas de oxidação e redução são iguais em magnitude, mas de sinal contrário, não haverá um fluxo de elétrons para fora do sistema e, portanto, é impossível medir i_o mediante um equipamento. Em equilíbrio, a corrente anódica i_a é igual à corrente catódica i_c ($i_o = i_a = i_c$).

Qualquer desvio da condição de equilíbrio altera o potencial do eletrodo e, instantaneamente, modificam as magnitudes das velocidades anódica e catódica, produzindo um fluxo líquido de elétrons (FONTANA, 1981).

Quando a peça de metal (MA) é conectada com outra peça de um metal diferente (MC), através de uma fonte de potencial, e submersa na solução com íons do metal MA, será possível estabelecer uma diferença de energia ΔE entre as placas para que exista um fluxo de elétrons entre esses metais. Na sequência, são modificadas as condições de equilíbrio iniciais nas interfaces dos dois metais

A peça de metal MA tende a se dissolver porque atua como o ânodo, passando à solução em forma de íons e, portanto, existirá um fluxo de elétrons gerados que viajam na direção do metal MC, agindo como catodo, através das conexões elétricas.

O fluxo de elétrons leva ao desvio dos potenciais de equilíbrio, de cada uma das fases, do seu valor inicial. Isto é conhecido pelo termo *polarização*, ou seja, o deslocamento do potencial de equilíbrio para outro valor por um fluxo de elétrons (RIVIE e UHLIG, 2008).

Essa variação de potencial pode ser representada da seguinte forma:

$$[1] E = E_{eq} + \eta \quad (\eta < 0)$$

Onde E é o potencial medido, E_{eq} é o potencial no equilíbrio e η é o sobrepotencial. Portanto, o sobrepotencial (η) é a medida do desvio das condições de equilíbrio.

Em particular, o sobrepotencial anódico η_a é igual:

$$[2] \eta_a = E_a - E_{eq}$$

E o sobre potencial catódico é:

$$[3] \eta_c = E_c - E_{eq}$$

Na Fig. 2.22, é apresentada a resposta de polarização do sistema exposto. Um metal pode ser polarizado por concentração, por ativação, ou por resistência (ôhmica) (GENTIL, 1982; WOLYNEC, 2003).

Na polarização por concentração, as reações de eletrodo são retardadas por razões ligadas à concentração das espécies reagentes. Ocorre frequentemente em eletrólitos parados ou com pouco movimento. O efeito de polarização resulta do aumento de concentração de íons de metal em torno da área anódica (baixando o seu potencial) e da diminuição de íons no entorno da área catódica. A polarização por concentração decresce com a agitação do eletrólito. É, portanto, um método eficiente para identificar a influência do fenômeno em um processo eletroquímico (GENTIL, 1982).

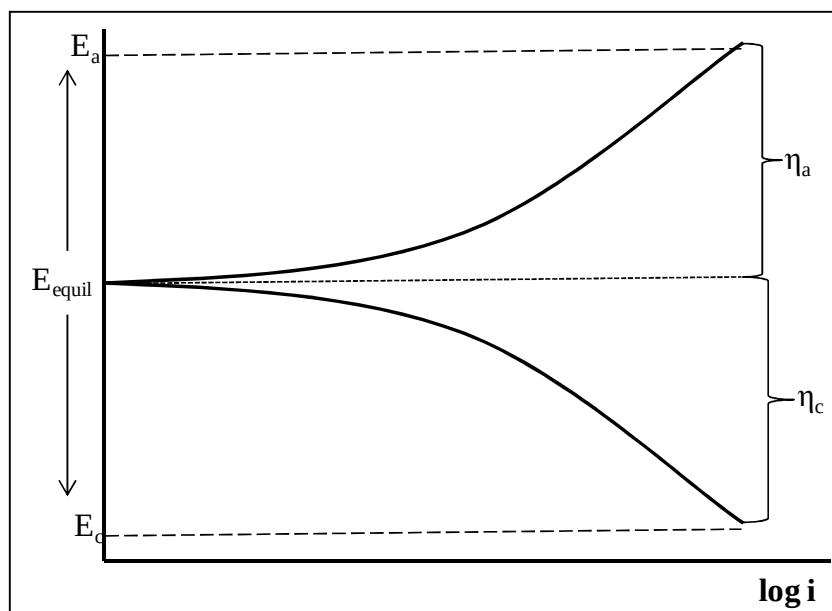


Figura 2.22. Resposta da polarização de um sistema eletroquímico (UHLIG, 2000).

A polarização por ativação é uma manifestação das mudanças relativas nas energias de ativação de dissolução e de deposição, quando o equilíbrio é perturbado. É sempre um

componente da polarização total, sendo importantes contribuições a partir dos efeitos de concentração e de resistência. A polarização é positiva (anódica) ou negativa (catódica) de acordo com a corrente líquida, se ela é uma dissolução ou deposição em curso (TALBOT e TALBOT, 1998).

A polarização ôhmica é consequência da resistência elétrica oferecida pela presença de uma película de produtos sobre a superfície do eletrodo. Ocorre devido à precipitação de compostos que se tornam insolúveis com a elevação do pH no entorno das áreas catódicas. Resulta de uma queda de $i \times R$, em que i é a densidade de corrente que circula na célula eletroquímica e R representa qualquer resistência existente na superfície do ânodo (eletrodo de trabalho) (GENTIL, 1982).

Em resumo, a cinética eletroquímica se baseia no estudo da corrente (i), no potencial (E) e no tempo (t) como função da velocidade de corrosão (Del VALLE; PÉREZ; MADRID, 2001).

2.4. Curvas de polarização anódica

A polarização é a mudança no potencial do estado de equilíbrio (E_0), como resultado do fluxo de corrente. A expressão gráfica da função potencial versus densidade de corrente é conhecida como *curva de polarização*.

A curva de polarização é a representação gráfica de um método de estudo de corrosão eletroquímica onde se realiza uma eletrólise, utilizando como eletrodo e eletrólito, respectivamente, o metal e o meio que se deseja estudar (Fig. 2.22). O ensaio pode ser conduzido com potenciais de eletrodo controlados, medindo-se, neste caso, os valores de corrente em função do potencial aplicado, $i = f(E)$, ou então, a corrente de eletrólise controlada, obtendo-se os valores de potencial em função da corrente, $E = f(i)$. Apenas o primeiro caso será tratado nesta dissertação, já que, procura-se conhecer o comportamento dos aços com a evolução do tempo de forma constante e não escalonada, ou seja, procura-se uma análise do comportamento de toda a região de polarização do aço e não só alguns potenciais específicos. Desta forma, as curvas obtidas em potencial controlado podem ser de dois tipos: potenciodinâmica e potencioestática (GENTIL, 1982).

As curvas potenciodinâmicas são aquelas que têm variação contínua do potencial de eletrodo em função do tempo t ; a medição de $i = f(t)$ produz $i = f(E)$ uma vez que se conhece E

= $f(t)$. Já as curvas potencioestáticas, têm variação descontínua do potencial no eletrodo, modificando-o gradualmente, ponto a ponto por patamares de potencial, e medindo-se a corrente correspondente para cada patamar após sua estabilização do sistema ou após um tempo determinado (GENTIL, 1982).

2.4.1. Passivação

A modificação do potencial de um eletrodo no sentido de melhorar a atividade (mais catódico ou mais nobre), devido à formação de uma película de produto de corrosão, é denominada de passivação (GENTIL, 1982). Alguns materiais metálicos, entre eles os aços inoxidáveis, podem se tornar passivos em determinados meios (GENTIL, 1982).

A passivação melhora a resistência à corrosão e é conseguida por oxidação, usando-se substâncias convenientes ou por polarização anódica. Em alguns casos, o filme de óxido formado pode ser facilmente destruído por um leve impacto. A passividade de um metal pode ser destruída por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogênios. Admite-se que a passivação seja causada por um filme muito fino de óxido na superfície metálica ou por um estado oxidado da superfície, que impede o contato entre o metal e o meio corrosivo. As curvas de polarização anódicas são importantes auxiliares para o estudo e identificação de sistemas metal/meio passiváveis (MENEZES, 2009).

Rivie e Uhlig (2008) definem um metal passivo como aquele que é sensivelmente polarizado por uma pequena corrente anódica, posteriormente, estes autores alteraram esta definição, e foram também chamados de metais passivos os que corroem apenas ligeiramente, apesar da sua tendência pronunciada a reagir num ambiente determinado. Segundo Rivie e Uhlig (2008), esta análise trouxe duas definições de passividade:

Tipo 1: Um metal é passivo se é substancialmente resistente à corrosão num determinado meio, como resultado de uma acentuada polarização anódica.

Tipo 2: Um metal é passivo se é substancialmente resistente à corrosão num determinado meio, apesar de uma tendência termodinâmica acentuada a reagir.

A curva de polarização, apresentada na Fig. 2.23, enfatiza um sistema passivo de Tipo 1 (1969 apud RIVIE e UHLIG, 2008), indicando que um metal torna-se passivo quando o seu potencial aumenta de uma direção positiva ou anódica (oxidante) para um potencial em que a densidade de corrente i (taxa de dissolução anódica) diminui (em muitos casos, por ordem de magnitude) para um valor menor do que a observada em um potencial menos anódico. Esta

redução ocorre mesmo que o potencial E para a dissolução anódica seja levado a um valor mais elevado, devido à formação da camada passiva.

Segundo a Fig. 2.23, três diferentes regiões de potencial são identificadas: a ativa, a passiva, e a transpassiva. Quando a densidade de corrente atinge a densidade de corrente crítica de primeira passivação i_{cpp} , no potencial de passivação E_p , o potencial permanece constante, enquanto que a densidade de corrente sofre uma acentuada queda até atingir a densidade de corrente passiva i_p ou densidade de corrente mínima i_{min} . É necessário continuar a descrição da curva, explicando também a transpassividade.

A norma ASTM (G15-83) fornece uma definição mais prática de passividade: “passivo, é o estado de uma superfície metálica caracterizada por baixas taxas de corrosão em uma região de potencial que é fortemente oxidante para o metal”.

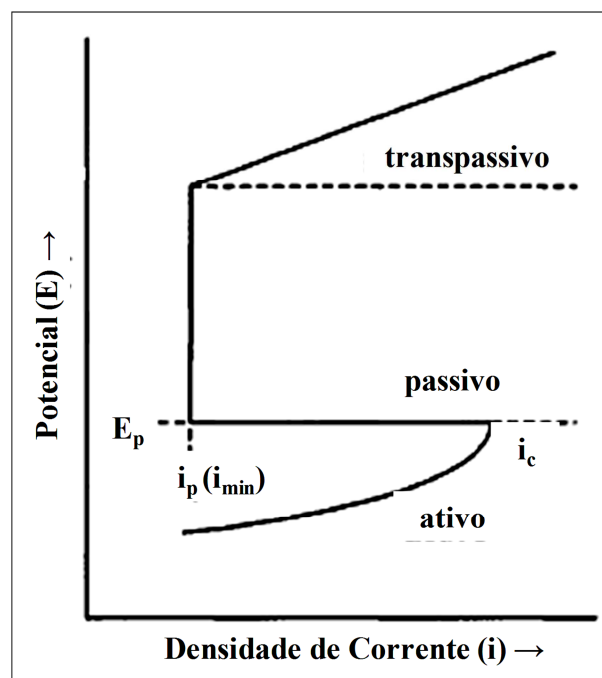


Figura 2.23. Curva de polarização anódica esquemática e idealizado para um metal passivo (UHLIG, 2000).

Na Fig. 2.24, é apresentado o comportamento de uma curva de polarização anódica para um sistema capaz de exibir passividade, em que o potencial E_{pit} é chamado de potencial de quebra, crítico ou de pite, sendo o potencial abaixo da região transpassiva em que a densidade de corrente aumenta após a quebra da passividade. Uma vez que a passividade é sujeita à degradação em potenciais superiores ao potencial ruptura E_{pit} , é iniciado o pite. A

intersecção da curva catódica 1 com a curva anódica de um sistema exibe os resultados passivos na quebra da passividade que conduz a pite, enquanto que a intersecção de 2 curva catódica a um potencial abaixo resulta em E_{pit} sem desagregação (UHLIG, 2000).

Hoar (1992) indicou que, geralmente, quatro condições são consideradas como necessárias para que a ruptura da camada passiva inicie ataque localizado: (1) potencial crítico, certo potencial crítico E_{pit} deve ser excedido. (2) espécies prejudiciais, por exemplo, os cloretos ou os haletos com peso atômico elevado, são necessários no meio para iniciar a degradação e propagar os processos localizados de corrosão como o pite. (3) Tempo de indução, existe um tempo de indução, o qual começa com o início do processo de degradação através da introdução de condições degradáveis e termina quando a densidade de corrosão localizada começa a subir. (4) Sítios localizados, a presença de sítios onde a degradação acontece.

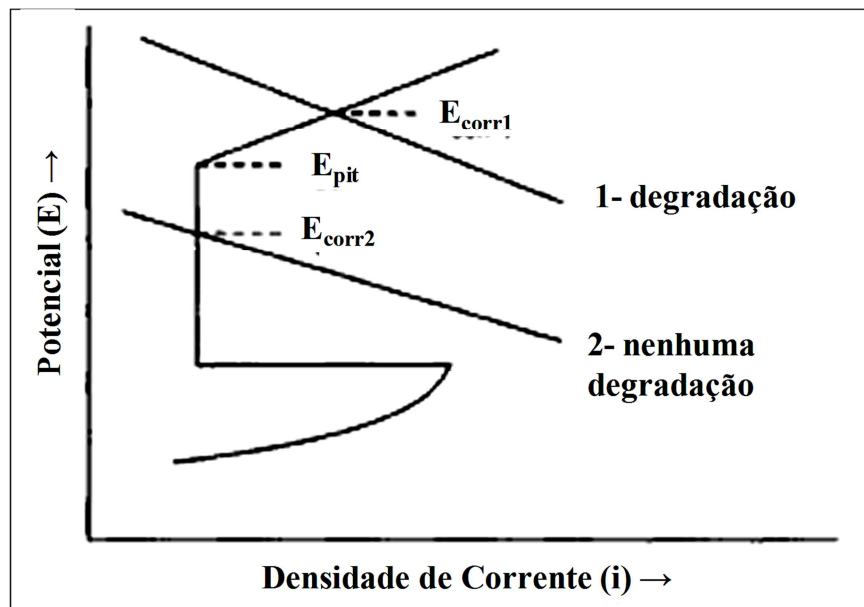


Figura 2.24. Curva de polarização anódica para um sistema capaz de exibir passividade, mas é sujeito à degradação em potenciais superiores ao potencial de pite E_{pit} (UHLIG, 2000).

2.4.2. Metodologia e montagem para realização de curvas potenciotáticas

A montagem para realização das curvas potenciotáticas é apresentada na Fig. 2.25. Seus principais componentes são um potenciostato, ligado aos eletrodos da célula eletroquímica, um sistema de aquisição de dados e um sistema de processamento de dados (“software”). O potencial entre a amostra ou eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, associado à

corrente circundante pelo eletrodo auxiliar, definirão as características de corrosão das amostras (eletrodo de trabalho).

a) Eletrodo de referência: Seu potencial é constante e conhecido, permitindo conhecer o potencial que existe no processo estudado.

b) Eletrodo de trabalho: Este é o objeto de estudo, ou seja, é o eletrodo para ser analisado.

c) Eletrodo auxiliar: É não polarizável e inerte. Fica unido ao eletrodo de trabalho, geralmente como catodo. Normalmente, é de platina ou grafite.

d) Potenciostato: É responsável por fornecer uma voltagem através de uma rampa de potencial entre o eletrodo de referência e eletrodo de trabalho. Por outro lado, também é responsável por medir a corrente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

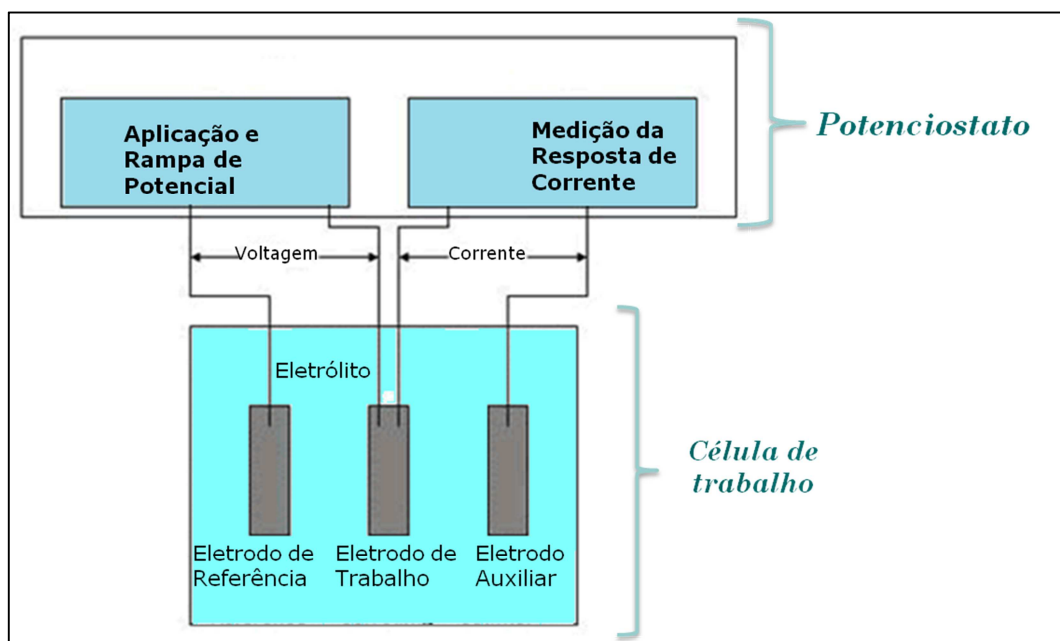


Figura 2.25. Montagem para obtenção das curvas de polarização. Aplicação de rampa de potencial.

2.4.3. Curvas de polarização anódica para aços inoxidáveis

Na Fig. 2.26, descreve-se, de forma geral, o comportamento dos aços inoxidáveis através de uma curva de polarização anódica extraída da revisão bibliográfica, tomando como referências principais Bieffer (1970), Tylor e Scully (1987) e Davies (1993, apud DA SILVA, 2011).

Da curva de polarização pode-se extrair informação característica para cada aço inoxidável e serve para se ter uma ideia de sua resistência à corrosão em determinado meio.

Da Fig. 2.26, consegue-se extrair (Bieffer, 1970; Tylor e Scully (1987)):

O potencial de corrosão (E_{corr}), que é o potencial onde se inicia a curva anódica e indica o potencial necessário para que o aço possa ser polarizado na zona ativa da curva anódica para determinado meio eletrolítico.

O potencial e densidade de corrente crítica da primeira passivação (E_{cpp} e i_{cpp}), sendo o potencial e a corrente nos quais o aço inicia seu processo de passivação. Quanto mais alto, mais difícil é o processo de passivação, ou seja, menor resistência à corrosão.

A corrente mínima (i_{min}), que é a mínima corrente alcançada pelo processo de passivação, quanto menor for esta corrente, melhor capacidade de passivação terá o aço.

O potencial de quebre ou potencial de pite (E_{pit}), que é o potencial onde extingue-se a passividade do material, iniciando um processo transpassivo. Quanto maior for este potencial, maior será a resistência à corrosão.

O potencial e densidade de corrente da segunda passivação (E_{csp} e i_{csp}), que são o potencial e a corrente correspondentes a uma nova e pequena passivação que, na sequência, leva a um processo de evolução de oxigênio.

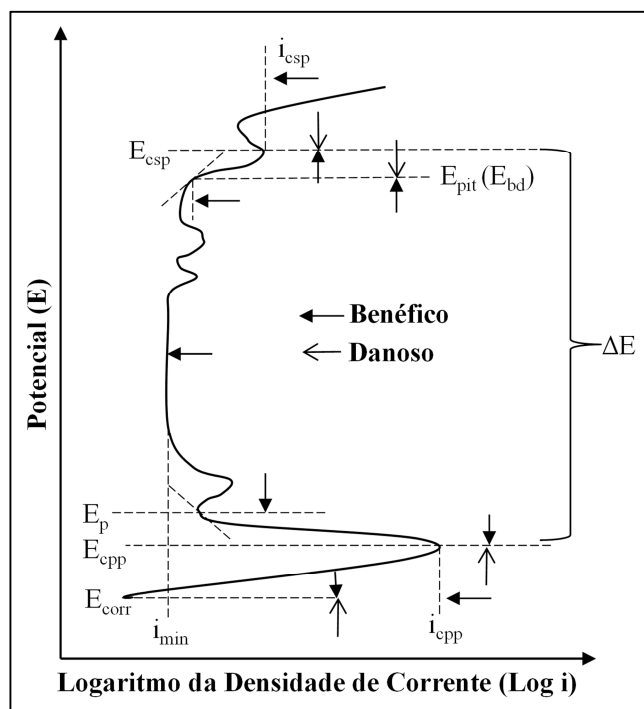


Figura 2.26. Resumo esquemático das curvas de polarização para aços inoxidáveis em meio de 1N H_2SO_4 . (BIEFER, 1970; DAVIES, 1993 apud DA SILVA, 2011).

A diferença (ΔE) entre o potencial da primeira passivação (E_{cpp}) e o potencial da segunda passivação (E_{csp}) pode-se entender como a região na que o aço possui um comportamento passivo, de maneira que, a maior diferença (ΔE) a resistência a corrosão será maior. Assim, entenda-se que os potenciais de primeira e segunda passivação atuam de forma antagônica, onde de maneira ideal se deseja uma um menor potencial de primeira passivação e um maior potencial de segunda passivação para que o ΔE seja o máximo possível.

2.4.4. Efeito dos elementos de liga em curvas de polarização anódica para aços inoxidáveis

Na Fig. 2.27, é apresentado um resumo esquemático da influência dos elementos de liga nas curvas de polarização para aços inoxidáveis, segundo Bieffer (1970), Tylor e Scully (1987) e Sedriks (1986).

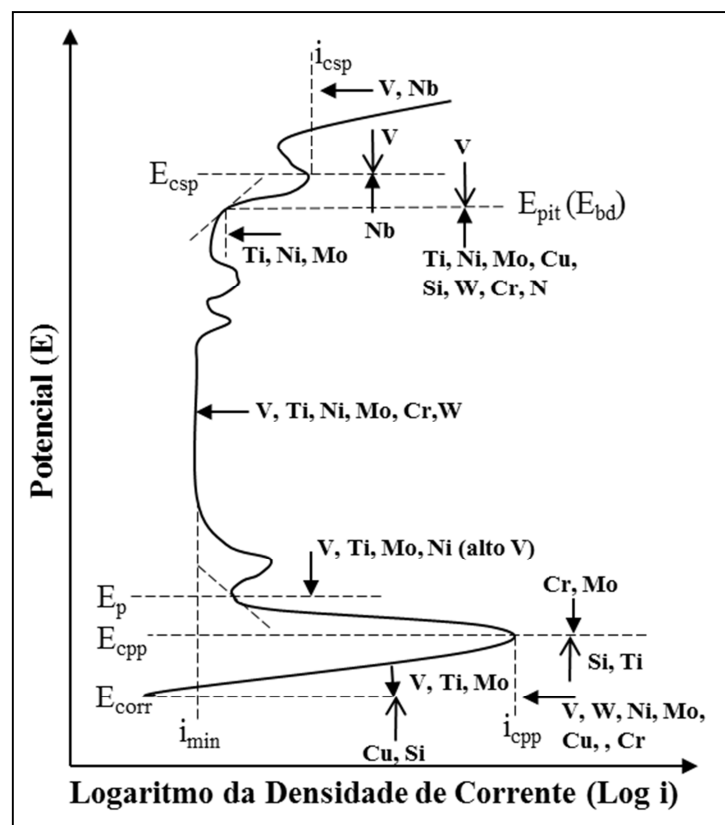


Figura 2.27. Resumo esquemático da influência dos elementos de liga nas curvas de polarização para aços inoxidáveis (BIEFER, 1970; TYLOR e SCULLY (1987); HORVART e UHLIG, 1969 apud UHLIG, 2000).

As adições de certos elementos de liga podem aumentar a resistência contra a corrosão. O cromo, como elemento de liga do aço inoxidável, expande o intervalo de potencial passivo. Desloca o potencial de passivação na direção ativa e o potencial de pite para valores mais nobres. O cromo também reduz a densidade de corrente passiva e a densidade de corrente crítica (Fig. 2.27).

A adição de molibdênio tem um efeito benéfico na passividade do aço inoxidável. O molibdênio move o potencial de pite na direção nobre e, assim, aumenta o intervalo de potencial passivo, como mostrado na Fig. 2.27. O molibdênio também reduz a densidade de corrente crítica da curva de polarização anódica. O nitrogênio e o silício movem o potencial de pite na direção nobre, por isso, estendem o intervalo de potencial passivo (Fig. 2.27). Outros elementos, como níquel, tungstênio e vanádio, também exercem efeito benéfico na curva de polarização, como é mostrado na Fig. 2.27. Portanto, a passividade do aço inoxidável está diretamente relacionada com a sua composição. Elementos como o cromo, o níquel, o molibdênio e o silício enriquecem a película passiva diminuindo a sua velocidade de dissolução (LOMBARDI, 1993).

Lombardi (1993) assegura que o nióbio beneficia a segunda passivação dos aços inoxidáveis. Seo *et al.* (1986) afirmaram que o nióbio enriquece a camada passiva, mas tanto ele como o titânio não são tão eficientes para este objetivo quanto outros elementos. Mas o estudo da influência na resistência à corrosão, feita pelo nióbio como elemento estabilizante nos aços inoxidáveis, ainda não está aprofundada, sendo muito escassas as referências bibliográficas a este respeito.

2.5. Corrosão em aços inoxidáveis

A corrosão é o ataque destrutivo de um metal por reação química ou eletroquímica com seu ambiente (RIVIE e UHLIG, 2008). Em alguns casos, o ataque químico acompanha deterioração física, como descrita pelos seguintes termos: tribo-corrosão, abrasão-corrosão, corrosão-erosão (LANDOLT; STEMP; MISCHLER, 2001; STACK,; LEKATOS; STOTT, 1995).

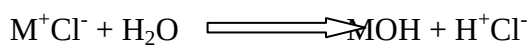
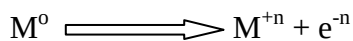
De acordo com (FONTANA, 1981) e (RIVIE e UHLIG, 2008), a corrosão dos aços inoxidáveis pode acontecer das seguintes formas: uniforme ou generalizada, por pite, por fresta, por fadiga e sob tensão, intergranular, galvânica e em altas temperaturas.

Para o trabalho desenvolvido, é de especial interesse os conceitos de corrosão por pite, por fresta, corrosão intergranular e corrosão generalizada.

2.5.1. Corrosão por pite

Na Fig. 2.28, ilustra-se o mecanismo do processo da corrosão por pite para um aço inoxidável.

A dissolução anódica do aço conduz à introdução de íons metálicos (M^+) em solução, provocando a migração de íons Cl^- . Por sua vez, o cloreto de metal reage com a água.



Isso faz com que o pH diminua. A reação catódica na área em torno do pite é a seguinte:

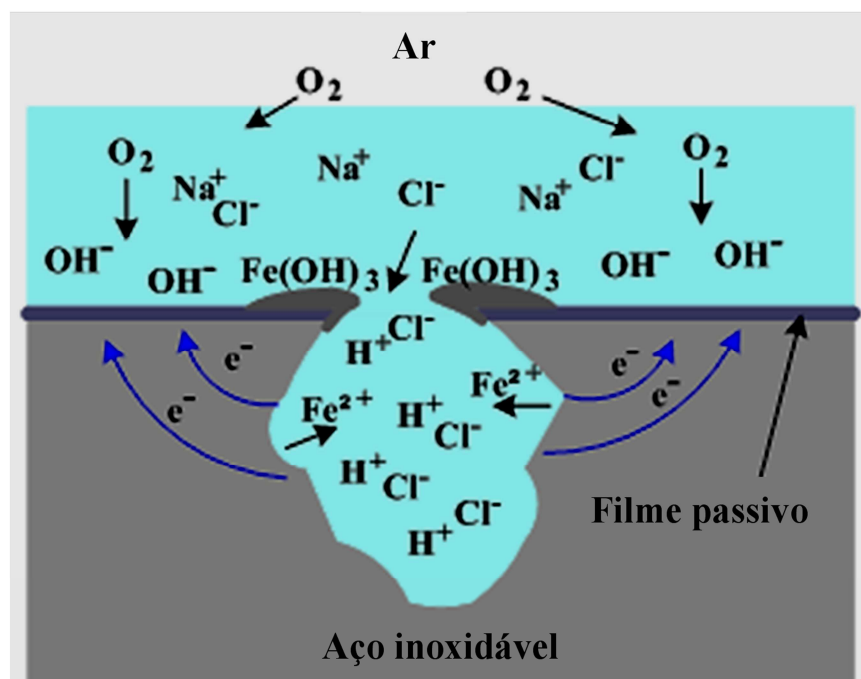
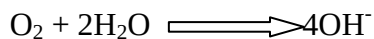


Figura 2.28. Fenômeno de propagação da corrosão por pite no aço inoxidável (http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?cache=cache&media=pitting_corrosio n.png).

Embora o fenômeno da propagação seja bem compreendido, o mecanismo inicial não está completamente lucidado. Este tem sido sempre associado com inclusões que são difíceis de evitar no processo siderúrgico. Aparentemente, as inclusões são rodeadas por uma região

empobrecida em cromo. O aumento do teor de Cr, Mo, ou a adição de N, aumenta a resistência à corrosão por pite (Del VALLE; PÉREZ; MADRID, 2001).

A corrosão por pite é o ataque local intenso em locais isolados, onde a passividade foi quebrada. Estes locais são muito pequenos e anódicos para as áreas circundantes, devido ao campo elétrico através da camada passiva. As resultantes células ativo-passivas estimulam ataques intensos sobre pequenos ânodos, conduzindo ao crescimento dos pites e inibindo a nucleação de novos pites nas vizinhanças imediatas dos já existentes. Isto estabelece um padrão de ataque em locais discretos amplamente distribuídos ao longo da superfície do aço. Os pites nucleiam após um tempo de indução finita e crescem mais progressiva e profundamente no aço. Eles podem perfurar aço de pequena espessura, tornando peças de aço inoxidável inservíveis, mesmo quando o ataque corrosivo geral é insignificante (AHMAD, 1998).

Em ambientes com conteúdo de cloro ou bromo em concentrações apreciáveis, todos os aços inoxidáveis tendem a corroer em áreas específicas, e formam buracos profundos chamados pites. Íons, tais como tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), também pode induzir este tipo de corrosão. Na ausência de passividade, como em cloretos de metal alcalinos desaerados, cloretos de metais não oxidante (por exemplo, $SnCl_2$ ou $NiCl_2$), ou cloretos de metal oxidante a pH baixo, a corrosão por pite não acontece. Isto se deve porque, em ambientes ácidos, a corrosão generalizada pode ser apreciável (RIVIE e UHLIG, 2008).

Na condição passiva, a densidade de corrente é da ordem de 10^{-9} A/cm², no pite, pode passar 1A/cm². Isto acontece porque a região anódica é muito pequena em comparação com a catódica. Para uma determinada corrente de corrosão, a velocidade de corrosão aumenta exageradamente nos pites (UHLIG, 2000).

Corrosão por pite, geralmente, consiste em duas etapas. A iniciação, na qual a integridade do filme passivo é desfeita em áreas localizadas e formam pites. E a propagação do pite a uma taxa que, muitas vezes, tende aumentar com o tempo, devido ao aumento de acidez dentro do pite (RIVIE e UHLIG, 2008).

2.5.2. Corrosão por fresta

É uma forma específica de pite em áreas confinadas (frestas) (UHLIG, 2000). Nos aços inoxidáveis, a causa é a presença do oxigênio na fresta, que leva à quebra da passividade e da criação de células ativo-passivo, nas quais a grande superfície passiva aberta estimula a corrosão na área ativa carente de oxigênio. Contaminação de cloreto pode ajudar na

despassivação, onde o grau de carência de oxigênio de outro modo seria marginal (AHMAD, 1998).

2.5.3. Corrosão intergranular

A corrosão intergranular é caracterizada por ataques localizados ao longo dos contornos de grão, ou imediatamente adjacentes a estes, enquanto a maior parte dos grãos permanece praticamente inalterada. Esta forma de corrosão é geralmente associada com os efeitos químicos de segregação ou fases específicas que precipitaram nos contornos de grão. Tal precipitação pode produzir zonas de menor resistência à corrosão na vizinhança imediata. Um exemplo clássico é a sensitização dos aços inoxidáveis. Contornos de grão, com precipitados ricos em cromo, levam a um esgotamento local do cromo imediatamente adjacente a estes precipitados, deixando essas áreas vulneráveis a ataque corrosivo em certos meios eletrolíticos (Fig. 2.29) (AHMAD, 1998).

As soluções que existem para prevenir a sensitização são:

- a) O decréscimo da percentagem de carbono no aço, o que torna mais difícil a formação de carbonetos.
- b) O uso de elementos de estabilização na liga, como Ti e Nb, que têm uma maior afinidade para o carbono que o cromo.

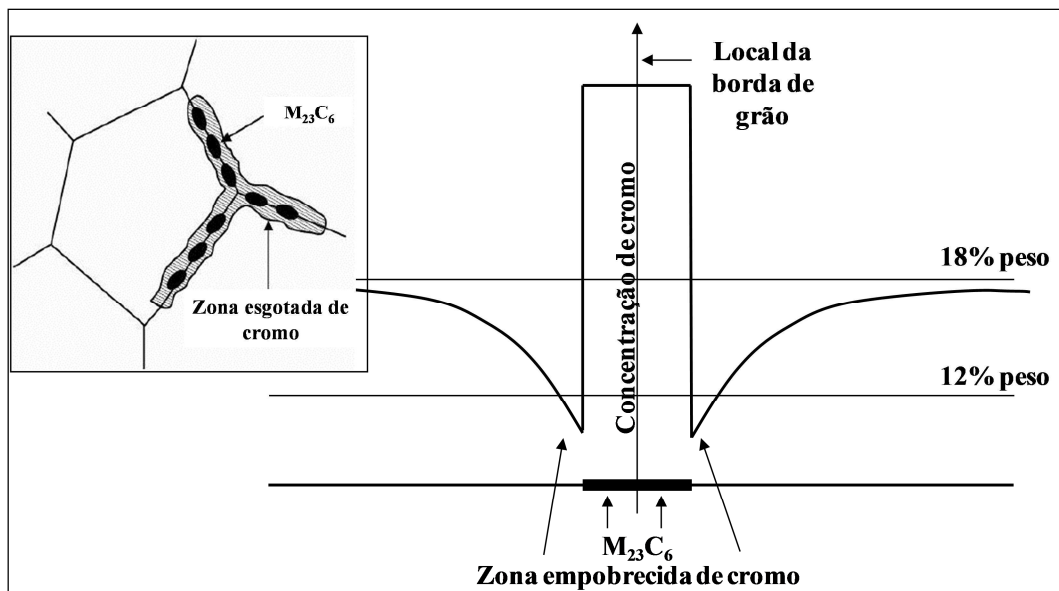


Figura 2.29. Sensitização dos aços inoxidáveis.