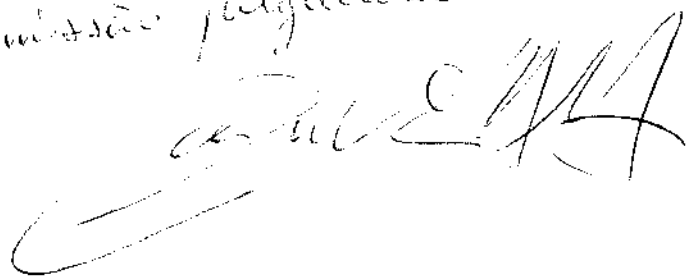


Este exemplar corresponde à
relação final da tese defendida
por Sebastião Elias Kuri e aprovada
pela comissão julgadora em 9/2/54



EFITO DA ADIÇÃO DE NÍOBIO NA FORMAÇÃO E
ESTABILIDADE DE FILMES DE ÓXIDOS SUPERFICIAIS
DE AÇOS INOXIDÁVEIS DE BAIXO TEOR DE CARBONO

SEBASTIÃO ELIAS KURI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

EFEITO DA ADIÇÃO DE NIÓBIO NA FORMAÇÃO E
ESTABILIDADE DE FILMES DE ÓXIDOS SUPERFICIAIS
DE AÇOS INOXIDÁVEIS DE BAIXO TEOR DE CARBONO

SEBASTIÃO ELIAS RURI

*Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia da Universidade Esta-
dual de Campinas, para obtenção
do Título de DOUTOR EM ENGENHARIA
MECÂNICA na modalidade MATERIAIS
E PROCESSOS.*

Orientador: Dr. Carlos V. D'Alkaine

Campinas
fevereiro/1984

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Dedico esse trabalho à Maria, Nidia,
Marília Gabriela e Marcelo que de
formas diferentes deram forças
para sua execução.*

Esta tese foi realizada graças a:

- Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências e Tecnologia - Departamento de Engenharia de Materiais;
- Projeto Nióbio através de Convênio da Fundação de Tecnologia Industrial (FTI) do Ministério da Indústria e do Comércio (MIC) e a Universidade Federal de São Carlos.
- Convênio FINEP-FNDCT nº 5.1.83.00.11.00.
- Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia de Campinas - Departamento de Engenharia Mecânica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Carlos V. D'Alkaine pela imprescindível orientação dedicada a esse trabalho, vinculada a profundos laços de amizade, que se fizeram presentes em todos os instantes.

Ao Prof. Dr. Mauricio Prates de Campos Filho pela orientação do Programa e pelas inesquecíveis discussões a respeito da vida universitária.

Agradeço também ao Prof. Dr. Dyonisio G. Pinatti pelo incentivo e pela discussão das idéias iniciais que deram origem a esse trabalho.

Aos colegas integrantes do Grupo de Metais do DEMa pelas sugestões e discussões valiosas.

A todo corpo técnico e administrativo do Departamento de Engenharia de Materiais, sempre dispostos a colaborar com empenho e dedicação. Um agradecimento especial ao Sr. Gilberto Firmino Fragiã como pela colaboração na operação do Forno de Indução, ao Sr. Silvio Aparecido Calciolati pelos serviços da Oficina Mecânica, ao Sr. Marco Antonio Militão de Lima Prieto pela operação do Microscópio Eletrônico de Varredura, aos Srs. Carlos Francisco Daló e Donizetti B. Gimenez, pelos serviços junto ao Laboratório Fotográfico.

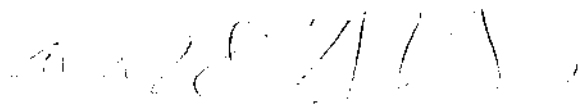
Ao Sr. Lauro Cotrim pelo excelente trabalho de datilografia.

Ao Sr. Raimundo Garbelotti Filho pela qualidade dos desenhos.

Finalmente, agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização desse trabalho.

TESE DE DOUTORAMENTO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DE
CAMPINAS, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 09 DE FEVEREIRO
DE 1984.

COMISSÃO JULGADORA:



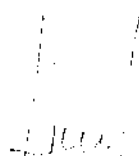
Dr. Carlos V. D'Alkaine - Orientador

Dr. Maurício Prates de Campos Filho

Dr. Ettore Bresciani Filho



Dr. Marco Antonio Guglielmo Cecchini



Dr. Amauri Garcia

RESUMO

Neste trabalho estuda-se o efeito da adição de elevados teores de Nióbio (até 2% em peso) na formação e estabilidade de óxidos superficiais formados sobre aços inoxidáveis de baixo teor de carbono.

Propõe-se um modelo físico de crescimento do filme de óxido superficial, admitindo-se uma distribuição de energia livre superficial sobre um eletrodo sólido policristalino. Foi verificado o efeito do Nióbio no coeficiente de transferência de carga e na densidade de corrente na interface metal-filme, utilizando-se o modelo proposto.

Analizou-se o efeito do Nióbio na região de início da transpassividade em função da alteração das características semicondutoras do óxido superficial.

Em seguida à região de transpassividade ocorre uma passivação secundária e uma segunda região transpassiva que ocorre simultaneamente com evolução de oxigênio. Nesta faixa de potenciais, as transformações que ocorrem no filme de óxido superficial são dependentes do potencial e da velocidade de varredura. Para baixas velocidades ($v \leq 20$ mV/seg) a taxa de transformação do filme é maior que a velocidade de variação do potencial, o que permite um rearranjo do filme para cada potencial.

O envelhecimento eletroquímico a potenciais anódicos dentro da região passiva indica que o Nióbio influencia o processo de redução do filme de óxido superficial crescido em condições potencioestáticas ou potenciodinâmicas.

ABSTRACT

The effect of high level Niobium additions (up to 2 weight per cent) in the formation and stability of superficial oxide films grown on low carbon stainless steels was studied.

A physical model is proposed to explain the oxide films growth, take into account the superficial free energy distribution on the polycrystalline solid electrode. This model allows the calculation of the charge transfer coefficient and interfacial metal-film current density and the evaluation of the Niobium effect on these parameters.

It was analysed the Niobium influence in the beginning of the transpassivity region with respect of the superficial oxide semiconductor characteristic changes.

After the transpassivity region a second passivity and a second transpassivity region occur simultaneously with oxygen evolution. In these regions the superficial oxide films transformations are potential and sweep velocities dependent. For low velocities ($v \leq 20$ mV/s) the film transformation rate is greater than the potential changes which allows a film rearrangement for each potential.

The electrochemical ageing in the anodic potential inside the passive region shows that the reduction process of the passivating film grown in potentiostatic or potentiodynamic conditions is affected by the Niobium content.

RELAÇÃO DE FIGURAS E TABELAS

Tabela 1.1	Composição química padrão de aços inoxidáveis comerciais	3
Tabela 1.2	Composição química não padronizada de aços inoxidáveis comerciais	6
Tabela 1.3	Produção brasileira de inoxidáveis - Fonte IBR ..	10
Tabela 1.4	Resistência à corrosão do Nióbio metálico em diversos meios	13
Tabela 1.5	Prazos estimados para a exaustão das reservas atualmente conhecidas de alguns metais ⁽¹¹⁾	14
Figura 2.1	Efeito do Carbono na solubilidade de carbonetos em aço 18%Cr-8%Ni	17
Figura 2.2	Diagrama térmico Fe-Cr-Ni ⁽¹⁴⁾	18
Figura 2.3	Diagrama estrutural para aços Cromo e aços Cromo-Níquel. Diagrama de Schaeffler ⁽¹⁷⁾	19
Figura 2.4	Efeito de elementos de liga no endurecimento por solução sólida na austenita ⁽²⁴⁾	22
Figura 2.5	Relação entre variação no parâmetro de rede devido ao soluto e o aumento da tensão convencional de escoamento ⁽²⁵⁾	23
Tabela II.1	Aumento na tensão convencional de escoamento (ton/in ²) por porcentagem em peso de elemento de liga ⁽²³⁾	23
Tabela II.2	Endurecimento por solução sólida para o limite de resistência à tração ⁽²³⁾	24
Figura 2.6	Reações de transferência de carga numa interface metal-solução	27
Figura 2.7	Energias envolvidas numa reação de transferência de carga	28
Figura 2.8	Relação entre $\Delta G_c^\ddagger$ e $\Delta G_a^\ddagger$ para os casos de $E = E_e$; $E > E_e$ e $E < E_e$	28
Figura 2.9	Representação esquemática da variação da energia livre padrão de ativação dos processos anódico e catódico com o potencial aplicado	29

Figura 2.10	Dependência da corrente i com a sobretensão η ...	30
Figura 2.11	Ocupação de níveis de energia e a densidade de corrente resultante pelo efeito de tunelamento, como função da sobretensão para um sistema redox: metal inerte/sistema redox ⁽²⁸⁾	33
Figura 2.12	Ocupação de níveis de energia e densidade de corrente resultante pelo efeito do tunelamento, como função da sobretensão para um sistema semicondutor/sistema redox ⁽²⁸⁾	34
Figura 2.13	Representação esquemática dos processos anódicos sobre um metal	35
Figura 2.14	Energia de migração de íons num filme de óxido em função da distância da superfície, a) Sem campo elétrico; b) com campo elétrico.....	39
Figura 2.15	Perfil de concentração para crescimento de filme anódico. a) Migração cátion e ânion intersticial; b) migração de cátion e vacância ⁽⁷⁵⁾	41
Figura 2.16	Várias reações possíveis para um sistema metal-filme passivo-eletrólito ⁽³⁸⁾	42
Figura 2.17	Diagrama esquemático do potencial através de um filme passivo	43
Tabela II.3	Critério de diagnóstico da redução eletroquímica de cátions em termos do coeficiente de transferência anódico (α_a) e catódico (α_c) ⁽⁴⁰⁾	47
Figura 2.18	Condições que favorecem dissolução de estado sólido	49
Figura 3.1	Adsorção de água sob condições: a) anódica; b) catódica ⁽⁴¹⁾	52
Figura 3.2	Condições galvanostáticas para determinação de i_L	55
Figura 3.3	Densidade de corrente i_L para formação da camada passiva em função da corrente de corrosão estacionária ⁽⁴²⁾	55
Figura 3.4	Curvas de polarização potenciodinâmica para o Ferro a diferentes velocidades de varredura em solução de fosfato de potássio 0,1 M mais tetraborato de sódio 0,05 M como solução tampão para diferentes valores de pH ⁽⁴³⁾	57

Figura 3.5	Relação entre intensidade de pico versus $v^{1/2}$ (43).	58
Figura 3.6	Perfil de concentração para liga Fe-3%Ti oxidado anodicamente por 1 hora a 0,60 V (SHE) em solução de fosfato com pH igual a 3,0 ⁽⁴⁴⁾	59
Figura 3.7	Relação entre ΔM_{Ti} e carga elétrica para Fe-3%Ti sujeito à dissolução ativa ou passivação ⁽⁴⁴⁾	60
Figura 3.8	Esquema de camadas de óxido ⁽⁴⁵⁾	62
Figura 3.9	Modelo para estrutura de banda de camada passiva do Fe para três potenciais característicos ⁽⁴⁶⁾ ..	63
Tabela III.1	Composição de filmes passivos para diferentes aços inoxidáveis ⁽⁴⁸⁾	66
Figura 3.10	Comparação da composição do filme passivo e do aço ⁽⁴⁸⁾	67
Figura 3.11	Curvas de polarização do aço inoxidável 18-8 e dos metais Fe, Cr e Ni ⁽⁷⁰⁾	68
Figura 3.12	a) Espessura do filme medida por elipsometria, capacitância e resistividade do filme passivo medida através de impedância da superfície passivada a 1 kHz. b) i. circuito proposto para a impedância da superfície passiva e ii. modelo da superfície passivada, para duas condições de potenciais ⁽⁴⁹⁾	71
Figura 3.13	Razão da altura dos picos do Cr e Ni em relação ao Fe em função do potencial de passivação obtido por ESCA, para dois tempos de crescimento do filme ⁽⁴⁹⁾	71
Figura 3.14	Análise de AES. a) 304 passivado a 0,8 V em 5% H_2SO_4 por 5 minutos; b) Idem para 316 ⁽⁵⁰⁾	72
Figura 3.15	Curvas de polarização obtidas por voltametria cíclica em ácido sulfúrico à diferentes velocidades de varredura ⁽⁵²⁾	73
Figura 3.16	Perfil de concentração na superfície de um aço 18%Cr-9%Ni ⁽⁵⁴⁾	76
Figura 3.17	Curvas de decaimento de corrente para liga amorfa Fe-10% at Cr-13% at P-7% at C e aço 304 após cessação da abrasão durante polarização à 300 mV (SCE) ⁽⁵⁹⁾	80

Figura 3.18	Relação entre $\log i_a$ versus o inverso da espessura da camada de óxido ($\frac{1}{L}$) a AE constante ⁽⁶⁰⁾ ...	83
Figura 3.19	a) Energia eletrocapilar para formação de um poro num filme fino de óxido superficial em função do raio do poro e do potencial de eletrodo, para distintos potencial de eletrodo. b) Energia para nucleação de um filme superficial sobre um eletrodo, para um dado potencial de eletrodo ⁽⁶¹⁾	86
Figura 3.20	a) Energia de ativação para a formação de um poro em função do potencial de eletrodo, para duas diferentes tensões superficiais da interface metal/eletrolito. b) Barreira de ativação para nucleação de um filme de óxido sobre um metal em função do potencial de eletrodo ⁽⁶¹⁾	67
Figura 3.21	Diagrama esquemático dos níveis de energia de elétrons, distribuição de potencial, diferença de potencial na interface filme-eletrolito e velocidade de dissolução de um filme fino de óxido estequiométrico ⁽⁶¹⁾	89
Figura 3.22	Curvas de polarização anódica do Fe e Ni em H_2SO_4 e a estrutura da banda de energia do elétron do filme passivo no potencial E_{bp} . E_{TR} é o potencial de transpassivação ⁽⁶¹⁾	90
Figura 4.1	Esquema do cadinho usado nas fusões dos aços inoxidáveis	92
Figura 4.2	Esquema da câmara de fusão do forno de indução à vácuo	93
Figura 4.3	Parte interna da câmara com detalhamento da unidade de fusão	94
Figura 4.4	Vista geral do forno de indução à vácuo	94
Tabela IV.1	Composição do aço 1005 usado como carga base	95
Figura 4.5	Etapas de preparação dos corpos de prova	98
Figura 4.6	Macroestrutura do lingote fundido. Tamanho natural	99
Figura 4.7	Dimensões dos corpos de prova proporcionais para o ensaio de tração, segundo norma ABNT-MB-4, modificado em relação ao seu comprimento útil	102

Figura 4.8	Fotografia mostrando acoplamento dos corpos de prova na Máquina Instron modelo 1127	103
Figura 4.9	Curva típica força x alongação	105
Figura 4.10	Esquema da montagem utilizada nos ensaios de polarização	107
Figura 4.11	Sistema eletroquímico PAR, modelo 370	108
Figura 4.12	Cela de polarização	109
Figura 4.13	Montagem esquemática do eletrodo de trabalho	110
Tabela V.1	Composição química dos aços inoxidáveis	112
Figura 5.1	Posicionamento dos aços A (), B (O), C (X) e D (A), no diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis ⁽⁶²⁾	113
Figura 5.2	Análise dos aços B, C e D com relação à solubilidade do carboneto de Nióbio e sua razão estequiométrica, segundo Keown ⁽⁶³⁾	115
Figura 5.3	Microestruturas das amostras AL, BL, CL e DL	116
Figura 5.4	Microestruturas das amostras AL100, AL1200 e AL1300	118
Figura 5.5	Microestruturas das amostras BL100, BL1200 e BL1300	119
Figura 5.6	Microestruturas das amostras CL100, CL1200 e CL1300	120
Figura 5.7	Microestruturas das amostras DL100, DL1200 e DL1300	121
Figura 5.8	Variação da tensão de escoamento (σ_e) em função da temperatura de solubilização	123
Figura 5.9	Variação da tensão de escoamento (σ_e) em função do teor de Nióbio	124
Figura 5.10	Porcentagem de redução em área na fratura versus temperatura de solubilização	126
Figura 5.11	Porcentagem de redução em área na fratura versus teor de Nióbio	127
Figura 5.12	Tensão máxima de resistência em função da temperatura de solubilização	128

Figura 5.13	Tensão máxima de resistência versus teor de NiO bio	129
Figura 5.14	Variação da tensão de ruptura em função da tempe- ratura de solubilização	130
Figura 5.15	Variação da tensão de ruptura em função da porcen- tagem de NiO bio	131
Figura 5.16	Fratografia das amostras AL1100; BL1100; CL1100 e DL1100	133
Figura 5.17	Fratografia das amostras AL1200; BL1200; CL1200 e DL1200	134
Figura 5.18	Fratografia das amostras AL1300; BL1300; CL1300 e DL1300	135
Figura 5.19	Curva de polarização, obtida por voltametria cíc- lica para amostras AL1300 e DL1300	139
Figura 5.20	Corrente crítica de passivação (i_c) em função do teor de NiO bio para diferentes temperaturas de so- lubilização	140
Figura 5.21	Curvas de polarização ponto a ponto das amostras AL1100, CL1100 e DL1100 em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2\text{N}$	141
Figura 5.22	Curvas de polarização ponto a ponto das amostras AL1300, CL1300 e DL1300 em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2\text{N}$	142
Figura 5.23	Varredura no sentido catódico para amostras AL1300 e DL1300 após varredura anódica, em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2\text{N}$..	144
Figura 5.24	Varredura catódica, após varredura anódica segui- da de envelhecimento eletroquímico por 30 minutos a +700 mV em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2\text{N}$	145
Figura 5.25	Varredura catódica em $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,2 \text{ M}$, após varre- dura anódica em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2\text{N}$	147
Figura 5.26	Varredura catódica em $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0,2 \text{ M}$, após varredu- ra anódica e 30 minutos de envelhecimento eletro- químico em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2\text{N}$	148
Figura 5.27	Curvas voltamétricas no sentido catódico, a par- tir de diferentes valores de E_{max} , atingido na varredura anódica anterior para AL1300	149
Figura 5.28	Voltametria em função da velocidade de varredura para o pico a_1 e amostra CL1300	151

Figura 5.29	Relação i_{pa1} versus v para amostras AL1300, CL1300 e DL1300	152
Figura 5.30	Relação E_{pa1} versus $\log v$ para as amostras AL1300, CL1300 e DL1300	153
Figura 5.31	Relação q_{a1} versus $v^{-1/2}$ para as amostras AL1300, CL1300 e DL1300	154
Figura 5.32	Voltametria no sentido anódico em função da velocidade de varredura para o pico a_2 da amostra AL1300	156
Figura 5.33	Voltametria no sentido catódico em função da velocidade de varredura para o pico a_2 da amostra AL1300	157
Figura 5.34	Relação i_{pa2} versus $v^{1/2}$	158
Figura 5.35	Relação i_{pa2} versus $v^{1/2}$	159
Figura 6.1	Resumo esquemático dos picos que aparecem nas curvas de polarização	164
Figura 6.2	Anisotropia do módulo de Young para monocristais de Fe-3%Si ⁽⁹⁴⁾	167
Tabela VI.1	Módulo de elasticidade de alguns metais ⁽⁹⁴⁾	168
Figura 6.3	Representação esquemática da distribuição de energia livre superficial num eletrodo sólido polícristalino	169
Figura 6.4	Modelo de crescimento do filme de passivação, enquanto estiver controlado na interface metal/filme	171
Figura 6.5	Representação esquemática do pico a_1	173
Figura 6.6	Representação esquemática das correntes correspondentes ao pico a_1 em função das correntes i_1 e i_2	175
Figura 6.7	Modelo físico do crescimento de óxido superficial sobre um eletrodo sólido de aço inoxidável	177
Figura 6.8	Redução do gradiente de potencial devido ao crescimento do óxido e a um ϕ_a constante	185
Figura 6.9	Relação i_p versus $v^{(1-n)}$	190
Figura 6.10	Relação $\ln (i_p - i_{lp} / i_{lp})$ versus $\ln v$	191

Tabela VI.2	Valores numéricos para $(1-n)$, i_{lp}^0 , K_1 e $\alpha_{M/F}$ para as amostras AL1300, CL1300 e DL1300	192
Figura 6.11	Relação E_p versus $\ln(i_p - i_{lp}^0)$	193
Tabela VI.3	Relação de $\alpha_{M/F}$ e $i_{M/F,2}^0$ em função do teor de NiO bio	192
Figura 6.12	Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , i_2^0 , i_1 e $(i_1^0 + i_d)$, para AL1300 a velocidade de varredura de 10 mV/seg	195
Figura 6.13	Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , i_2^0 , i_1 e $(i_1^0 + i_d)$, para CL1300 a velocidade de varredura de 10 mV/seg	196
Figura 6.14	Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , i_2^0 , i_1 e $(i_1^0 + i_d)$, para DL1300 a velocidade de varredura de 10 mV/seg	197
Figura 6.15	Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , i_2^0 , i_1 , $(i_1^0 + i_d)$, para AL1300 a velocidade de varredura de 100 mV/seg	198
Figura 6.16	Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , i_2^0 , i_1 , $(i_1^0 + i_d)$, para CL1300 a velocidade de varredura de 100 mV/seg	199
Figura 6.17	Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , i_2^0 , i_1 e $(i_1^0 + i_d)$, para DL1300 a velocidade de varredura de 100 mV/seg	200
Tabela VI-4	Valores de i_{lp}^0 para diferentes velocidades de varredura	204
Figura 6.18	Variação de i_1 com a velocidade de varredura para AL1300	202
Figura 6.19	Reta de Tafel da reação de evolução de hidrogênio para os diferentes aços	203
Figura 6.20	Ataque da ferrita delta na amostra DL1300 e revelação de grão na amostra AL1300	205
Figura 6.21	Efeito da varredura e da interrupção da varredura na corrente do pico a_2 , para o aço AL1300	207
Figura 6.22	Relação $\ln i$ versus E no início da 1ª transpassividade para AL1300 e velocidades de varredura menores ou iguais a 20 mV/s	209

Figura 6.23	Concentração de Ferro, Cromo e Níquel em função do tempo num ensaio de perda de massa da amostra AL1300, na região da 1 ^a transpassividade	210
Figura 6.24	Concentração de Ferro, Cromo e Níquel em função do tempo num ensaio de perda de massa da amostra AL1300, na região da 2 ^a passividade	211
Figura 6.25	Concentração de Ferro, Cromo e Níquel em função do tempo num ensaio de perda de massa da amostra AL1300 na região da 2 ^a transpassividade	212
Tabela VI.5	Dissolução do aço AL1300 a diferentes potenciais. Análise por espectrometria de absorção atômica ..	208
Figura 6.26	Óxidos superficiais formados por envelhecimento eletroquímico dentro da região da 1 ^a transpassividade ($E = 1120$ mV)	214
Figura 6.27	Óxidos superficiais formados por envelhecimento eletroquímico dentro da região da 2 ^a passividade ($E = 1430$ mV)	215
Figura 6.28	Óxidos superficiais formados por envelhecimento eletroquímico dentro da região da 2 ^a transpassividade ($E = 1720$ mV)	216
Figura 6.29	Carga do pico c_1 (q_{c1}) e carga do pico c_2 (q_{c2}) versus $E_{\max}$	218
Figura 6.30	Diagrama esquemático do comportamento do potencial através do filme passivo ⁽³⁸⁾	219
Figura 6.31	Representação esquemática de um semicondutor parcialmente degenerado através de modelo de bandas ⁽⁶¹⁾	221
Figura 6.32	Potencial do pico c_1 em função do $E_{\max}$	222
Figura 6.33	Carga do pico c_1 (q_{c1}) versus $\ln v$	222

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
COMISSÃO EXAMINADORA	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT'	iv
LISTA DE FIGURAS E TABELAS	v
1- ASPECTOS GERAIS E RELEVÂNCIA DESTA TRABALHO	1
1.1- Aspectos do desenvolvimento tecnológico dos aços inoxidáveis	1
1.2- Produção de aços inoxidáveis no Brasil	10
1.3- O Nióbio como elemento de ligas nos aços inoxidá <u>ve</u> veis	10
1.4- Resistência à corrosão do Nióbio metálico	12
1.5- Perspectivas quanto ao fornecimento de matérias primas na indústria dos aços inoxidáveis	12
1.6- Relevância e objetivo deste trabalho	14
2- FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
2.1- Introdução	16
2.2- Aspectos da metalurgia física dos aços inoxidá <u>ve</u> veis austeníticos	20
2.3- Reações de transferência de carga numa interface metal/solução	26
2.4- Passividade de metais	32
2.4.1- Teorias da passividade	36
2.4.1.1- Teoria da Adsorção	36
2.4.1.2- Teoria do filme de Óxido	37
2.4.2- Dissolução de Óxidos	43
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	50
3.1- Passivação do Ferro	50
3.2- Modelos de filmes passivos semicondutores	61
3.3- Caracterização de filmes de óxidos superficiais sobre aços austeníticos	65

3.4- Filmes de Óxidos superficiais com estrutura amor <u>fa</u>	78
3.5- Ruptura anódica de filmes passivos	81
4- EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	91
4.1- Preparação das ligas	91
4.1.1- Fusão à vácuo	91
4.1.2- O forno à vácuo	91
4.1.3- Matérias primas	95
4.1.4- Sequência de operações do forno de indu <u>ção</u>	96
4.1.5- Tratamento termomecânico	97
4.2- Ensaio Mecânicos	100
4.2.1- Ensaio de tração	100
4.3- Fratografia	104
4.4- Ensaio de corrosão	104
4.4.1- Sistemas de polarização	106
5- RESULTADOS EXPERIMENTAIS	111
5.1- Microestruturas	111
5.2- Ensaio de tração	122
5.3- Fratografia	132
5.4- Corrosão	137
6- DISCUSSÃO	160
6.1- Análise qualitativa da microestrutura e comporta <u>mento</u> mecânico à temperatura ambiente	160
6.2- Aspectos gerais das curvas de polarização	163
6.3- Desenvolvimento de um modelo quantitativo para o crescimento do filme de óxido superficial no pi <u>co</u> a_1	166
6.4- Aplicação do modelo proposto aos resultados expe <u>ri</u> mentais	188
6.5- Análise qualitativa do pico a_2	204
6.6- Discussão qualitativa dos picos da varredura ca <u>t</u> ódica	217

7- RESUMO DAS CONCLUSÕES	223
8- SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	225
9- BIBLIOGRAFIA	226

1- ASPECTOS GERAIS E RELEVÂNCIA DESTA TRABALHO

1.1- Aspectos do Desenvolvimento Tecnológico dos Aços Inoxidáveis

O início do desenvolvimento dos aços inoxidáveis ocorreu por volta de 1910 na Europa (Inglaterra e Alemanha). Na década seguinte, algumas empresas norte americanas iniciaram a produção comercial dessas ligas. Em 1920 as primeiras remessas de aços do tipo 18%Cr 9%Ni foram usadas na França numa leiteria e numa cervejaria. A partir daí o desenvolvimento dos aços inoxidáveis continuou em ritmo acelerado.

Em 1945 apareceram os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação⁽¹⁾.

Atualmente os aços inoxidáveis podem ser divididos em quatro grandes grupos:

a) Aços inoxidáveis martensíticos: podem ser endurecidos por tratamento térmico. Este tratamento aumenta a resistência mecânica e diminui a ductilidade. São usados geralmente em condições nas quais se deseja moderada resistência à corrosão, aliada a uma alta dureza e elevada resistência mecânica.

Estes aços possuem de 12-17%Cr, 0-4%Ni, 0,1-1,0%C e eventualmente adições de Molibdênio, Vanádio, Nióbio, Alumínio e Cobre. Alguns de seus empregos típicos são a fabricação de rolamento de esferas, cutelaria, válvulas, etc.

b) Aços inoxidáveis ferríticos: possuem de 15 a 30% de Cromo baixo teor de Carbono, nenhum Níquel e freqüentemente adições de Molibdênio, Titânio e Nióbio. São menos resistentes à corrosão do que os austeníticos, embora sejam preferidos, em algumas condições, em função de seu baixo custo. São resistentes à corrosão atmosférica, e por isso largamente utilizados em arquitetura.

c) Aços inoxidáveis austeníticos: contém de 18 a 25% de Cromo, 8 a 20% de Níquel e baixos teores de carbono. Alguns desses aços podem apresentar baixos teores de Molibdênio ou Nióbio. São predominantemente austeníticos em toda temperatura, podendo no entanto, apresentar alguma ferritadelta, em função da composição e da temperatura de solubilização. Os aços inoxidáveis austeníticos são largamente utilizados em meios ácidos ou em altas temperaturas. São muito susceptíveis à corrosão por pites em ambientes que contém cloretos.

Os aços inoxidáveis duplex (estrutura austenítica e ferrítica) têm recebido uma atenção especial, pois apresentam uma boa performance em plantas do processo "Lime Stone" de dessulfuração de gases⁽²⁾.

d) Aços inoxidáveis endurecidos por precipitação: São aços que contém de 14 a 17% de Cromo, até 7% de Níquel e alguma adição de Molibdênio, Alumínio, Titânio e Cobre. São aços austeníticos à temperatura de solubilização, e à temperatura ambiente podem ser austeníticos para facilitar a conformação, ou então apresentar estrutura martensítica. São muito utilizados na indústria espacial.

A Tabela I.1 apresenta a composição química de aços inoxidáveis padrões encontrados no mercado, segundo norma SAE.

O desenvolvimento da tecnologia de fundição, levou

Tabela I.1- Composição química padrão de aços inoxidáveis comerciais.

a) Tipo Austenítico

Tipo	C	Mn	Si	Composition % (a)		P	S	Outros
				Cr	Ni(b)			
201	0,15	5,5-7,5	1,00	16,0-18,0	3,5-5,5	0,06	0,03	0,25 N
202	0,15	7,5-10,0	1,00	17,0-19,0	4,0-6,0	0,08	0,03	0,25 N
205	0,12-0,25	14,0-15,5	1,00	16,5-18,0	1,0-1,75	0,06	0,03	0,32-0,40 N
301	0,15	2,00	1,00	16,0-18,0	6,0-8,0	0,045	0,03	...
302	0,15	2,00	1,00	17,0-19,0	8,0-10,0	0,045	0,03	...
302B	0,15	2,00	2,0-3,0	17,0-19,0	8,0-10,0	0,045	0,03	...
303	0,15	2,00	1,00	17,0-19,0	8,0-10,0	0,06	0,15 min	0,6 Mo(c)
303Se	0,15	2,00	1,00	17,0-19,0	8,0-10,0	0,06	0,06	0,15 min Se
304	0,08	2,00	1,00	18,0-20,0	8,0-10,5	0,045	0,03	...
304H	0,04-0,10	2,00	1,00	18,0-20,0	8,0-10,5	0,045	0,03	...
304L	0,03	2,00	1,00	18,0-20,0	8,0-12,0	0,045	0,03	...
304LN	0,03	2,00	1,00	18,0-20,0	8,0-10,5	0,045	0,03	0,10-0,15 N
S30430	0,08	2,00	1,00	17,0-19,0	8,00-10,0	0,045	0,03	3,0-4,0 Cu
304N	0,08	2,00	1,00	18,0-20,0	8,0-10,5	0,045	0,03	0,10-0,16N
305	0,12	2,00	1,0	17,0-19,0	10,5-13,0	0,045	0,03	...
308	0,08	2,00	1,00	19,0-21,0	10,0-12,0	0,045	0,03	...
309	0,20	2,00	1,00	22,0-24,0	12,015,0	0,045	0,03	...
309S	0,08	2,00	1,00	22,0-24,0	12,0-15,0	0,045	0,03	...
310	0,25	2,00	1,50	24,0-26,0	19,0-22,0	0,045	0,03	...
310S	0,08	2,00	1,50	24,0-26,0	19,0-22,0	0,045	0,03	...
314	0,25	2,00	1,5-3,0	23,0-26,0	19,0-22,0	0,045	0,03	...
316	0,08	2,00	1,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045	0,03	2,0-3,0 Mo
316F	0,08	2,00	1,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045	0,10 min	1,75-2,5 Mo
316H	0,04-0,10	2,00	1,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045	0,03	2,0-3,0 Mo
316L	0,03	2,00	1,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045	0,03	2,0-3,0 Mo
316LN	0,03	2,00	1,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045	0,03	2,0-3,0 Mo;
								0,10-0,30 N
316N	0,08	2,00	1,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045	0,03	2,0-3,0 Mo;
317	0,08	2,00	1,00	18,0-20,0	11,0-15,0	0,045	0,03	0,10-0,16 N
								3,0-4,0 Mo

segue—

Tabela I.1- Composição química padrão de aços inoxidáveis comerciais.
a) Tipo Austenítico (continuação)

Tipo	C	Mn	Composição % (a)				F	S	Outros
			Si	Cr	Ni(b)				
317L	0,03	2,00	1,00	18,0-20,0	11,0-15,0		0,1-5	0,03	3,0-4,0 Mo
321	0,08	2,00	1,00	17,0-19,0	9,0-12,0		0,1-5	0,03	5x%C min Ti
321H	0,04-0,10	2,00	1,00	17,0-19,0	9,0-12,0		0,1-5	0,03	5x%C min Ti
329	0,10	2,00	1,00	25,0-30,0	3,0-6,0		0,1-5	0,03	1,0-2,0 Mo
330	0,08	2,00	0,75-1,5	17,0-20,0	34,0-37,0		0,1-5	0,03	...
347	0,08	2,00	1,00	17,0-19,0	9,0-13,0		0,1-5	0,03	10x%C min Nb-Ta(c)
347H	0,04-0,10	2,00	1,00	17,0-19,0	9,0-13,0		0,1-5	0,03	10x%C min Nb-Ta
348	0,08	2,00	1,00	17,0-19,0	9,0-13,0		0,1-5	0,03	0,2 Cu; 10x%C min Nb-Ta(c)
348H	0,04-0,10	2,00	1,00	17,0-19,0	9,0-13,0		0,1-5	0,03	0,2 Cu; 10x%C min Nb-Ta(c)
384	0,06	2,00	1,00	15,0-17,0	17,0-19,0		0,1-5	0,03	...
b) Tipo Ferrítico									
405	0,08	1,00	1,00	11,5-14,5	...		0,1-5	0,03	0,10-0,30Al
409	0,08	1,00	1,00	10,5-11,75	...		0,1-5	0,045	6x%C min Ti(e)
429	0,12	1,00	1,00	14,0-16,0	...		0,1-5	0,03	...
430	0,12	1,00	1,00	16,0-18,0	...		0,1-5	0,03	...
430F	0,12	1,25	1,00	16,0-18,0	...		0,1-5	0,15 min	0,6 Mo(c)
430FSe	0,12	1,25	1,00	16,0-18,0	...		0,1-5	0,06	0,15 min Se
434	0,12	1,00	1,00	16,0-18,0	...		0,1-5	0,03	0,75-1,25 Mo
436	0,12	1,00	1,00	16,0-18,0	...		0,1-5	0,03	0,75-1,25Mo; 5x%C min Nb-Ta(f)
442	0,20	1,00	1,00	18,0-23,0	...		0,1-5	0,03	...
446	0,20	1,50	1,00	23,0-27,0	...		0,1-5	0,03	0,25 N

segue

Tabela I.1- Composição química padrão de aços inoxidáveis comerciais.

c) Tipo Martensítico

Tipo	C	Mn	Si	Composição % (a)		Ni(b)	P	S	Outros
403	0,15	1,00	0,50	11,5-13,0	...	...	0,02	0,02	...
410	0,15	1,00	1,00	11,5-13,0	...	...	0,03	0,03	...
414	0,15	1,00	1,00	11,5-13,5	12,5-2,50	...	0,03	0,03	...
416	0,15	1,25	1,00	12,0-14,0	...	...	0,03	0,03	0,6 Mo(c)
416Se	0,15	1,25	1,00	12,0-14,0	...	...	0,06	0,06	0,15 min Se
420	0,15 min	1,00	1,00	12,0-14,0	...	...	0,03	0,03	...
420F	0,15 min	1,25	1,00	12,0-14,0	...	...	0,15 min	0,15 min	0,6 Mo(c)
422	0,20-0,25	1,00	0,75	11,0-13,0	0,5-1,0	...	0,025	0,025	0,75-1,25 Mo; 0,75-1,25W; 0,15-0,3V
431	0,20	1,00	1,00	15,0-17,0	1,25-2,50	...	0,03	0,03	...
440A	0,60-0,75	1,00	1,00	16,0-18,0	...	...	0,03	0,03	0,75 Mo
440B	0,75-0,95	1,00	1,00	16,0-18,0	...	...	0,03	0,03	0,75 Mo
440C	0,95-1,20	1,00	1,00	16,0-18,0	...	...	0,03	0,03	0,75 Mo
501	0,10 min	1,00	1,00	4,0-6,0	...	...	0,03	0,03	0,40-0,65 Mo
501A	0,15	0,30-0,60	0,50-1,00	6,0-8,0	...	...	0,03	0,03	0,45-0,65 Mo
501B	0,15	0,30-0,60	0,50-1,00	8,0-10,0	...	...	0,03	0,03	0,9-1,1 Mo
502	0,10	1,00	1,00	4,0-6,0	...	...	0,03	0,03	0,40-0,65 Mo
503	0,15	1,00	1,00	6,0-8,0	...	...	0,04	0,04	0,45-0,65 Mo
504	0,15	1,00	1,00	8,0-10,0	...	...	0,04	0,04	0,9-1,1 Mo

d) Tipo Endurecido por Precipitação

PH13-8 Mo	0,05	0,10	0,10	12,25-13,25	7,5-8,5	0,01	0,008	2,0-2,5 Mo; 0,90-1,35 Al; 0,01 N
15-5 PH	0,07	1,00	1,00	14,0-15,5	3,5-5,5	0,02	0,03	2,5-4,5 Cu; 0,15-0,45 Nb+Ta
17-4 PH	0,07	1,00	1,00	15,5-17,5	3,0-5,0	0,02	0,03	3,0-5,0 Cu; 0,15-0,45 Nb+Ta
17-7 PH	0,09	1,00	1,00	16,0-18,0	6,5-7,75	0,02	0,03	0,75-1,5 Al

(a) Representam valores máximos; (b) Para alguns processos de confecção de tubos, o teor de Ni de certos tipos austeníticos pode ser ligeiramente maior; (c) Opcional; (d) 0,10% max. Ta; (e) 0,75% máximo; (f) 0,70% máximo.

Tabela I.2- Composição química não padronizada de aços inoxidáveis comerciais

a) Aços Inoxidáveis Austeníticos

Designação (a)	C	Mn	Si	Composição % (b)		Ni	P	S	Outros
Tipo 216 (XM-17)	0,08	7,5-9,0	1,00	17,5-22,0	5,0-7,0	0,045	0,03	0,03	2,0-3,0 Mo; 0,25-0,50 N
Tipo 304HN	0,04-0,10	2,00	1,00	18,0-20,0	8,0-10,5	0,045	0,03	0,03	0,10-0,16N
Tipo 308	0,08	2,00	1,00	19,0-21,0	10,0-12,0	0,045	0,04	0,04	...
Tipo 308L	0,03	2,00	1,00	19,0-21,0	10,0-12,0	0,045	0,03	0,03	...
Tipo 309S	0,08	2,00	1,00	22,0-24,0	12,0-15,0	0,045	0,03	0,03	...
Tipo 309S Cb	0,08	2,00	1,00	22,0-24,0	12,0-15,0	0,045	0,03	0,03	8x%C min Nb
Tipo 309Cb+Ta	0,08	2,00	1,00	22,0-24,0	12,0-15,0	0,045	0,03	0,03	8x%C min Nb+Ta
Tipo 312	0,15	2,00	1,00	30,0 nom	9,0 nom	0,045	0,03	0,03	...
Tipo 317LM	0,03	2,00	1,00	18,0-20,0	12,0-16,0	0,045	0,03	0,03	4,0-5,0 Mo
Tipo 330HC	0,40	1,50	1,25	19,0 nom	35,0 nom	...	...	...	...
Tipo 332	0,04	1,00	0,50	21,5 nom	32,0 nom	0,045	0,03	0,03	...
Tipo 385	0,08	2,00	1,00	11,5-13,5	14,0-16,0	0,045	0,03	0,03	...
904L	0,02	2,00	1,00	19,0-23,0	23,0-28,0	0,045	0,035	0,035	4,0-5,0 Mo; 1,0-2,0Cu
18-18-2(XM-15)	0,08	2,00	1,5-2,5	17,0-19,0	17,5-18,5	0,03	0,03	0,03	0,08-0,18 N
18-18 Plus	0,15	17,0-19,0	1,00	17,5-19,5	...	0,045	0,03	0,03	0,5-1,5 Mo; 0,5-1,5Cu; 0,4-0,6 N
20Cb-3	0,07	2,00	1,00	19,0-21,0	32,0-38,0	0,045	0,035	0,035	2,0-3,0 Mo; 3,0-4,0Cu; 8x%C min Nb(c)
AL6X	0,03	2,00	0,75	20,0-22,0	23,5-25,5	0,030	0,003	0,003	6,0-7,0 Mo
303 Plus X(XM-5)	0,15	2,5-4,5	1,00	17,0-19,0	7,0-10,0	0,20	0,25 min	0,6 Mo	...
HNM (d)	0,30	3,5	0,5	18,5	9,5	0,25	...	...	...
Crutemp 25(d)	0,05	1,5	0,4	25,0	25,0	...	...	...	...
JS 700	0,04	2,00	1,00	19,0-23,0	24,0-26,0	0,04	0,03	0,03	4,3-5,0 Mo; 0,5 Cu; 8x%C min Nb(e); 0,005 Pb; 0,035 Sn
JS 777	0,04	2,00	1,00	19,0-23,0	24,0-26,0	0,045	0,035	0,035	4,0-5,0 Mo; 1,9-2,5Cu
Nitronic 32(d)	0,10	12,0	0,5	18,0	1,6	...	...	...	0,35 N

-segue-

Tabela I.2- Composição química não padronizada de aços inoxidáveis comerciais.
a) Aços Inoxidáveis Austeníticos (continuação)

Designação (a)	C	Mn	Si	Composição % (b)				S	Outros
				Cr	Ni	P			
Nitronic 33(d)	0,06	13,0	0,5	18,0	3,0	...		...	0,30 N
Nitronic 40(21-6-9)	0,08	8,0-10,0	1,00	18,0-20,0	5,0-7,0	0,06		0,03	0,15-0,40 N
(XM-10)									
Nitronic 50(22-13-5)	0,06	4,0-6,0	1,00	20,5-23,5	11,5-13,5	0,04		0,03	1,5-3,0 Mo; 0,2-0,4N; 0,1-0,3Nb; 0,1-0,3 V
(XM-19)									
Nitronic 60	0,10	7,0-9,0	3,5-4,5	17,0-18,0	8,0-9,0	0,04		0,03	...
Tenelon (XM-31)	0,12	14,5-16,0	0,3-1,0	17,0-18,5	0,75	0,045		0,03	0,35 N
Cryogenic Tenelon	0,12	14,0-16,0	1,00	17,0-19,0	5,0-6,0	0,06		0,03	0,35-0,50 N

b) Aços Inoxidáveis Ferríticos

Tipo 404	0,05	1,00	0,50	11,0-12,5	1,25-2,00	0,03		0,03	...
Tipo 430Ti	0,10	1,00	1,00	16,0-19,5	0,75	0,04		0,03	5xC min Ti(f)
Tipo 444(18-2)	0,025	1,00	1,00	17,5-19,5	1,00	0,04		0,03	1,75-2,5 Mo; 0,035 max N; 0,2+4(%C+%N) min (Tb+Nb)
18SR(d)	0,04	0,3	1,00	18,0	...	...		...	2,0 Al; 0,4 Ti
18-2 FM	0,08	2,50	1,00	17,5-19,5	...	0,04		0,15 min	...
E-Brite 26-1 (XM-27)	0,01	0,40	0,40	25,0-27,5	0,50	0,02		0,02	0,75-1,5Mo; 0,015N; 0,2Cu; 0,5Ni+Cu
26-1 Ti (XM-33)	0,06	0,75	0,75	25,0-27,0	0,50	0,04		0,02	0,75-1,5Mo; 0,04 N; 0,2Cu; 0,2-1,0Ti(g)
29-4	0,010	0,30	0,20	28,0-30,0	0,15	0,025		0,02	3,5-4,2 Mo
29-4-2	0,010	0,30	0,20	28,0-30,0	2,0-2,5	0,025		0,02	3,5-4,2 Mo
Monit	0,25	1,00	0,75	24,5-26,0	3,5-4,5	0,04		0,03	3,5-4,5Mo; 0,3-0,6(Ti+Nb)
SEA/CLIRE/SC-1	0,025	1,00	0,75	25,0-27,0	1,5-3,5	0,04		0,03	2,5-3,5Mo; 0,2+4(%C+%N) min (Ti+Nb)

segue

Tabela 1.2- Composição química não padronizada de aços inoxidáveis comerciais.

c) Aços Inoxidáveis Martensíticos

Designação (a)	C	Mn	Si	Composição % (b)		P	S	Outros
				Cr	Ni			
Tipo 410Cb (XM-30)	0,18	1,00	1,00	11,5-13,5	...	0,04	0,03	0,05-0,30 Nb
Tipo 410S	0,08	1,00	1,00	11,5-13,5	0,60	0,04	0,03	...
Tipo 414L	0,06	0,50	0,15	12,5-13,0	2,5-3,0	0,04	0,03	0,5Mo; 0,03Al
416 Plus X(XM-6)	0,15	1,5-2,5	1,00	12,0-14,0	...	0,05	0,15 min	0,6Mo

d) Aços Inoxidáveis Endurecidos por Precipitação

AM-350 (tipo 633)	0,07-0,11	0,5-1,25	0,50	16,0-17,0	4,0-5,0	0,04	0,03	2,5-3,0Mo; 0,07-0,13N
AM-355 (Tipo 634)	0,10-0,15	0,5-1,25	0,50	15,0-16,0	4,2-5,0	0,04	0,03	2,5-3,25Mo
AM-363 (d)	0,04	0,15	0,05	11,0	4,0	...	...	0,25Ti
Custom 450 (XM-25)	0,05	1,00	1,00	14,0-16,0	5,0-7,0	0,03	0,03	1,25-1,75Cu; 0,5-1,0Mo; 8x%C min Nb
Custom 455 (XM-16)	0,05	0,50	0,50	11,0-12,5	7,5-11,5	0,04	0,03	0,5Mo; 1,5-2,5Cu; 1,4Ti; 0,1-0,5Nb
PH 15-7 Mo	0,09	1,00	1,00	14,0-16,0	6,5-7,75	0,04	0,03	2,0-3,0Mo; 0,75-1,5Al
Aço Inox W	0,08	1,00	1,00	16,0-17,5	6,0-7,5	0,04	0,03	0,4Al; 0,4-1,2Ti
17-10 P (d)	0,07	0,75	0,5	17,0	10,5	0,28	...	...

(a) A representação XM nessa coluna são designações ASTM. O número entre parênteses são designações AISI obsoletas; (b) Valores máximos; (c) 1% máximo; (d) Composição nominal; (e) 0,50% máximo; (f) 0,75% máximo; (g) 0,80 máximo; (h) 7 N m¹nimo.

à produção de aços inoxidáveis com extra-baixos teores de Carbono ($< 0,02\%$ C), e praticamente livres de inclusões não metálicas. Técnicas de fusão em atmosfera inerte e refusão à vácuo, tornaram possível a produção de aços inoxidáveis com teor de carbono da ordem de $0,01\%$ em peso.

A Tabela I.2 apresenta a composição química de aços inoxidáveis não padronizados, segundo norma SAE, usados para aplicações específicas.

A produção de aços inoxidáveis tem encontrado, periodicamente, sérios problemas com o fornecimento de matérias primas. Pode-se, por exemplo, destacar a escassez de Níquel associada aos problemas inerentes à 2^a Grande Guerra. Este fato provocou a busca de elementos alternativos que substituíssem o Níquel. Desenvolveram-se então os aços de alto teor de Manganês e Nitrogênio, e a adição desses elementos, embora mantivesse a estrutura austenítica, comprometia sua resistência à corrosão⁽³⁾.

A propriedade mais importante dos aços inoxidáveis é sua resistência à corrosão, vital para seu emprego comercial. Assim, no desenvolvimento dos diferentes tipos de inoxidáveis, os fatores mais relevantes são:

- (a) resistência à corrosão e à oxidação;
- (b) propriedades mecânicas e físicas.

Geralmente os aços inoxidáveis necessitam ser trabalhados a quente ou a frio, a fim de se obter a geometria desejada para uma aplicação específica. São também soldados, quando fazem parte da construção de equipamentos e instalações. Daí a importância dos aspectos de trabalhabilidade e de soldabilidade desses aços.

1.2- Produção de Aços Inoxidáveis no Brasil

Os aços inoxidáveis no Brasil, têm sido produzidos em barras, chapas e também em forma de fio. A Tabela 1.3 apresenta dados estatísticos fornecidos pelo Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS), sobre a produção brasileira de inoxidáveis.

Tabela 1.3- Produção brasileira de inoxidáveis - Fonte IBS.

	1979 (ton)	1980 (ton)	1981 (ton)
Barras	15.166	26.148	24.865
Chapas e Bobinas - a Quente	3.112	1.891	2.269
Chapas e Bobinas - a Frio	43.372	45.131	44.948
Fio - Máquina	2.919	3.730	4.807

A importação brasileira de aços inoxidáveis ainda é muito significativa: o total importado somente no mês de junho de 1982, foi cerca de 1.537 toneladas, de acordo com o Informe Estatístico do Ministério da Indústria e Comércio⁽¹²⁾.

1.3- O Nióbio como Elemento de Liga nos Aços Inoxidáveis

Pode-se observar pela Tabela I.1 que existem no mercado diversos tipos de aços inoxidáveis contendo Nióbio. Os aços austeníticos do tipo 347, 347H, 348 e 348H possuem um teor de Nióbio da ordem de 10 vezes o teor de Carbono⁽⁴⁾. A presença do Nióbio tem como objetivo estabilizar o aço tornando-o resistente à corrosão intergranular⁽⁵⁾, fenômeno que ocorre freqüentemente em juntas de aço inoxidável soldadas. O Nióbio também é usado em aços endurecidos por precipitação,

como é o caso dos tipos 15-5 PH, 17-4 PH.

A Tabela 1.2 indica que o Nióbio é bastante empregado nas composições de aços não padronizados. É o caso do tipo 309SCb, 20Cb-3, Nitronic 50, Monit, 410Cb, Custom 450, Custom 455.

Pode-se salientar nesse caso, a importância dos aços do tipo 20Cr/25Ni/Nb, utilizados na indústria nuclear, conforme reportado por Nicholson⁽⁶⁾.

Do ponto de vista metalúrgico, o Nióbio caracteriza-se por uma forte tendência à formação de carbonitretos complexos, além de ser um elemento estabilizador da estrutura ferrítica.

O Brasil é o país que possui a maior reserva de Nióbio, correspondente a 75% das reservas mundiais⁽⁷⁾. O pirocloro é o principal minério brasileiro de Nióbio, cujas principais reservas se localizam no município de Araxá (MG).

Conforme publicação do Anuário Mineral Brasileiro de 1978, o Brasil forneceu 83% do minério de Nióbio consumido mundialmente (correspondente a 19.000 toneladas/ano), responsável por 1,5% da exportação mineral brasileira. Essa exportação consiste basicamente de minério concentrado e ferro nióbio baixo grau, que são produtos de baixo índice de comercialização. Economicamente os produtos de maior peso são o Fe-Nb alto grau, Ni-Nb, óxido de nióbio e Nióbio metálico puro. A partir do momento em que o Brasil se tornar fornecedor desses produtos mais nobres, o Nióbio deixará de ser uma esperança tecnológica para se tornar um metal estratégico dentro da própria economia nacional.

1.4- Resistência à Corrosão do Nióbio Metálico

O Nióbio é resistente à corrosão, à maioria dos ácidos orgânicos e ácidos minerais para todas as concentrações, quando a temperatura é inferior a 100°C , com exceção do ácido fluorídrico⁽¹⁰⁾. Pode-se citar por exemplo, os ácidos halogênicos (HCl, HI e HBr), ácido nítrico, sulfúrico e fosfórico. É particularmente resistente em condições fortemente oxidantes como sulfúrico concentrado, cloreto férrico ou cloreto cúprico⁽¹⁰⁾.

Além disso, resiste ao ataque pela água do mar e a diversos metais líquidos, como por exemplo, Bismuto abaixo de 510°C , Lítio abaixo de 1000°C , Sódio e Potássio abaixo de 1000°C , Urânio abaixo de 1400°C , etc.⁽¹⁰⁾.

Apresenta ainda sérios problemas quando polarizado catodicamente por acoplamento galvânico ou quimicamente, podendo ser totalmente destruído devido à fragilização por hidrogênio⁽⁸⁾.

Quando o Nióbio é polarizado anodicamente, forma-se um filme passivo bastante estável que protege o metal contra a corrosão⁽⁹⁾, mantendo a estabilidade numa faixa de potencial bastante ampla, da ordem de 10 V.

A Tabela I.4 apresenta o comportamento do Nióbio em diversos meios corrosivos⁽¹⁰⁾. Estudos recentes, no entanto, indicam alguns problemas, particularmente em altas temperaturas⁽⁹³⁾.

1.5- Perspectivas Quanto ao Fornecimento de Matérias Primas na Indústria dos Aços Inoxidáveis

Segundo Prates⁽¹¹⁾, as previsões quanto ao esgotamento

Tabela 1.4- Resistência à corrosão do Níobio metálico em diversos meios.

Solução	Concentração (% peso)	T (°C)	Taxa de Corrosão mm/y (mpy)
<u>Soluções Ácidas</u>			
HCl	1	ebulição	nil
	10	ebulição	0,025(1,0)
	18	ambiente	nil
	20	ebulição	0,125(5,0)
	Concentrado	ambiente	nil
	Concentrado	110	0,125(5,0)
	10% c/ 1% FeCl ₃ ·6H ₂ O	ebulição	0,125(5,0)
	65	ambiente	nil
	70	250	0,025(1,0)
HNO ₃			
	60	ebulição	0,5(20,0)
	85	ambiente	0,0025(0,1)
	85	100	0,125(5,0)
	85	ebulição	3,81(150)
H ₃ PO ₄	40% c/ 50% c/ 10ppm	ebulição	0,25(10)
H ₂ SO ₄	5	50	nil
	20	ebulição	0,005(0,2)
	30	ambiente	nil
	40	50	0,005(0,2)
	concentrado	ambiente	0,0025(0,1)
	concentrado	100	0,5(2,0)
<u>Água Régia</u>			
1HNO ₃ ·2HCl	...	ambiente	nil
	...	60	0,025(1)
<u>Ácidos Orgânicos</u>			
Acético	5	ebulição	nil
	99,7	ebulição	nil
Cítrico	10	ebulição	0,018(0,7)
Formico	10	ebulição	nil
Lático	10	ebulição	0,01(0,4)
Oxálico	10	ebulição	0,02(0,9)
Tricloroacético	50	ebulição	nil
<u>Soluções Alcalinas</u>			
NaOH	1-40	ambiente	0,125(5,0)
	1-10	98	fragiliza
KOH	5-40	ambiente	fragiliza
	1-5	98	fragiliza
NH ₄ OH		ambiente	nil
<u>Sais</u>			
FeCl ₃	10	ambiente	nil
Na ₂ CO ₃	1-10	ambiente	0,025(1,0)
	10,20	98	fragiliza
Na ₃ PO ₄	5,10	ambiente	0,025(1,0)
Na ₂ S	9	98	0,125(5,0)
ZnCl ₂	40	ebulição	nil
<u>Diversos</u>			
Banho cromeação	25%CrO ₃ , 12%H ₂ SO ₄	92	0,125(5)
H ₂ O ₂	30%	ambiente	0,005(0,2)
triclouroetileno	99	ebulição	nil

mento das reservas atualmente conhecidas e exploráveis, de vários metais de interesse industrial, são bastante pessimistas. Já a partir do final da década de 80, as reservas de alguns metais como Estanho, Prata e Mercúrio, estarão seriamente comprometidas. A Tabela 1.5 fornece os prazos estimados para a exaustão das reservas atualmente conhecidas de alguns metais.

Tabela 1.5- Prazos estimados para a exaustão das reservas atualmente conhecidas de alguns metais⁽¹¹⁾.

10 a 20	20 a 50	50 a 200	200 a 400	400 a 600
Estanho	Cobre	Tungstênio	Cromo	Ferro
Prata	Zinco	Molibdênio	Níquel	Manganês
Mercúrio	Chumbo	Vanádio	Cobalto	Titânio
Ouro	Platina	Antimônio	Alumínio	Niôbio

Prazos a partir de 1980 (anos).

As reservas de Alumínio, Ferro, Titânio, Manganês e Niôbio são abundantes no Brasil, cujas reservas possuem um prazo maior para sua exaustão. Dessa forma a tentativa de substituição de alguns elementos como Tungstênio, Molibdênio e Vanádio por metais do grupo do Ferro é particularmente interessante. Do ponto de vista nacional, a substituição pelo Niôbio é bastante atrativa, através das características expostas no item 1.3.

1.6- Relevância e Objetivo deste Trabalho

O Niôbio ocupa uma posição estratégica dentro do desenvolvimento tecnológico brasileiro. A situação privilegiada do Brasil, como o grande fornecedor em potencial do Niôbio, a nível de monopólio internacional, justifica o investimento

de recursos financeiros e humanos na tentativa de abrir novos mercados, promovendo uma diversificação do uso deste metal.

Neste trabalho, estuda-se o efeito da adição de elevados teores de Nióbio (até 2% em peso), na formação, estabilidade e dissolução transpassiva de filmes de óxidos superficiais formados em condições potencioestáticas e potenciodinâmicas, em aços inoxidáveis de baixo teor de carbono, e de composição base do tipo 304L. Analisa-se a microestrutura e as propriedades mecânicas à temperatura ambiente, embora a ênfase principal seja dada às propriedades inerentes ao filme de óxido superficial, que cresce nas condições de corrosão.

Propõe-se também um modelo teórico para analisar o mecanismo de crescimento do filme de óxido superficial, que permite comparar quantitativamente o efeito do Nióbio no coeficiente de transferência de carga, e na densidade de corrente de troca na interface metal-filme. A passivação e o início da dissolução transpassiva são analisadas qualitativamente, com base no efeito do Nióbio nas características semicondutoras do óxido superficial, assim como o efeito deste elemento na redução eletroquímica desses filmes de óxidos.

2- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1- Introdução

As propriedades mais significativas dos aços inoxidáveis são aquelas relacionadas com sua resistência à corrosão. Durante as etapas de desenvolvimento de uma liga de aço inoxidável, o controle das variáveis de fundição, processamento e tratamentos térmicos devem ser executados com objetivo fundamental de se garantir a resistência à corrosão ou a resistência à oxidação em altas temperaturas. Outros fatores que devem ser considerados são as propriedades físicas e mecânicas, características de fabricação e de soldagem.

Os aços inoxidáveis convencionais, do tipo 304, 316, 304L, 316L, etc., foram largamente estudados e os resultados obtidos, tanto do ponto de vista da metalurgia física, como processamento ou da resistência à corrosão, consistem uma importante base para o desenvolvimento de aços não convencionais. Particularmente do ponto de vista da corrosão, embora o comportamento desses aços seja relativamente bem conhecido nos mais diversos meios corrosivos, muitas são as dúvidas relacionadas aos mecanismos do fenômeno da corrosão.

A Figura 2.1 apresenta um diagrama de equilíbrio⁽¹³⁾, indicando o efeito do Carbono na solubilidade de carbonetos

em um aço inoxidável do tipo 18%Cr-8%Ni.

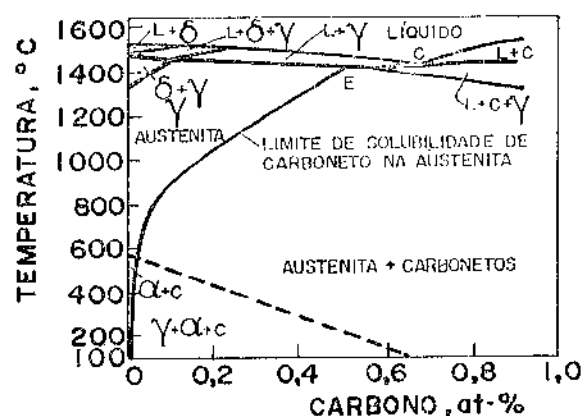


Figura 2.1- Efeito do Carbono na solubilidade de carbonetos em aço 18%Cr, 8%Ni⁽¹³⁾.

Os aços inoxidáveis austeníticos contendo 18%Cr, 8%Ni, devido à sua popularidade, têm recebido bastante atenção dos pesquisadores. Pugh e Nisbet⁽¹⁴⁾ obtiveram experimentalmente os diagramas de equilíbrio ternário para o sistema Fe-Cr-Ni em diversas composições, indicado na Figura 2.2. O corte transversal correspondente a 70%Fe é o que mais se aproxima do aço usado neste trabalho.

O efeito de outros elementos de liga é muito importante, particularmente quando eles são estabilizadores de ferrita (Cr, Si, Mo, Nb, etc.) ou estabilizadores de austenita (Ni, C, Mn, etc.). Alguns autores como Pryce e Andrews⁽¹⁵⁾, Briggs e Parker⁽¹⁶⁾ e Schneider⁽¹⁷⁾, consideraram o efeito de elementos de liga na constituição dos aços inoxidáveis, através do diagrama de Schaeffler, indicado na Figura 2.3. Nesse diagrama, usa-se a composição em termos de Cromo e Níquel equivalentes, respectivamente estabilizadores da ferrita e da austenita.

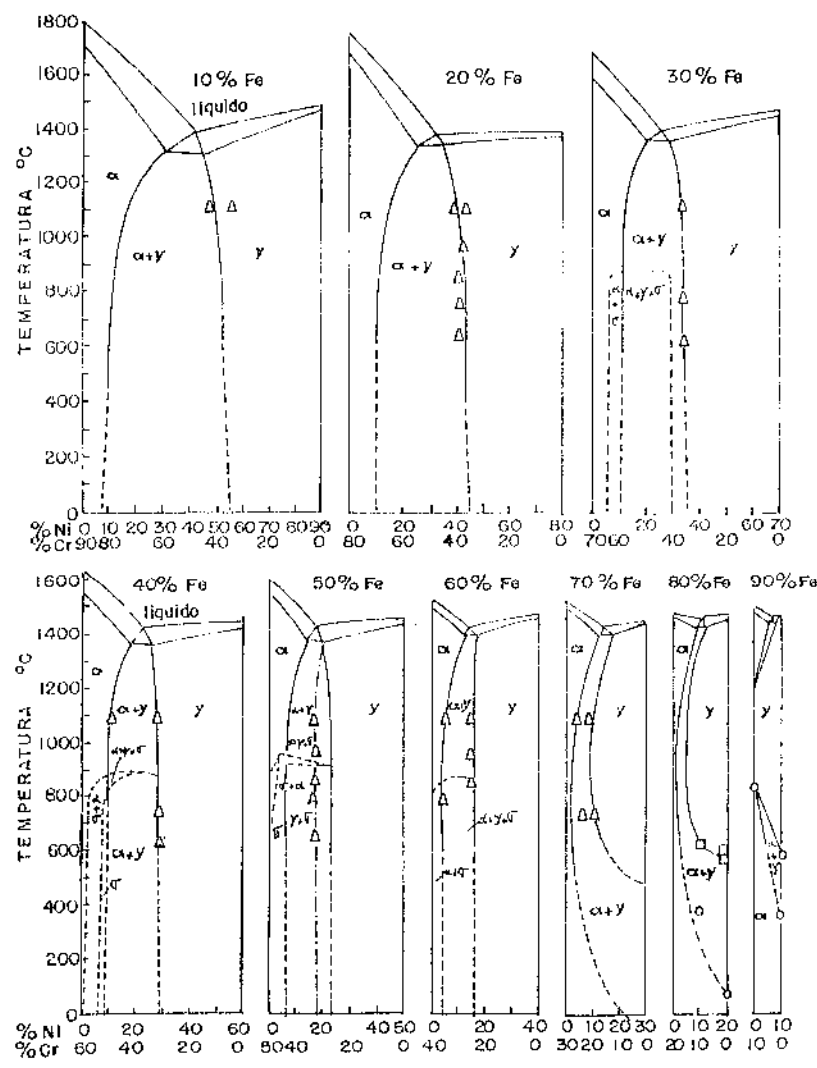


Figura 2.2- Diagrama ternário Fe-Cr-Ni⁽¹⁴⁾.

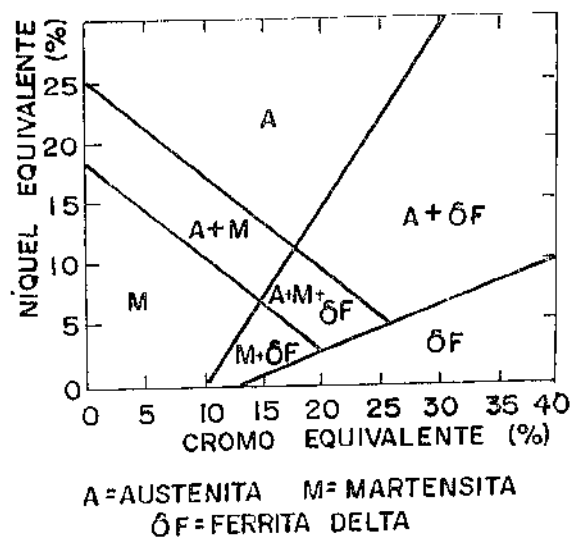


Figura 2.3- Diagrama estrutural para aços cromo e aços cromo-níquel. Diagrama Schaeffler⁽¹⁷⁾.

Os valores de Níquel e Cromo equivalentes que foram aplicados com maior sucesso, numa larga faixa de aços austeníticos⁽¹⁶⁾, podem ser dados pelas expressões:

$$\text{Cromo equivalente} = (\text{Cr}) + 2(\text{Si}) + 1,5(\text{Mo}) + 5(\text{V}) + 5,5(\text{Al}) + 1,75(\text{Nb}) + 1,5(\text{Ti}) + 0,75(\text{W}) \quad (2.1)$$

$$\text{Níquel equivalente} = (\text{Ni}) + (\text{Co}) + 0,5(\text{Mn}) + 0,3(\text{Cu}) + 30(\text{C}) + 25(\text{N}) \quad (2.2)$$

onde os números entre parênteses representam porcentagem em peso.

A aplicação dessas equações deve ser feita com cuidado, particularmente quando houver algum elemento que provoque a precipitação de carbonetos. O nióbio, por exemplo, além de aumentar o Cromo equivalente, tem muita facilidade na formação de carbonitretos. Isto diminui a concentração de

Carbono e Nitrogênio em solução, e conseqüentemente diminui o efeito desses intersticiais no cálculo do Níquel equivalente.

2.2- Aspectos da Metalurgia Física dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos consistem basicamente de liga à base de ferro, contendo cerca de 18% de Cr e 8% de Ni. A presença do Níquel promove dois efeitos principais: a) alargamento do campo austenítico⁽¹⁸⁾, aumentando a presença da austenita na temperatura de solubilização. Para baixos teores de Níquel, essa austenita pode transformar-se total ou parcialmente em martensita no resfriamento; b) diminuição da temperatura de início de formação de martensita, M_s , de tal maneira que com 8% esta temperatura está pouco abaixo da temperatura ambiente. Isto possibilita a presença de austenita estável após o resfriamento desde a temperatura de solubilização até a temperatura ambiente. Em alguns aços menos ligados, pode ocorrer a transformação austenita-martensita quando a linha M_s estiver acima da temperatura ambiente. Os elementos de liga (menos o Co), diminuem a temperatura da linha de início de formação de martensita.

A formação de martensita pode ocorrer também pela deformação da austenita. Cohen e outros⁽¹⁹⁾, sugeriram que as deslocções em cunha constituem núcleos para a formação de martensita, o que foi posteriormente comprovado por Krisement⁽²⁰⁾ num estudo teórico sobre a martensita com um plano de hábito (225). Considerando o grande número de deslocções existentes, mesmo numa estrutura austenítica recozida, existem núcleos suficientes para a reação ocorrer. O fator determinante da cinética de transformação parece ser, então, não a taxa

de nucleação, mas a liberação de energia livre⁽²¹⁾. A presença de martensita provoca um aumento cada vez maior do limite de resistência à tração, enquanto que a tensão de escoamento diminui inicialmente, passando a aumentar a partir de 15-20% de martensita⁽²²⁾.

A presença de maclas tem muita influência sobre o limite de resistência à tração, porém não influencia a tensão convencional de escoamento, devido ao fato da energia de falha de empilhamento, que controla a taxa de endurecimento, ter pouco ou nenhum efeito às baixas deformações onde o escoamento é medido. O espaçamento de maclas é muito mais importante do que o tamanho de grão no controle do limite de resistência à tração. Isto ocorre porque o efeito da energia de falha de empilhamento sobre a taxa de encruamento, e portanto no limite de resistência à tração, é muito grande. Na austenita com alta energia de falha de empilhamento, em que ocorrem relativamente poucas maclas, o limite de resistência à tração depende do tamanho de grão, através de uma relação do tipo Hall-Petch.

A ferrita delta exerce forte influência sobre as características dos aços inoxidáveis. Aumenta a tensão de escoamento e o limite de resistência à tração através de um efeito de endurecimento por dispersão. A ferrita possui maior tensão de escoamento do que a austenita, sendo que a concentração de deformação na fase austenítica que é mais mole, provocada pela ferrita, resulta num encruamento e consequente aumento do valor do limite de resistência à tração⁽²³⁾. No caso do limite de resistência à tração, cerca de 80% do endurecimento devido à ferrita delta é atribuído à divisão do Carbono e do Nitrogênio entre a austenita e a ferrita, devido à baixa solu

bilidade desses intersticiais na fase ferrítica. Tal fato provoca um aumento na taxa de encruamento. Uma outra possibilidade é devida à diferença no coeficiente de expansão entre a austenita e a ferrita. Este fato gera deslocamentos na austenita, próximo à ferrita delta, aumentando sua resistência. Existe evidências que essa geração de deslocamentos ocorre, mas a densidade de deslocamentos geradas parece ser muito pequena para explicar o aumento observado na tensão de escoamento.

A Figura 2.4 mostra o efeito da adição de diversos elementos de liga na tensão de escoamento convencional.

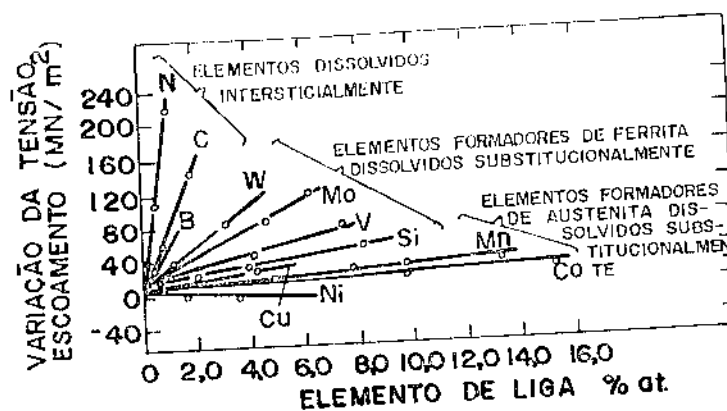


Figura 2.4- Efeito de elementos de liga no endurecimento por solução sólida na austenita⁽²⁴⁾.

Pode-se verificar a efetividade de elementos intersticiais como C e N, na variação da tensão de escoamento. Em relação aos elementos substitucionais, observa-se que os formadores de ferrita tem maior efeito de endurecimento do que os elementos formadores de austenita. O efeito de endurecimento

por solução sólida, reflete uma influência do diâmetro atômico do soluto, no parâmetro de rede da austenita e consequentemente na deformação introduzida na rede pelo elemento de liga⁽²⁵⁾, como representado na Figura 2.5.

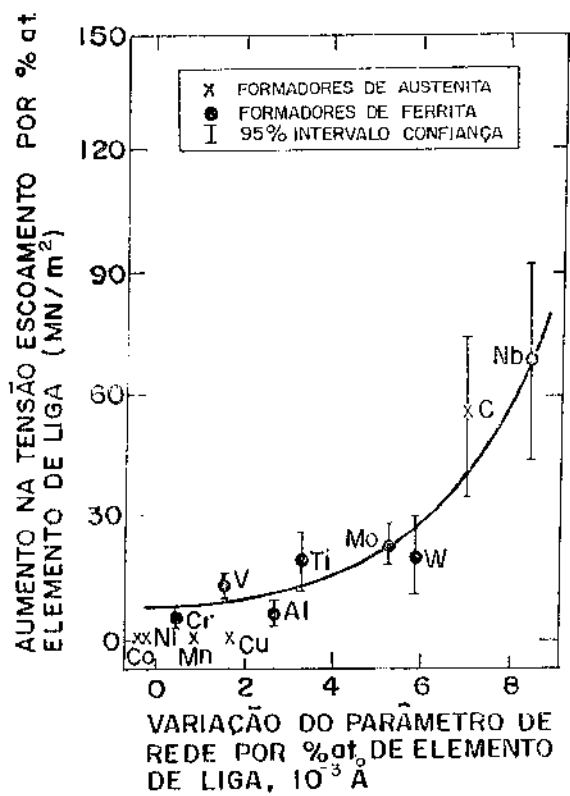


Figura 2.5- Relação entre variação no parâmetro de rede devido ao soluto e o aumento da tensão convencional de escoamento⁽²⁵⁾.

As Tabelas II.1 e II.2 indicam a influência de elementos de liga na tensão convencional de escoamento e no limite de resistência à tração.

Tabela II.1- Aumento na tensão convencional de escoamento (ton/in²) por porcentagem em peso de elemento de liga⁽²³⁾.

	C	Si	Cr	Mo	W	V	Mn	Co	Ni	N	Ti	Al	Nb
* 22	22	1,5		0,68	0,68	1,0	0,06	0,06	0,08	54			
** 23	23	1,3	0,24	0,94	0,29	1,2	0	0	0	32	1,70	0,82	2,60

* Trabalhos anteriores.

** Referência (23).

Tabela 11.2- Endurecimento por solução sólida para o limite de resistência à tração⁽²³⁾.

Soluto	Tipo	Variação na tensão de resistência (ton/in ²), 1% peso
N	Intersticial	55
C	Intersticial	35
Cr	Substitucional	0
Si	Estabilizador ferrita delta	2,4
Mo	Estabilizador ferrita delta	0
W	Estabilizador ferrita delta	0
V	Estabilizador ferrita delta	0
Al	Estabilizador ferrita delta	1,2
Ti	Estabilizador ferrita delta	3,0
Nb	Estabilizador ferrita delta	5,0
Ni	Substitucional	0,1
Cu	Estabilizador austenita	0
Mn	Estabilizador austenita	0

O Titânio e o Nióbio, reconhecidamente elementos estabilizadores de ferrita, mostram maior efeito de endurecimento por solução sólida do que outros elementos ferríticos. Este fato pode ser atribuído ao grande tamanho atômico destes elementos. O efeito positivo dos elementos de liga no limite de resistência à tração, é devido ao endurecimento por solução sólida substitucional ou intersticial. Dulieu e Nutting⁽²⁶⁾ mostraram que um aumento do teor de Níquel provoca um aumento da energia por falha de empilhamento, o que diminui o número de deslocações dissociadas, e consequentemente a taxa de encruamento.

Um processo de endurecimento bastante utilizado em aços ferríticos é a precipitação de carbonetos uniformemente dentro dos grãos. Em aços austeníticos, no entanto, a precipitação é mais intensa no contorno de grão (especialmente para

baixos teores de carbono), diminuindo o efeito de endurecimento. A quantidade de endurecimento que pode ser obtida de um aço inoxidável austenítico, por precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, depende muito da quantidade de carbono e nitrogênio que está em solução.

Os aços inoxidáveis austeníticos, quando aquecidos na faixa de temperatura entre 700-950 °C, podem formar um composto intermetálico frágil, chamado de fase sigma. O Cromo, Molibdênio, Titânio e Silício acentuam sua formação. Essa precipitação diminui a ductilidade e a tenacidade, particularmente quando exposto por longos períodos de tempo a temperaturas altas. A fase sigma apresenta uma cinética de precipitação lenta, a partir da estrutura totalmente austenítica, mas se houver a presença de ferrita delta, esta pode se transformar rapidamente em fase sigma. Esta fase possui estrutura tetragonal ($a_0 = 4,61 \text{ \AA}$; $c_0 = 8,88 \text{ \AA}$) e uma microestrutura, como constituinte massivo ou em grandes placas do tipo Widmanstätten em contorno de grão.

Os aços austeníticos podem sofrer um efeito de fragilização à temperatura ambiente, pelo aparecimento de fases Laves, do tipo Fe_2Mo , Fe_2Nb , Fe_2Ti . Quando distribuídas homogeneamente pela estrutura, contribuem na dureza do aço. Apresentam estrutura hexagonal ($a_0 = 4,75 \text{ \AA}$; $c_0 = 7,74 \text{ \AA}$) e possuem uma forma massiva ou forma de placas no contorno de grão. Um aumento no teor de Níquel compensa a formação de fases Laves.

A ferrita delta além dos efeitos de endurecimento já comentados, provoca um refino de grão da austenita, ocasionando um endurecimento adicional. Os aços micro-duplex, austenita-ferrita delta, podem apresentar tensão de escoamento da

ordem de 450 MN/m^2 . Apresentam também melhor resistência à corrosão sob tensão do que os aços padronizados.

2.3- Reações de Transferência de Carga numa Interface Metal-Solução

A taxa de transferência de portadores de carga através de uma interface, depende do potencial do eletrodo e da concentração da solução. Num par redox os elétrons são simultaneamente aceitos e doados pelo metal. As reações que ocorrem podem ser representadas por:



onde R representa as espécies reduzidas e O as espécies oxidadas, sendo $[R]$ e $[O]$ suas respectivas concentrações. O sentido 1 representa o sentido anódico e o 2 o sentido catódico.

O potencial de eletrodo (E) associado com as reações de transferência de carga é uma medida da disponibilidade de elétrons, e controla $[R]$ e $[O]$ na superfície do eletrodo. Controla também a densidade de corrente i , definida como:

$$i = i_a - i_c \quad (2.4)$$

onde i_a = densidade de corrente anódica;

i_c = densidade de corrente catódica.

A Figura 2.6 representa as reações de transferência de carga para as situações em que se tem $E = E_e$; $E > E_e$ e $E < E_e$, onde E é o potencial de eletrodo, E_e o potencial de eletrodo de equilíbrio e $\eta = E - E_e$.

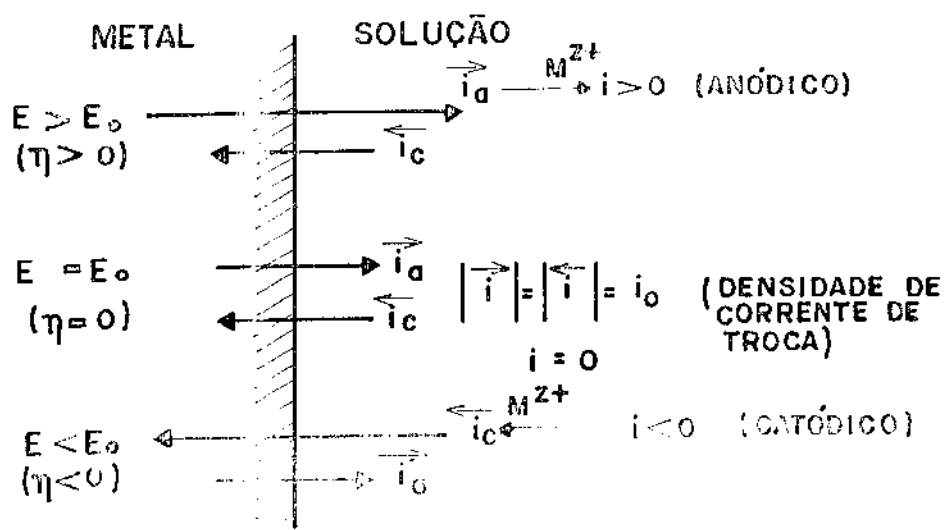


Figura 2.6- Reações de transferência de carga numa interface metal-solução.

A reação anódica ocorre pela passagem de íons metálicos M^{Z+} através da interface, enquanto que a reação catódica ocorre por um processo equivalente na direção oposta.

A energia livre de ativação dos processos anódico ($\Delta G_a^\ddagger$) e catódico ($\Delta G_c^\ddagger$), são fortemente dependentes do potencial de eletrodo. A relação entre essas grandezas é decisiva para o entendimento das relações entre corrente e potencial. A Figura 2.7 representa a energia envolvida em uma reação de transferência de carga. A curva (1) corresponderia à introdução de um íon metálico na solução (processo de hidratação), enquanto que a curva (2) corresponderia à extração de um íon metálico do metal, permanecendo o elétron no metal.

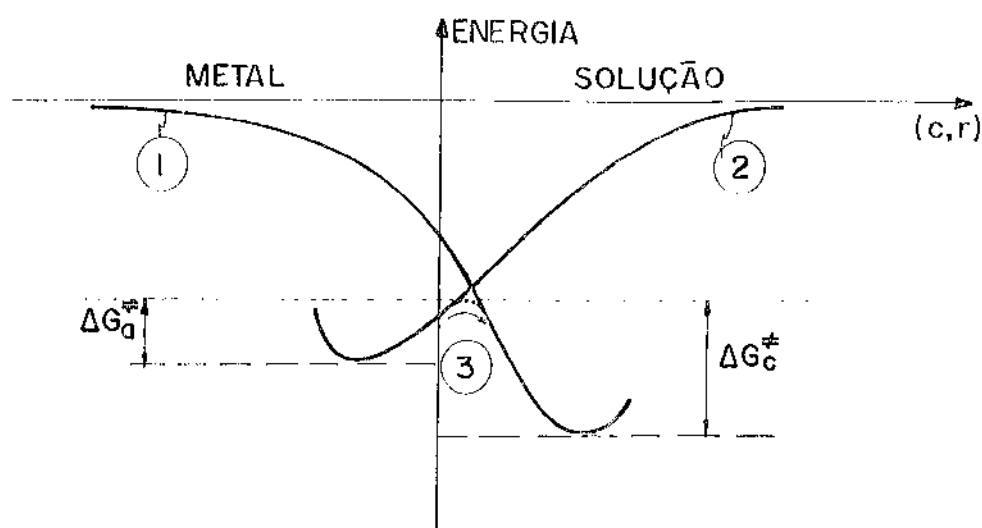


Figura 2.7- Energias envolvidas numa reação de transferência de carga.

A superposição das curvas (1) e (2), possibilita a transição entre as duas curvas de energia no ponto de interseção, dando lugar ao complexo ativado. Como a transferência do elétron através da interface, não necessita da quantidade total de energia para sua transferência até o vácuo, a transição poderá ocorrer de acordo com a curva (3).

Considerando-se que $\Delta G_c^{\ddagger}$ e $\Delta G_a^{\ddagger}$ dependem do potencial aplicado, podem ocorrer os casos representados na Figura 2.8.

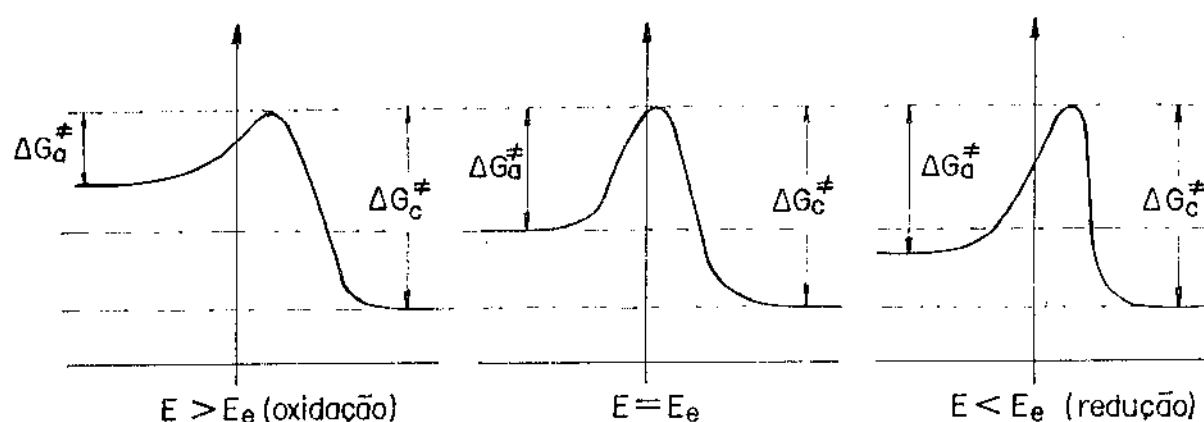


Figura 2.8- Relação entre $\Delta G_c^{\ddagger}$ e $\Delta G_a^{\ddagger}$ para os casos de $E = E_e$; $E > E_e$ e $E < E_e$.

Os valores de $\Delta G_{o,a}^\ddagger$ e $\Delta G_{o,c}^\ddagger$ no estado de equilíbrio, estão relacionados com $\Delta G_a^\ddagger$ e $\Delta G_c^\ddagger$ num estado qualquer pelas expressões:

$$\Delta G_a^\ddagger (E, i \neq 0) = \Delta G_{o,a}^\ddagger - (1-\alpha) n F \eta \quad (2.5)$$

$$\Delta G_c^\ddagger (E, i \neq 0) = \Delta G_{o,c}^\ddagger + \alpha n F \eta \quad (2.6)$$

onde: n = número de elétrons envolvidos na reação e

α = coeficiente de transferência, relacionado com a relação de tangentes nas curvas (1) e (2) da Fig. 2.7, no ponto de intersecção⁽⁷³⁾.

Este fato está representado graficamente na Figura

2.9.

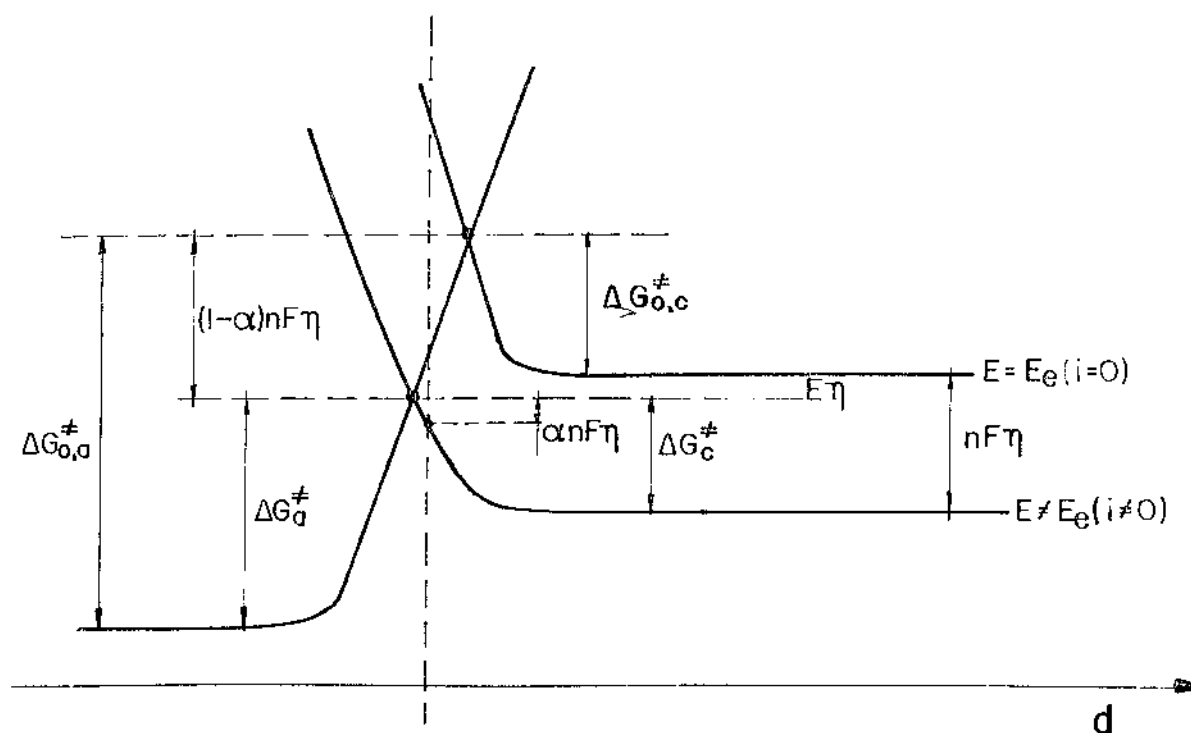


Figura 2.9- Representação esquemática da variação da energia livre padrão de ativação dos processos anódico e catódico com o potencial aplicado.

A relação entre a corrente e a sobretensão pode ser derivada, partindo-se das premissas anteriores, obtendo-se a expressão seguinte:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_o(0,t)}{C_o^*} e^{-\alpha f(E-E_c)} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha)nf(E-E_c)} \quad (2.7)$$

Supondo que $\eta = E-E_c$ e que $C_o(0,t) = C_o^*$ e $C_R(0,t) = C_R^*$, a expressão torna-se

$$\frac{i}{i_o} = e^{\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta} \quad (2.8)$$

onde: i_o = densidade de corrente de troca;

$C_o(0,t)$ = concentração de oxidados na superfície do eletrodo no instante t ;

C_o^* = concentração de oxidados no seio da solução;

$C_R(0,t)$ = concentração de reduzidos na superfície do eletrodo no instante t ;

C_R^* = concentração do reduzido no seio da solução;

$$f = \frac{F}{RT}.$$

A representação gráfica dessa expressão está indicada na Figura 2.10.

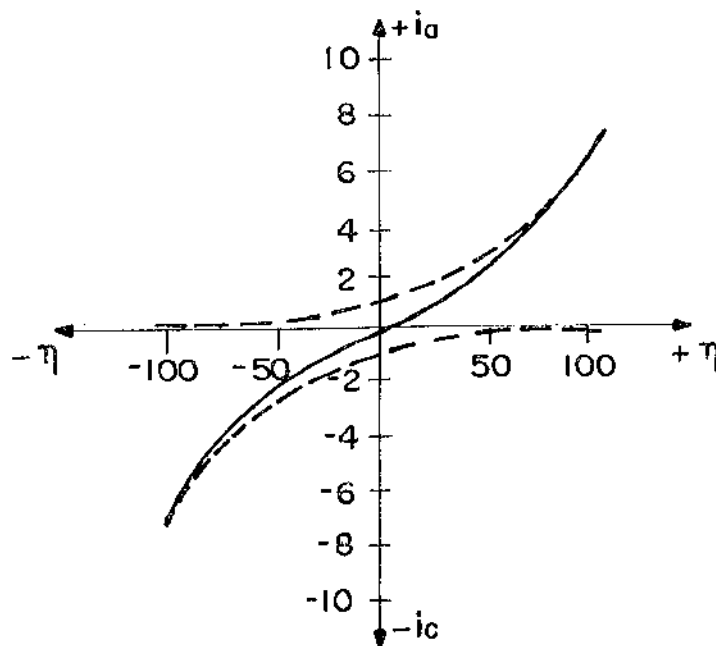


Figura 2.10- Dependência da corrente i com a sobretensão η .

2.3.1- Ponto de Vista Quântico da Reação de Transferência de Carga num Sistema Redox

Nas reações de transferência de carga ocorrendo em uma interface, o sistema deve vencer uma barreira de ativação, de acordo com as considerações discutidas na Figura 2.7. O efeito de tunelamento da mecânica quântica, prevê a possibilidade do sistema atravessar essa barreira de potencial com maior facilidade, do que sobrepor a barreira de energia quando excitado. Este fato foi mostrado por Gurney⁽²⁷⁾, para uma barreira de potencial de 5 Å de espessura.

Para uma barreira de energia retangular, de energia E_{ba} e largura a , a probabilidade de transferência de uma partícula com energia E_{pa} levando em conta o efeito de tunelamento é dado por:

$$P(E_{ba}, a) = \exp\left[-\frac{4}{h} \cdot \sqrt{2m(E_{ba} - E_{pa})}\right] \quad (2.9)$$

onde m é a massa da partícula e h é a constante de Planck.

Por outro lado, a probabilidade termodinâmica de se encontrar partículas com energia E_{ba} é dada pela função de Boltzmann:

$$P(E_{ba}, a) = \exp\left(-\frac{E_{ba}}{kT}\right) \quad (2.10)$$

Para um elétron de $m = 9,1 \times 10^{-28}$ gramas, $E_{ba} = 1$ eV, e $a = 5$ Å, a probabilidade quântica de transferência é 6×10^{-3} , enquanto que a probabilidade termodinâmica é 5×10^{-12} . Para uma barreira de energia maior ($E_{ba} = 2$ eV) as probabilidades a 25 °C são 7×10^{-4} e $2,5 \times 10^{-23}$, respectivamente. No caso de

$a = 2 \text{ \AA}$ e $E_{ba} = 2 \text{ eV}$ tem-se probabilidade quântica igual a $5,5 \times 10^{-2}$ e a probabilidade termodinâmica de $2,5 \times 10^{-23}$. Este fato indica que a possibilidade do elétron ultrapassar a barreira de energia por efeito de tunelamento é maior. Este efeito é desprezível no caso de íons metálicos em virtude da massa ser muito grande.

O processo de tunelamento pode ocorrer através da barreira de potencial, somente entre dois estados eletrônicos de mesma energia, considerando os dois lados da interface. A transferência é de um nível ocupado no eletrólito, a um estado desocupado no metal ou semiconductor. A Figura 2.11 apresenta a distribuição de densidade de estados de energia do elétron, em um processo anódico onde o reduzido é uma substância em solução, no metal e no eletrólito e a ocupação desses níveis de energia pelos elétrons (hachurado), de acordo com Gerischer⁽²⁸⁾. A Figura 2.12 representa o caso de uma interface semiconductor/eletrólito.

2.4- Passividade de Metais

Na literatura científica o termo passividade é aplicado a qualquer metal que apresenta um melhoramento na sua resistência à corrosão, devido ao aparecimento de filmes em sua superfície. Wagner⁽²⁹⁾ deu a seguinte definição fenomenológica: "Um metal pode ser chamado passivo, quando a quantidade de metal consumida por uma reação química ou eletroquímica num dado tempo, é significativamente menor sob condições de maior afinidade de reação (isto é, uma maior diminuição de energia livre) do que sob condições correspondentes a uma afinidade mais baixa". A Figura 2.13 representa esquematicamente

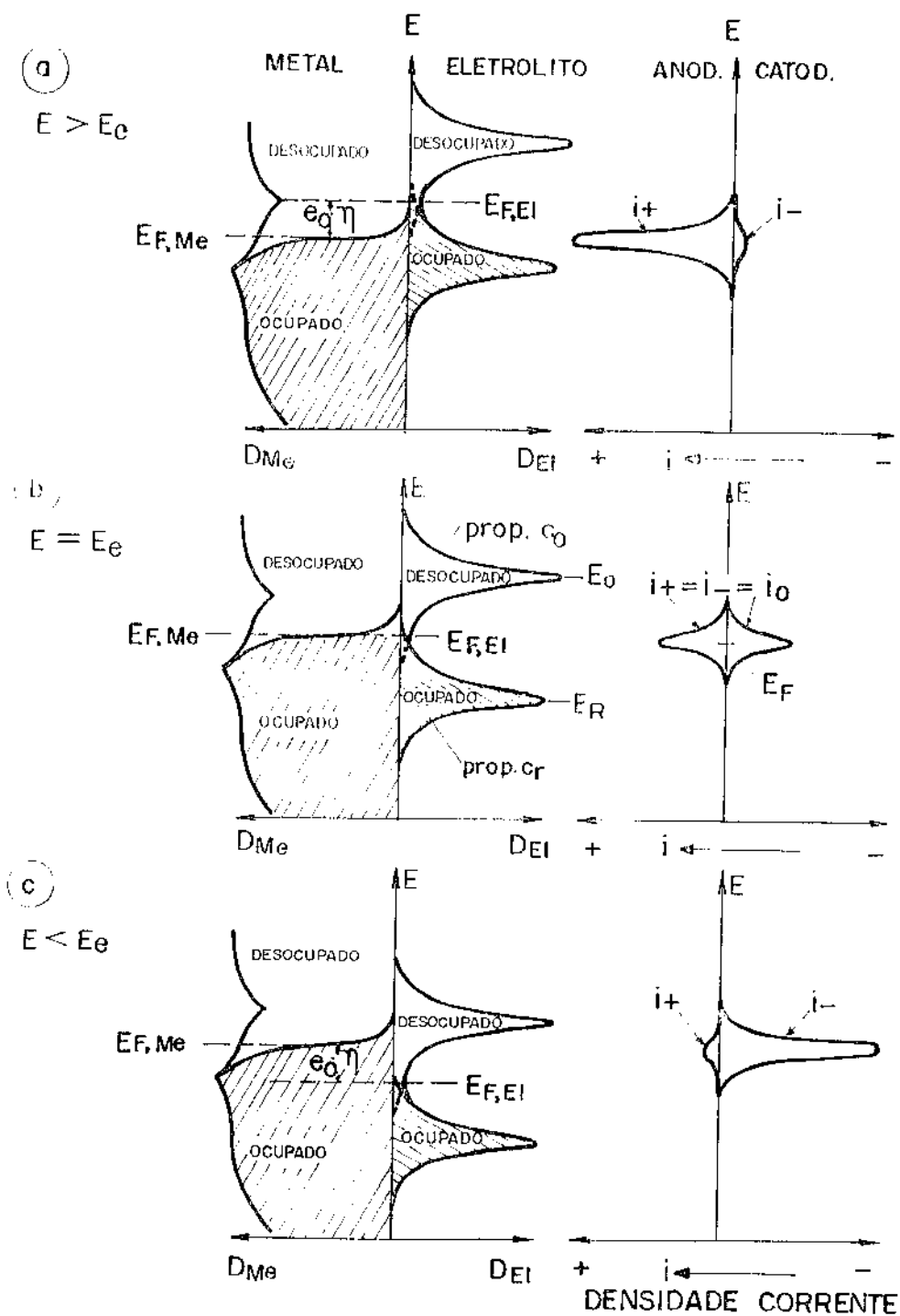


Figura 2.11- Ocupação de níveis de energia e a densidade de corrente resultante pelo efeito de tunelamento, como função da sobretenção para um sistema redox: metal inerte/sistema redox⁽²⁸⁾.

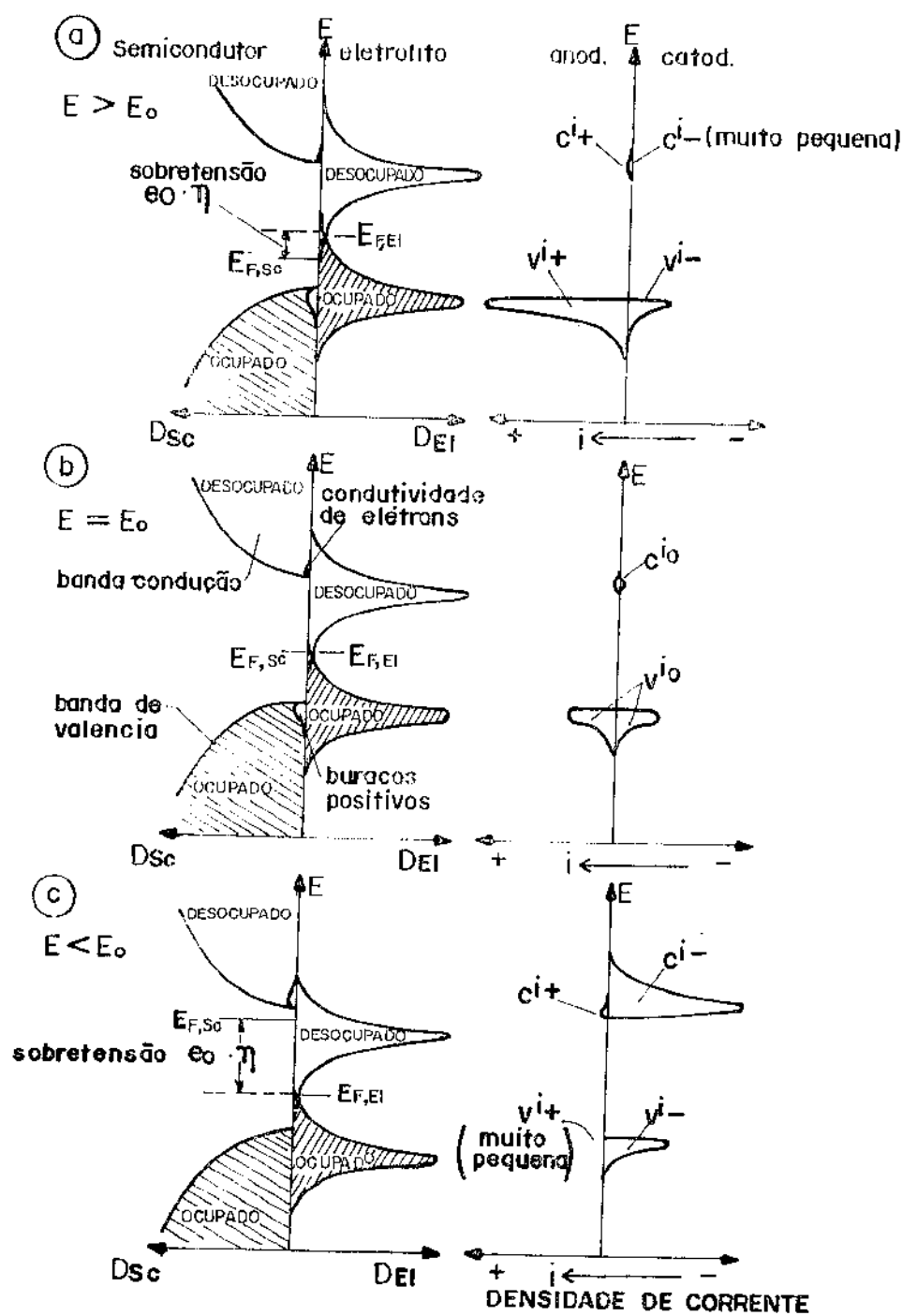


Figura 2.12- Ocupação de níveis de energia e densidade de corrente resultante pelo efeito do tunelamento, como função da sobretensão para um sistema semicondutor/sistema redox⁽²⁸⁾.

os processos anódicos que podem ocorrer sobre um metal, através de uma curva típica de corrente em função do potencial, e mostra o fenômeno de passivação.

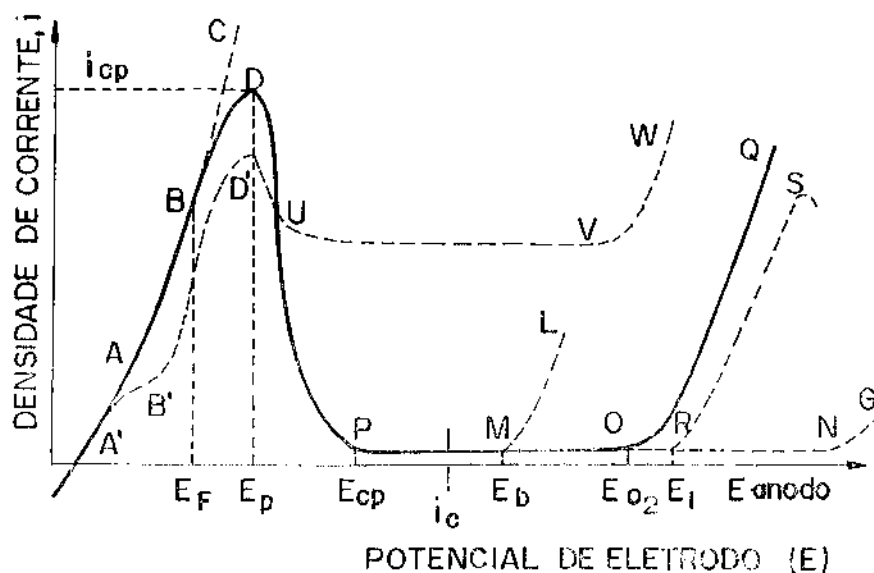
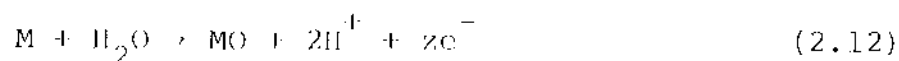


Figura 2.13- Representação esquemática do processo anódico sobre um metal. ABDPOQ: curva típica, ativa, passiva e transpassiva para metal em água (Fe, Ni); ABC: dissolução livre (Fe em alcalis); ABDML: curva na presença de anions ativos, com possível formação de sal na região ativa (Fe em solução de cloretos); ABDPRS: comportamento ativo, passivo e transpassivo de metais que dissolvem na região transpassiva como cátions de alta valência, com possibilidade de aparecer passivação secundária (Cr); ABDUVW ou A'B'D'UVW: para metais formando filmes menos protetores (Cu, Zn); ABDPNG: para metais de baixa condutividade eletrônica, com possível formação de óxidos a potenciais mais altos (Al, Ti, Ta).

No estado ativo ocorre uma reação de oxidação segundo:



enquanto que a potenciais mais anódicos, a curva se desvia de uma relação logarítmica simples devido ao fato da dissolução ser impedida por outro processo anódico, através da formação de um filme protetor segundo uma reação do tipo:



No potencial de passivação (E_p) é alcançada a corrente crítica de passivação (i_{cp}). Para potenciais mais altos, a dissolução é continuamente impedida por esse processo, até atingir o potencial de completa passividade, E_{cp} . Numa faixa de potenciais acima de E_{cp} , a corrente é em muitos casos, completamente independente do potencial aplicado, sendo conhecida como região da passividade. Para potenciais acima da faixa de passividade, a corrente aumenta grandemente junto com o potencial, devido à presença de algum sistema de oxido-redução (geralmente devido à evolução de oxigênio), ou ao fenômeno da transpassividade, associado à uma dissolução através do óxido.

2.4.1- Teorias da Passividade

2.4.1.1- Teoria da Adsorção

Esta teoria foi desenvolvida por Uhlig⁽³⁰⁻³¹⁾, Kabanov et al⁽³²⁾ e Kolotyrkin⁽³³⁾. Ela supõe que a variação na cinética da passividade, é devida à adsorção ativada do oxigênio presente na solução. A base do processo anódico é a dissolução direta do metal assistida pela adsorção de ânions. Segundo Uhlig⁽³⁰⁾, o filme passivo é composto de oxigênio atômico e molecular quimicamente adsorvido, acompanhado por OH^- e

H_2O . A formação da ligação química, impede que os átomos metálicos deixem suas posições na rede. Quando átomos (ou íons) de oxigênio são adsorvidos, um número específico de átomos metálicos próximos à camada de oxigênio, formam uma estrutura muito estável ($M.O.O_2$) de íons negativos de oxigênio, com íons positivos do metal, sendo que a razão entre essas duas espécies depende da pressão de oxigênio. O caso da teoria de Uhlig corresponde com bastante aproximação ao que ocorre com os metais nobres (Pt, Au).

Alguns metais, como Cromo, Titânio, Ferro e Níquel, podem ser passivados em soluções desarejadas, usando o oxigênio da água. Nessas condições, a formação de oxigênio molecular a baixos potenciais catódicos é impossível. Assim, a carga total calculada em termos da espessura do filme, pode exceder razoavelmente os limites para a formação de uma monocamada de íons de oxigênio (considera-se que $0,5 \text{ mC/cm}^2$ corresponde a uma monocamada de íons oxigênio, se cada íon metálico adsorve um íon de oxigênio). Este fato sugere que a camada contém átomos de oxigênio e do metal, o que resultaria num filme de óxido passivante de muitas camadas de espessura, em vez de uma camada de oxigênio adsorvida. A formação destas camadas de óxido configura uma segunda teoria, que será analisada em seguida.

2.4.1.2- Teoria do Filme de Óxido

Esta teoria considera a formação de um filme de óxido protetor sobre o metal que melhora sua resistência à corrosão. Este filme é uma nova fase proveniente da reação do metal com o meio ambiente. Estudos de difração de elétrons⁽³⁴⁾ e elipsometria⁽³⁵⁾, evidenciaram experimentalmente a validade desta teoria. Com base nesta teoria, todas as propriedades

físico-químicas do metal num meio corrosivo, ficam em parte encobertas pelas propriedades do filme de óxido protetor.

Baseado nessa teoria, tem sido feita alguma discussão sobre os mecanismos de formação do filme, sua espessura, a dependência com o potencial, etc.

Os trabalhos pioneiros nessa área, consideravam a formação de uma camada primária de baixa condutividade que poderia ser devida à precipitação de um sal ou hidróxido do metal na superfície do eletrodo⁽⁷⁴⁾.

Nessa teoria, o conceito de passivação está ligado às mudanças nas propriedades físico-químicas do filme primário. O filme passivo é livre de poros e representa uma barreira entre o metal e o meio ambiente, dependendo de sua condução iônica e eletrônica e de sua velocidade de corrosão na solução. Estas idéias gerais, foram desenvolvidas principalmente por Sato e Okamoto⁽³⁶⁾ e Pavlov e Popova⁽³⁷⁾.

O crescimento de filmes passivos ocorre pela migração de cátions e ânions através deles. Para que isto ocorra deve existir um gradiente de atividade ou um campo elétrico dentro do filme, sendo que à temperatura ambiente, possivelmente na maioria dos casos, o gradiente de atividade não é o fator decisivo. A Figura 2.14 apresenta esquematicamente a barreira de energia potencial para a migração de partículas carregadas com e sem a ação de um campo elétrico.

Um campo elétrico abaixa a barreira de energia potencial para o movimento de uma partícula carregada em uma direção e aumenta essa barreira na direção oposta. A energia potencial é dependente do campo e a frequência de salto pode ser dada por⁽⁷⁵⁾:

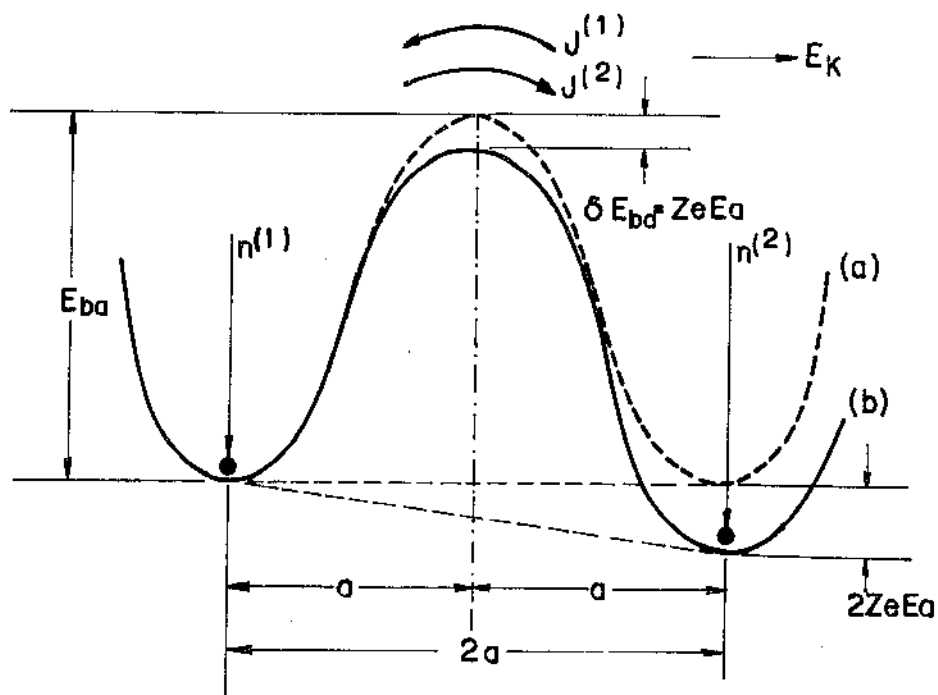


Figura 2.14- Energia de migração de íons num filme de óxido em função da distância da superfície. a) Sem campo elétrico; b) com campo elétrico $E^{(75)}$.

$$v \exp \left[\frac{-E_{ba} - ZeEa}{kT} \right] \quad (2.13)$$

numa direção e por:

$$v \exp \left[\frac{-E_{ba} + ZeEa}{kT} \right] \quad (2.14)$$

na direção oposta. Nas expressões (2.13) e (2.14),

E_{ba} = altura da barreira de energia;

e = carga eletrônica;

Ze = carga da partícula;

E = campo elétrico;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura;

v = frequência de salto;

Ea = largura da barreira de energia.

Se $n^{(1)}$ representa o número de partículas carregadas por unidade de área na posição 1, e $n^{(2)}$ o número correspondente de partículas do outro lado da barreira, então o fluxo total de partículas carregadas é dado por:

$$J = J^{(1)} - J^{(2)} = n^{(1)} v \exp \frac{-(E_{ba} - ZeEa)}{kT} - n^{(2)} v \exp \frac{-(E_{ba} + ZeEa)}{kT} \quad (2.15)$$

onde $J^{(1)}$ = fluxo de partículas que sai da posição 1; e

$J^{(2)}$ = fluxo de partículas que sai da posição 2.

Se a diferença $n^{(1)} - n^{(2)}$ é aproximadamente zero a equação do fluxo fica:

$$J = 2n^{(1)} v \exp \frac{-E_{ba}}{kT} \sinh \frac{ZeEa}{kT} \quad (2.16)$$

Se $E \gg \left| \frac{kT}{Ze a} \right|$ vem:

$$J \approx n^{(1)} v \exp \frac{-E_{ba}}{kT} \exp \frac{ZeEa}{kT} \quad (2.17)$$

No caso em que $E \ll \left| \frac{kT}{Ze a} \right|$ vem que:

$$J = K.E \quad (2.18)$$

onde
$$K = \frac{2Ze a}{kT} n^{(1)} v \exp \frac{-E_{ba}}{kT} \quad (2.19)$$

Considerando-se o caso limite do campo elétrico nulo, o fluxo de corrente será devido à diferença de concentração $n^{(1)} - n^{(2)}$. Logo:

$$J \approx \left| n^{(1)} - n^{(2)} \right| v \exp \frac{-E_{ba}}{kT} \quad (2.20)$$

O crescimento do filme anódico pode ocorrer pelo transporte de cátions ou de ânions ou dos dois simultaneamente, através do filme de óxido. A Figura 2.15 ilustra esquematicamente dois casos possíveis sendo: (a) devido ao transporte de cátions metálicos e ânions de oxigênio, (b) devido ao transporte de cátions metálicos e de vacâncias de átomos metálicos.

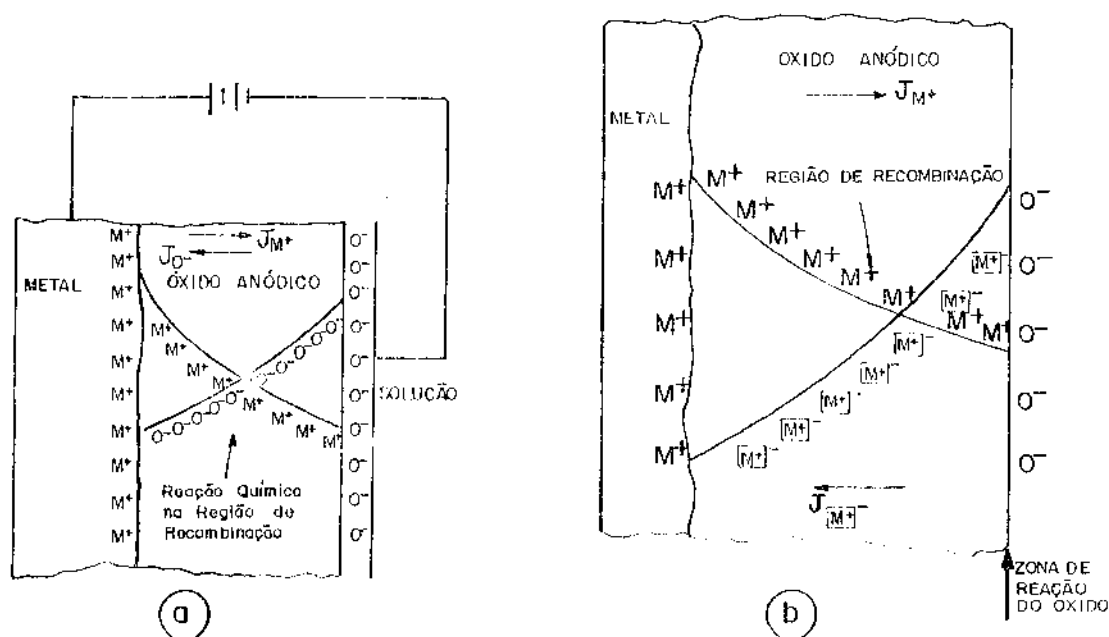


Figura 2.15- Perfil de concentração para crescimento de filme anódico. a) migração cátion e ânion intersticial; b) migração de cátion e vacância (75).

Segundo Vetter⁽³⁸⁾, num sistema composto de um metal, um filme passivo e um eletrólito, pode-se ter diversas reações possíveis, como representado na Figura 2.16.

Na Figura 2.16, o equilíbrio representado por $\alpha(1,2a)$ e $\beta(2b,3)$ na presença do equilíbrio $\alpha(2a,2b)$ e $\beta(2a,$

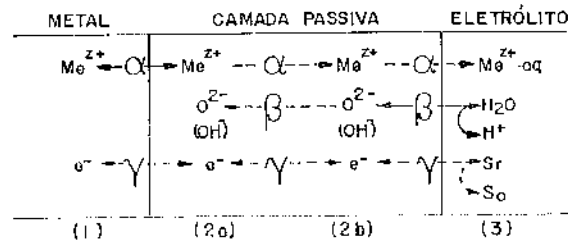


Figura 2.16- Várias reações possíveis para um sistema metal-filme passivo-eletrólito⁽³⁸⁾.

2b), dá o potencial de Flade. O equilíbrio entre 2a e 2b significa que não existe diferença de potencial através do óxido, ($\Delta\phi=0$), pois não se tem circulação de corrente. Qualquer diferença de potencial existente no filme passivo, pode ser representada de acordo com a Figura 2.17.

A relação entre a densidade de corrente iônica em função da intensidade de campo dentro do filme é dada pela seguinte equação⁽³⁸⁾:

$$i = i_o \exp \left[\frac{\alpha z F}{RT} a \frac{\Delta\phi}{l} \right] \quad (2.21)$$

onde: α = coeficiente de transferência;

z = carga da espécie iônica;

a = distância de salto;

$\Delta\phi$ = diferença de potencial através do filme;

l = espessura do filme.

Considerando-se que a corrente contém somente uma componente iônica (corrente eletrônica nula), a variação da espessura do óxido pode ser dada por⁽³⁸⁾:

$$\frac{d\ell}{dt} = \frac{1}{E} \frac{dE}{dt} \quad (2.22)$$

onde E = intensidade de campo através do filme.

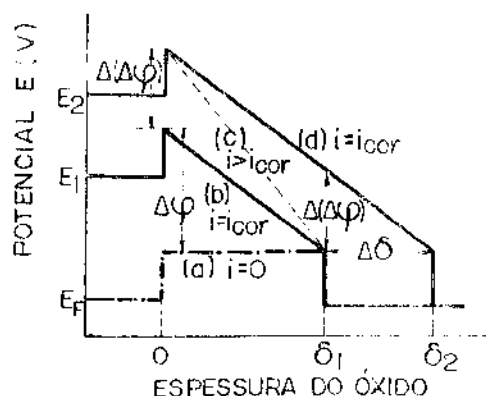


Figura 2.17- Diagrama esquemático do potencial através de um filme passivo. a) Potencial de Flade E_f ($i=0$); b) Potencial $E_1 < E_f$ ($i = i_{corr}$, espessura estacionária δ_1); c) Depois potencial aumentar para $E_2 > E_1 > E_f$ ($i = i_{corr}$, crescimento camada); d) Em E_2 ($i = i_{corr}$, espessura estacionária δ_2 , depois aumento $\Delta\delta$ ⁽³⁸⁾.

2.4.2- Dissolução de Óxidos

A manutenção do estado passivo depende das características elétricas e eletrônicas do filme e de sua estabilidade no meio. Para descrever corretamente qualquer processo de dissolução, é necessário conhecer a composição e o estado cristalino do óxido. Por exemplo, é importante saber se se trata de um óxido estequiométrico ou não estequiométrico, se existe

ou não átomos estranhos na estrutura do óxido base, como esses átomos poderão afetar a dissolução, etc.

No fenômeno de dissolução devem ser considerados tanto os estados superficiais como as características internas do óxido superficial, principalmente quando apresentarem defeitos estruturais, como posições vacantes ou íons intersticiais. Estes aspectos são particularmente importantes quando o óxido superficial for um semicondutor.

O caráter iônico ou covalente do óxido determina a energia de ativação necessária para a dissolução, influindo na velocidade de dissolução superficial. O tipo de ligação influi também nas características internas do filme, devido aos fenômenos de difusão e migração de íons no seio do filme superficial. Dessa forma, as principais características estruturais do óxido que influem no fenômeno de dissolução são:

- presença de defeitos na estrutura do óxido;
- grau de covalência da ligação MO;
- presença de íons estranhos;
- existência de sítios preferenciais de dissolução nos planos cristalográficos;
- anisotropia devido aos planos cristalográficos.

Geralmente, as reações que ocorrem sobre um metal recoberto com um óxido, podem ser resumidas em três casos:

a) Para óxidos com espessura menor do que 30 Å, o efeito de tunelamento de elétrons pode ocorrer⁽⁷⁶⁾.

b) Para espessura maior do que 100 Å, mas menor do que a espessura da camada de carga espacial, as cinéticas ligadas ao filme de óxido são funções das propriedades do metal base, do óxido e das interfaces metal óxido e óxido solução⁽³⁹⁾. Este fato aplica-se melhor em condições galvanostáticas, que são condições de crescimento do óxido bastante drásticas. Em

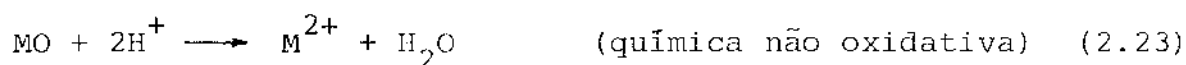
alguns casos de crescimento do óxido em condições potenciodi
nâmicas, que são pouco citadas na literatura, pode ocorrer de
filmes de espessura da ordem de 20 Å, se enquadrarem nesta si
tuação. Essas condições de crescimento não são drásticas e
se assemelham mais ao que ocorre realmente num processo cor
rosivo.

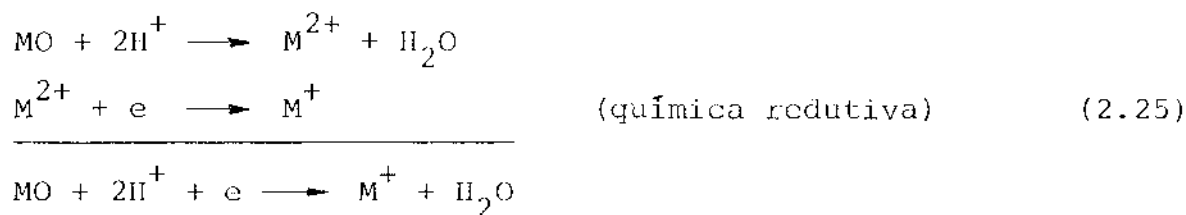
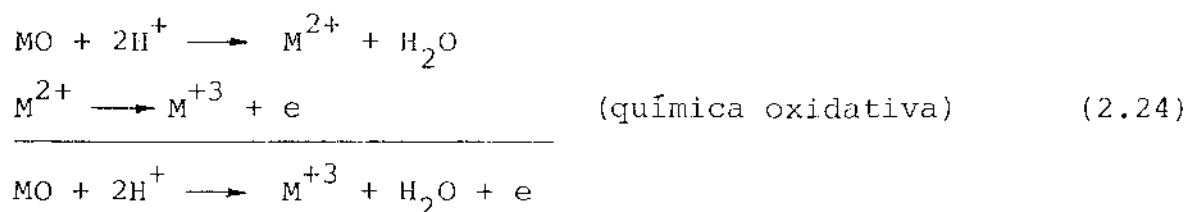
c) Quando a espessura do óxido for muito maior que
a camada de carga espacial, a cinética da reação independe do
metal base, dependendo somente da interface óxido solução, do
movimento das partículas necessário para o crescimento do fil
me e das propriedades semicondutoras do filme de óxido⁽⁷⁶⁾.

Para óxidos predominantemente iônicos, em geral en
volvem somente a transferência de íons da interface óxido-so
lução, sob a influência de um campo elétrico, e a dissolução
é classificada como química não oxidativa⁽⁷⁶⁾. Isto ocorre à
medida que o estado de oxidação do metal for o mesmo no óxido
e na solução.

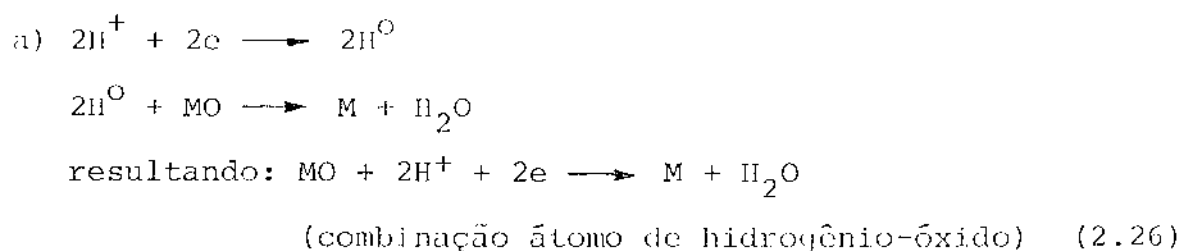
Os óxidos covalentes envolvem uma forma de transfe
rência de carga na dissolução, que é classificada como ele
troquímica, se esta transferência de carga é determinante na
cinética. Neste caso, o estado de oxidação do metal no óxido
e na solução é diferente. O processo de dissolução eletroquí
mica pode ser oxidativo ou redutivo, dependendo do tipo de
óxido⁽⁷⁶⁾.

Para um óxido do tipo MO pode-se escrever:





Dois outros mecanismos de dissolução dos óxidos são possíveis:



A Tabela II.3 fornece um critério de diagnóstico para a redução eletroquímica, em termos do coeficiente de transferência anódico e catódico⁽⁴⁰⁾.

Esta tabela não permite distinguir entre um mecanismo e outro, sendo necessária a aplicação de outros critérios.

As condições que favorecem uma dissolução de estado sólido são:

a) Uma densidade de corrente de troca relativamente alta para a reação global, em relação à corrente de troca global da dissolução química não oxidativa.

Tabela 11.3- Critério de diagnóstico da redução eletroquímica de cátions em termos do coeficiente de transferência anódico (α_a) e catódico (α_c) (a) (40).

Reação Geral	Etapa Determinante da Velocidade	α_a	b_a	α_c	b_c
$MO + 2H^+ + 2e \rightarrow M + H_2O$	Etapa de hidratação	2	0,030	0	"
	Etapa solução	2	0,030	0	α
	$M^{2+} + e \rightarrow M^+$	1,5	0,040	0,5	0,120
	$M^+ + e \rightarrow M$	0,5	0,120	0,5	0,040
$MO + H_2O + 2e \rightarrow M + 2OH^-$	Etapa de hidratação	2	0,030	0	α
	$M(OH)_2 + e \rightarrow MOH + OH^-$	1,5	0,040	0,5	0,120
	$MOH + e \rightarrow M + OH^-$	0,5	0,120	0,5	0,040

(a) Fator de simetria β considerado como 0,5.

b) Um óxido com caráter iônico e alto "band gap", como indicado na Figura 2.18a. Pode-se observar que para um alto "band gap", existe uma baixa densidade de estados de energia, que podem ser ocupados pelos elétrons da banda de valência do semicondutor. Este fato faz com que a corrente de redução seja praticamente nula, favorecendo a dissolução de estado sólido. No caso de um baixo "band gap", indicado na Figura 2.18b, existe maior disponibilidade de estados de energia desocupados a serem preenchidos pelos elétrons da banda de valência, o que implica numa corrente de redução significativa.

c) Um óxido que não seja predominantemente iônico e que tenha alguma característica que retarde a reação de evolução de hidrogênio.

d) Uma baixa mobilidade eletrônica no óxido, como ocorre em alguns casos de metais de transição⁽⁴⁰⁾, de acordo com o indicado na Figura 2.18c. Nesse caso, mesmo para um baixo "band gap", a corrente de redução é praticamente zero

pois fica controlada pela baixa condutividade eletrônica do óxido.

No caso da dissolução do óxido sem alteração no estado de oxidação do cátion ou do ânion (dissolução não oxidativa), as características eletrônicas do óxido têm pouca importância na determinação da cinética de sua dissolução, mas os fatores cristalográficos e intensidade de ligações do tipo M-O ou M-OH, seguem tendo influência apenas na superfície do óxido.

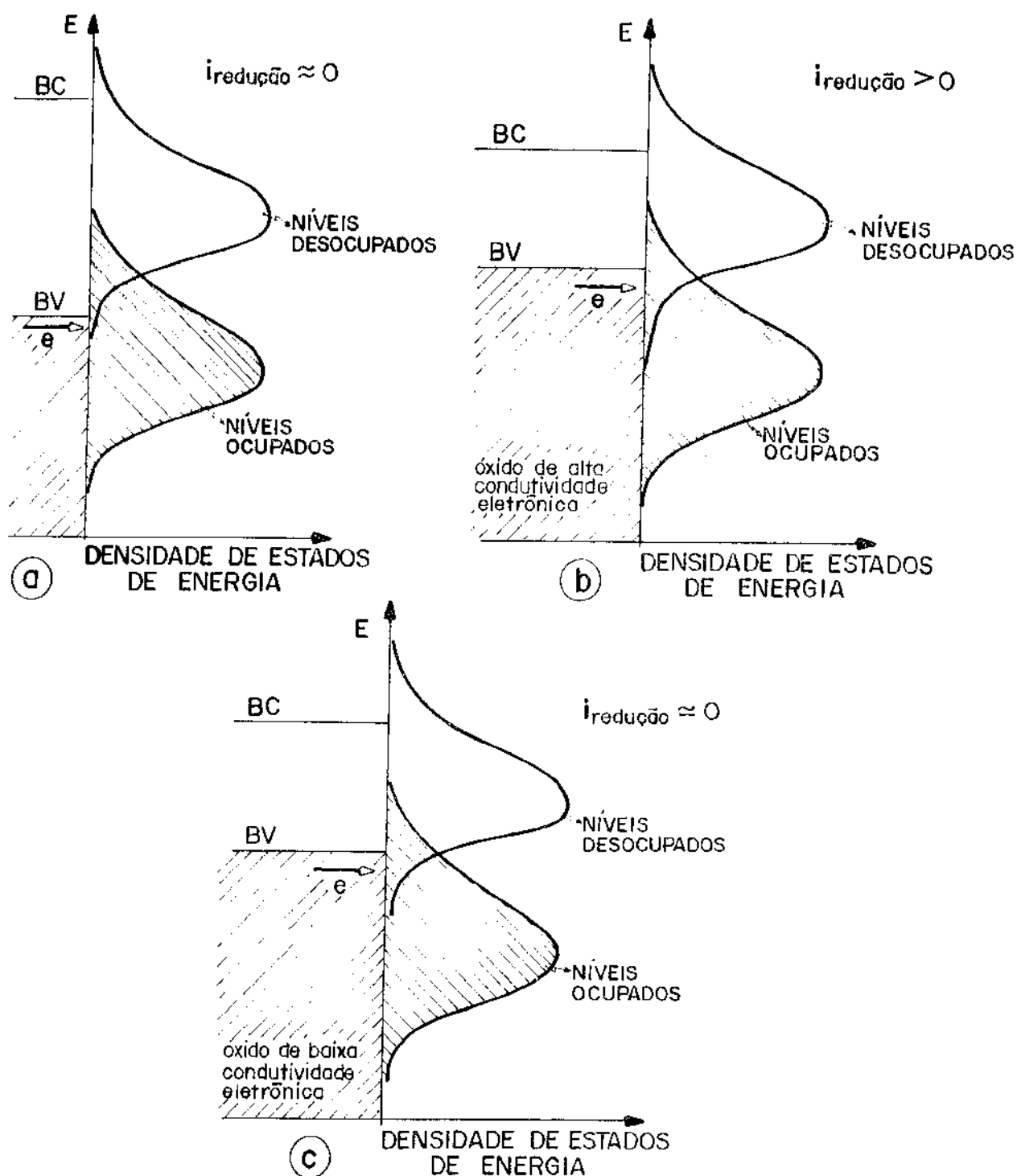


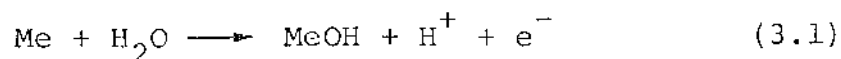
Figura 2.18- Condições que favorecem dissolução de estado sólido. a) Efeito do band gap; b) Efeito condutividade eletrônica do óxido. Os estados de energia na solução podem ser representados pela reação $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ em meio ácido e por $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ em meio neutro ou alcalino; c) Baixa condutividade eletrônica.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

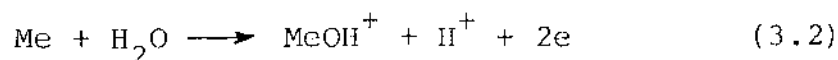
A formação e a estabilidade dos filmes de óxidos superficiais, crescidos eletroquimicamente sobre as superfícies metálicas, tem tido um crescente interesse científico e tecnológico. A resistência à corrosão dos materiais metálicos que sofrem o fenômeno de passivação, depende diretamente das características e propriedades desses filmes de óxido superficiais. Este capítulo tem como objetivo relatar alguns dos principais trabalhos que discutem a formação, estabilidade, características e ruptura dos óxidos superficiais formados sobre superfícies metálicas.

3.1- Passivação do Ferro

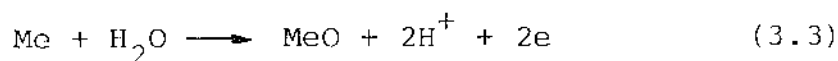
A passivação de metais tem sido muito estudada, sendo que o ferro tem recebido especial atenção. Ebersbach, Schwabe e Ritter⁽⁷¹⁾ estudaram a cinética do processo de passivação para os metais Ferro, Níquel e Cobalto em soluções aquosas, usando medidas potencioestáticas. Segundo esses autores, o fenômeno de passivação pode ser visto como um processo competitivo entre reações de formação do filme de óxido anódico e as reações que removem o óxido superficial da superfície metálica, representadas respectivamente por:



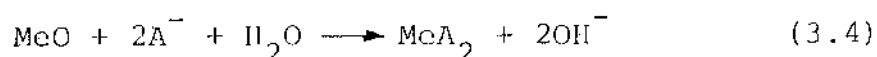
ou



ou



e



Essas reações poderiam ocorrer simultaneamente, sendo que, uma delas seria favorecida em função do potencial e da concentração dos reagentes levando a uma dissolução ativa (equação 3.2), ou a uma passivação (equações 3.1, 3.3 e 3.4).

Os autores propõem que

$$i = (i_1 + i_2)(1-\theta) \quad (3.5)$$

onde: i = densidade de corrente anódica total;

i_1 = densidade de corrente para dissolução ativa;

i_2 = densidade de corrente devido ao processo de passivação, na região não passivada;

θ = fração da superfície passivada.

e que

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial t}\right)_{E, a_{\text{A}^-}, a_{\text{H}^+}} = C i_2 (1-\theta) - K\theta - B\theta \quad (3.6)$$

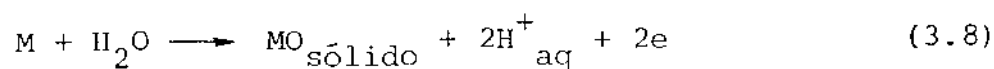
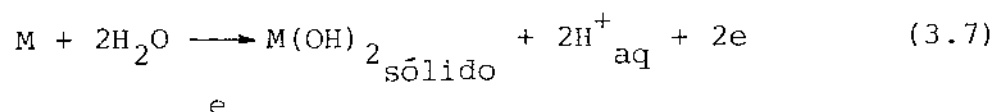
onde: C é a área coberta por Coulomb;

$B = f_B(a_{\text{H}^+})$ é a taxa de degradação da camada passiva, devido ao pH do meio;

$K = \phi(a_{\text{A}^-})$ é a velocidade de degradação da camada passiva devido à presença do ânion A^- .

T. P. Hoar⁽⁴¹⁾ propôs em 1970, que as reações totais

necessárias para produzirem um óxido ou uma base de metal bivalente, podem ser representadas por:



Sugere que o fenômeno de adsorção é a primeira etapa de todo processo heterogêneo que ocorra numa interface metal/solução. A natureza do complexo metal-adsorbato, determina a passivação ou a dissolução do metal. Em soluções aquosas diluídas, a água é o adsorbato na interface metal-solução, com os dipolos orientados de acordo com o potencial do eletrodo, como indicado na Figura 3.1.

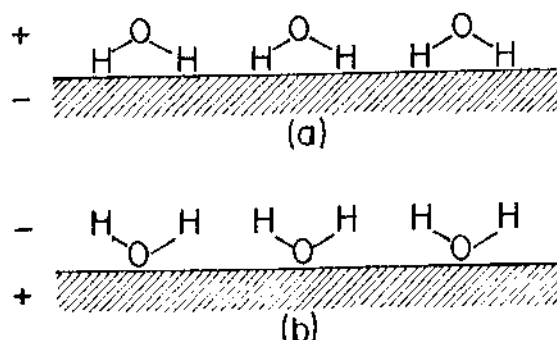
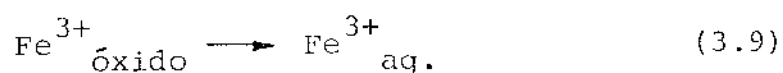


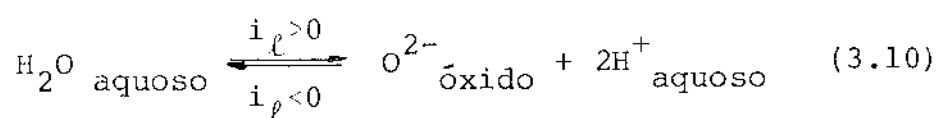
Figura 3.1- Adsorção de água sob condições: (a) anódica; (b) catódica⁽⁴¹⁾.

Vetter e Corn⁽⁴²⁾ observaram que o ferro passivo é coberto por uma camada não porosa de $Fe_3O_4/\gamma\text{-}Fe_2O_3$ com espessura de 20 a 40 Å. Para potenciais mais positivos do que o potencial de Flade, a composição do óxido passivante em contato com o eletrólito seria $\gamma\text{-}Fe_2O_3$. Este filme de óxido passivo poderá ser dissolvido em soluções ácidas, de tal forma que a dissolução da camada no eletrólito, será compensada por uma corrente de corrosão denominada i_c . Este processo de dissoluu

ção envolve a migração de íons de ferro através da camada passiva, provocada por um campo elétrico da ordem de 10^7 V/cm. A reação global de transferência de íons metálicos na interface óxido solução, pode ser representada pela reação:



A reação (3.9) corresponde à corrente de corrosão i_c . Paralelamente ao processo de corrosão, ocorre a reação:



A corrente i_ℓ representa a corrente total dessa reação, sendo que $i_\ell > 0$ significa que a reação total relativa a (3.10) ocorre no sentido da formação da camada de óxido, isto é,

$$|i_\ell^+| > |i_\ell^-| \quad (3.11)$$

Se $i_\ell < 0$ a reação total relativa a (3.10) ocorre no sentido de remoção da camada de óxido e portanto

$$|i_\ell^+| < |i_\ell^-| \quad (3.12)$$

As relações (3.11) e (3.12) levam em consideração o fato que

$$i_\ell = i_\ell^+ - i_\ell^- \quad (3.13)$$

Com base nestas considerações, pode-se descrever a corrente total da seguinte forma:

$$i = i_c + i_\ell \quad (3.14)$$

Sob condições estacionárias, a espessura da camada de óxido deve ser constante, de tal forma que para a densidade de corrente de corrosão estacionária $i_{c,o}$, o valor de i_ℓ é zero. O valor de $i_{c,o}$ é independente do potencial de eletrodo⁽⁷⁷⁾ e pode ser determinado analiticamente. A densidade de corrente i_c também independe do potencial do eletrodo⁽⁷⁸⁾. Os valores de i_c e $i_{c,o}$ dependem no entanto, da diferença de potencial filme-solução, que pode ser variada pela condição galvanostática.

A corrente de corrosão pode ser expressa como:

$$i_c = i_{c,o} \exp \frac{\alpha_c^+ F}{RT} \eta_{2,3} \quad (3.15)$$

onde: $\eta_{2,3}$ = sobretensão na interface óxido solução;

α_c^+ = coeficiente de transferência de carga aparente.

Por outro lado, tem-se:

$$i_\ell = i_{\ell,o} \left[\exp \left(\frac{\alpha_\ell^+ F}{RT} \eta_{2,3} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_\ell^- F}{RT} \eta_{2,3} \right) \right] \quad (3.16)$$

Considerando as equações (3.15) e (3.16) pode-se escrever:

$$i_\ell = i_{\ell,o} \left[\left(\frac{i_c}{i_{c,o}} \right)^{\alpha_\ell^+ / \alpha_c^+} - \left(\frac{i_c}{i_{c,o}} \right)^{-\alpha_\ell^- / \alpha_c^+} \right] \quad (3.17)$$

Os valores de α_c^+ podem ser calculados pela expressão⁽⁷⁸⁾:

$$\frac{d \ln i_{o,c}}{d p H} = - \alpha_c^+ \quad (3.18)$$

Para medir os valores de i_p utilizou experiências galvanostáticas de acordo com a Figura 3.2.

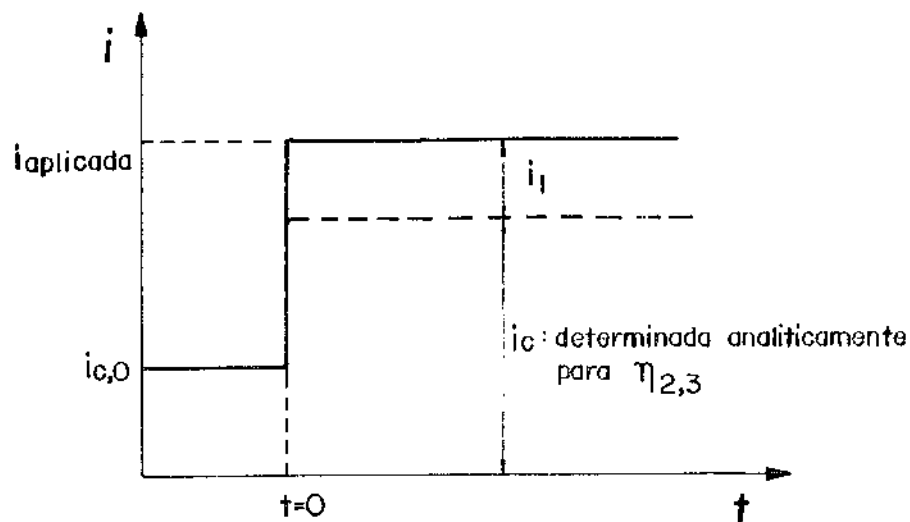


Figura 3.2- Condições galvanostáticas para determinação de i_l .

Dessa forma, conhecido $i_{c,0}$, i_c e i_l obteve a Figura 3.3, baseado na equação (3.17), para dois diferentes valores de pH.

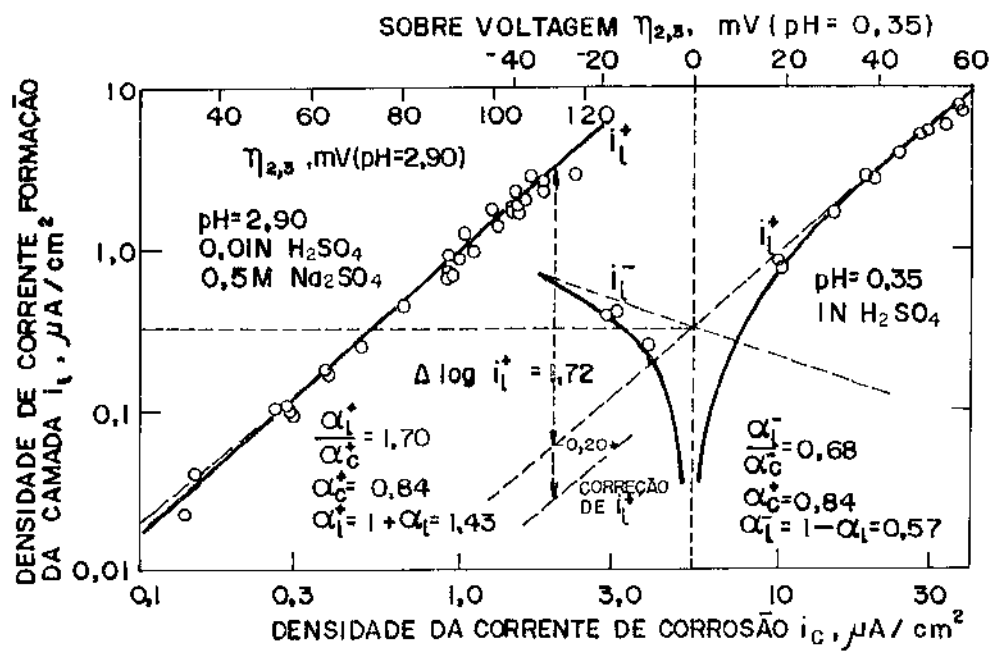
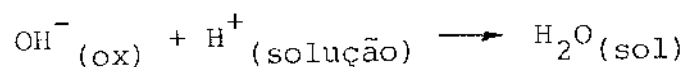
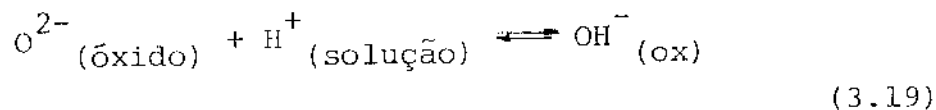


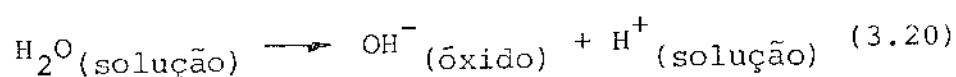
Figura 3.3- Densidade de corrente i_l para formação da camada passiva em função da corrente de corrosão não estacionária⁽⁴²⁾.

As reações



estão relacionadas com o coeficiente de transferência α_{ℓ}^{-} e envolvem um equilíbrio químico.

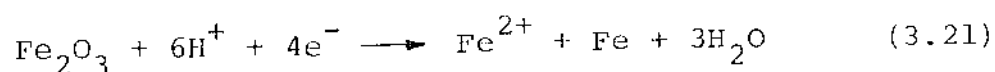
A reação



está relacionada com o coeficiente de transferência α_{ℓ}^{+} .

Considerando que o número de elétrons envolvidos na reação é 2 e que $\alpha_{\ell}^{-} = 0,57$ e $\alpha_{\ell}^{+} = 143$, supõe que a barreira de energia da reação (3.20) é simétrica.

Ogura e Sato⁽⁴³⁾ estudaram o fenômeno de dissolução catódica do filme passivo sobre o ferro usando técnica galvanostática e potenciodinâmica, considerando a reação:



Observaram que para diferentes velocidades de varredura, as curvas de polarização apresentaram forte dependência com o pH. A Figura 3.4 mostra as curvas de polarização para dois valores de pH.

Essas curvas representam a redução catódica do filme passivo, após envelhecimento eletroquímico a +0,7 V (SCE) durante 30 minutos. Os desenhos menores representam uma ampliação da curva de polarização na região correspondente ao primeiro pico. Para pH igual a 9,0, o primeiro pico (E_{p1})

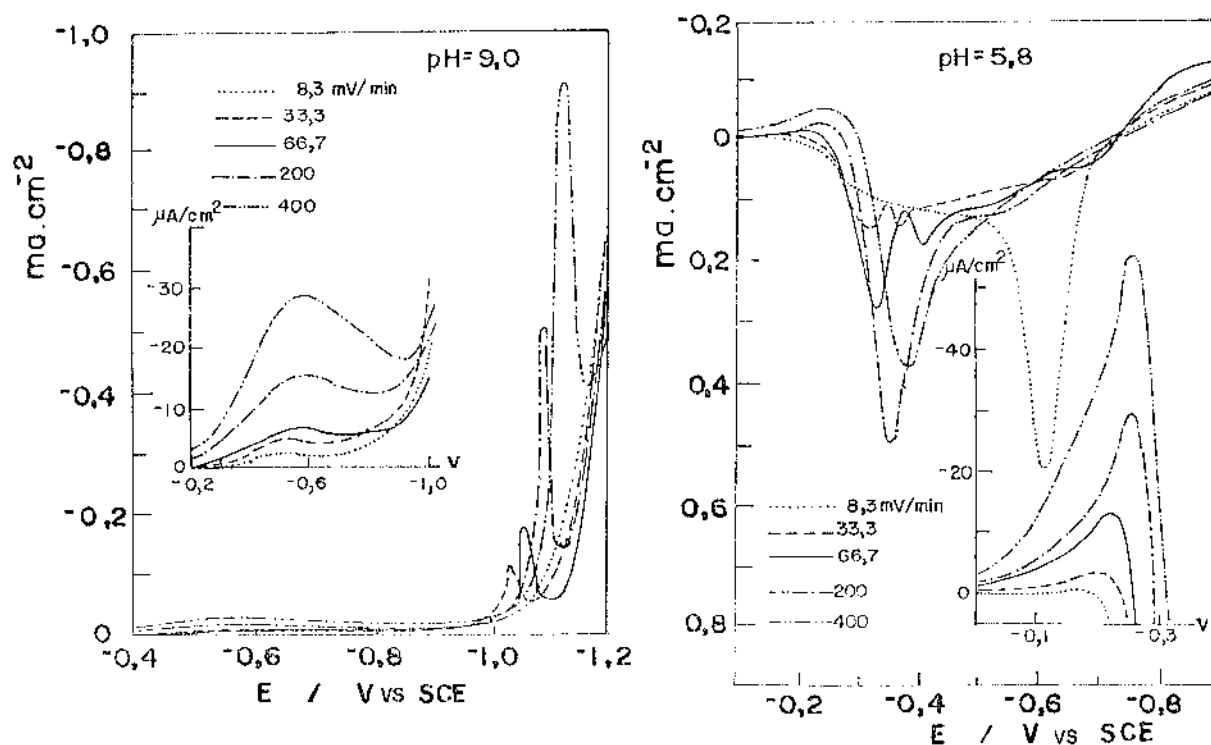


Figura 3.4- Curvas de polarização potenciodinâmica para o ferro a diferentes velocidades de varredura em solução de fosfato de potássio 0,1 M mais tetraborato de sódio 0,05 M como solução tampão para diferentes valores de pH⁽⁴³⁾.

aparece a $-0,55$ V e é aproximadamente independente da velocidade de varredura. O outro pico (E_{p2}) ocorre entre $-1,02$ e $-1,14$ V e é dependente da velocidade de varredura. O primeiro pico é atribuído à redução do óxido férrico.

Para pH igual a 5,8, o primeiro pico ocorre entre $-0,16$ e $-0,26$ V, enquanto que o segundo não fica definido em qualquer potencial antes da evolução de hidrogênio. Para esse pH, na faixa de potenciais compreendida entre $-0,2$ a $-0,7$ V, passa uma corrente anódica, atribuída à dissolução anódica do metal base, confirmada por análise colorimétrica. A forma desses picos anódicos é complicada sendo difícil estabelecer uma relação com a velocidade de varredura.

A intensidade de corrente do segundo pico (i_{p2}) que aparece a potenciais mais catódicos, apresenta uma relação linear com $v^{1/2}$, como pode ser observado na Figura 3.5.

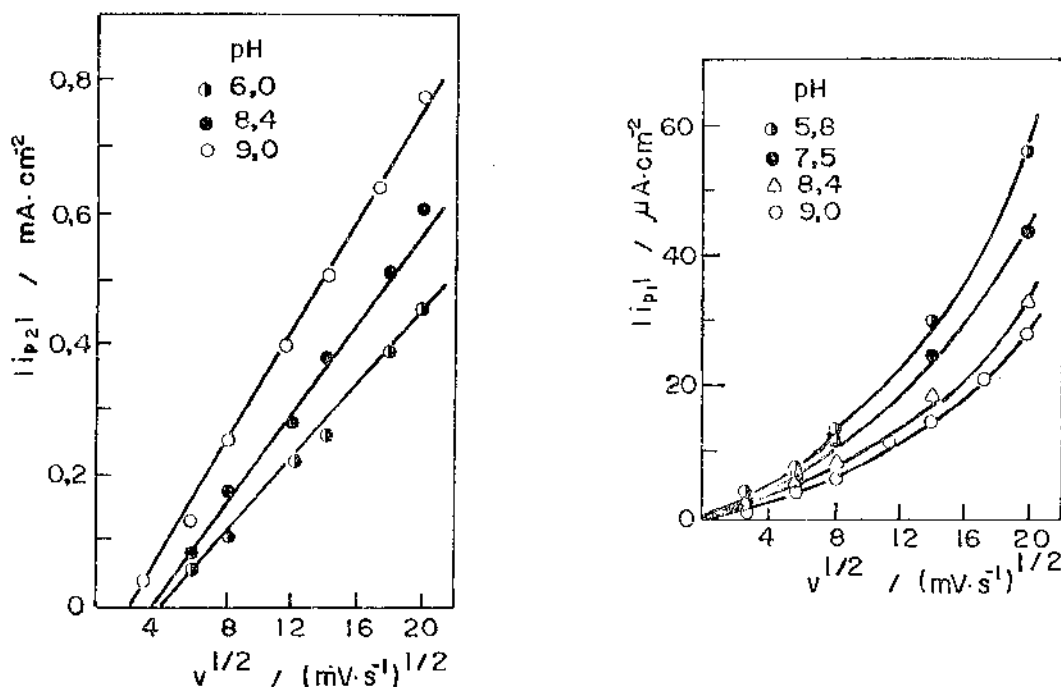


Figura 3.5- Relação entre intensidade de pico versus $v^{1/2}$ (43).

Através da relação linear da intensidade de corrente de pico com $v^{1/2}$, sugere que a reação é controlada por difusão, sem assinalar de qual espécie iônica. A intersecção das curvas com a abcissa a um valor diferente de zero, pode significar que um tempo de indução é necessário antes da reação no eletrodo ser controlada por difusão. Este tempo de indução foi observado para a passivação anódica do ferro e foi atribuído à transferência de carga que é a etapa controladora do processo no estágio inicial de passivação.

Aparentemente Ogura e Sato atribuíram o fenômeno à difusão de H^+ , tendo em conta as equações de Nicholson e Shain⁽⁷⁹⁾. D'Alkaine⁽⁶⁹⁾ propôs uma interpretação diferente de Nicholson e Shain para a relação i_p versus $v^{1/2}$, para o

caso de filmes passivantes. Neste último caso, o modelo corresponde ao fenômeno de migração dos íons dentro do filme passivante.

A não linearidade observada para o outro pico, indica que a reação no eletrodo é controlada por um processo de transferência de carga. Esta relação no entanto pode ser linearizada considerando i_p versus v . Neste caso D'Alkaine⁽⁸⁰⁾ tem proposto um modelo teórico para este fenômeno.

Seo, Matsumura e Sato⁽⁴⁴⁾ estudaram o efeito da adição de titânio na corrosão do Ferro, mostrando o efeito do Titânio no filme de óxido superficial.

Observaram que a adição de 3% de Titânio reduz de 1/5 a corrente dentro da região passiva.

A análise de superfície por técnica "Auger Electron Spectroscopy" (AES), indicou um enriquecimento da camada externa do óxido com Titânio, como indicado na Figura 3.6.

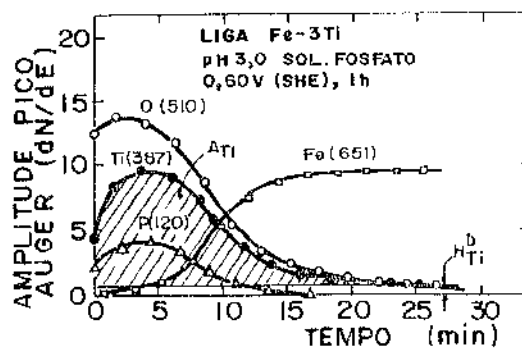


Figura 3.6- Perfil de concentração para liga Fe-3%Ti oxidado anodicamente por 1 hora a 0,60 V (SHE) em solução de fosfato com pH igual a 3,0⁽⁴⁴⁾.

Define a quantidade de Titânio enriquecido no filme,

ΔM_{Ti} , como:

$$\Delta M_{Ti} = \frac{A_{Ti}}{H_{Ti}^b} \quad (3.22)$$

onde: A_{Ti} = área achuriada na Figura 3.6, relativa ao perfil de concentração do Titânio;

H_{Ti}^b = amplitude do pico Auger relativo ao Ti, correspondente à composição do metal base.

O valor de ΔM_{Ti} está representado na Figura 3.7 em função da carga elétrica que passa pelo eletrodo sujeito à dissolução ativa. Nesta figura, o gráfico pequeno indica a corrente galvanostática de passivação para um dos pontos do gráfico maior da Figura 3.7. Verifica-se uma proporcionalidade entre essas grandezas, sugerindo que o enriquecimento de Titânio no filme passivo está diretamente relacionado com a quantidade de dissolução ativa da amostra. Observou por absorção atômica, que a quantidade de Ferro em solução aumenta com a carga durante a dissolução ativa, enquanto que não foi detectada a presença de Titânio.

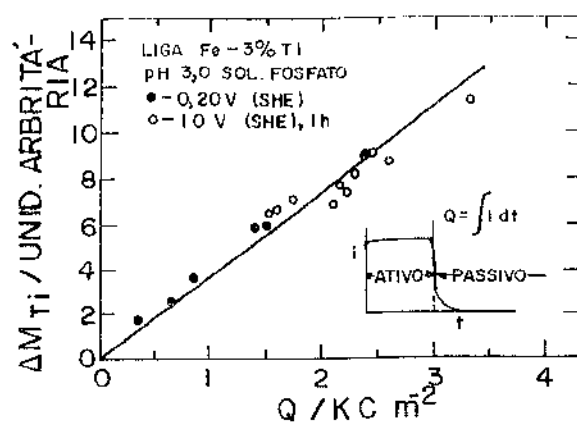


Figura 3.7- Relação entre ΔM_{Ti} e carga elétrica para Fe-3%Ti sujeita à dissolução ativa ou passivação (44).

3.2- Modelos de Filmes Passivos Semicondutores

Segundo Schultze e Habib⁽⁴⁵⁾ o processo de inibição num eletrodo, pode ocorrer devido à formação de um filme passivo com espessura maior do que 3 Å. Os modelos propostos para a formação dessas camadas superficiais estão representados na Figura 3.8. Nesta figura, o desenho a indica o estágio inicial de formação da camada de óxido (A) no caso de uma monocamada (B) e de várias camadas (C). O desenho b apresenta uma camada homogênea sem poros (D), um óxido duplo (E) e um óxido poroso (F). O efeito da diminuição da corrente está relacionado com uma interação eletrostática entre o eletrólito e a camada de óxido superficial^(81,82). A influência dessas camadas superficiais na cinética do eletrodo pode ser devida à reações do tipo:

- a) reações de transferência de elétrons⁽⁸³⁾;
- b) reações de transferência de íons⁽³⁸⁾;
- c) reações óxido-redução envolvendo a formação e ruptura de ligações químicas⁽⁸⁴⁾.

Estes óxidos superficiais, são geralmente semicondutores ou isolantes e nesse caso o efeito de tunelamento de elétrons deve ser esperado. Para superfícies sólidas, constituídas de vários planos cristalinos, a cinética das reações de transferência de elétrons são independentes da orientação cristalográfica, mas as reações de transferência de íons e reações redox são fortemente dependentes do plano cristalino⁽⁸⁵⁾.

A estrutura eletrônica do óxido superficial pode alterar a cinética da reação de transferência de elétrons por várias ordens de grandeza, dependendo da espessura do óxido,

banda proibida e concentração de doadores e receptores. Propõem que a implantação de íons metálicos no óxido, pode alterar as características semicondutoras da camada de óxido superficial permitindo uma alteração na cinética das reações a, b e c citadas anteriormente.

Para superfícies sólidas a influência de heteroge-
neidades pode trazer complicações, desde que cada plano cris-
talino deve ser tratado separadamente. Para reações com di-
versas etapas, deve-se fazer uma análise do sistema como um
todo, determinando a estrutura superficial, recobrimento e
parâmetros como coeficiente de transferência de carga anódica,
entalpia de ativação, grau de recobrimento, etc.

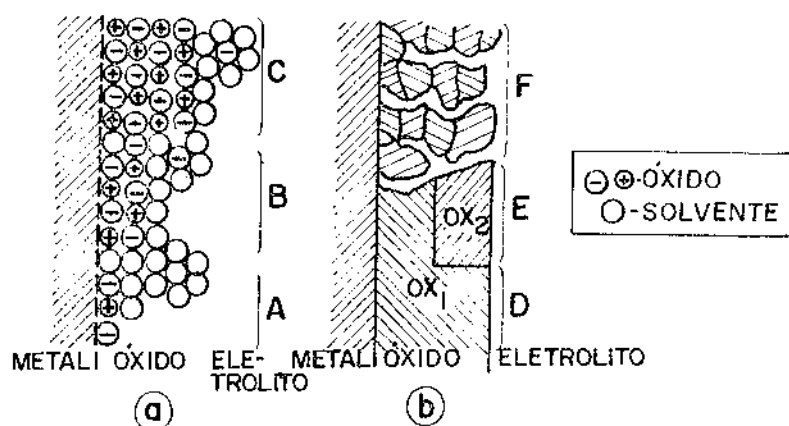


Figura 3.8- Esquema de camadas de óxido. (a) Estágio inicial de formação da camada de   xido (A), dupla camada (B) e várias camadas (C); (b) Camada homogênea sem poros (D),   xido duplo (E) e camada porosa (F) ⁽⁴⁵⁾.

De acordo com Stimming e Schultze ⁽⁴⁶⁾ a camada pas-
siva sobre o Ferro consiste de uma camada interna de Fe_3O_4 e
uma camada externa de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, cuja espessura ($10\text{-}40 \text{ \AA}$) depen-
de do potencial de eletrodo. O   xido interno Fe_3O_4 tem uma
condutividade próxima à dos metais, mas a camada externa de
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pode comportar-se como semicondutor do tipo p, um

isolante ou mesmo um condutor do tipo n. A camada de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pode ser caracterizada por um potencial de banda plana igual a $-0,1\text{ V}$ (vs ENH), banda proibida de $1,6\text{ eV}$, constante dielétrica igual a 12 e concentração de doadores da ordem de 10^{20} cm^{-3} .

A estrutura de banda da camada passiva e seu comportamento eletroquímico, dependem fortemente do potencial de eletrodo e da espessura do óxido, como representado na Figura 3.9 para três diferentes potenciais em relação ao $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

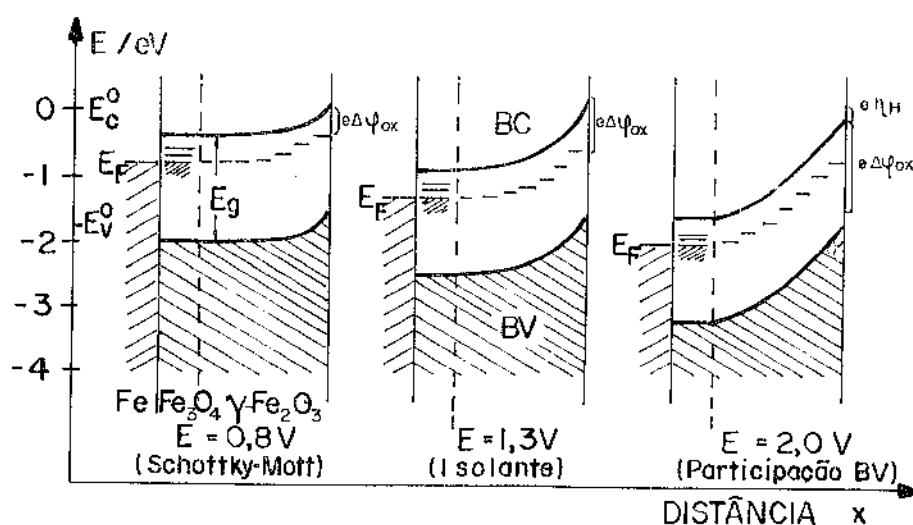


Figura 3.9- Modelo para estrutura de banda da camada passiva do Fe para três potenciais característicos⁽⁴⁶⁾.

Devido à condutividade quase metálica da camada de Fe_3O_4 , considera-se muito grande o número de elétrons no nível de Fermi E_F . O potencial E_C^0 representa a energia da banda de condução na superfície do semiconductor e é considerado como potencial de referência. Quando um semiconductor é colocado em contato com uma solução, o sentido do movimento de elétrons nessa interface depende da posição relativa do nível de Fermi do semiconductor em relação ao da solução. Quando o nível de Fermi do semiconductor estiver acima do da solução,

haverá um fluxo de elétrons no sentido do semicondutor para a solução. Isto faz com que o semicondutor fique com um excesso de cargas positivas, que dada às características do óxido fica distribuída numa região de carga espacial próxima à interface. O campo elétrico resultante da distribuição dessa carga espacial, promove o entortamento das bandas de condução e de valência para cima, no caso do semicondutor estar carregado positivamente.

Um excesso de elétrons na região de carga espacial, promove um movimento no sentido do soio do semicondutor numa direção consistente com o campo elétrico existente.

Para um potencial que não promova a distribuição de carga espacial no semicondutor, de maneira que o campo elétrico seja nulo as bandas não são entortadas. Este potencial é chamado de potencial de banda plana (flat-band potential). No caso da Figura 3.9a, para um potencial aplicado de 0,8V (hess) ocorre um entortamento indicado por $e\Delta\phi_{ox}$.

Nestas condições, a capacitância da camada de carga espacial obedece a seguinte relação, conhecida como equação de Mott-Schottky⁽⁷³⁾:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 N_D} \right) \left(-\Delta\phi - \frac{kT}{e} \right) \quad (3.23)$$

onde: C_{sc} = capacitância da camada de carga espacial;

ϵ = constante dielétrica do semicondutor;

e = carga unitária do elétron;

T = temperatura absoluta;

N_D = concentração de doadores;

$-\Delta\phi = E - E_{bp}$;

E = potencial do eletrodo;

E_{bp} = potencial de banda plana.

Para potenciais mais altos, como indicado na Figura 3.9b, para 1,3 V (hess), a camada externa comporta-se como um isolante e a capacitância torna-se proporcional ao inverso da espessura da camada de óxido⁽⁸⁶⁾.

Para potenciais muito altos, indicado na Figura 3.9c para 2,0 V (hess), o entortamento da banda de valência na superfície do semiconductor é tão grande, que atinge níveis mais altos do que o nível de Fermi no seio do óxido, o que gera a criação de buracos na banda de valência na superfície do óxido⁽⁸⁶⁾.

3.3- Caracterização de Filmes de Óxidos Superficiais sobre Aços Austeníticos

Nos trabalhos pioneiros de T.N. Rhodin^(47,48), os filmes de óxidos sobre aços inoxidáveis austeníticos foram caracterizados segundo espessura, estrutura, composição e observado o efeito do filme na resistência à corrosão, usando métodos químicos e difração de elétrons. Para filmes passivos muito finos, observou que a distribuição de elementos de liga, pode variar entre a liga e o filme de óxido. Observou que não ocorre significativo enriquecimento de Cromo e Ferro no filme passivo. No entanto, o filme se enriquece com Níquel e Silício. Este efeito pode ser observado na Figura 3.10 para o aço inoxidável 304.

A Tabela III.1 apresenta a composição de filmes passivos para diferentes aços inoxidáveis.

Verificou que as propriedades do filme são particularmente sensíveis à composição da liga, do meio corrosivo e

Tabela III.1- Composição de filmes passivos para diferentes aços inoxidáveis⁽⁴⁸⁾.

Tipo do Filme de Óxido	Natureza do Filme	Método	Fe		Cr		Ni		Si		Nb		Mo	
			% ¹	DP ²	%	DP	%	DP	%	DP	%	DP	%	DP
1	Tipo 304, espessura do óxido, 30 Å	Raio-X	37,2	4,0	13,4	2,0	9,4	1,2	...	...	...	...	...	...
		Químico	34,0	3,1	14,0	3,4	10,7	4,0	2,0	2,0	...	...	...	...
1	Tipo 316, espessura do óxido, 30 Å	Raio-X	42,1	3,2	12,6	0,7	4,9	0,6	...	...	...	...	(1,2)	...
		Químico	45,0	4,2	13,0	2,0	5,4	2,1	14,5	3,2	...	...	4,2	1,1
1	Tipo 347, espessura do óxido, 30 Å	Raio-X	45,4	4,2	17,7	3,0	7,7	0,8	...	...	(5,0)	...	(0,1)	...
		Químico	44,5	5,0	20,7	3,2	8,2	2,6	12,9	3,2	5,7	1,0	0,4	0,1
2	Tipo 304, espessura do óxido, 300 Å	Raio-X	15,0	2,0	45,5	3,7	3,8	0,2	...	...	...	...	...	...
		Químico	15,1	2,6	46,6	5,0	4,0	0,5	3,3	0,1	...	...	...	...
2	Tipo 316, espessura do óxido, 300 Å	Raio-X	25,0	3,2	36,8	3,1	5,0	0,3	...	...	...	...	(0,2)	...
		Químico	25,2	4,0	36,1	4,3	5,2	0,8	4,0	0,3	...	...	1,6	0,3
2	Tipo 347, espessura do óxido, 300 Å	Raio-X	24,8	2,8	36,1	2,1	2,2	0,1	...	...	...	...	...	...
		Químico	25,0	3,2	35,2	4,1	2,2	0,1	2,0	0,2	1,2	...	0,3	...

¹ Porcentagem em peso. ² Desvio padrão.

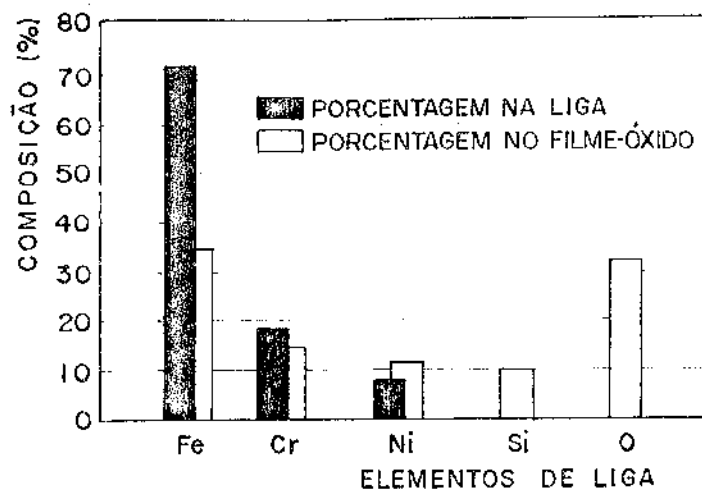


Figura 3.10- Comparação da composição do filme passivo e do aço 304⁽⁴⁸⁾.

tratamento superficial. Sugere que certos elementos de liga como Silício e Molibdênio, modificaram as características do filme no sentido de formar filmes mais resistentes à corrosão.

Shibata e Okamoto⁽⁷⁰⁾ estudaram a estabilidade do filme passivo, formado por ataque químico em HNO_3 ou potencialmente em diferentes soluções de H_2SO_4 , através da medida do tempo de auto-ativação. Consideraram o tempo de auto-ativação como o tempo necessário para o decaimento do potencial, desde o potencial de passivação até o potencial livre de corrosão. Concluíram que ocorre uma variação estrutural do filme passivo a um potencial crítico de +0,4 V (SCE). A máxima estabilidade do filme passivo é obtida a um potencial de +0,32 V, e é explicada considerando um enriquecimento seletivo da superfície do óxido com Cromo. Observaram que a quantidade de água de absorção no filme, é inversamente proporcional ao tempo de auto-ativação. Considerando as curvas de polarização dos metais Fe, Cr e Ni constituintes do aço inoxidável, propõem que a composição e a espessura do filme

passivo, dependem do potencial aplicado de acordo como indicado na Figura 3.11. A parte superior dessa figura representa um modelo do filme formado nas diferentes regiões de potenciais.

Okamoto e Shibata⁽⁷²⁾ estudaram a quantidade de água de ligação existente no filme passivo formado sobre o aço 304 em 1 N de H_2SO_4 , usando a técnica de traçador de radioisótopo. Verificaram que a quantidade de água diminui com o aumento do potencial de passivação e com o tempo. A quantidade de água desabsorvida (q) do filme superficial, aumenta com o tempo de acordo com uma expressão do tipo:

$$q = k \log t + c \quad (3.24)$$

onde k e c são valores constantes.

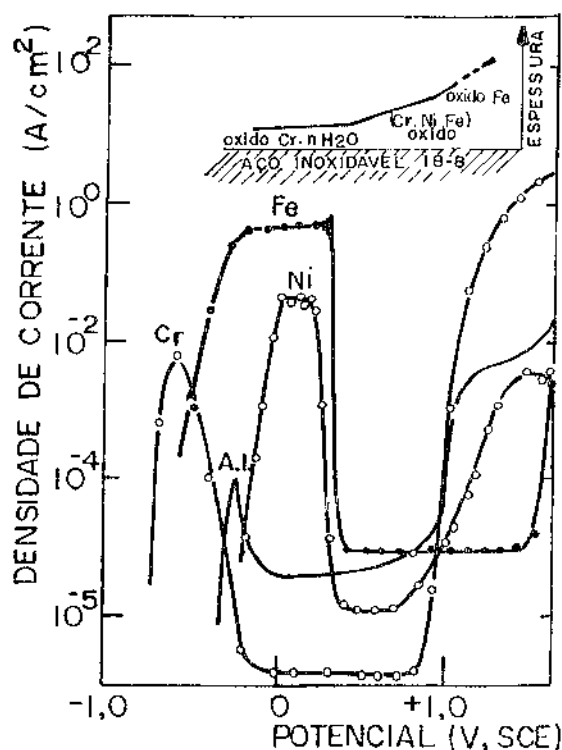


Figura 3.11- Curvas de polarização do aço inoxidável 18-8 e dos metais Fe, Cr e Ni. O esquema na parte superior da figura indica o modelo do filme formado nas diferentes regiões de potenciais⁽⁷⁰⁾.

Consideraram que o filme passivo contém dois diferentes tipos de água de ligação, dependentes do potencial de passivação. Os filmes formados a potenciais inferiores a 500 mV, absorvem a água em não mais que uma monocamada o que provocaria fácil desidratação. Por outro lado, os filmes formados a potenciais superiores a 500 mV, absorveriam água em todo o filme, dificultando a desidratação. Do ponto de vista da corrosão, os filmes de óxido mais difíceis de serem desidratados, são mais dificilmente dissolvidos em solução ácida. Este fato faz com que os filmes passivos formados a potenciais superiores a 500 mV, apresentem maior resistência à corrosão.

Okamoto⁽⁴⁹⁾ estudou comparativamente a natureza do filme formado sobre aço do tipo 18-8 e a condição eletroquímica para a formação do filme. Verificou que a variação de corrente pode ser expressa por:

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha}{Q} \right) \quad (3.25)$$

onde: i = densidade de corrente a potencial constante;

Q = quantidade de carga total que passa através da interface;

α = constante dependente do potencial.

O valor de α sofre uma variação brusca a 0,4V (SCE), atribuída como uma mudança na dissolução seletiva de elementos da liga em função do potencial. Mediu por elipsometria a espessura do filme de óxido e admitindo um filme de óxido homogêneo calculou a capacidade através da equação:

$$C_f = \frac{\epsilon}{4\pi\ell} \quad (3.26)$$

onde: l é a espessura do filme e ϵ a constante dielétrica do filme.

A capacidade diminui com a espessura até potencial de +0,6 V, e depois aumenta. Baseado neste fato, propõe um circuito equivalente a dois capacitores em paralelo, um correspondendo ao filme e o outro à adsorção de ânions. Estes fatos estão indicados na Figura 3.12. A adsorção de íons na interface metal-filme nos poros do filme (fig. 12.b.ii), foi observada por técnica de absorção de infra-vermelho. Determinou a variação do filme usando espectroscopia de elétrons (ESCA). A Figura 3.13 apresenta uma relação da altura dos picos relativos ao Cromo e ao Níquel, em relação à altura do pico do Ferro obtido no espectro ESCA. Indica que a composição do filme depende da condição de sua formação, especialmente do potencial e tempo de passivação e que o enriquecimento de Cromo e Níquel ocorre para potenciais na zona de +0,4 V, para um tempo de passivação de 60 minutos. Um aumento no tempo de passivação não altera a concentração de Níquel, mas aumenta sensivelmente o teor de Cromo. Este enriquecimento de Cromo é considerado a principal razão para a presença da água de ligação na região de potenciais inferiores a +0,4 V. Este efeito é justificado através da comparação das curvas de polarização dos metais Fe, Cr e Ni, como indicado na Figura 3.11, uma vez que a região ativa para o Cromo ocorre a mais baixos potenciais, em relação aos outros metais considerados.

Ogawa et al⁽⁵⁰⁾ analisaram a composição de filmes passivos formados sobre aços 304 e 316 em 5% de H_2SO_4 , utilizando Auger Electron Spectroscopic Analysis (AES). Observaram que a concentração de Cromo próximo à superfície do filme passivo, aumenta com o potencial de passivação, teor de Cromo no substrato e com o tempo de passivação. O teor de Ferro no

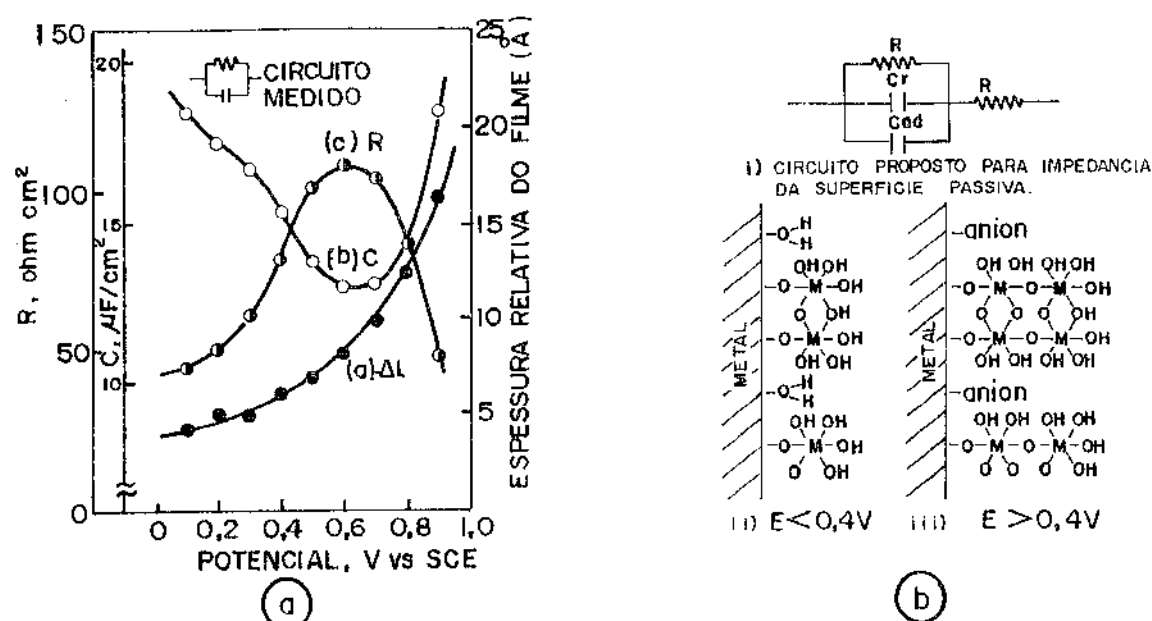


Figura 3.12- a) Espessura do filme medida por elipsometria, capacitância e resistividade do filme passivo medida através impedância da superfície passivada a 1 kHz. b) i) circuito proposto para a impedância da superfície passiva e ii) modelo da superfície passivada, para duas condições de potenciais⁽⁴⁹⁾

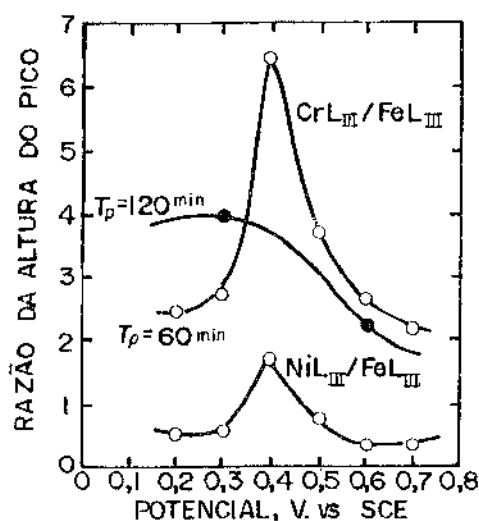


Figura 3.13- Razão da altura dos picos do Cr e Ni em relação ao Fe em função do potencial de passivação obtido por ESCA, para dois tempos de crescimento do filme⁽⁴⁹⁾.

entanto, diminui com o potencial de passivação, na superfície do filme passivo. O teor de Molibdênio é difícil de ser determinado no filme de óxido próximo à superfície, a não ser

quando o filme é formado depois de considerável dissolução ativa ou em soluções contendo Cl^- . Observaram que íons de molibdato aceleram a repassivação, sendo que o Molibdênio tem efeito na formação do filme passivo, e o Cromo é o elemento mais importante na resistência à corrosão do filme passivo. A Figura 3.14 apresenta os resultados da análise de AES para o aço 304 e 316. Observa-se o enriquecimento de Cromo próximo à superfície e a presença de Enxofre no filme passivo. A concentração de Enxofre na superfície é atribuída ao fato da passivação ter sido feita em um meio contendo íons sulfato, que constituem a fonte de Enxofre observado no filme.

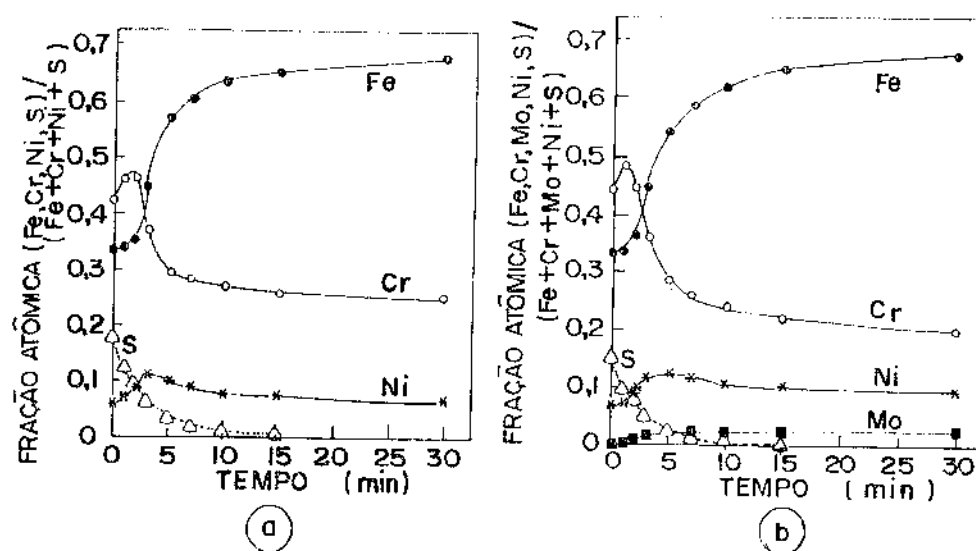


Figura 3.14- Análise de AES. (a) 304 passivado a 0,84 V em 5% H_2SO_4 por 5 minutos. (b) Idem para 316⁽⁵⁰⁾.

Seo e Sato⁽⁵¹⁾ usando um método diferencial de AES, que permite obter a composição exata de sucessivas camadas

do filme de óxido, eliminando o efeito de camadas subsequentes, estudaram a passivação dos aços 304 e 316. Verificaram que não há enriquecimento superficial de Molibdênio no aço 316. Do ponto de vista microscópico o filme passivo está continuamente rompendo e sendo reparado, como sugerido em experiências de análise de ruído no filme passivo⁽⁸⁷⁾. Sugerem que a ruptura do filme depende principalmente do próprio filme, enquanto que a repassivação depende principalmente do substrato. Os resultados desse trabalho, indicam que o efeito benéfico do Molibdênio na resistência à corrosão de ligas ferrosas não pode ser atribuído à qualquer alteração do filme passivo. Este fenômeno deve ser atribuído a um aumento na capacidade de repassivação do substrato, devido ao Molibdênio, nos locais onde ocorre a ruptura do filme.

Ishikawa⁽⁵²⁾, estudou o efeito da velocidade de varredura, na passivação eletroquímica dos aços 304 e 316 em solução 0,1 M H_2SO_4 a 50 °C. Observou que na região de potenciais relativos à transição do estado ativo para o passivo, ocorrem pelo menos dois picos anódicos de corrente como observado na Figura 3.15.

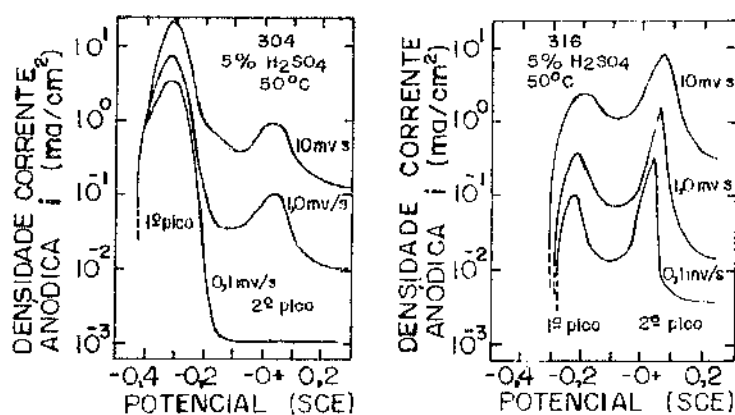


Figura 3.15- Curvas de polarização obtidas por voltametria cíclica em ácido sulfúrico à diferentes velocidades de varredura⁽⁵²⁾.

Observando-se essa figura, verifica-se que no caso do aço 304, o primeiro pico é maior do que o segundo pico. No caso do aço 316, ocorre o inverso. Sugere que estes fatos podem ser utilizados como forma de identificação desses aços. Para o aço 304, o potencial do primeiro pico é de $-0,30\text{V}$ (SCE) enquanto que para o aço 316 é $-0,25\text{V}$ (SCE). O segundo pico ocorre no potencial de $+0,05\text{V}$ (SCE) para os dois aços. Sugere que o segundo pico pode ser atribuído a diversos fatores tais como:

- a) dissolução seletiva de elementos estabilizadores da austenita, como por exemplo o Níquel;
- b) ionização de átomos de hidrogênio adsorvidos no aço;
- c) posterior oxidação de íons dissolvidos;
- d) diferença entre o potencial de dissolução anódica do aço e o potencial de formação do filme de óxido.

Propõe que o processo de passivação nos aços inoxidáveis, está relacionado com um processo primário de dissolução anódica, uma precipitação dos produtos dissolvidos na superfície além de um processo secundário para a formação do filme de óxido passivo nos sítios ativos remanescentes da superfície. O primeiro pico, relacionado com o processo de passivação primária, é reproduzível devido à fácil dissolução do filme precipitado; o segundo pico, relacionado ao processo secundário de formação de óxido, não é reproduzível devido a alta estabilidade do filme de óxido superficial no meio considerado.

Saito et alii⁽⁵³⁾ estudaram a estabilidade de filmes passivos em aços inoxidáveis do tipo 304, em relação à quantidade de água de ligação presente no filme passivo. Observaram

que existem dois tipos de água de ligação e que possuem diferentes ações inibidoras contra o ataque de íons cloreto. O primeiro tipo consiste principalmente de moléculas de água ou hidroxila, que poderiam ser facilmente substituídos por íons cloreto. Esta água atua como uma espécie efetiva para capturar íons liberados pelo metal, resultando íons metálicos hidroxilados do tipo MOH^+ , que contribuem para reparar o filme. O segundo tipo consiste provavelmente de pontes de ligação entre íons metálicos. Esta água aumenta a resistividade do filme contra o ataque por cloreto, devido à sua forte ligação ao íon metálico, mas tem pouca habilidade de promover a repassivação. O primeiro tipo pode se transformar no segundo para altas temperaturas ou longos tempos de passivação, não ocorrendo, entretanto, o processo inverso.

Prazak et alii⁽⁵⁴⁾ estudaram o problema da corrosão seletiva por decapagem anódica galvanostática, seguida de análise espectrométrica em aços inoxidáveis austeníticos. A Figura 3.16 mostra os resultados da composição do filme de óxido em solução ácida e em solução de cloreto de magnésio. Nesta figura as setas indicam a escala de concentração em relação aos elementos analisados.

Usando a lei de Faraday, a espessura da camada removida durante a condição galvanostática, pode ser calculada de acordo com:

$$d = \frac{M}{Z} \cdot \frac{I \cdot t}{F \cdot A \cdot D} \quad (3.27)$$

onde: d = espessura da camada removida;

M = peso atômico do metal;

Z = valência do íon metálico;

I = corrente;

t = tempo;

F = constante de Faraday;

A = área do eletrodo;

D = densidade do metal.

Para o caso de uma liga metálica o fator $\frac{M}{Z}$ foi corrigido, considerando os diferentes íons metálicos que passam para a solução.

Após cada ensaio galvanostático, a solução era analisada quantitativamente.

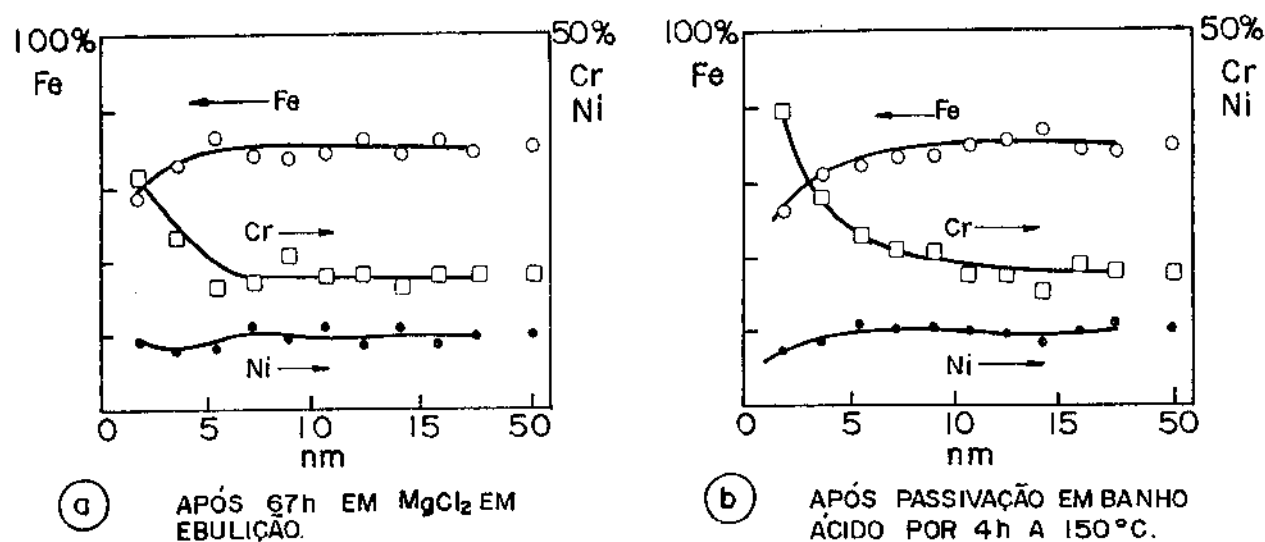


Figura 3.16- Perfil de concentração na superfície de um aço 18%Cr-9%Ni⁽⁵⁴⁾.

Observaram um enriquecimento superficial com Cromo, uma redução do teor de Ferro, enquanto que não foi detectado qualquer alteração em relação ao Níquel. A partir de 10 nm aproximadamente, as composições observadas coincidem com a composição da liga. Sugerem que o método de decapagem galvanostática é apropriado para esse tipo de medida. Um inconveniente é que durante a decapagem, os produtos poderão ficar retidos sobre a superfície, devido ao fenômeno de adsorção, o

que interfere com a medida da composição das camadas finas.

Vu Quang et alii⁽⁵⁵⁾ estudaram o efeito da composição e da temperatura, na passivação de aços inoxidáveis austeníticos e ligas à base de Níquel, através da medida da densidade de corrente crítica para passivação. Verificaram que um aumento do teor de Cromo, sempre melhora a tendência à passivação e que o Níquel também contribui para uma diminuição da densidade de corrente crítica para os aços inoxidáveis. A adição de Molibdênio melhora a passivação mais efetivamente em H_2SO_4 do que em HCl.

Com um aumento da temperatura de 30 °C para 100 °C, a densidade de corrente crítica passa a ser aproximadamente 50 vezes maior, dependendo da composição da liga. Sugerem que o processo de corrosão pode ser preferencialmente controlado por difusão de íons metálicos através do óxido, ao invés de pelo processo de transferência de carga, quando o valor da energia de ativação do processo é sensivelmente menor que 14 kcal/mol. A presença de Enxofre⁽⁸⁸⁾ e Nióbio⁽⁸⁹⁾ como elementos estabilizadores, parece aumentar o pico de dissolução ativa.

Manning e Duquette⁽⁵⁶⁾ estudaram a estabilidade de filmes passivos em aços 304L na presença de íons cloreto, em função da temperatura de formação do filme, numa autoclave contendo água deionizada, contendo 100 ppm de íon cloreto. Verificaram que, à medida que a temperatura de formação do filme aumenta, a estrutura do semicondutor varia de maneira que a condutividade passa do tipo p a 25 °C, para um tipo n a 289 °C. A condutividade tipo n está associada com a estrutura não estequiométrica do filme, resultante de vacâncias de oxigênio. Este fato melhora a condutividade iônica dos íons cloreto através do filme. Assim, este tipo de óxido semicon

dutor, é mais susceptível à corrosão localizada, do que filmes semicondutores do tipo p. Considerando que os íons cloreto são muito grandes para se moverem através de um filme de óxido, a formação de cloretos próximo à interface óxido-eletrólito ocorre devido ao movimento de íons metálicos, o que é consistente com um óxido tipo p. Propõem que o aumento da temperatura de formação do filme melhora a estabilidade do filme, devido a uma condutividade do tipo p no filme de óxido semicondutor.

Bogaerts et alii⁽⁵⁷⁾ estudaram a passivação de aços inoxidáveis austeníticos, em soluções aquosas à altas temperaturas e alta pressão, usando técnica eletroquímica e AES (Auger Electron Spectroscopy). Verificaram um enriquecimento de Níquel na interface óxido-metal, particularmente em temperaturas elevadas (200 °C-275 °C). A baixas temperaturas, quase nenhum íon cloreto foi detectado no filme passivo, ocorrendo entretanto um enriquecimento à temperaturas mais altas. A incorporação de Cl^- no filme de óxido, ocorre após tratamento anódico no potencial de pitting à temperatura de 175 °C. Atribui esse fato às transformações que ocorrem no óxido semicondutor, de acordo como proposto por Manniing e Duquette⁽⁵⁶⁾. Salienciam a grande influência da temperatura no comportamento à corrosão e à passivação dos aços inoxidáveis 304.

3.4- Filmes de Óxidos Superficiais com Estrutura Amorfa

McBee & Kruger⁽⁵⁸⁾ estudaram as características estruturais de filmes de óxidos passivos sobre ligas Fe-Cr. Propõem que, em função do teor de Cromo, os óxidos passivos apresentam as seguintes estruturas:

0%Cr: Estrutura do tipo spinel bem orientado (A fórmula do spinel é do tipo AB_2O_4 , onde A e B são metais de valência 2 e 3, respectivamente).

5%Cr: Estrutura de spinel bem orientada.

12%Cr: Estrutura de spinel pobremente orientada.

19%Cr: Estrutura de spinel principalmente amorfa.

24%Cr: Estrutura de spinel completamente amorfa.

Concluíram que a passividade mais estável ou a melhor resistência à corrosão, é encontrada quando o teor de Cr promove a formação de um óxido misto de Ferro e Cromo, com tendência a ser amorfo. Óxidos vítreos tendem a ser mais protetores, devido ao fato que a mobilidade de íons, é menor do que em estruturas cristalinas que contêm defeitos e contornos de grão.

Hashimoto et alii⁽⁵⁹⁾ estudaram a taxa de formação do filme passivo sobre ligas amorfas, comparando os resultados com aço inoxidável comercial do tipo 304. A Figura 3.17 compara o decaimento da corrente a potencial constante, após remoção do filme por abrasão para a liga amorfa e aço 304 em duas soluções diferentes. Durante a abrasão em H_2SO_4 , a densidade de corrente para a liga amorfa, em qualquer potencial é sempre maior do que para o 304, indicando que a liga amorfa é mais reativa sem o filme passivo. Após a abrasão, a liga amorfa apresenta uma maior taxa de diminuição da corrente e um estado estacionário menor do que o aço 304 (Figura 3.17a).

Em meio contendo cloreto, o decaimento da corrente não é sensivelmente afetado pela adição de Cl^- , mas o aço não mais se passiva devido à presença de pitting (Figura 3.17 b). Verificaram que a composição do filme passivo sobre a liga amorfa, não é diferente daquela observada sobre os aços inoxidáveis comuns e, conseqüentemente, sua maior resistência à

corrosão deve ser interpretada baseando-se em outros parâmetros.

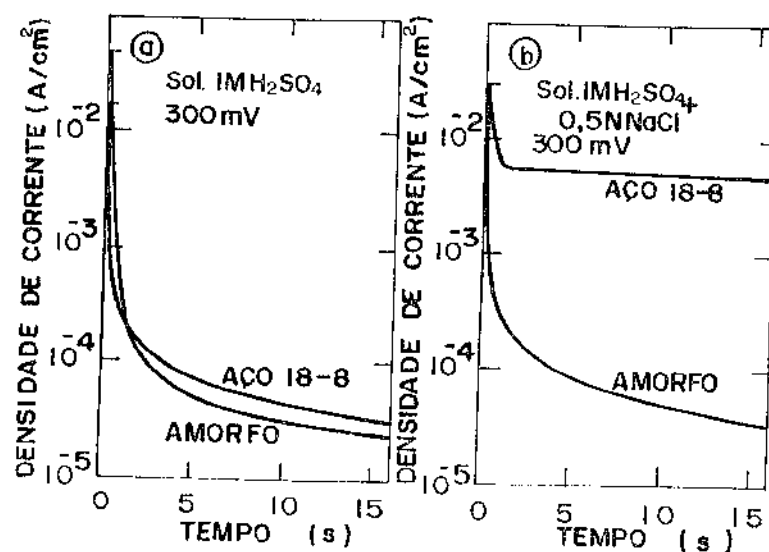


Figura 3.17- Curvas de decaimento de corrente para liga amorfa Fe-10%atCr-13%atP-7%atC e aço 304 após cessação da abrasão durante a polarização a 300 mV (SCE) ⁽⁵⁹⁾.

A alta reatividade das ligas cristalinas, é atribuída à existência de altas concentrações de defeitos cristalinos como contorno de grão, segregação, etc. Da mesma forma, a alta resistência à corrosão apresentada pelas ligas amorfas, pode ser devida à formação de um filme passivo uniforme sobre um substrato que é completamente homogêneo, livre de defeitos cristalinos.

Consideram ainda que o filme passivo, consiste principalmente de hidróxido do tipo $CrO_x(OH)_y$ e que devido a maior reatividade da liga amorfa na ausência do filme passivo, a formação desse filme ocorre mais rapidamente e são mais grossos quando comparados com o 304.

3.5- Ruptura Anódica de Filmes Passivos

Sato e Noda⁽⁶⁰⁾ estudaram a relação entre a corrente iônica, espessura do óxido e a diferença de potencial existente através da camada de óxido formada no estado estacionário. O estado estacionário era alcançado dentro de uma hora, a potencial constante, e nesse caso a diferença de potencial através da camada de óxido pode ser estimada como um sobrepotencial ΔE , dada por:

$$\Delta E = E - E_f^O \quad (3.28)$$

onde E_f^O representa o potencial para o qual a espessura da barreira de óxido vale zero, sendo dependente do valor do pH da solução.

No estado estacionário a espessura da camada de óxido permanece constante, e a corrente iônica no filme de óxido é igual à corrente de corrosão, que é independente do potencial dentro da região de passividade.

A Figura 3.18 indica a relação da corrente iônica (i_a) com o inverso da espessura da camada de óxido.

Assim, pode-se escrever que a corrente iônica obedece uma relação do tipo

$$i_a = i_{ao} \exp \left[B \frac{\Delta E}{L} \right] \quad (3.29)$$

Na relação 3.29, o valor de B, segundo Cabrera-Mott⁽⁹⁰⁾, é dado por:

$$B = \frac{Z a e}{kT} \quad (3.30)$$

onde: Z = valência iônica;

e = carga elementar;

a = distância de ativação para migração do íon.

Considerando o valor de E_f^O como sendo o potencial de Flade, o valor de B pode ser determinado através da inclinação das retas indicadas na Figura 3.18. Nesse caso, o valor de B encontrado foi

$$B = 3,25 \times 10^6 \text{ cm V}^{-1} \quad (3.31)$$

Da mesma figura pode-se obter o valor de i_{ao} , a partir da intersecção das retas com o eixo das ordenadas. Assim,

$$i_{ao} = 2,0 \times 10^{-14} \text{ A cm}^{-2} \quad (3.32)$$

A variação da espessura do filme com o potencial pode ser dado como ⁽³⁸⁾:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{1}{I_E} \frac{dE}{dt} \quad (3.33)$$

onde: L = espessura do filme;

E = potencial do eletrodo;

I_E = intensidade de campo elétrico através do filme.

Pela comparação do coeficiente de difusão e da energia de ativação para migração de íons no filme de óxido, sugere-se que no caso do Ferro em soluções ácidas, a corrente iônica é realizada preferencialmente por íons de oxigênio em vez de íons de Ferro.

O coeficiente de difusão de íons na camada de óxido foi determinado considerando que ⁽⁹¹⁾:

$$D = \frac{i_{ao} B k T}{Z^2 e^2 C} \quad (3.34)$$

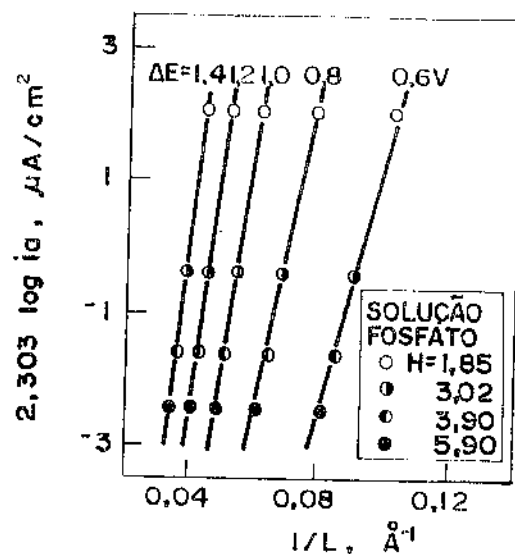


Figura 3.18- Relação entre $\log i_a$ versus o inverso da espessura da camada de óxido ($1/L$) a ΔE constante⁽⁶⁰⁾.

onde C é a concentração do íon considerado na camada de óxido. Pode-se observar que a corrente iônica e o coeficiente de difusão dependem dos valores de i_{ao} e B .

A energia de ativação para migração de íons (A^*) pode ser determinada, considerando-se a variação do coeficiente de difusão com a temperatura numa relação do tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left(\frac{A^*}{RT} \right) \quad (3.35)$$

Sato⁽⁶¹⁾ estudou a estabilidade de filmes passivos em soluções aquosas em termos de energia eletrocapilar e dissolução eletroquímica do filme passivo.

A ruptura do filme passivo sobre um metal para a formação de um poro cilíndrico, requer certa energia, dada por⁽⁶¹⁾:

$$A_b = \{2\pi rh + \pi r^2(\sigma_m - \sigma)\} - 0,5\pi r^2 C_d \Delta E^2 \quad (3.36)$$

onde: A_b = energia para formação do poro;

r = raio do poro;

h = espessura do filme;

σ = tensão superficial da interface filme/eletrolito;

σ_m = tensão superficial da interface metal/eletrolito;

ΔE = diferença de potencial entre metal e eletrolito;

C_d = diferença na capacitância do eletrodo por unidade de área entre o metal passivado e o metal sem filme na solução.

Nesta expressão o primeiro termo refere-se às energias relacionadas com o aparecimento e desaparecimento de superfícies devido às tensões superficiais e o segundo termo, a energia acumulada na forma de distribuição de cargas, e portanto visualizadas através de um modelo de um capacitor.

Analogamente, a energia para nucleação do filme pode ser dada por:

$$A_f = \{2\pi rh - \pi r^2(\sigma_m - \sigma)\} - 0,5\pi r^2 C_d \Delta E^2 - \pi r^2 \rho_{ox} z e \eta \quad (3.37)$$

onde: C_d = diferença na capacitância do eletrodo por unidade de área entre a interface metal/solução e a interface metal/filme/solução;

ρ_{ox} = densidade molecular do filme (número de moléculas de óxido em um volume unitário);

z = número de elétrons envolvidos na formação de uma molécula de óxido;

e = carga elementar do elétron;

η = sobrepotencial para formação do filme.

Nesta equação, a interpretação dos dois primeiros termos é idêntica aquela feita na equação (3.36), enquanto que o terceiro termo representa a energia eletroquímica associada à formação do filme.

A Figura 3.19 apresenta a energia eletrocapilar para formação de um poro em um filme de óxido passivo fino (Figura 3.19a), e a energia para nucleação de um filme de óxido sobre o eletrodo metálico (Figura 3.19b).

Na Figura 3.20 está indicada a variação da barreira de energia para ruptura e para a formação do filme passivo, em função do potencial de eletrodo, podendo-se observar que em ambos os casos essa energia cai rapidamente com o aumento do potencial.

A corrente de dissolução de um filme passivo pode ser representada por:

$$i_d = i_d^0 C_A^x \exp \left(\frac{\alpha F}{RT} \Delta \phi_H \right) \quad (3.38)$$

onde: $\Delta \phi_H$ é a diferença de potencial na interface filme-solução;

α = constante cinética;

C_A = concentração do ânion envolvido no processo de dissolução;

x = ordem de reação do ânion.

A Figura 3.21 esquematiza os níveis de energia do elétron e a distribuição do potencial interno no filme, como função do potencial de eletrodo.

Na Figura 3.21, E_{bp} corresponde ao potencial de banda plana do filme e, portanto, ao potencial de Flade. ϵ_c é a energia mínima da banda de condução, ϵ_v é energia máxima da

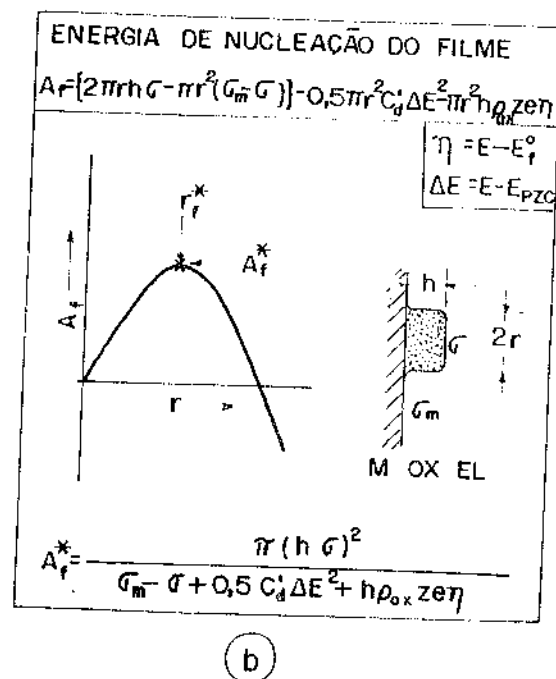
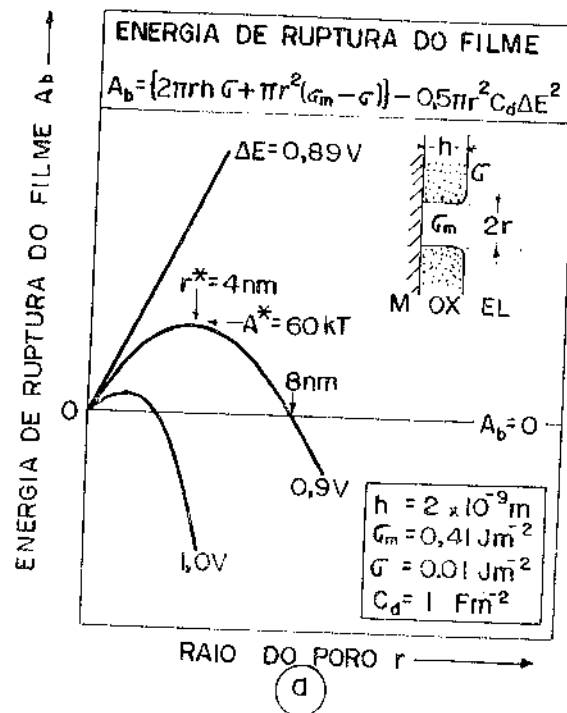


Figura 3.19- (a) Energia eletrocapilar para formação de um poro num filme fino de óxido superficial em função do raio do poro e do potencial de eletrodo, para distintos potenciais de eletrodo. (b) Energia para nucleação de um filme superficial sobre um eletrodo, para um dado potencial de eletrodo⁽⁶¹⁾.

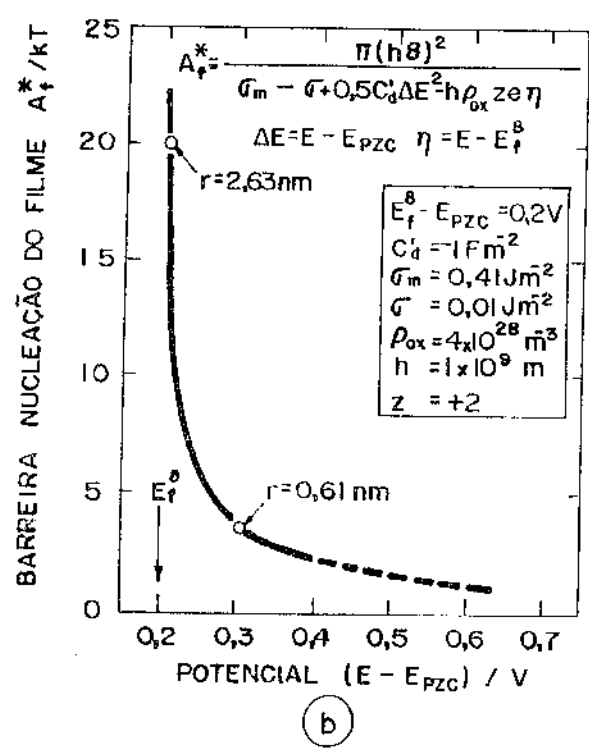
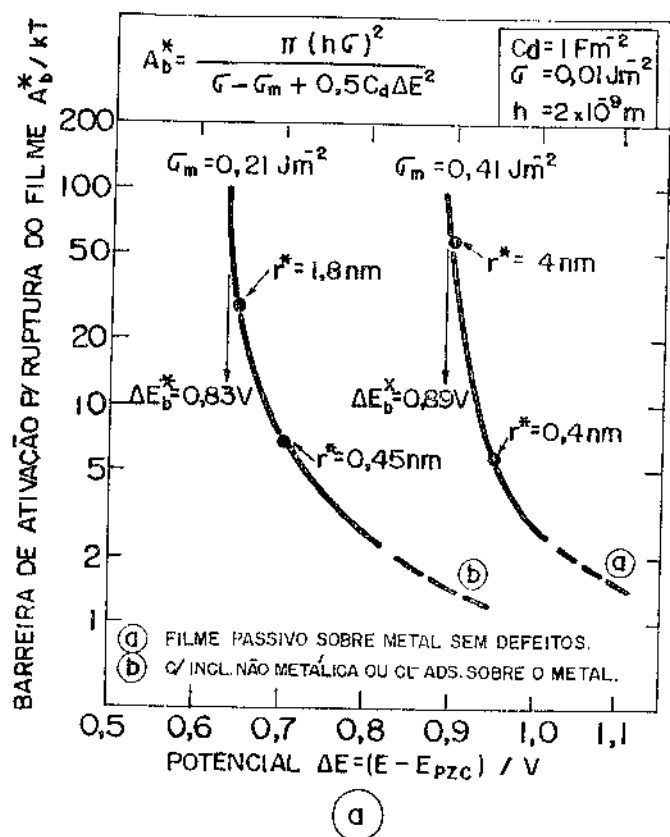


Figura 3.20- (a) Energia de ativação para formação de um poro em função do potencial de eletrodo, para duas diferentes tensões superficiais da interface metal/eletrólito. (b) Barreira de ativação para nucleação de um filme de óxido sobre um metal em função do potencial do eletrodo (61).

banda de valência; ϵ_F é o nível de Fermi do sistema para um dado potencial; i_{ox} é a corrente de dissolução do filme por passagem de O^{2-} do óxido à solução na forma de H_2O ou OH^- ; i_M é a corrente de dissolução do óxido na zona de transpassivação; ϕ_M é o potencial interno do metal para um dado potencial; ϕ_S é o potencial interno da solução. Para o potencial de Flade não existe gradiente de potencial interno no filme e $\Delta\phi_H$ toma um valor que é determinada pela adsorção de íons na superfície do filme, assim como pelos seus estados superficiais.

Para pequenas polarizações anódica ou catódica, o nível de Fermi é abaixado ou elevado produzindo uma queda de potencial anódica ou catódica representada por um encurvamento da banda para cima ou para baixo, sem provocar variações no valor de $\Delta\phi_H$ na interface filme-eletrólito. Esta situação é mantida enquanto o nível de Fermi do metal estiver dentro da banda proibida na superfície do filme.

Quando o nível de Fermi do metal, cai entre o nível de energia da banda de valência e da banda de condução, na banda proibida do semicondutor na superfície do filme, a corrente de dissolução é independente do potencial de eletrodo. Este fato tem sido observado no caso do Ferro passivado, no estado estacionário⁽⁴²⁾. A diferença de potencial $\Delta\phi_H$, deixa de ser constante quando o nível de Fermi do metal cai fora da banda proibida na superfície do filme. Nesse caso, a corrente de dissolução passa a ser dependente do potencial de eletrodo. Uma polarização muito grande, pode provocar um encurvamento da banda tão grande que o nível de Fermi do metal fica mais baixo que a banda de valência, ou mais alto que a banda de condução da camada mais externa do óxido, o que provoca um tunelamento de elétrons, deixando no filme buracos positivos, ou acumulando elétrons na camada mais externa do filme,

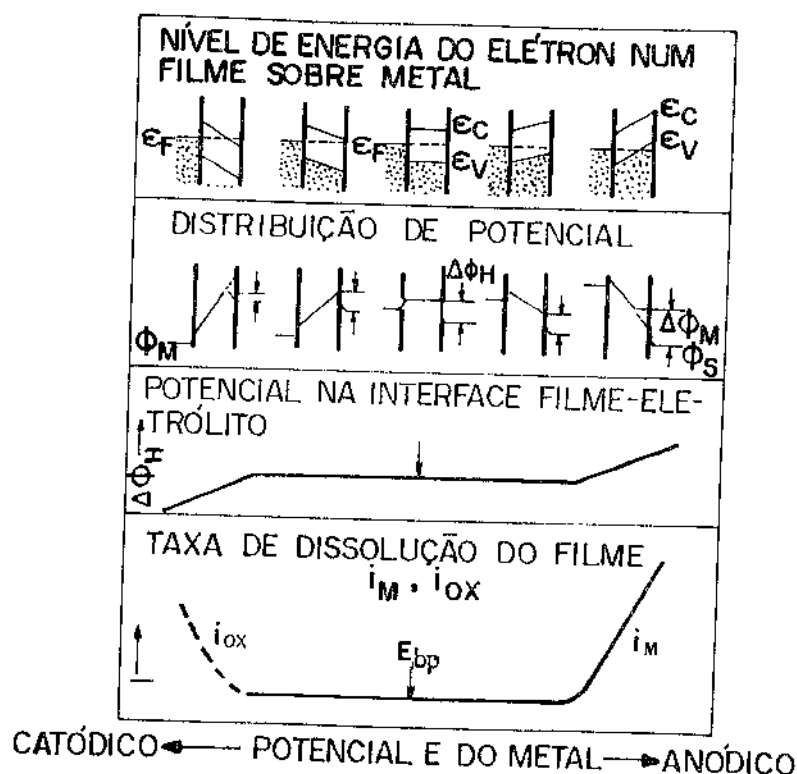


Figura 3.21- Diagrama esquemático dos níveis de energia de elétrons, distribuição de potencial, diferença de potencial na interface filme-eletrólito e velocidade de dissolução de um filme fino de óxido estequiométrico⁽⁶¹⁾.

transformando a superfície do filme em um semicondutor degenerado ou semi-metal.

Essas duas situações, provocam um aumento anódico ou catódico respectivamente, em $\Delta\phi_H$. Esse aumento anódico de $\Delta\phi_H$ com o potencial de eletrodo resulta na dissolução transpassiva, enquanto que um aumento catódico leva a uma dissolução do filme passivo, devido a um aumento na velocidade de transferência de oxigênio do filme para o eletrólito. A Figura 3.22 mostra curvas de polarização anódica para o Ferro e o Níquel em ácido sulfúrico e a estimativa da estrutura de banda no filme passivo no E_{bp} .

Pode-se observar que o óxido tipo n sobre o Ferro, é

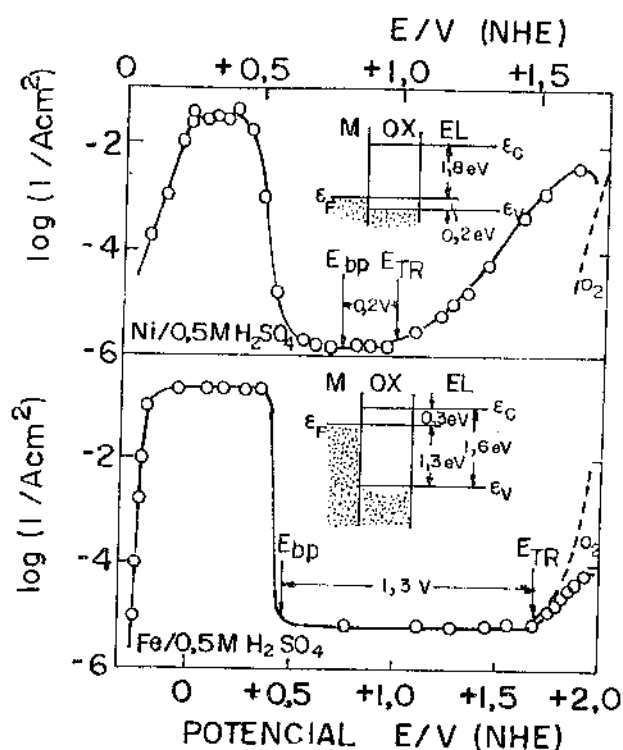


Figura 3.22- Curvas de polarização anódica do Ferro e Níquel em H_2SO_4 e a estrutura de banda de energia do elétron do filme passivo no potencial E_{bp} . E_{TR} é o potencial de transpassivação⁽⁶¹⁾.

eletroquimicamente estável em relação à polarização anódica, enquanto que o óxido tipo p, sobre o Níquel, é relativamente instável e sujeito à dissolução transpassiva, a mais baixos potenciais. A região de potencial entre E_{bp} e E_{TR} corresponde à diferença de energia do elétron entre o nível de Fermi e a banda de valência no filme. O filme de óxido passivo do tipo n, em que o nível de Fermi está localizado na parte superior da banda proibida (caso do Fe na Figura 3.22), é mais estável do que o filme de óxido do tipo p (caso do Ni na Figura 3.22), em que o nível de Fermi está situado próximo à banda de valência.

1

4- EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1- Preparação das Ligas

4.1.1- Fusão à Vácuo

As amostras de aço inoxidável foram fundidas num forno de indução à vácuo, fabricação Inductotherm, utilizando-se aço 1005 como carga base.

A fusão foi efetuada em um cadinho de material cerâmico (Magnedan), sinterizado, empregando-se um tarugo de grafite como carga. A sinterização foi realizada através do aquecimento do cadinho até uma temperatura da ordem de 1800°C , com velocidade média de aquecimento em torno de $200^{\circ}\text{C}/\text{hora}$. A figura 4.1 apresenta um esquema do cadinho utilizado nas fusões dos aços inoxidáveis.

A vida útil dos cadinhos é de 6 a 8 corridas; após esse tempo de uso as paredes de Magnedan apresentam-se seriamente danificadas, tornando-se irrecomendável seu uso após esse número de corridas.

4.1.2- O Forno à Vácuo

O forno de indução à vácuo do Departamento de Enge

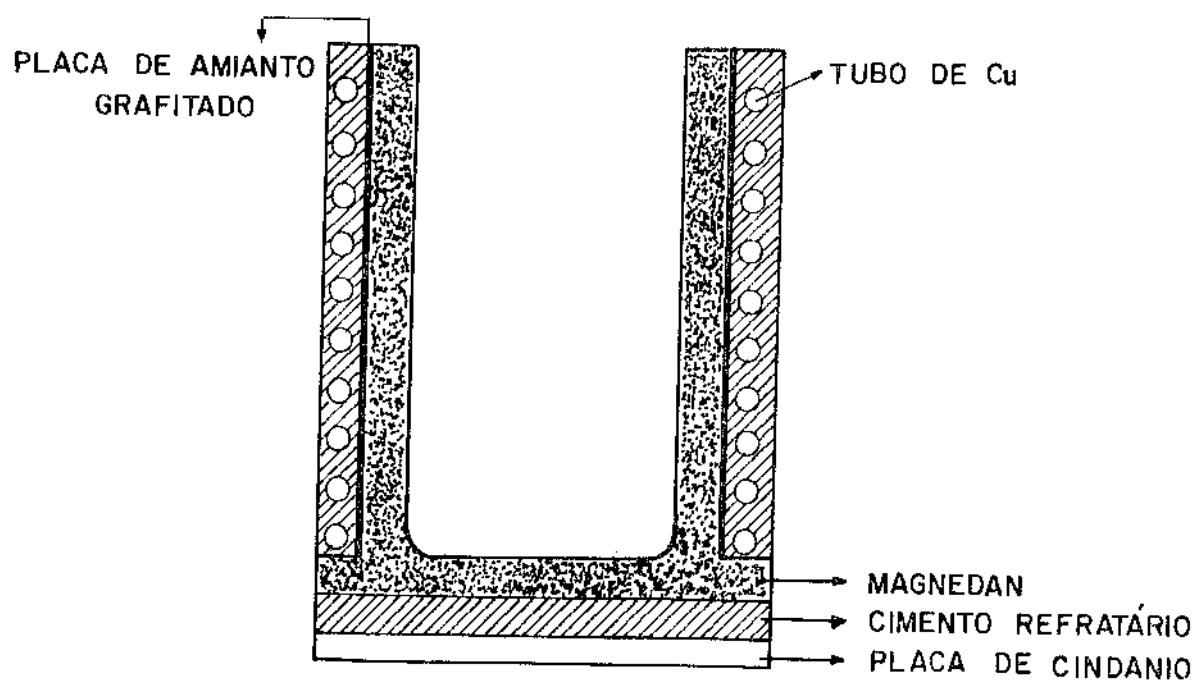


Figura 4.1- Esquema do cadinho usado nas fusões dos aços inoxidáveis.

nharia de Materiais da UPSCar é de média frequência e fabricação Inductotherm. Suas principais características são:

- Potência máxima 60 kW
- Capacidade do cadinho 7 kg
- Tensão de alimentação 400 V

A câmara de fusão, que contém a unidade de fusão e o sistema de vazamento, é de formato cilíndrico tendo 600 mm de diâmetro e 650 mm de comprimento; é confeccionado em aço inoxidável e está envolto parcialmente por uma tubulação externa, onde circula água de refrigeração. O cadinho possui um sistema basculante acionado manualmente. A adição de elementos de liga é feita através de uma câmara externa, o que possibilita a adição sob vácuo. O controle de temperatura é feito através de um pirômetro de infra-vermelho, localizado externamente na parte superior da câmara de fusão. A Figura 2.4 mostra um esquema de câmara de fusão; a Figura 4.3 apresenta uma fotografia da parte interna da câmara com detalha

mento da unidade de fusão e a Figura 4.4 uma vista geral do equipamento composto pela câmara de fusão, painel de controle do equipamento de vácuo e fonte de alimentação.

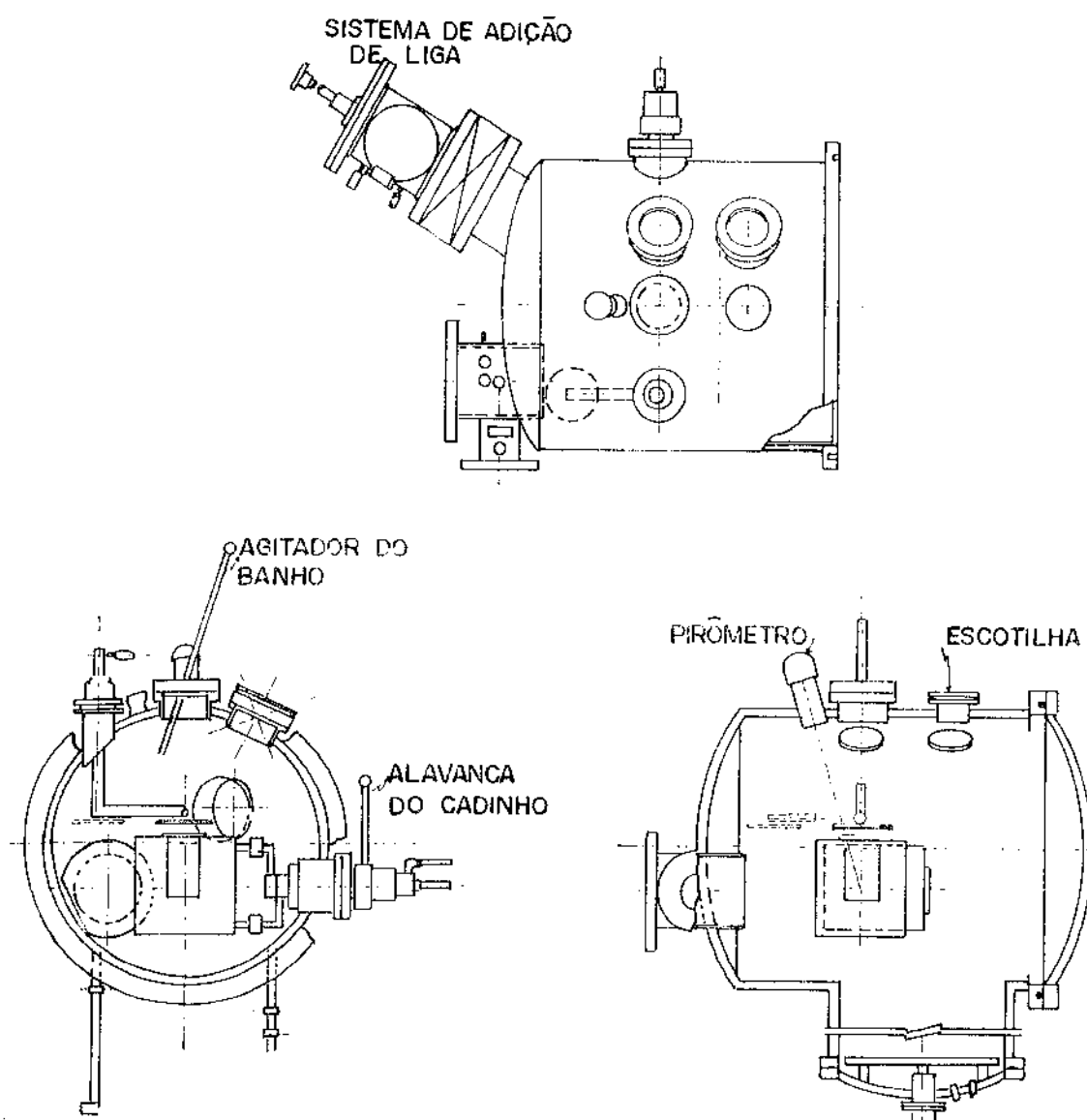


Figura 4.2- Esquema da câmara de fusão do forno de indução à vácuo.



Figura 4.3- Parte interna da câmara com detalhamento da unidade de fusão.
 1) Recipiente para adição de elementos de liga; 2) Cadinho;
 3) Tampa do cadinho; 4) Proteção da escotilha; 5) Circulação de água.

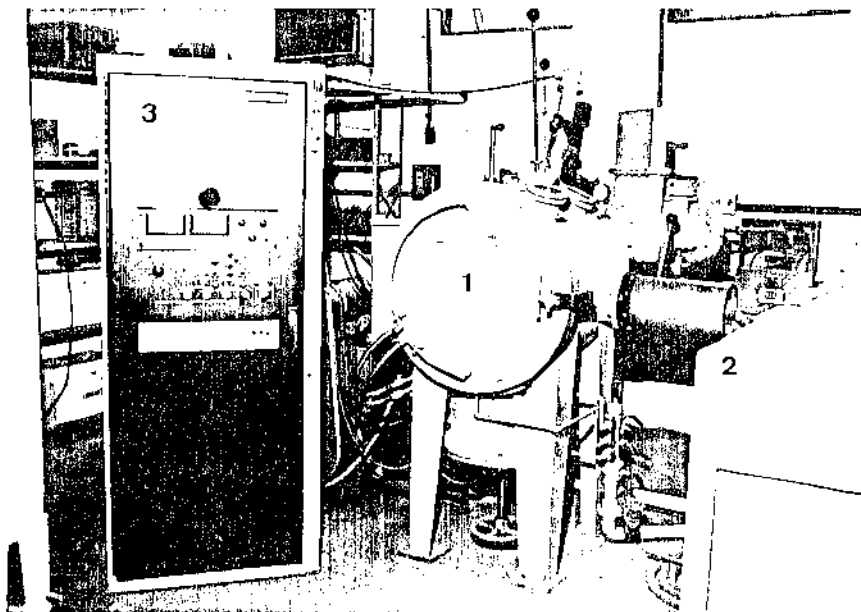


Figura 4.4- Vista geral do forno de indução a vácuo. 1) Câmara de fusão;
 2) Fonte de alimentação; 3) Painel de controle.

4.1.3- Matérias Primas

Como carga base foi utilizado um aço com a composição indicada na Tabela IV.1.

Tabela IV.1- Composição do aço usado como carga base.

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
% em peso	0,07	0,22	0,05	0,02	0,01	0,19	0,69	0,08	0,16

As adições de liga foram feitas com Manganês, Silício, Níquel e Cromo metálicos, enquanto que o Nióbio foi adicionado na forma de FeNb concentração de 64%, de acordo com produto comercial fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

Foram realizadas diversas corridas experimentais para a determinação do rendimento desses elementos de liga e os resultados foram:

- Rendimento do Manganês 0,90
- Rendimento do Silício 0,60
- Rendimento do Níquel 0,92
- Rendimento do Cromo 0,88
- Rendimento do Nióbio no FeNb 0,88

Considerando-se os rendimentos acima, o cálculo das adições foi feito segundo:

$$\text{Peso Ferro liga} = \frac{\text{Peso da carga} \times \Delta C}{R \times CE} \quad (4.1)$$

onde: ΔC = variação na concentração do elemento considerado;

R = rendimento;

CE = teor do elemento considerado no Ferro liga.

4.1.4- Sequência de Operações do Forno de Indução

A fusão foi efetuada obedecendo-se às seguintes etapas:

1^a etapa: Consiste no aquecimento da carga base (aço 1005), através de um aumento gradativo na potência do forno sob vácuo ($p = 200 \mu$). Considera-se $1\mu = 10^{-6}$ mm de Hg = $1,32 \times 10^{-6}$ atm.

2^a etapa: Quando a temperatura da carga estiver próxima à sua temperatura de fusão, quebra-se o vácuo com Argônio ($p = 1$ atm).

3^a etapa: Início e fim da fusão da carga sob atmosfera de Argônio.

4^a etapa: Após fusão completa de carga, liga-se o sistema de vácuo e inicia-se o "boilling". A agitação do banho deve ser controlada, para evitar a projeção de aço para fora do cadinho. Isto pode ser conseguido através do desligamento da bomba de vácuo. Este procedimento de liga-desliga se repete até que o vácuo seja da ordem de 400μ , o que demanda um período de cerca de 15 minutos. Nesta etapa ocorre a descarbonetação mais intensa.

5^a etapa: Consiste na manutenção do metal líquido sob baixa pressão ($p = 400 \mu$) durante 15 minutos para permitir a descarbonetação nesta etapa quiescente.

6^a etapa: Quebra do vácuo com Argônio ($p < 1$ atm).

7^a etapa: Adições de elementos de liga em atmosfera de Argônio na sequência: - adição de Manganês e Silício

- adição de Níquel
- Adição de Cromo
- Adição de FeNb.

Adotou-se essa seqüência considerando-se o rendimento e a pressão de oxigênio de cada elemento. Como o Manganês e o Silício possuem uma pressão de oxigênio relativamente baixa, foram colocados primeiro para completar a desoxidação do banho líquido, o que pode justificar o baixo rendimento apresentado pelo Silício. Entre a adição de um elemento e outro, o banho líquido foi observado visualmente, para assegurar a total fusão da carga adicionada, sendo então acrescentada a nova liga.

8^a etapa: Espera-se 3 minutos para homogeneização do banho líquido.

9^a etapa: Vazamento em coquilha de ferro fundido cinzento, com resfriamento dentro da câmara de fusão em atmosfera de Argônio.

4.1.5- Tratamento Termomecânico

A partir do lingote fundido procedeu-se a uma série de tratamentos termomecânicos, até a obtenção final dos corpos de prova para ensaios de tração, corrosão e metalografia. A Figura 4.5 mostra as etapas de preparação do corpo de prova. O lingote fundido indicado no desenho I, foi cortado até a obtenção da chapa a ser laminada, de acordo com o desenho IV. Através do corte nº 1 do desenho II obteve-se material para análise química, e o corte nº 2 é para eliminar o rechupe. O aplainamento indicado em III teve por objetivo obter chapa de espessura constante e conseqüentemente obter a mesma redução por ocasião do tratamento mecânico. A Figura 4.6 mostra a macroestrutura de um lingote fundido.

A laminação a quente foi realizada em diversos passes com uma redução em torno de 10% em cada um, seguido de um

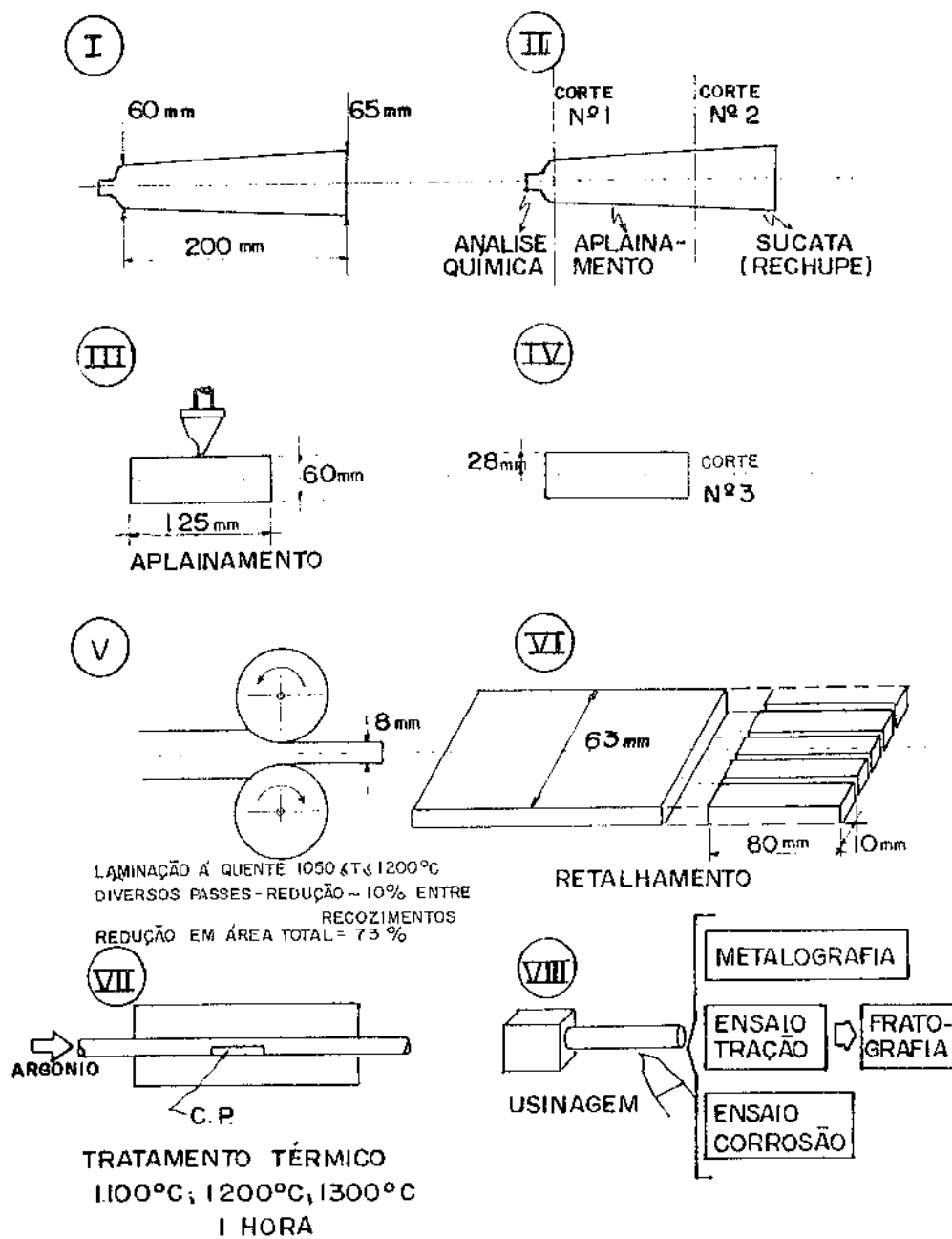


Figura 4.5- Etapas de preparação dos corpos de prova.

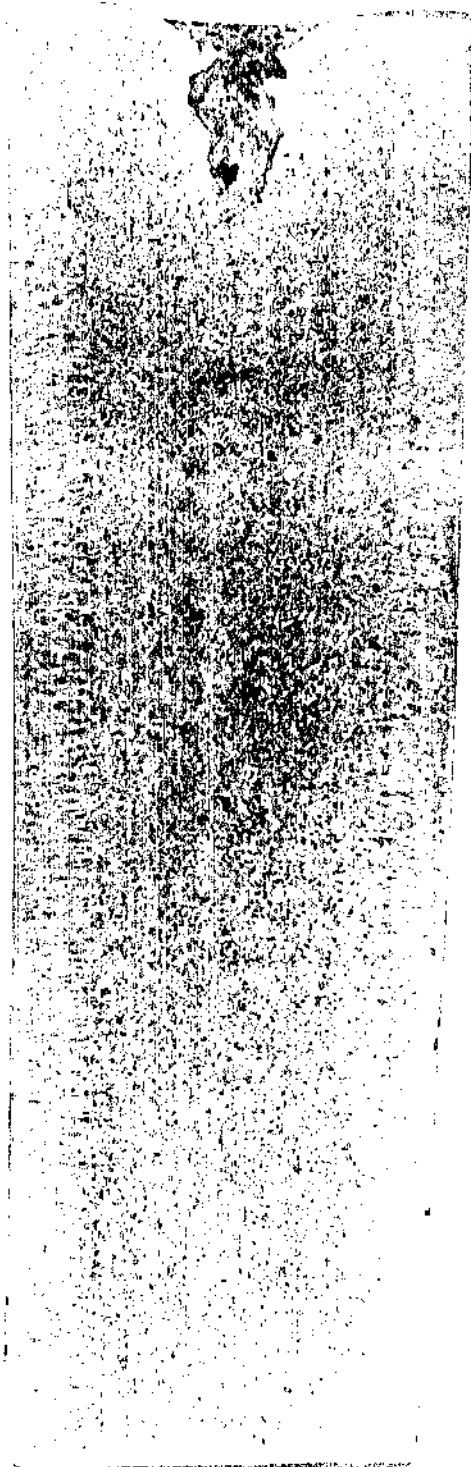


Figura 4.6- Macroestrutura do lingote fundido. Tamanho natural. Ataque: reagente de Kalling.

recozimento para recristalização após cada passe, à temperatura de 1200 °C. A chapa foi enfiada a uma temperatura inferior a 700 °C, sendo que o tempo de encharque foi de meia hora por polegada de espessura. A temperatura de laminação manteve-se no intervalo 1050 °C < T < 1200 °C. A redução em área total na laminação foi da ordem de 73%, sendo que, após o último passe, as chapas foram resfriadas em água à temperatura ambiente, para evitar precipitação de carbonetos em contorno de grão. A chapa foi retalhada em tarugos (desenho VI, Figura 4.5) que foram tratados termicamente num forno horizontal de resistência de carboneto de silício em atmosfera de Argônio (Desenho VII, Figura 4.5). Utilizou-se temperaturas de 1100 °C, 1200 °C ou 1300 °C durante 1 hora, seguido de resfriamento em água. Desses tarugos tratados termicamente, foram usinados os corpos de prova para os ensaios de tração, ensaios de corrosão e metalografia.

4.2- Ensaaios Mecânicos

4.2.1- Ensaio de Tração

O equipamento usado foi uma máquina Instron modelo 1127 e os testes foram realizados à temperatura ambiente (25 °C). Como acessório neste ensaio, utilizou-se um extensômetro mecânico curto, acoplado a um calibrador Instron modelo A18-3C que possibilita uma ampliação de 100 vezes da região elástica. Este extensômetro pode ser utilizado até 10% de deformação ($\Delta L = 2,5 \text{ mm}$) e dessa forma assim que o limite convencional de escoamento ($\epsilon = 0,2\%$) puder ser definido com segurança, ele deve ser retirado do corpo de prova.

Os corpos de prova têm o formato cilíndrico com comprimento fixo, de acordo com a Norma ABNT-MB-4 para corpos de prova proporcionais, modificados em relação ao seu comprimento útil. A Figura 4.7 apresenta as dimensões dos corpos de prova usados.

Os corpos de prova foram acoplados à máquina de tração através de um sistema de garras do tipo cunha, como indicado na Figura 4.8. Os ensaios foram realizados à velocidade constante de 1 mm/min, à temperatura ambiente de 25 ± 2 °C, sendo que a partir dos gráficos Força x Elongação obteve-se os seguintes parâmetros mecânicos:

a) Tensão de escoamento convencional

Definido como:

$$\sigma_e = \frac{F_e}{A_0}$$

onde F_e é a força no ponto correspondente a uma deformação convencional de 0,2% e A_0 é a área inicial da seção transversal do corpo de prova, na região de comprimento útil. Considerando-se que a parte reta da curva é muito pequena, aplica-se uma carga acima do limite convencional previsto de 0,2%, aliviando-se em seguida a carga, e repetindo-se a aplicação sem retirar o extensômetro. Dessa forma a curva força x elongação apresentará uma histerese, cujos dois pontos extremos definem uma reta. O valor de F_e é definido pela intersecção da curva força elongação com uma reta paralela a esta que passa por $\epsilon = 0,2\%$.

b) Limite de resistência à tração

$$\sigma_R = \frac{F_{\max}}{A_0}$$

onde $F_{\max}$ é a força máxima na curva força x elongação.

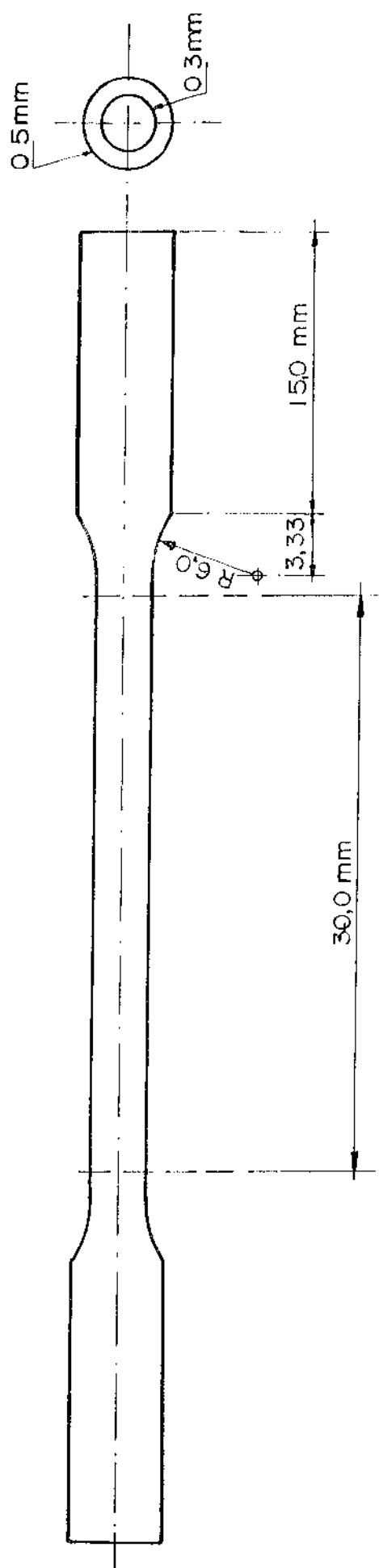


Figura 4.7- Dimensões dos corpos de prova proporcionais para ensaio de tração, segundo norma ABNT-NB-4, modificado em relação ao seu comprimento útil.

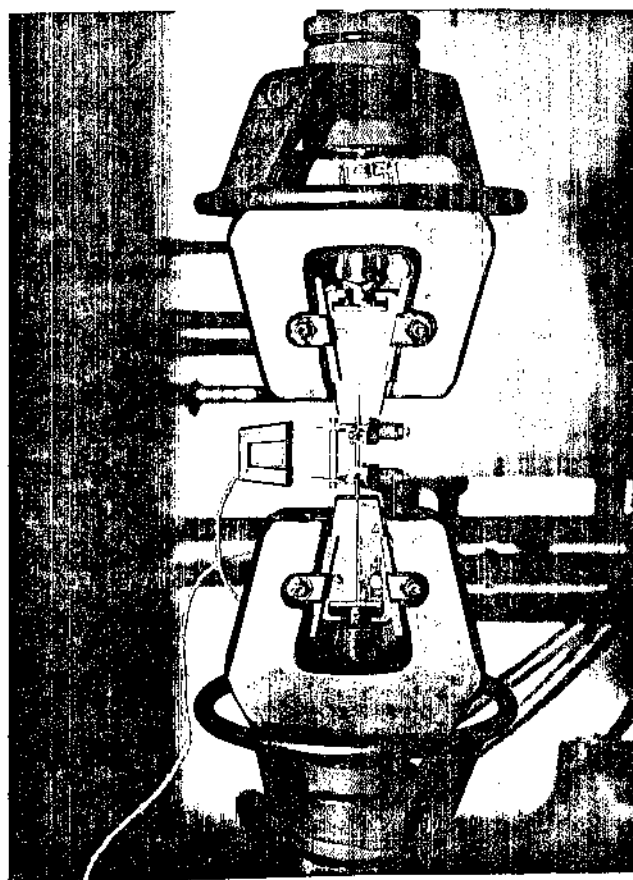
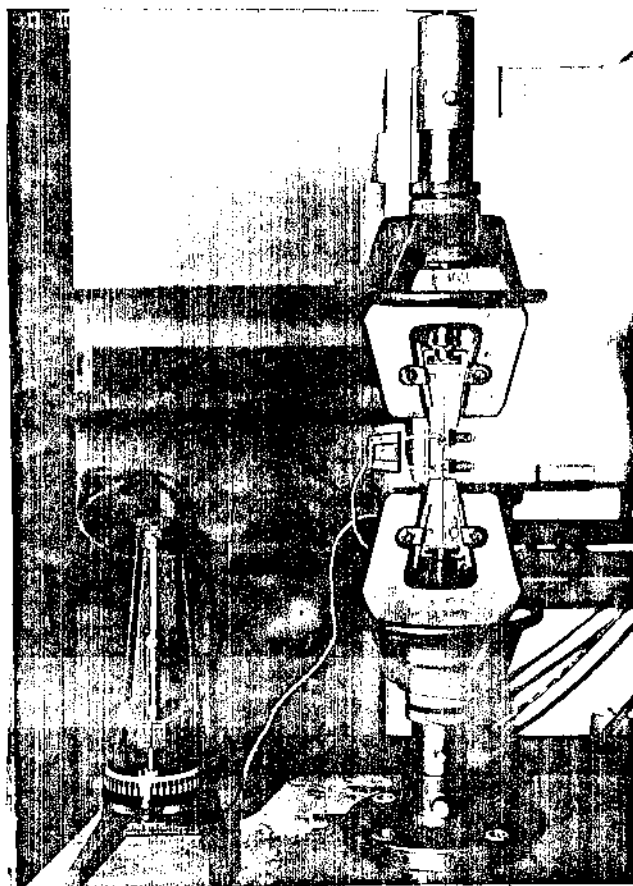


Figura 4.8- Fotografia mostrando acoplamento dos corpos de prova na Máqui-
na Instron modelo 1127.

c) Tensão de ruptura:

$$\sigma_{rup} = \frac{F_{rup}}{A_o}$$

onde F_{rup} é a força de ruptura.

d) Redução em área na fratura:

$$\Delta A = \frac{A_o - A_f}{A_o}$$

onde A_f é a área do corpo de prova na região de ruptura.

A redução em área na fratura é dada em porcentagem.

A Figura 4.9 mostra uma curva força x elongação típica, indicando como foram feitas as medidas das grandezas mencionadas anteriormente.

4.3- Fractografia

Foi usado um microscópio eletrônico de varredura da marca Cambridge, modelo S4-10, com voltagem máxima de operação de 50 kV.

Após a fratura no teste de tração, cortou-se a região fraturada que foi fixada através de um adesivo condutor sobre o suporte de amostra do microscópio. Observou-se dessa forma a topografia na região da fratura, classificando-a como dútil, dútil-frágil ou frágil em função do teor de Nióbio e temperatura de solubilização.

4.4- Ensaíos de Corrosão

Foi utilizado um sistema eletroquímico PAR modelo 370, do qual foram usadas as seguintes unidades:

a) Unidade potencioestática/galvanostática, modelo

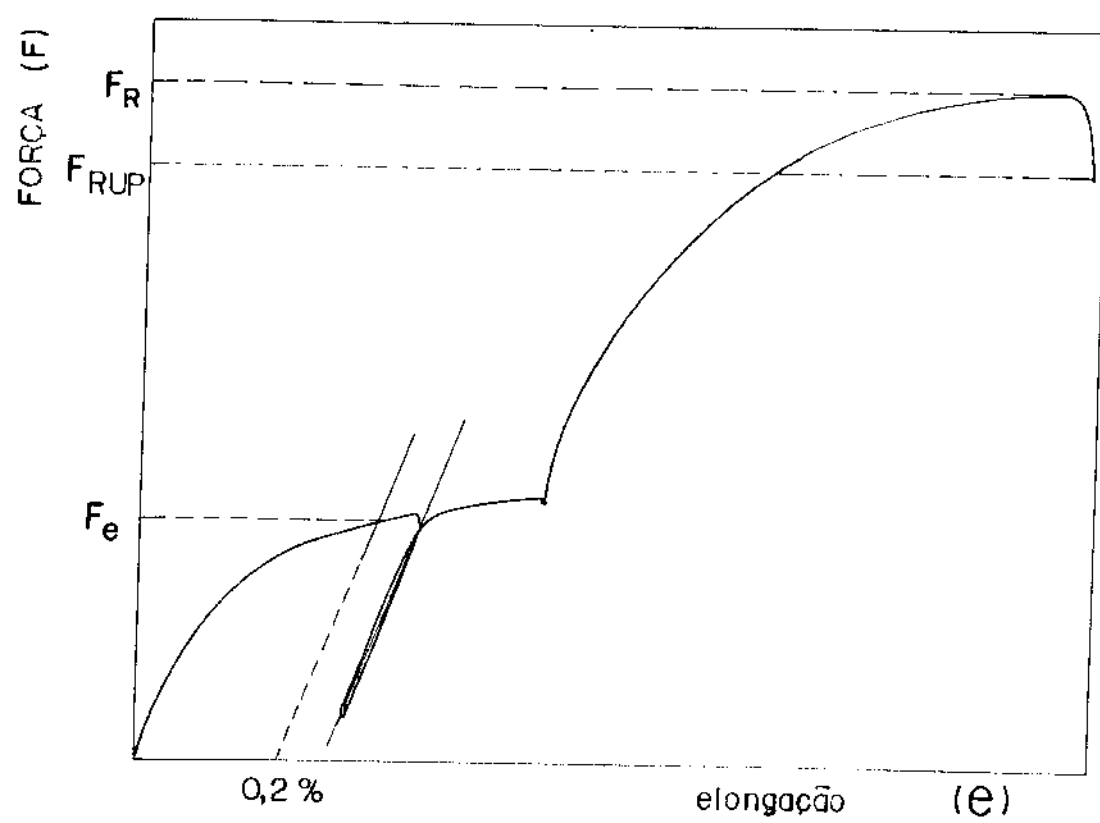


Figura 4.9- Curva típica força x alongamento.

173 tendo acoplado o módulo "plug in" conversor logarítmico de corrente, modelo 376. Possui dois canais independentes de potencial/corrente, cada um ajustado para qualquer potencial na faixa de 14,999 V. Acompanha um eletrometro, modelo 178, que permite monitorar o potencial através de um eletrodo de referência.

O modelo 376 tem sete escalas de corrente na faixa de 1μ A até 1 A e o erro de medida é da ordem de 0,2%. Possui duas maneiras de medida de corrente, sendo que em uma a voltagem de saída é proporcional à corrente, enquanto que na outra a saída é proporcional ao logarítmo da corrente da cela em relação à faixa de corrente selecionada.

b) Programador Universal, modelo 175 com capacidade de operação na forma de varreduras ou pulsos com precisão na aplicação do potencial da ordem de 110,25 mV. Permite nominalmente varreduras de 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000 mV/seg, e possui multiplicadores que permitem varreduras com velocidades intermediárias.

4.4.1- *Sistemas de Polarização*

O sistema utilizado está indicado esquematicamente na Figura 4.10.

A fotografia na Figura 4.11 dá uma vista geral do equipamento utilizado.

A cela de polarização foi construída em vidro pirex com capacidade para 100 ml de solução. Possui dois compartimentos removíveis de vidro, para o contra-eletrodo e eletrodo de referência, que estão separados da cela por uma placa porosa. A cela está acoplada a uma tampa com orifícios que permi

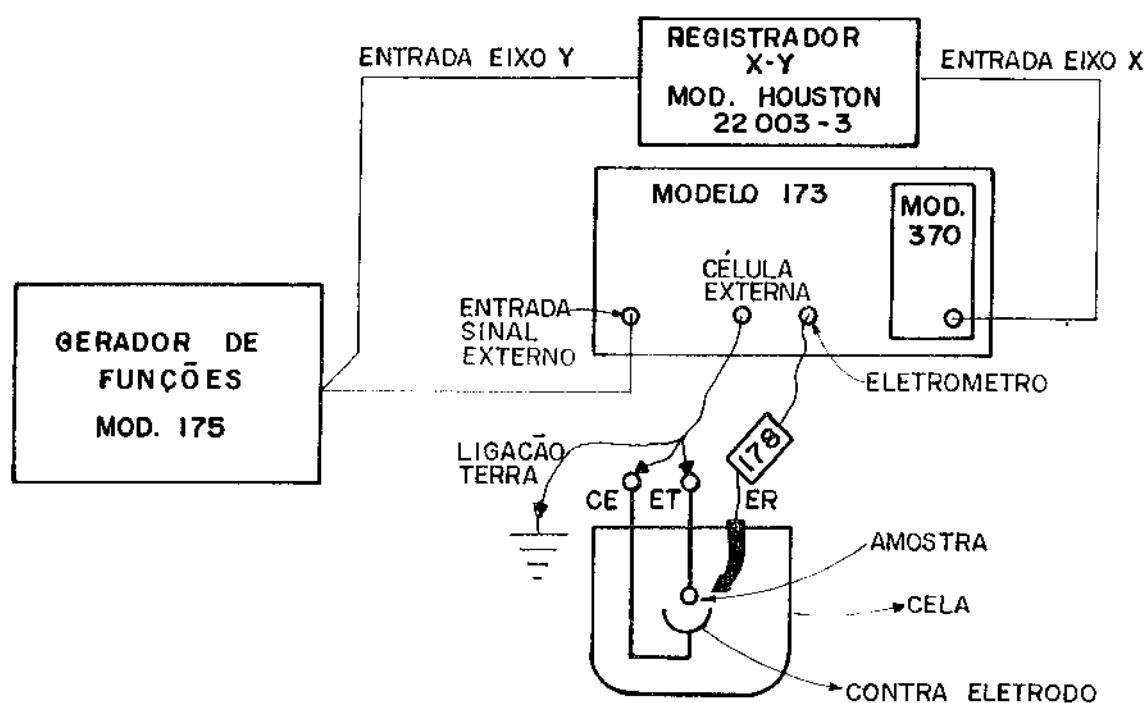


Figura 4.10- Esquema da montagem utilizada nos ensaios de polarização .
 CE = contraeletrodo de platina; ET = eletrodo de trabalho;
 ER = eletrodo de referência (calomelano saturado).

tem a entrada dos eletrodos e de um dispositivo para entrada e saída de gases. Utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado como referência, em relação ao qual foram medidos todos os potenciais.

A Figura 4.12 mostra a cela de polarização com detalhes.

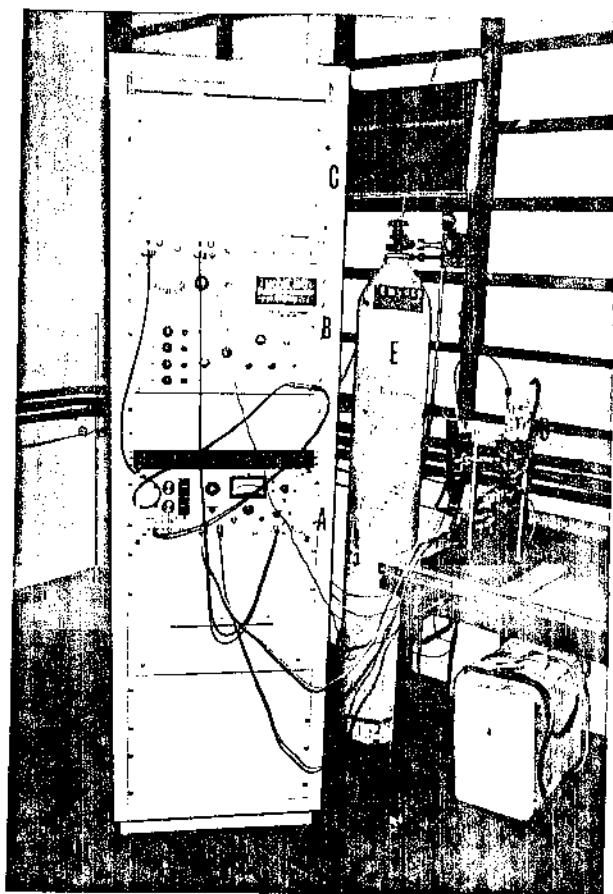


Figura 4.11- Sistema eletroquímico PAR, modelo 370.

- A: Unidade potencioestática/galvanostática.
- B: Programador Universal - Gerador de funções.
- C: Registrador X-Y.
- D: Célula de polarização.
- E: Cilindro de nitrogênio 33.

O eletrólito utilizado foi uma solução de ácido sulfúrico 2N, desaerada com Nitrogênio super-seco durante 30 minutos antes das medidas, e mantido nessa atmosfera. Os ensaios foram realizados à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Os corpos de prova foram tirados de barras cilíndricas como indicado na Figura 4.5, etapa VIII. Em uma das extremidades foi soldado um fio de cobre para facilitar o contato elétrico, enquanto que as faces laterais foram cobertas

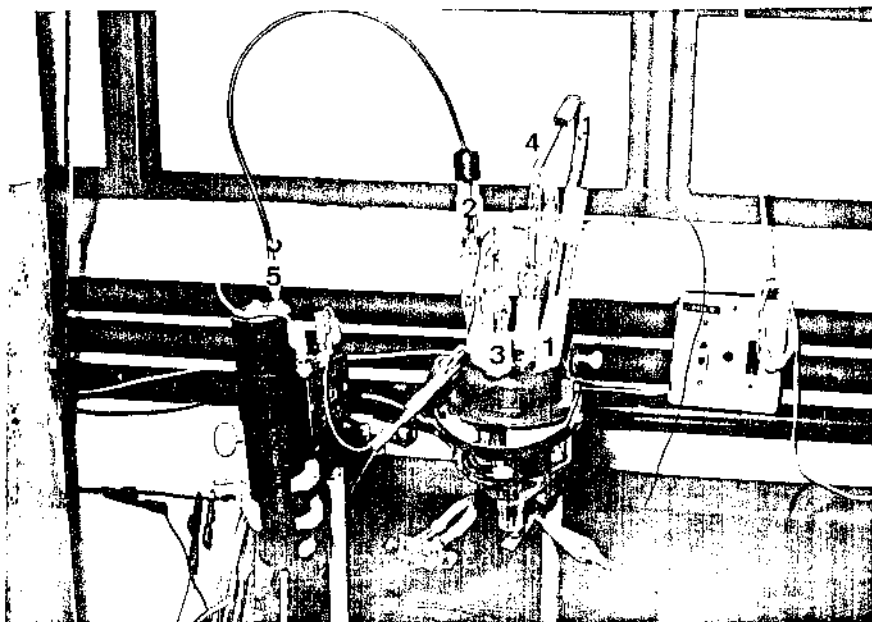


Figura 4.12- Cella de polarização. 1: eletrodo de trabalho; 2: eletrodo de referência; 3: contra-eletrodo; 4: torneira para borbulhamento de gás; 5: eletrômetro PAR.

com resina polylite T-208, deixando em contato com a solução apenas uma base do cilindro com área de $0,2 \text{ cm}^2$, de acordo com a Figura 4.13.

A área exposta do corpo de prova foi polida até a lixa 600. Posteriormente, antes de cada ensaio de polarização, foi feito um polimento em lixa 400, seguido de lavagem em água, depois em lixa 600 e lavagem com álcool etílico. Após a última lavagem o corpo de prova era imediatamente colocado na solução da cela em condições de polarização catódica a -700 mV , para impedir o crescimento de qualquer filme de

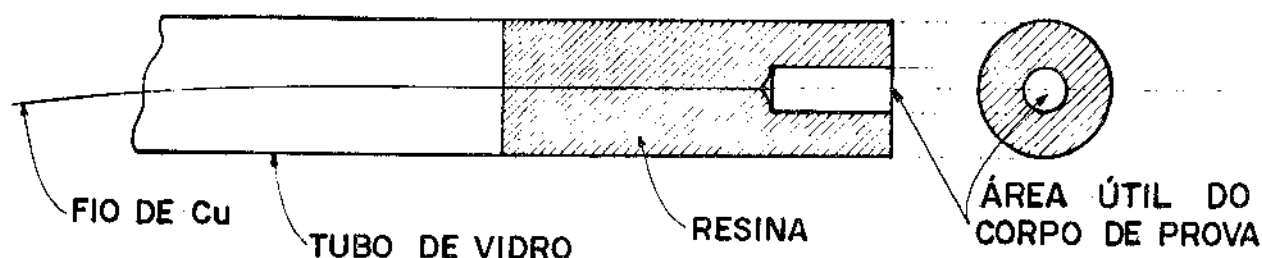


Figura 4.13- Montagem esquemática do eletrodo de trabalho.

passivação prévia às medidas. Este procedimento foi o que apresentou os melhores resultados do ponto de vista da reprodutividade das curvas de polarização. É interessante salientar que a tentativa de redução do filme de óxido superficial através da polarização catódica, dentro da região de evolução de hidrogênio (≈ -1500 mV) levou a uma sobrecarga de corrente após alguns segundos da aplicação do potencial, o que seria indicativo de um fenômeno de redução ou da ruptura do filme, provocada pela turbulência do meio, resultado da grande evolução de hidrogênio.

A reprodutividade das curvas de polarização depende da concentração da solução, fato que justifica a utilização de uma solução de concentração 2N⁽⁹²⁾.

A reprodutividade depende também da velocidade de varredura, sendo tanto mais irreprodutível quanto maior for a velocidade. Neste trabalho a irreprodutividade está dentro de uma faixa da ordem de 10% para as mais altas velocidades de varredura utilizadas.

5- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1- Microestruturas

A composição química dos aços usados neste trabalho, obtidos por fusão à vácuo, está indicada na Tabela V.1.

As representações AL, BL, CL e DL indicam que esses aços foram laminados e em seguida esfriados em água, enquanto que a representação XL0000 significa:

X: teor de Nióbio de acordo com a Tabela V.1;

L: aço laminado;

0000: 4 dígitos indicando a temperatura de solubilização após laminação, durante uma hora, seguida de resfriamento em água.

Comparando-se os dados da Tabela V.1 com os da Tabela I.1, verifica-se que os aços A, B, C e D têm composição semelhante ao aço SAE 304L. Apresentam um teor de Carbono, Fósforo e Enxofre mais baixo do que o 304L. Segundo o diagrama de Schaeffler⁽⁶²⁾, indicado na Figura 5.1, as amostras B, C e D deverão apresentar diferentes teores de ferrita delta.

Embora esses aços apresentem baixos teores de carbono e nitrogênio, pode ocorrer a precipitação de carbonitretos complexos de Nióbio, uma vez que o Nióbio tem baixa solubilidade na matriz austenítica e possui forte afinidade pelo car

Tabela V.1- Composição química dos aços inoxidáveis.

Aço	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo	Cu	K	V	Nb	S	O ppm	N ppm
A	0,02	1,02	1,16	0,02	18,24	11,00	0,09	0,05	0,06	0,05	zero	0,011	124	258
B	0,02	1,00	1,13	0,02	18,80	11,20	0,09	0,05	0,06	0,05	0,32	0,014	88	123
C	0,02	1,02	1,21	0,02	18,20	11,10	0,09	0,05	0,06	0,05	1,14	0,013	135	178
D	0,02	1,01	1,11	0,02	18,84	11,00	0,09	0,05	0,06	0,05	1,94	0,014	83	103

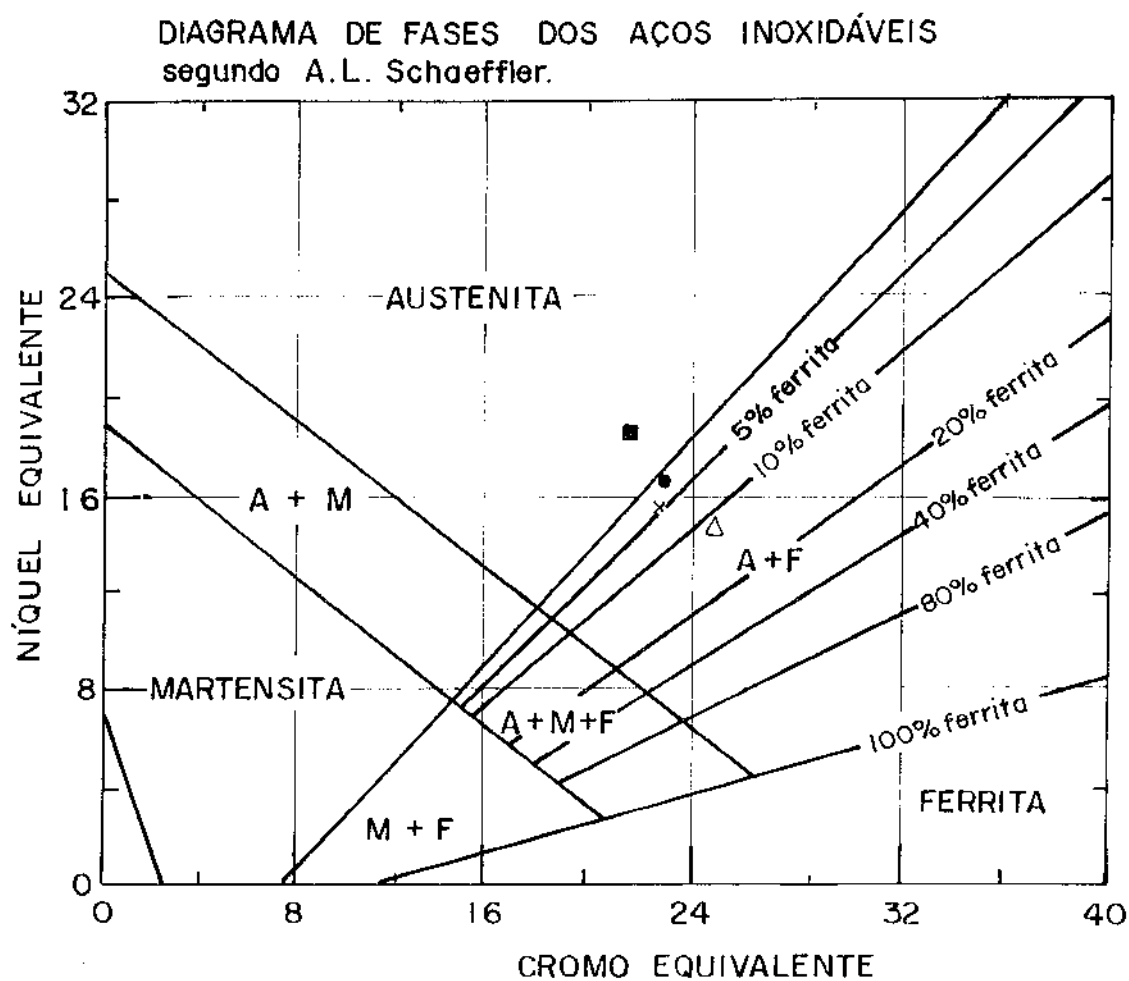


Figura 5.1- Posicionamento dos aços A (■), B (●), C(X) e D (Δ) no diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis⁽⁶²⁾.

bono e Nitrogênio. A solubilização desses carbonitretos, dependem da composição do aço e da temperatura de solubilização. A Figura 5.2 apresenta os resultados dos trabalhos desenvolvidos por Keown⁽⁶³⁾, quanto à solubilização de carbonitretos de Nióbio em aço inoxidável austenítico do tipo 18-8, e indicam que os aços B, C e D podem ser classificados como aços hiperestequiométricos em relação ao teor de Nióbio, Carbono e Nitrogênio. Nessa figura, as retas representam as diferentes composições de Carbono, Nitrogênio e Nióbio que satisfazem a condição estequiométrica para a formação de carbonetos do tipo NbC ou Nb₄C₃. Qualquer composição abaixo dessas retas representa os aços hiperestequiométricos (excesso de Nióbio), enquanto que acima dessas retas estão os aços hipoestequiométricos (falta de Nióbio).

As isotermas indicam que para qualquer composição, pertencentes à parte inferior dessas curvas, os carbonetos poderão ser solubilizados à temperatura da isoterma correspondente.

As micrografias da Figura 5.3 mostram o efeito refinador de grão devido à presença de Nióbio, após a laminação à quente. A amostra AL apresenta grãos austeníticos equiaxiais, sem qualquer indício da laminação anterior. As amostras BL, CL e DL apresentam no entanto uma textura levemente orientada, no sentido da laminação, atribuída ao efeito do Nióbio na cinética de recristalização.

Após a laminação, os aços foram solubilizados nas temperaturas de 1100, 1200 ou 1300 °C por uma hora, seguido de resfriamento em água à temperatura ambiente.

As fotografias das Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam as microestruturas para os diferentes tratamentos térmicos.

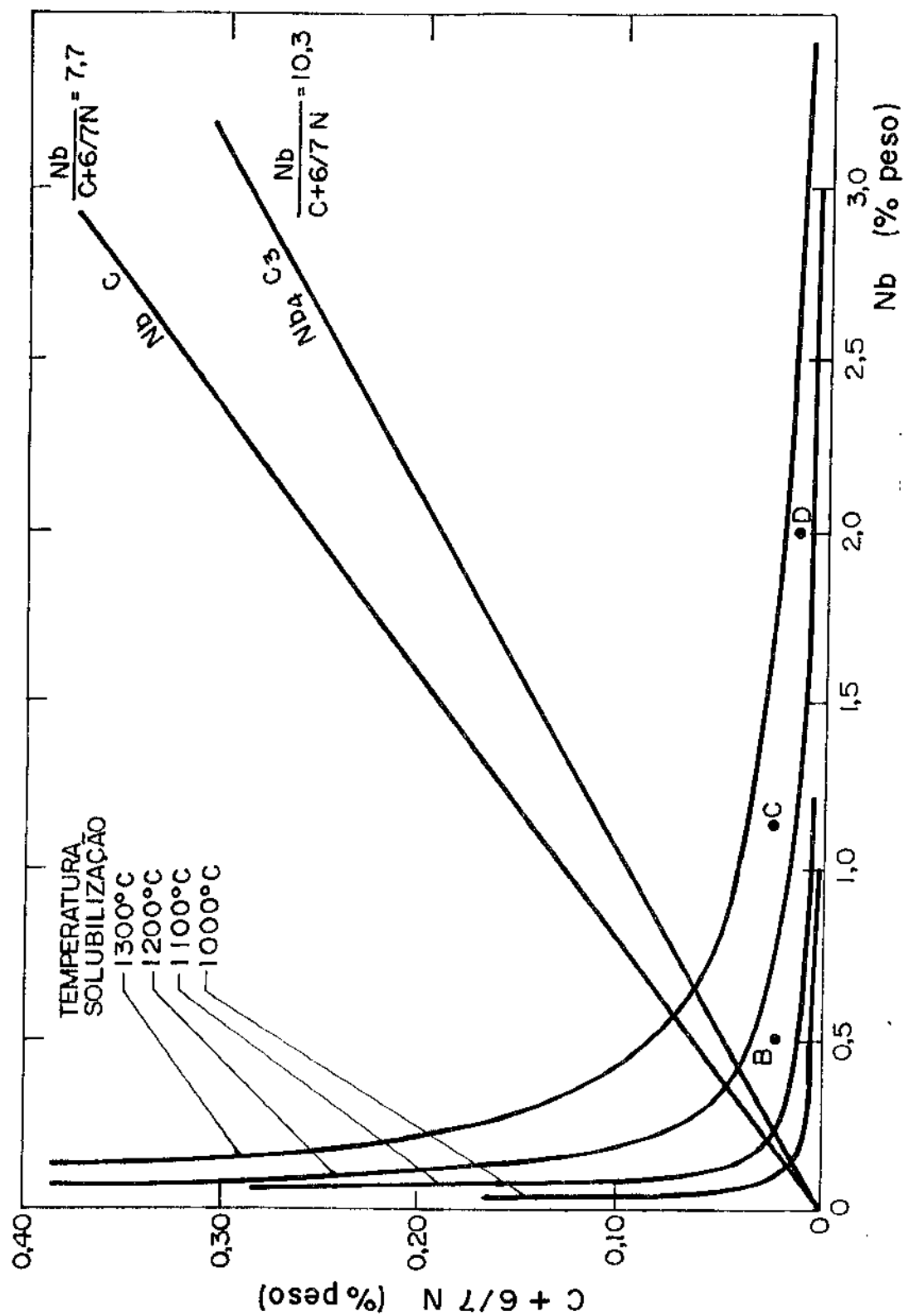


Figura 5.2- Análise dos aços B, C e D com relação à solubilidade do carboneto de Níobio e sua razão estequiométrica, segundo Keown (63).



AL



BL



CL



DL

Figura 5.3- Microestruturas das amostras AL, BL, CL e DL.

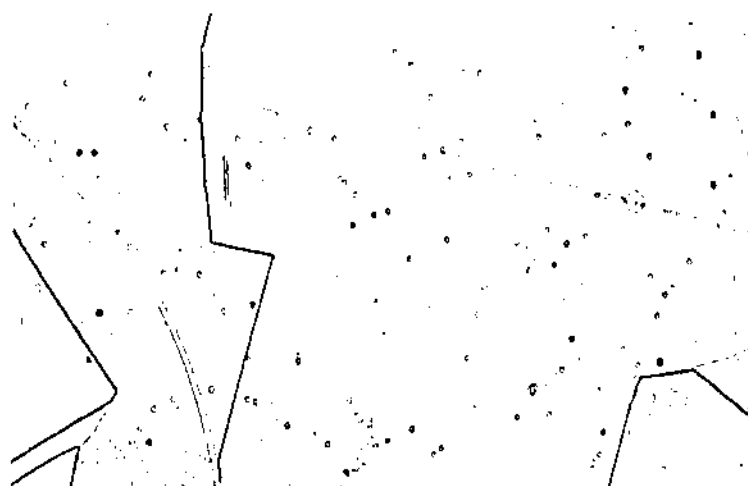
Aumento: 100X. Ataque: 10 ml HNO_3 , 20 ml HCl , 10 ml álcool metílico.

Observa-se pelas micrografias da Figura 5.4 que as amostras do tipo AL apresentam uma granulação grosseira, que aumenta com a temperatura de solubilização. Apresentam uma estrutura austenítica típica, com grãos equiaxiais porém irregulares, além dos grãos apresentarem contornos de maclas.

As amostras BL, indicadas nas micrografias da Figura 5.5, apresentam uma sensível diminuição de tamanho de grão em relação à amostra AL, com a granulação dependendo da temperatura de tratamento térmico. A estrutura austenítica apresenta-se com grãos equiaxiais e com contornos de macla.

Nas micrografias da Figura 5.6 são indicadas as microestruturas das amostras CL. Pode-se verificar uma granulação mais fina que nas amostras anteriores. As amostras CL1100 e CL1200 apresentam o mesmo aspecto das amostras AL e BL. Na amostra CL1300 verifica-se a presença de uma 2ª fase, conhecida como ferrita δ , caracterizando uma estrutura duplex austenita-ferrita. O teor de ferrita é da ordem de 37%. Não é nítida a presença de maclas.

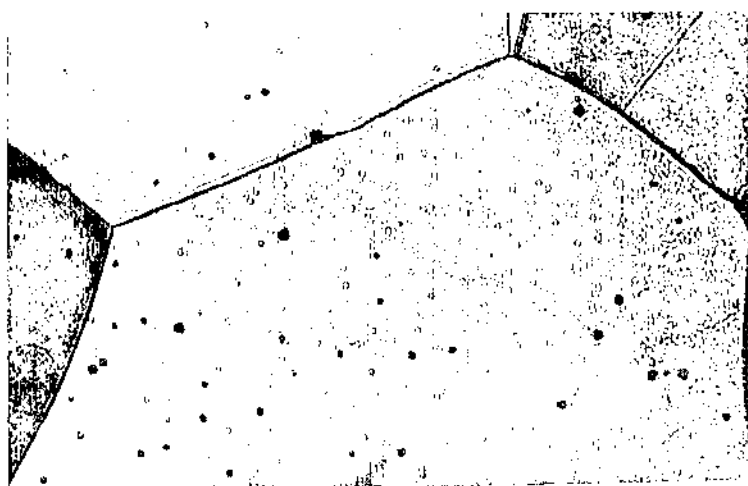
Para as amostras DL, de maior teor de Nióbio, mostradas nas micrografias da Figura 5.7, verifica-se ainda o fenômeno de refino de grão. As amostras DL1100 e DL1200 apresentam uma estrutura austenítica fina de grãos equiaxiais onde aparecem contornos de maclas. A amostra DL1300 é uma estrutura duplex com 53% de ferrita, destacando-se ainda uma 3ª fase precipitada geralmente em contorno de grão austenítico-austenítico ou austenítico-ferrítico. Os resultados obtidos na análise fratográfica (item 5.3), sugerem tratar-se de uma fase extremamente frágil, enquanto que a análise qualitativa com microsonda eletrônica, revela que são precipitados ricos em Nióbio e Cromo.



AL1100
100X

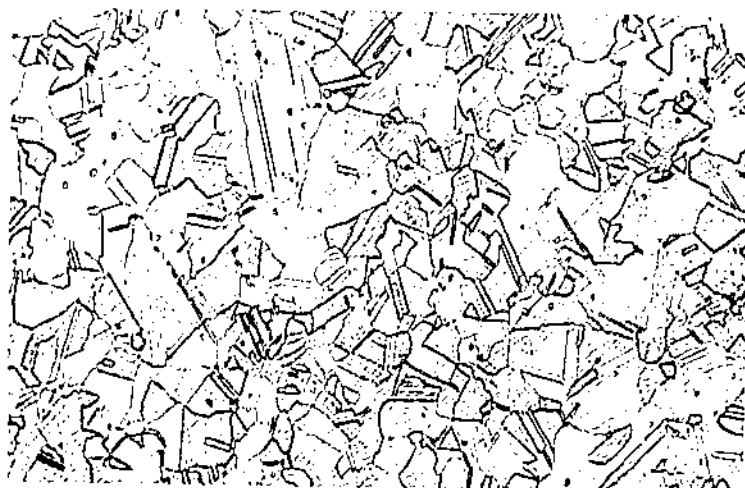


AL1200
50X



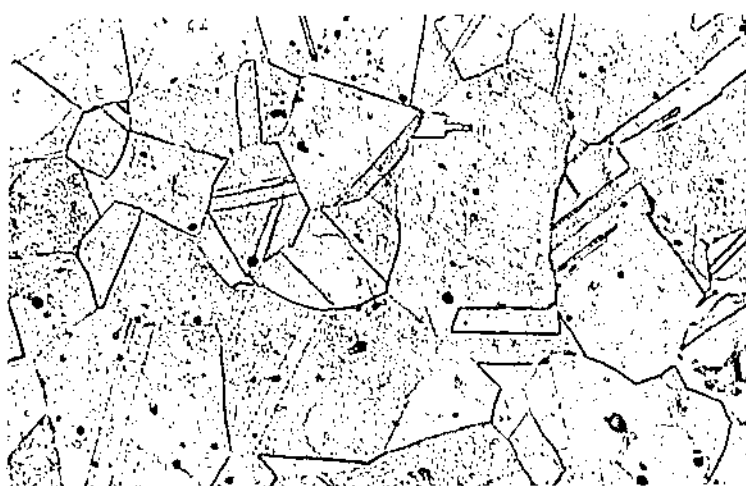
AL1300
100X

Figura 5.4- Microestruturas das amostras AL100, AL1200 e AL1300. Ataque:
10 ml HNO_3 , 20 ml HCl , 10 ml álcool metílico.



BL1100

100X



BL1200

50X



BL1300

50X

Figura 5.5- Microestruturas das amostras BL1100, BL1200 e BL1300. Ataque: 10 ml HNO_3 , 20 ml HCl , 10 ml álcool metílico.



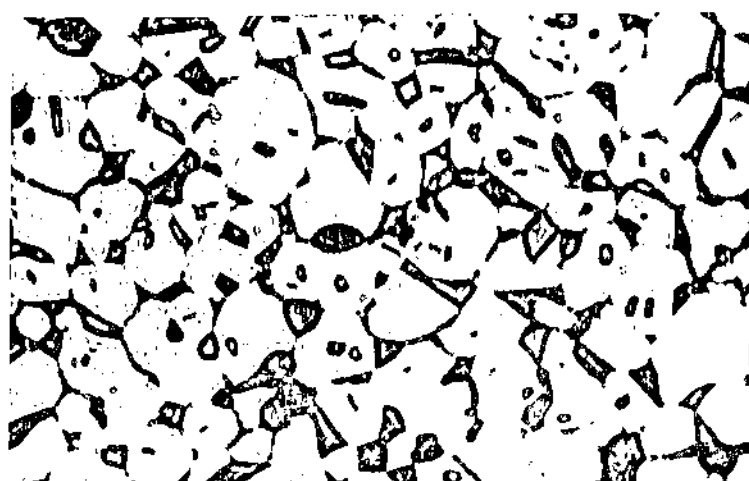
CL1100

100X



CL1200

50X



CL1300

50X

Figura 5.6- Microestruturas das amostras CL1100, CL1200 e CL1300. Ataque: 10 ml HNO_3 , 20 ml HCl , 10 ml álcool metílico.



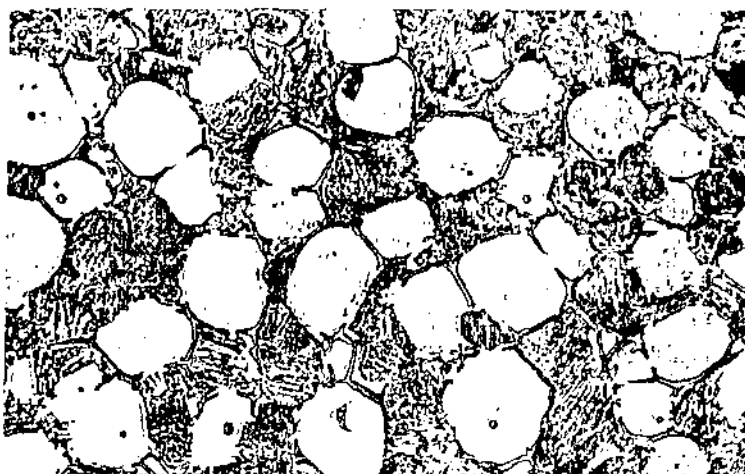
DL1100

100X



DL1200

100X



DL1300

50X

Figura 5.7- Microestruturas das amostras DL1100, DL1200 e DL1300. Ataque: 10 ml HNO_3 , 20 ml HCL , 10 ml álcool metílico.

As amostras que contêm Nióbio, apresentam uma granulação fina mesmo para tratamentos térmicos prolongados a temperaturas elevadas, o que mostra o caráter refinador de grão deste elemento. Conclui-se que, do ponto de vista do efeito da granulação nas propriedades mecânicas, tratamentos térmicos deste tipo são perfeitamente viáveis.

5.2- Ensaio de Tração

Foram realizados dois ensaios de tração para cada amostra AL, BL, CL e DL, solubilizadas por 1 hora nas temperaturas de 1100, 1200 ou 1300 °C. Os dados experimentais a seguir representam uma média desses dois ensaios. A partir da curva Força x Elongação obteve-se os parâmetros mecânicos como descrito na seção 4.2.1.

A Figura 5.8 mostra a variação da tensão de escoamento em função da temperatura de solubilização. Observa-se que para as amostras AL a tensão de escoamento diminui com o aumento da temperatura de solubilização. Para as outras composições B, C e D, os valores mais altos da tensão de escoamento correspondem à temperatura de 1300 °C, enquanto que os mais baixos à temperaturas de 1200 °C. Os valores correspondentes à temperatura de solubilização de 1100 °C estão situados numa faixa intermediária. Independentemente da temperatura de solubilização, a tensão de escoamento aumenta significativamente em função do teor de Nióbio como indicado pela Figura 5.9. Não existe uma variação significativa apenas para as amostras BL1100 e BL1200 em relação a AL1100 e AL1200.

A Figura 5.10 representa a ductilidade dos aços, expressa em termos de porcentagem de redução em área na fratura,

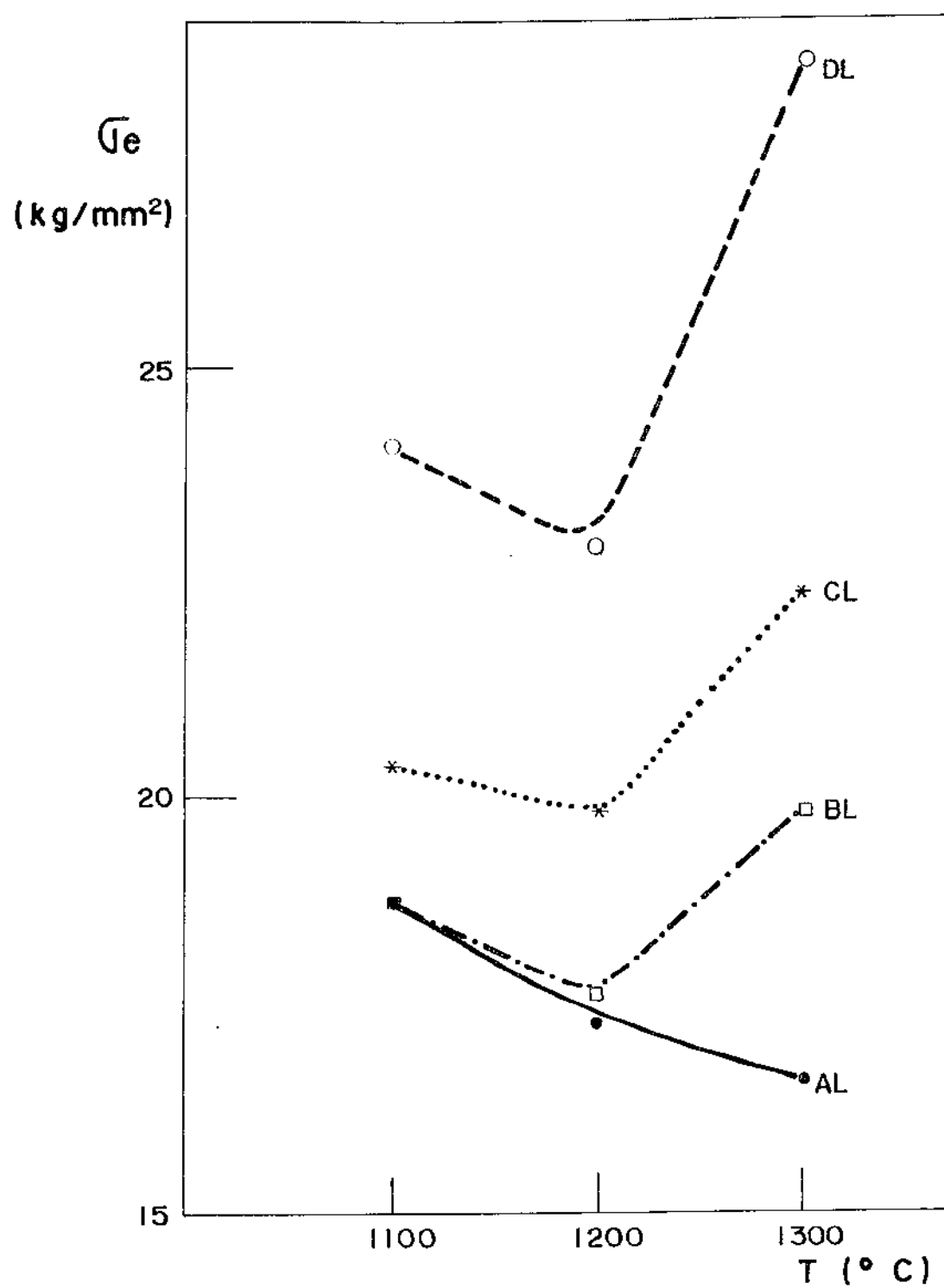


Figura 5.8- Variação da tensão de escoamento (σ_e) em função da temperatura de solubilização.

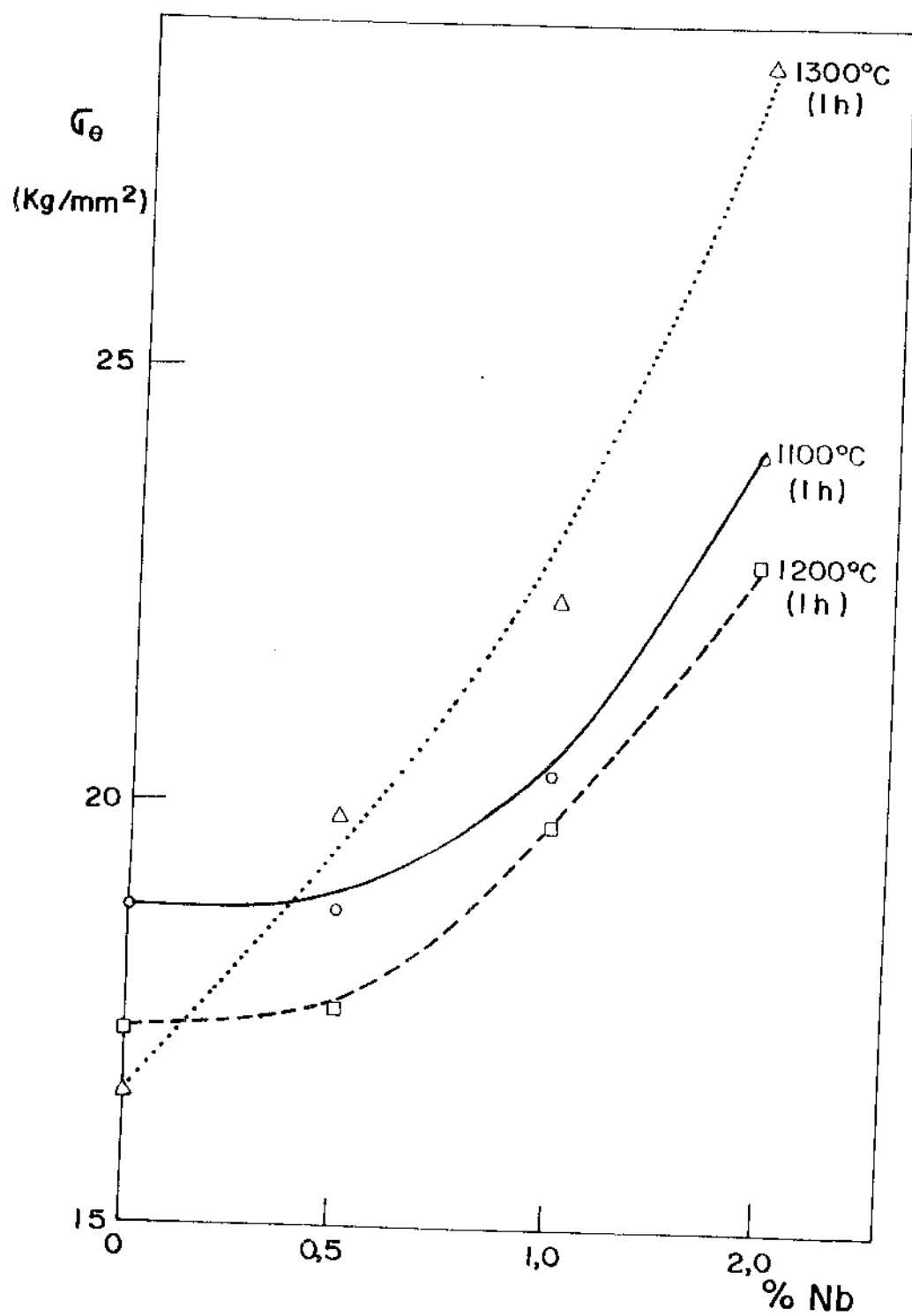


Figura 5.9- Variação da tensão de escoamento (σ_e) em função do teor de Nióbio.

em função da temperatura de solubilização. Observa-se que a amostra de comportamento mais dútil é a AL1300, e a de comportamento mais frágil a DL1300. A diferença na ductilidade entre elas é da ordem de 60%. Temperaturas de solubilização superiores a 1200 °C, comprometem seriamente a ductilidade dos aços de alto teor de Nióbio, CL e DL. Para os aços BL, a ductilidade não é afetada pela temperatura de solubilização, enquanto que para os aços AL a ductilidade cresce com a temperatura de solubilização.

Na Figura 5.11 está indicada a variação da redução em área na fratura em função do teor de Nióbio. Pode-se observar que temperaturas de solubilização da ordem de 1300°C, comprometem seriamente a ductilidade dos aços. Os aços DL1200 apresentam ductilidade da ordem de 60%, enquanto que os aços DL1300 uma ductilidade de 30%. Verifica-se dessa forma que o efeito benéfico do aumento da temperatura de solubilização na ductilidade dos aços ao Nióbio, se verifica apenas até temperaturas da ordem de 1200 °C, sendo indiferente para os aços do tipo BL.

A variação da tensão máxima de resistência em função da temperatura de solubilização para as diferentes composições, está indicada na Figura 5.12. Verifica-se que para as amostras AL, σ_R diminui em função da temperatura, o mesmo ocorrendo em relação à amostra DL.

Existe entretanto um aumento de σ_R para as amostras BL e CL a partir da temperatura de 1200 °C.

A tensão máxima de resistência em função da porcentagem de Nióbio, está representada na Figura 5.13, onde observa-se um aumento de σ_R com um aumento do teor de Nióbio.

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam os dados relativos à tensão de ruptura. Pode-se verificar que para uma mesma temperatura de solubilização, σ_{rup} aumenta em função do

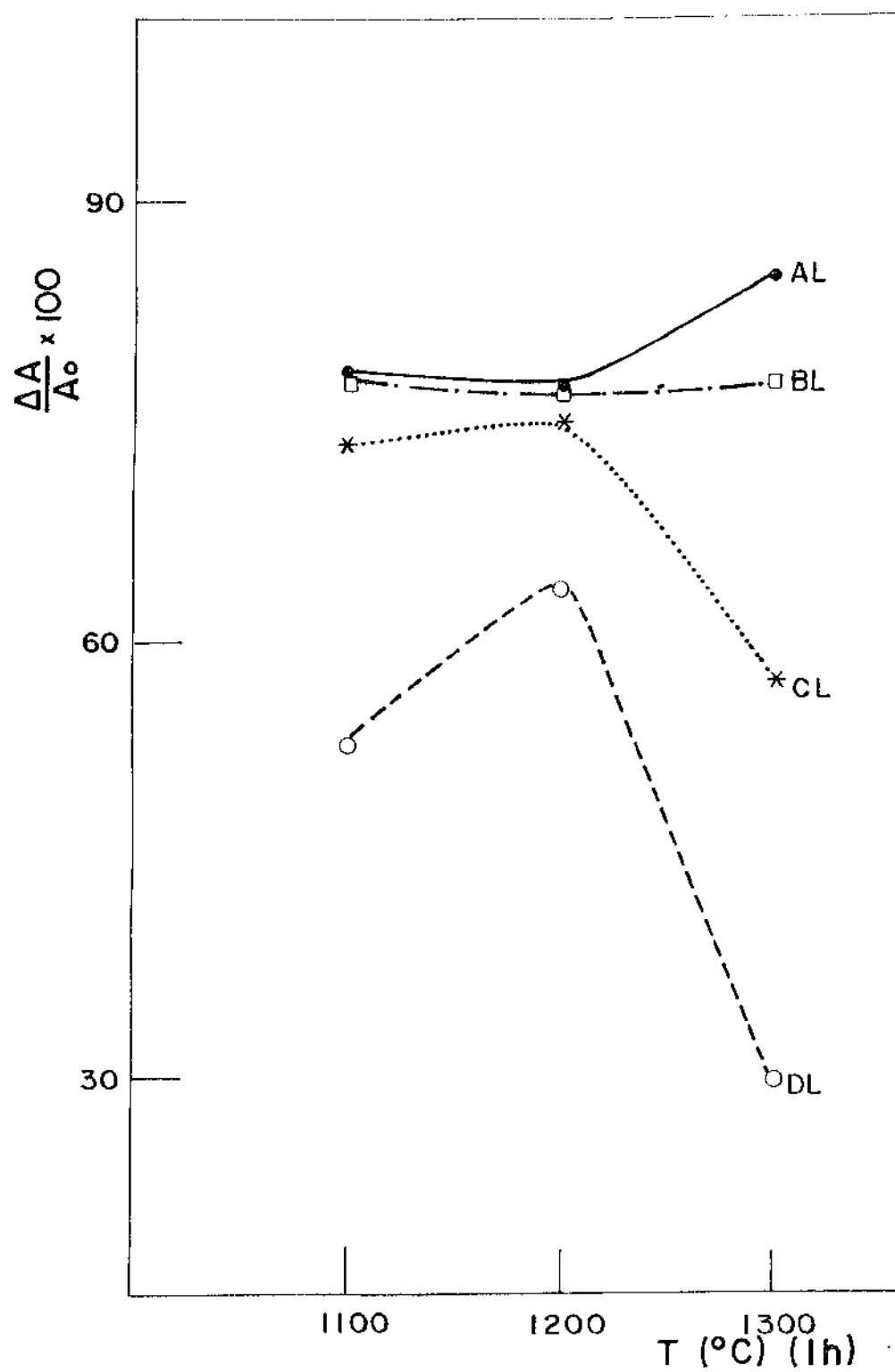


Figura 5.10- Porcentagem de redução em área na fratura versus temperatura de solubilização.

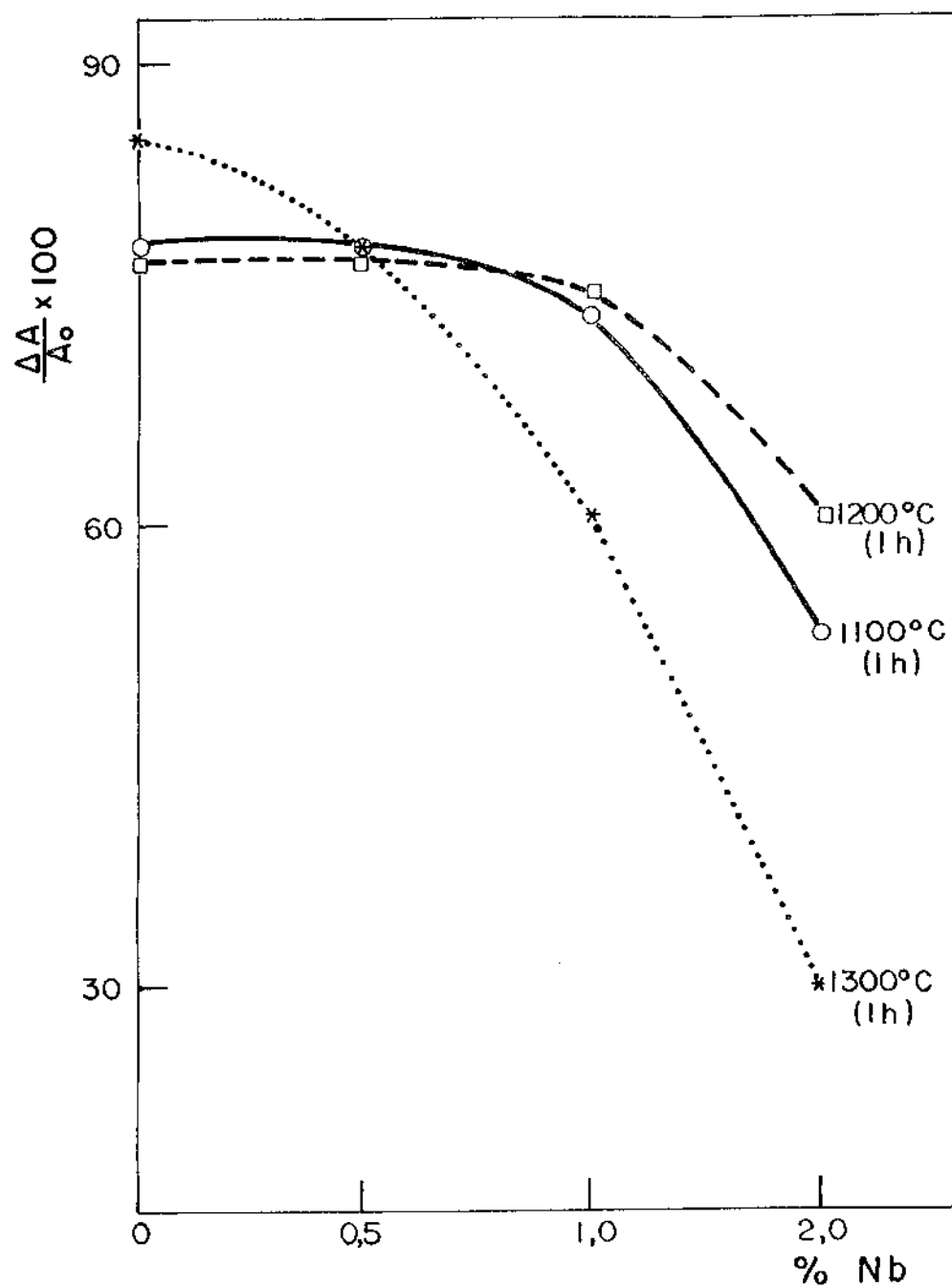


Figura 5.11- Porcentagem de redução em área na fratura versus teor de Ni_2O_3 bio.

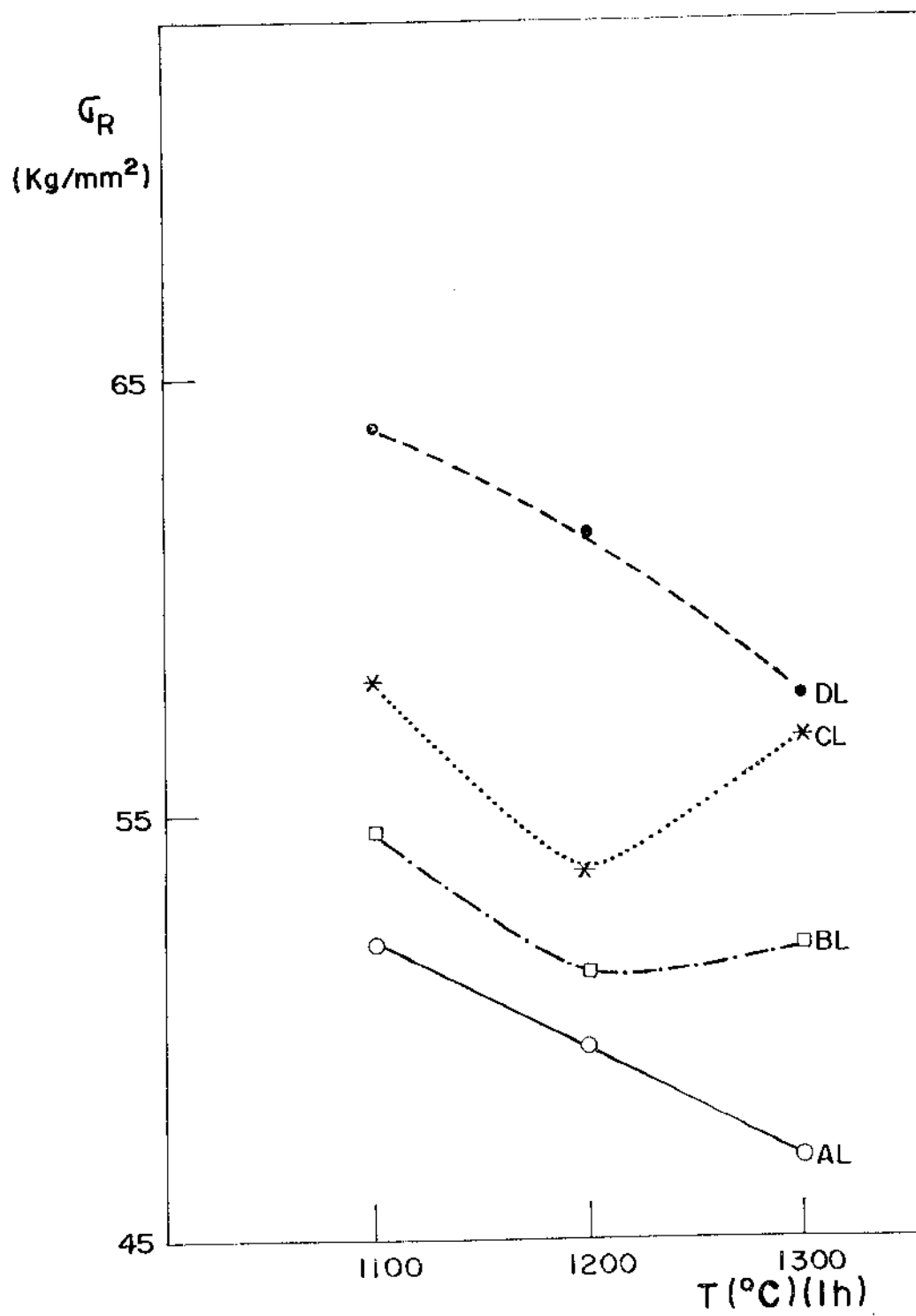


Figura 5.12- Tensão máxima de resistência em função da temperatura de so lubrificação.

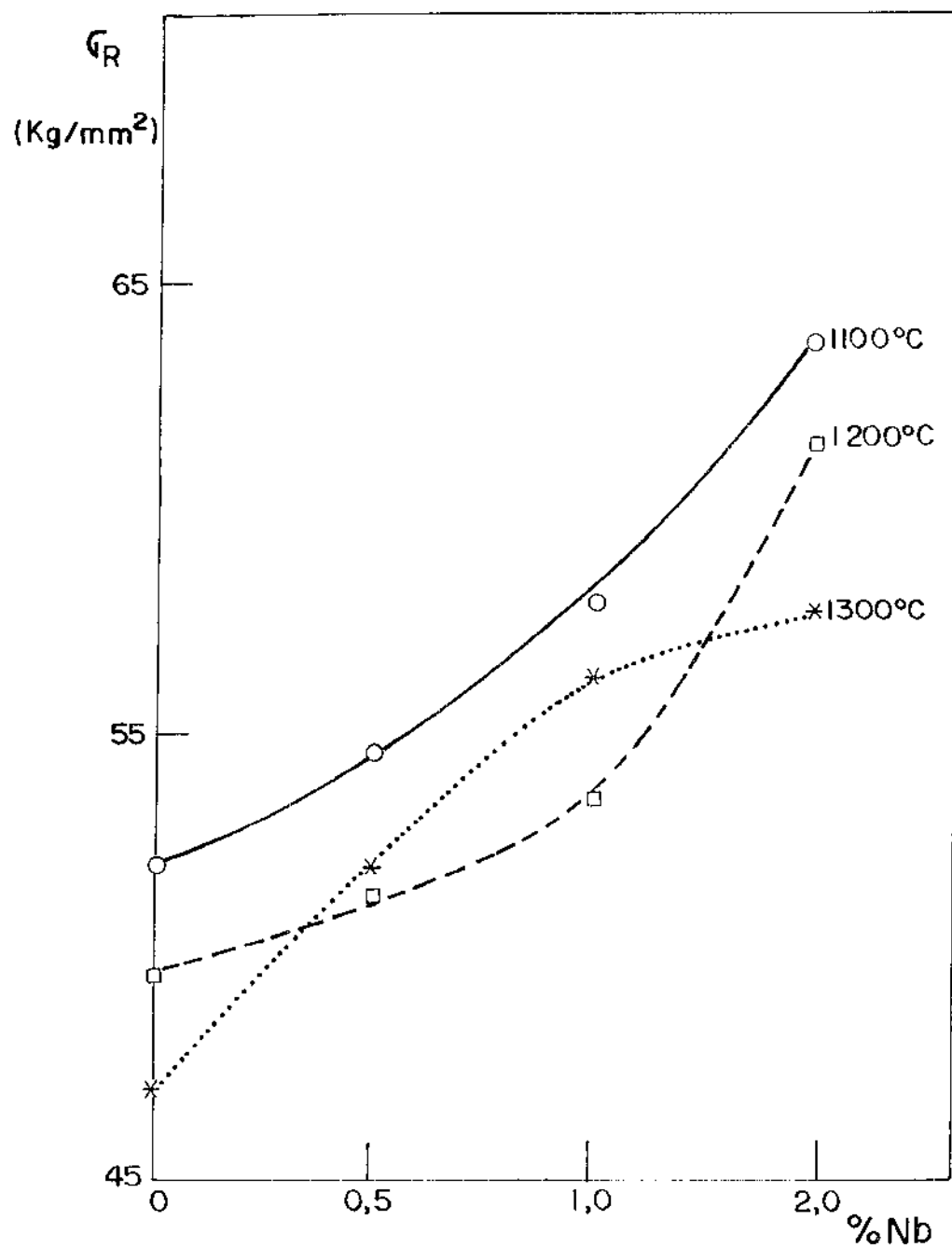


Figura 5.13- Tensão máxima de resistência versus teor de Niôbio.

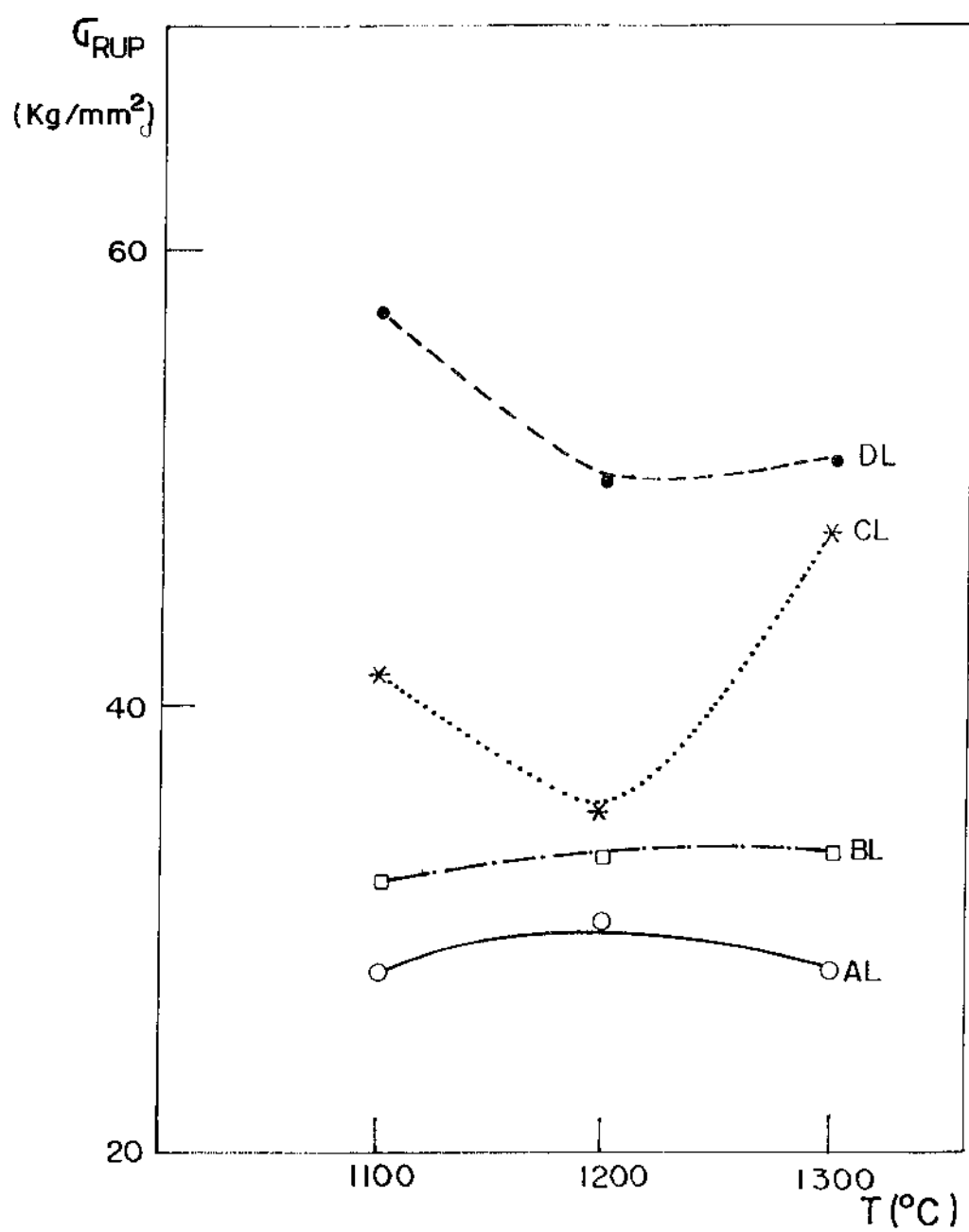


Figura 5.14- Variação da tensão de ruptura em função da temperatura de so lubrificação.

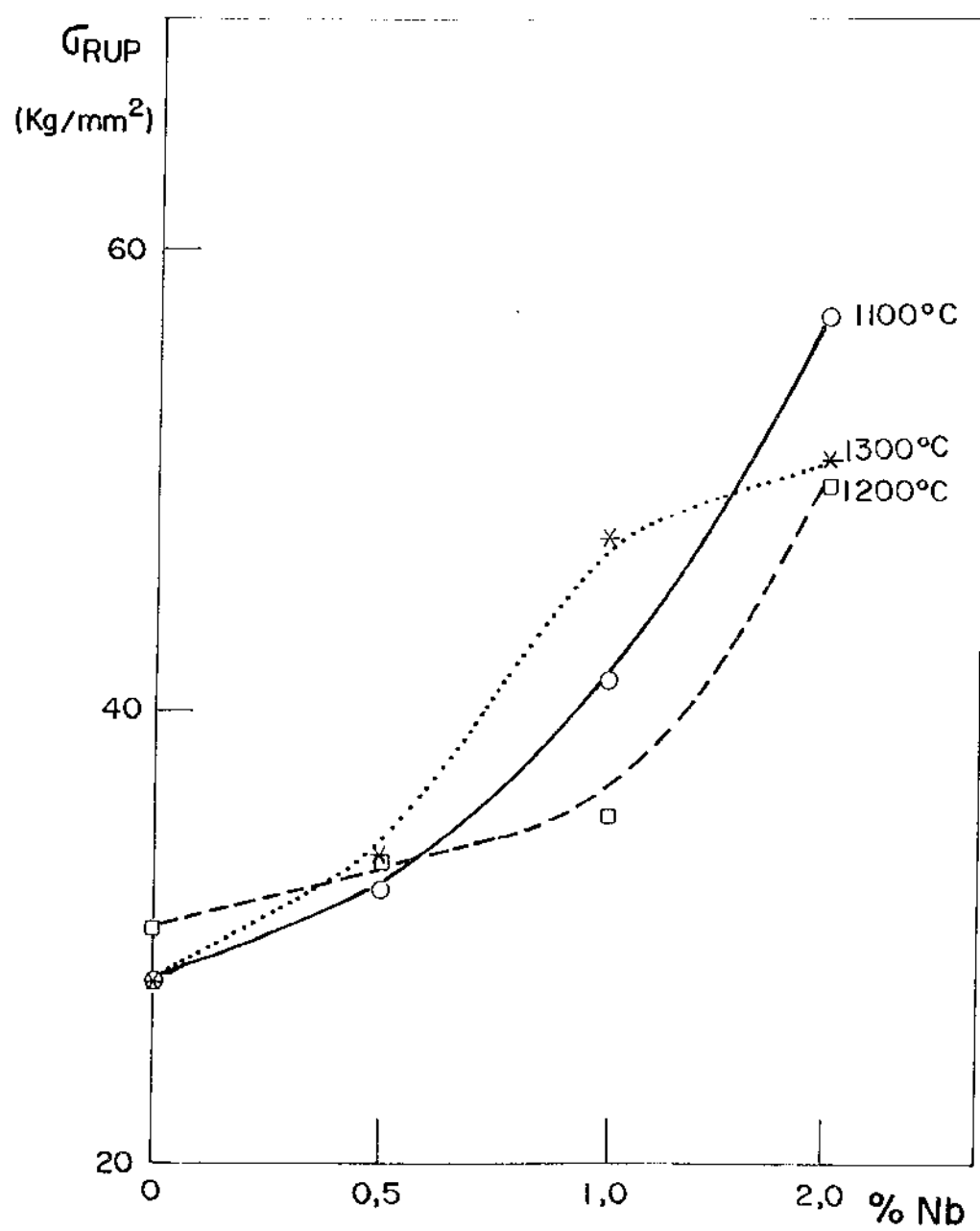


Figura 5.15- Variação da tensão de ruptura em função da porcentagem de Nióbio.

teor de Nióbio, enquanto que para uma mesma composição o efeito da temperatura não é muito significativo. No caso da amostra CL σ_{rup} passa por um mínimo em torno de 1200 °C.

5.3- Fratografia

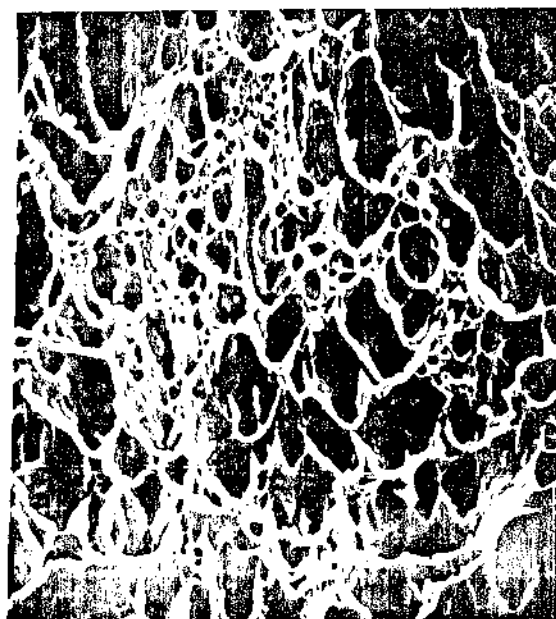
Após o ensaio de tração as superfícies de fratura foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura. As fratógrafias das Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam as superfícies de fratura para as amostras solubilizadas nas temperaturas de 1100, 1200 e 1300 °C, respectivamente.

Na fratógrafia da Figura 5.16a, correspondente à amostra AL1100, a superfície de fratura apresenta-se com cavidades equiaxiais de diferentes tamanhos, o que caracteriza a fratura dútil e ruptura por tração. A fratura ocorre por nucleação, crescimento e coalescência da microtrinca. As microtrincas podem iniciar-se em precipitados ou inclusões, além de imperfeições como microporosidade. Observa-se nessa figura que a cavidade se originou em um precipitado ou uma inclusão. No interior das cavidades verifica-se uma parede ondulada que são finas linhas de escorregamento, indicando crescimento por escorregamento em muitos sistemas.

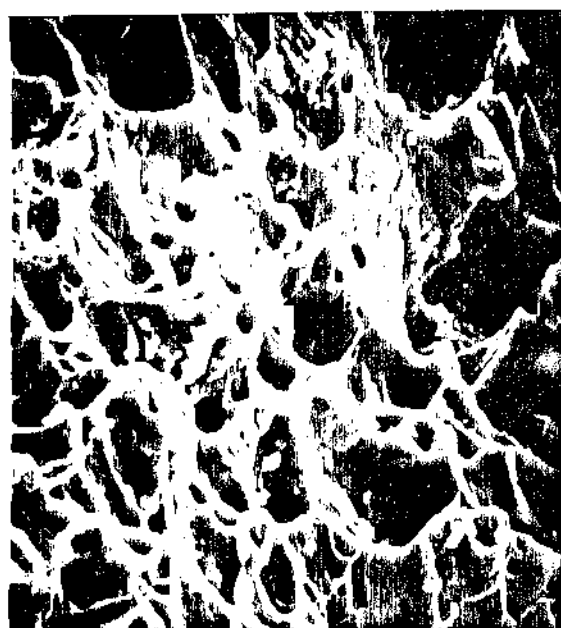
A fratógrafia da Figura 5.16b, relativa à amostra BL1100, apresenta um aspecto de fratura dútil, com cavidades equiaxiais de diferentes tamanhos. Observa-se que a nucleação ocorreu em partículas de precipitados ou inclusões. Analogamente ao caso anterior, as ondulações de parede interna das cavidades, indicam que seu crescimento foi por escorregamento em diversos sistemas.



AL1100
1500X



BL1100
950X



CL1100
1800X



DL1100
1450X

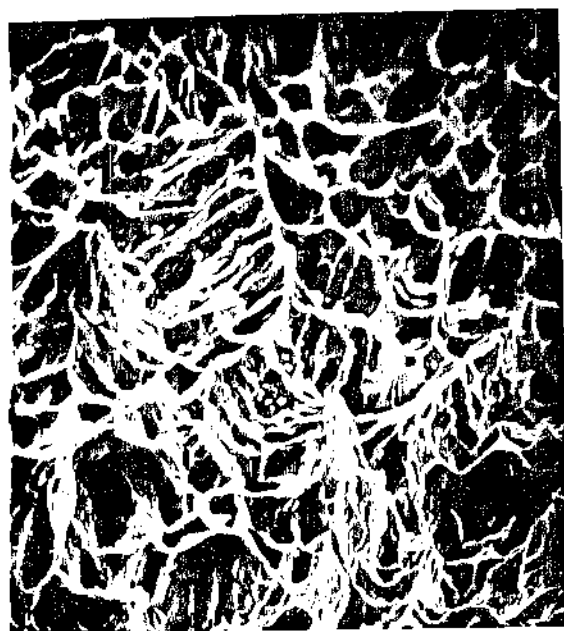
Figura 5.16- Frutografia das amostras: AL1100; BL1100; CL1100; DL1100.



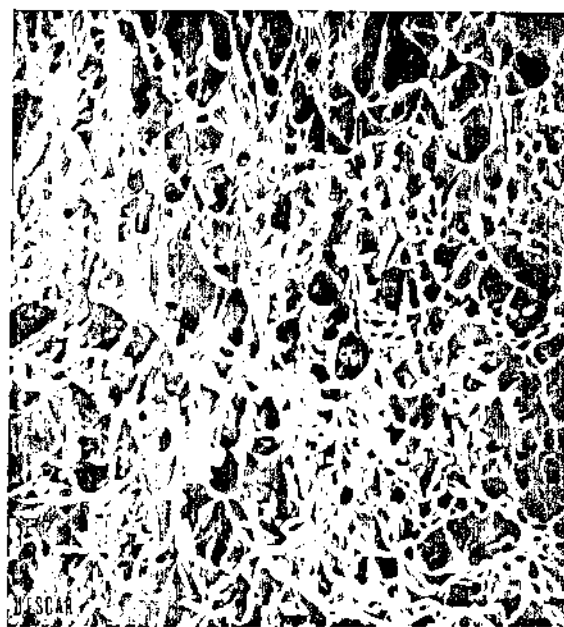
AL1200
950X



BL1200
900X

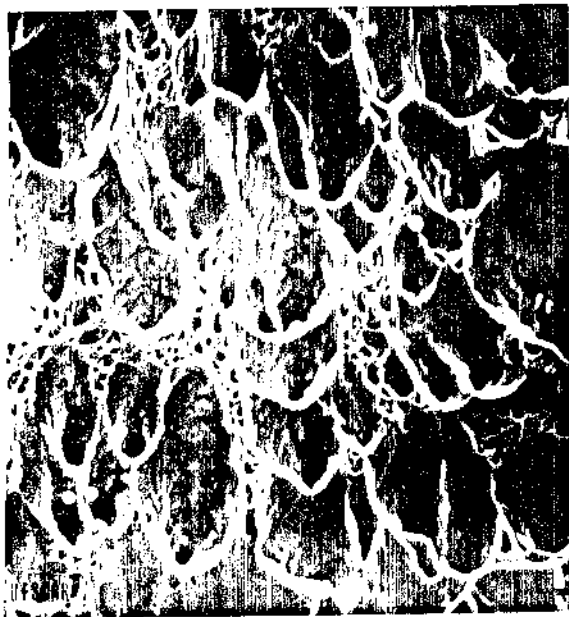


CL1200
700X



DL1200
770X

Figura 5.17- Fractografia das amostras: AL1200; BL1200; CL1200; DL1200.



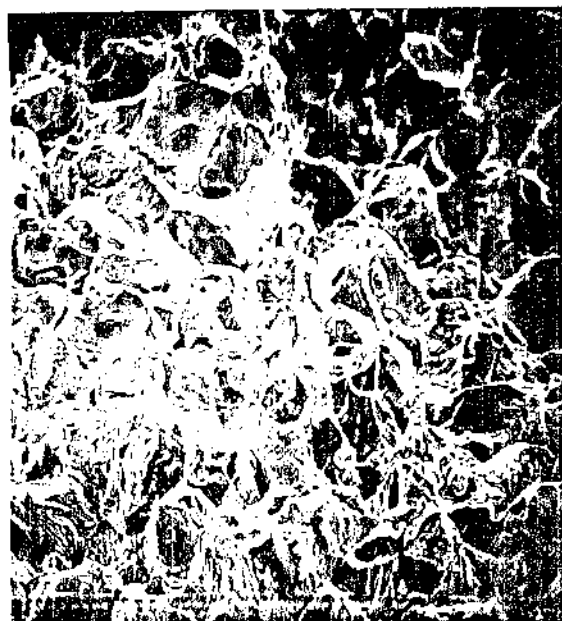
AL1300
950X



BL1300
850X



CL1300
400X



DL1300
200X

Figura 5.18- Fractografia das amostras: AL1300; BL1300; CL1300; DL1300.

Na fraturografia da Figura 5.16c, correspondente à amostra CL1100, observa-se cavidades de diferentes tamanhos. As maiores são de tamanho moderado sugerindo pouca deformação plástica. Verifica-se a presença de precipitados.

Em relação à fraturografia da Figura 5.16d, relativa à DL1100, observa-se a presença de cavidades menores do que nas amostras anteriores e regiões com característica de fratura frágil.

A fraturografia da Figura 5.17a, apresenta a superfície de fratura da amostra AL1200. Observa-se uma fratura dútil típica, com cavidades equiaxiais muito profundas. No fundo observa-se a presença de alguns precipitados ou inclusões. Verifica-se também a ondulação das paredes internas, indicando crescimento por escorregamento em vários sistemas.

A fraturografia da Figura 5.17b apresenta a amostra BL1200. Observa-se cavidades de diferentes tamanhos sendo que, em algumas das maiores, aparece um precipitado ou uma inclusão. A rugosidade das paredes laterais é evidente.

Na Figura 5.17c aparece a fraturografia da amostra CL1200. Observa-se a presença de cavidades de tamanho moderado, e o aspecto da fratura é do tipo dútil-frágil.

Na fraturografia da Figura 5.17d relativa à amostra DL1200, observa-se uma característica semelhante à da amostra anteriormente analisada, salientando-se o aspecto dútil-frágil.

A amostra AL1300 é vista na fraturografia da Figura 5.18a. Trata-se de uma fratura tipicamente dútil, com a presença de cavidades bastante profundas. Observa-se macro e micro-cavidades, sendo que em algumas delas nota-se a presença de precipitados ou inclusões. Como as outras amostras AL, as paredes das cavidades encontram-se bastante onduladas.

Na amostra BL1300, da fratografia da Figura 5.18b, observa-se cavidades bastante profundas com paredes laterais rugosas, apresentando característica típica de fratura dútil.

Em relação à CL1300 mostrada na fratografia da Figura 5.18c, o aspecto é de uma fratura mista dútil-frágil. Aparecem poucas cavidades de tamanhos reduzidos. Algumas regiões apresentam fratura por clivagem. Observa-se também a presença de microtrincas intergranulares na região central da fratografia.

A amostra DL1300, indicada na fratografia da Figura 5.18d, apresenta uma fratura intergranular do tipo frágil-dútil. Nota-se a presença de inúmeras microtrincas nucleadas aparentemente em contorno de grão. São muito poucas as regiões que apresentam aspecto de fratura dútil, prevalecendo o aspecto de fratura frágil intergranular.

5.4- Corrosão

O aspecto das curvas de polarização, obtidas através de voltametria, é idêntico para as amostras AL1300 e DL1300. Nos dois casos fica bem caracterizado dois picos anódicos (a_1 e a_2), nos potenciais $E_1 = -290$ mV e $E_2 = +1230$ mV, respectivamente. A Figura 5.19 apresenta o aspecto dessas curvas. Pode-se observar que para as duas amostras existe uma região de evolução de hidrogênio, a potenciais catódicos com $E < 520$ mV, uma região ativa correspondente ao começo do pico a_1 , uma região de passividade que começa a um potencial da ordem de -100 mV. Apresentam ainda o início da região de transpassividade a um potencial em torno de $+900$ mV, uma passivação secundária, um potencial de evolução de oxigênio da ordem de 1500 mV e uma segunda transpassividade como analisada

mais adiante.

Observa-se também que a corrente crítica de passivação é maior para a amostra AL1300 do que para DL1300, enquanto que a corrente crítica da segunda passividade é maior para o aço DL1300 do que para AL1300. O aspecto da varredura em sentido catódico é semelhante nos dois casos.

A Figura 5.20 mostra como varia a corrente crítica de passivação em função do teor de Nióbio. Pode-se notar que essa corrente diminui com o aumento da concentração de Nióbio.

A Figura 5.21 apresenta as curvas de polarização obtidas ponto a ponto (25 mV cada 3 minutos) para as amostras AL1100, CL1100 e DL1100. Pode-se observar a redução da densidade de corrente crítica de passivação, e também que a adição de Nióbio não produz alterações significativas na corrente passiva (da ordem de 9×10^{-6} A/cm² em seu valor mínimo, para todas as amostras) e na região de transpassividade até potenciais em torno de 1000 mV.

As curvas de polarização das amostras AL1300, CL1300 e DL1300 estão indicadas na Figura 5.22. Nesse caso também é evidente a redução da corrente crítica com o teor de Nióbio. A corrente passiva é da mesma ordem de grandeza, em seu valor mínimo, para todas as amostras (10^{-5} A/cm²). Verifica-se no entanto, que para as amostras de alto teor de Nióbio, existe um alargamento da região de passividade em relação às amostras de baixo Nióbio. Nesse caso, a corrente de transpassividade começa nas amostras que não contêm Nióbio a potenciais muito menos anódicos do que nas amostras de alto teor. Para potenciais maiores, dentro da região de transpassividade, todas as curvas passam a ter um comportamento semelhante, indicando que a presença do Nióbio não exerce nenhuma influência nessa região.

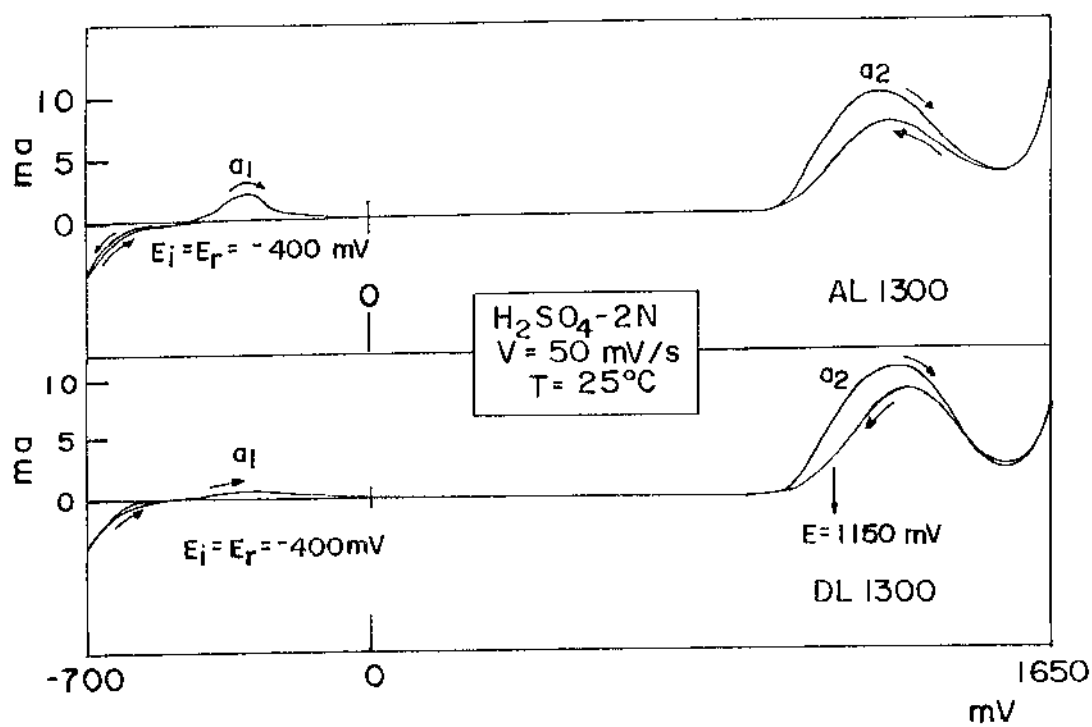


Figura 5.19- Curva de polarização, obtida por voltametria cíclica para amostras AL1300 e DL1300. As flexas indicam as direções da varredura e E_i é o potencial inicial.

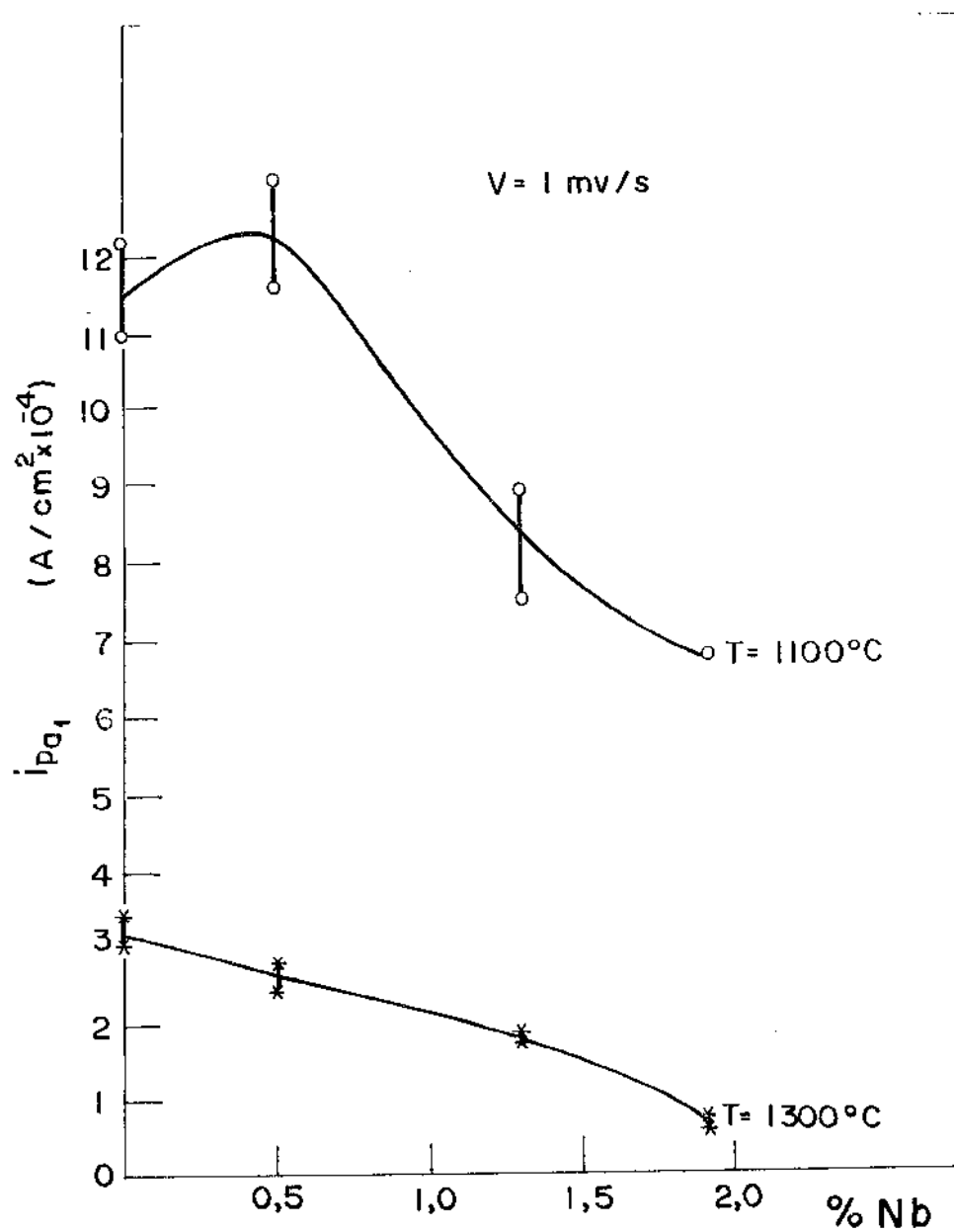


Figura 5.20- Corrente crítica de passivação (i_c) em função do teor de Nióbio para diferentes temperaturas de solubilização. H_2SO_4 2N. Velocidade de varredura: 1 mV/seg.

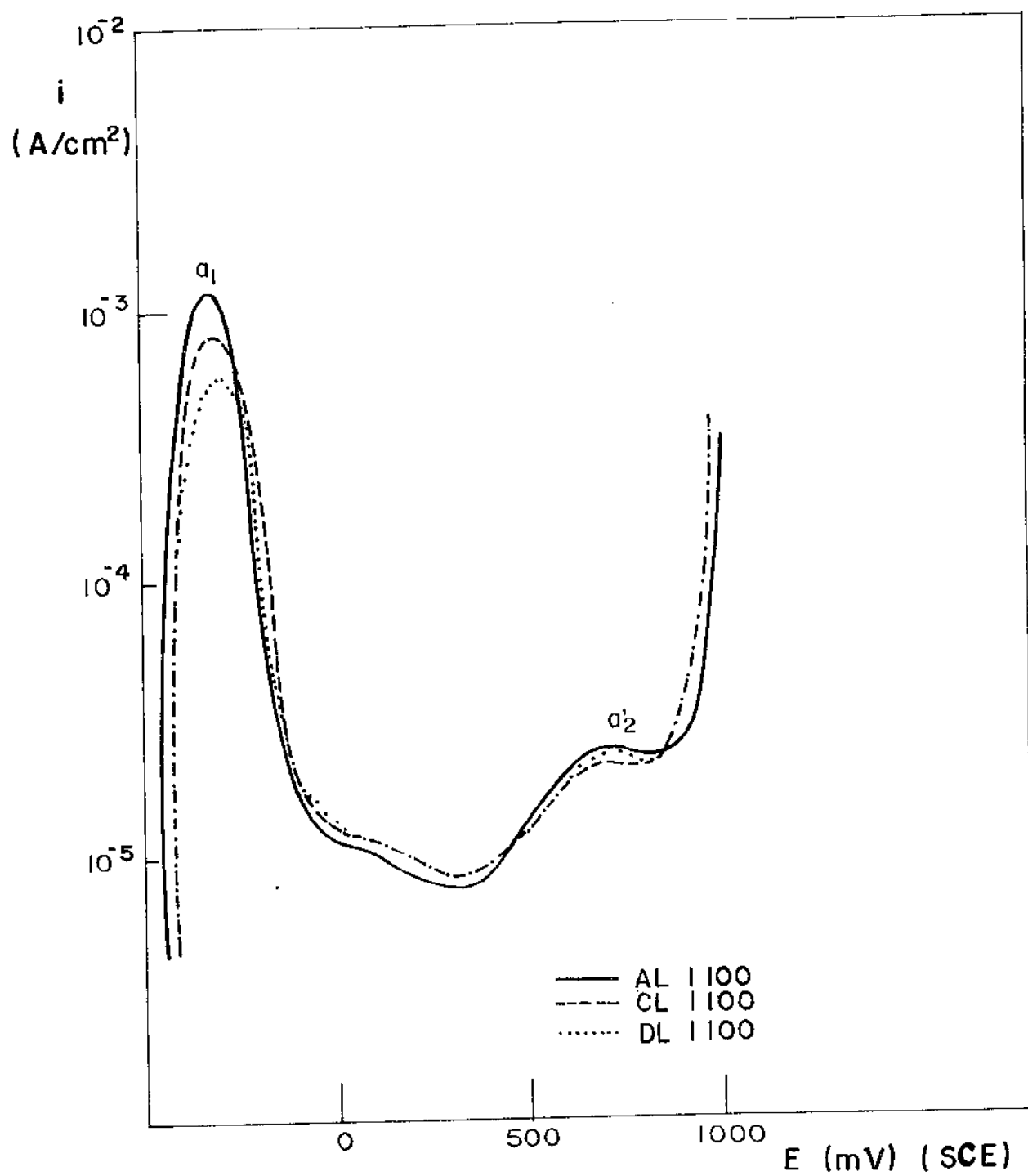


Figura 5.21- Curvas de polarização ponto a ponto das amostras AL1100, CL 1100 e DL1100, em H_2SO_4 2N. (25 mV cada 3 minutos).

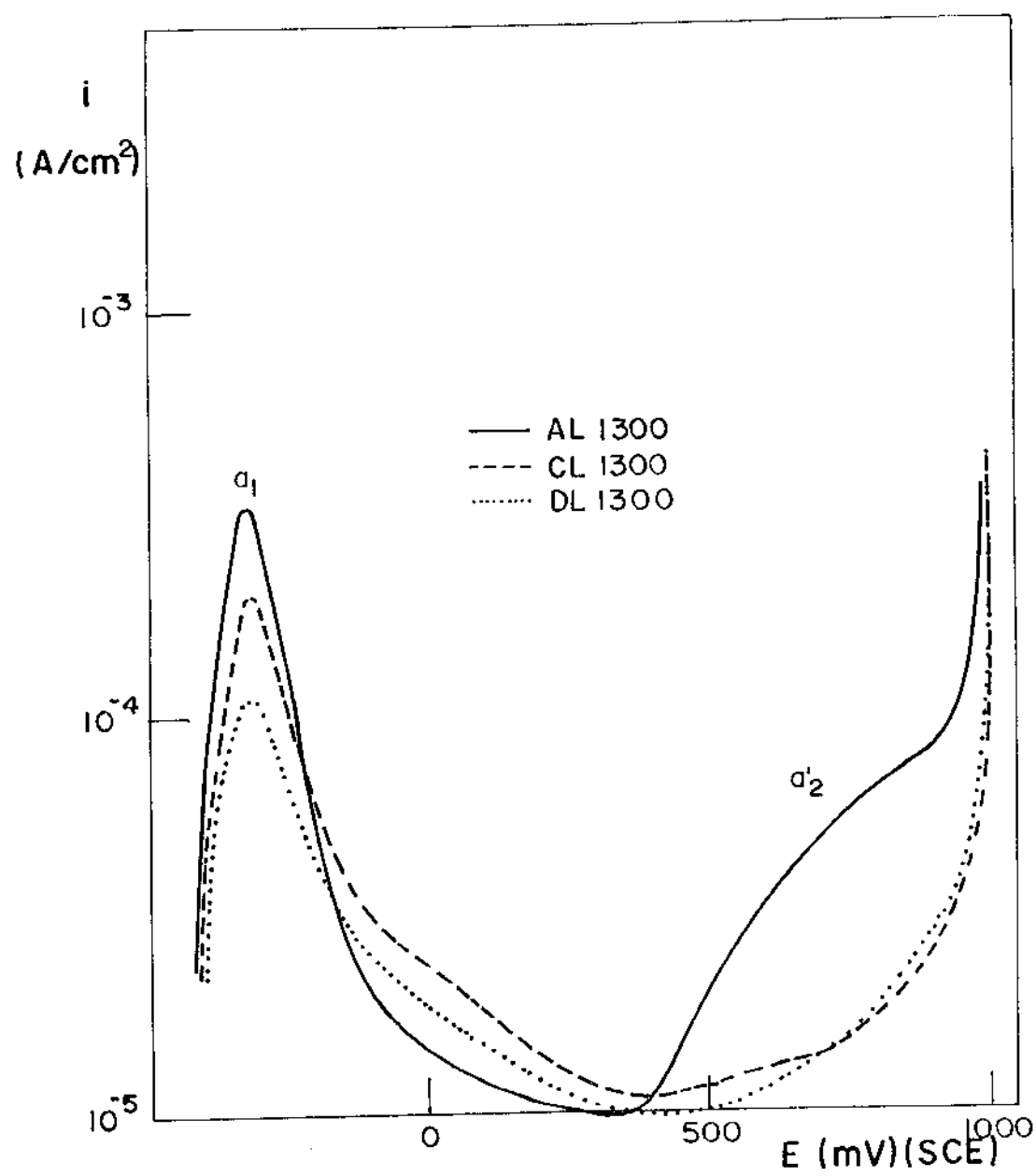


Figura 5.22- Curvas de polarização ponto a ponto das amostras AL1300, CL1300 e DL1300, em H_2SO_4 2N. (25 mV cada 3 minutos).

Foram traçadas curvas voltamétricas no sentido catódico, como indicado nas Figuras 5.23, 5.24, 5.25 e 5.26, para as amostras AL1300, CL1300 e DL1300. Nessas curvas, a amostra CL1300 apresenta resultados intermediários às outras duas e não foram desenhados para manter a simplicidade da figura.

As curvas voltamétricas indicadas na Figura 5.23 foram obtidas imediatamente após a varredura anódica a 1 mV/seg em H_2SO_4 2N. Observa-se que ocorre uma inversão anódica-catódica a um potencial em torno de +390 mV para as duas amostras. Na região anódica, a corrente é maior na amostra AL1300. Verifica-se um pico de redução (pico c_2) a +1300 mV para DL1300 e em torno de zero para AL1300. As correntes de pico são 14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente.

A Figura 5.24 indica o efeito do envelhecimento eletroquímico nas curvas voltamétricas. Entende-se por envelhecimento eletroquímico a condição potencioestática, a um potencial anódico, durante um certo intervalo de tempo. Nessa figura, o envelhecimento eletroquímico foi realizado a +700 mV durante 30 minutos. Pode-se verificar o sensível efeito do envelhecimento nas curvas voltamétricas. Ocorre uma translação do potencial do pico c_2 para valores mais catódicos (+68 mV e -80 mV, respectivamente para DL1300 e AL1300); a corrente de redução é sensivelmente menor para DL1300 (10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) do que para AL1300 (45,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). A inversão anódica-catódica ocorre em torno de +540 mV para as duas amostras. Na região de evolução de hidrogênio as duas amostras apresentam praticamente o mesmo comportamento, independente da composição.

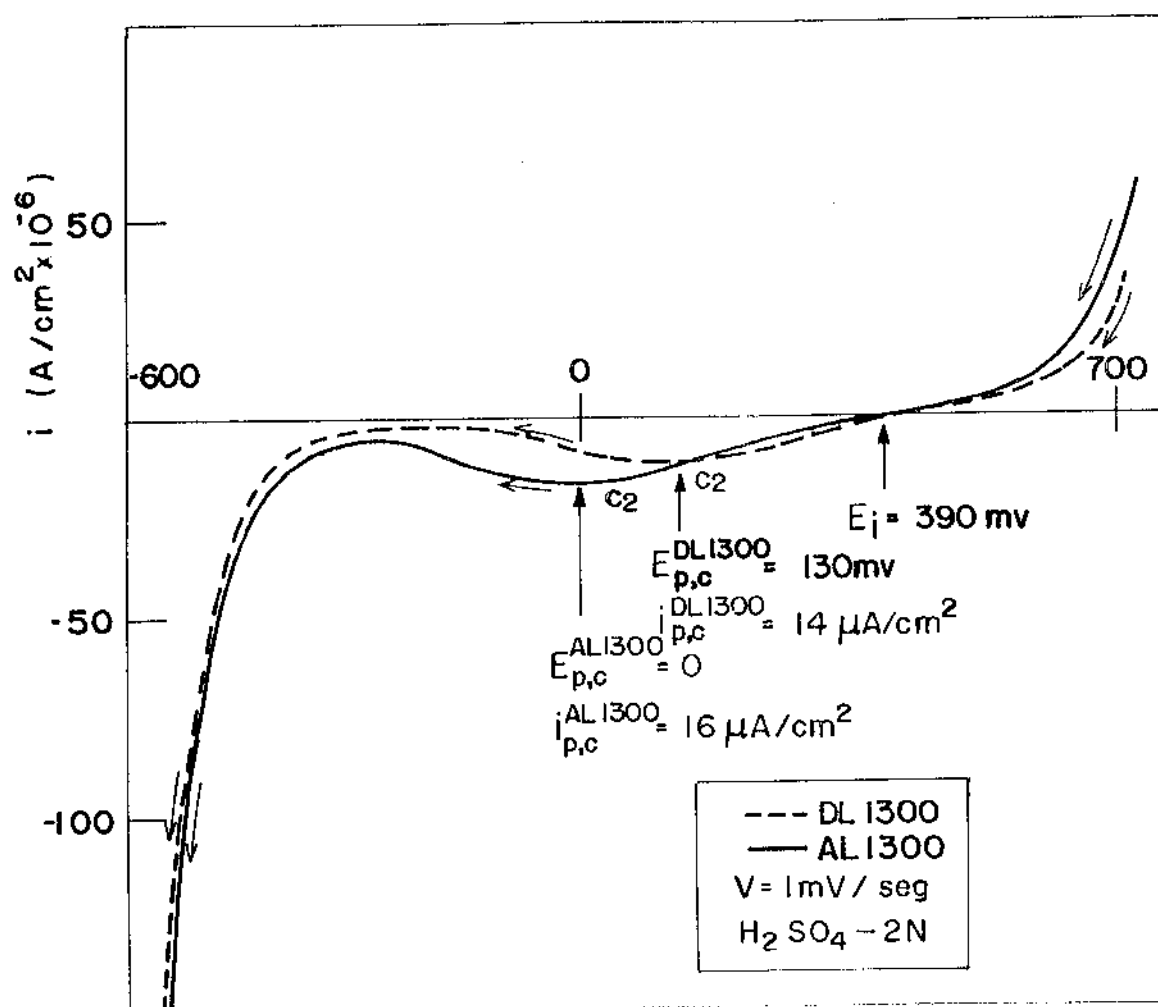


Figura 5.23- Varredura no sentido catódico para amostras AL1300 e DL1300 após varredura anódica, em H_2SO_4 2N. Velocidade de varredura de 1 mV/seg.

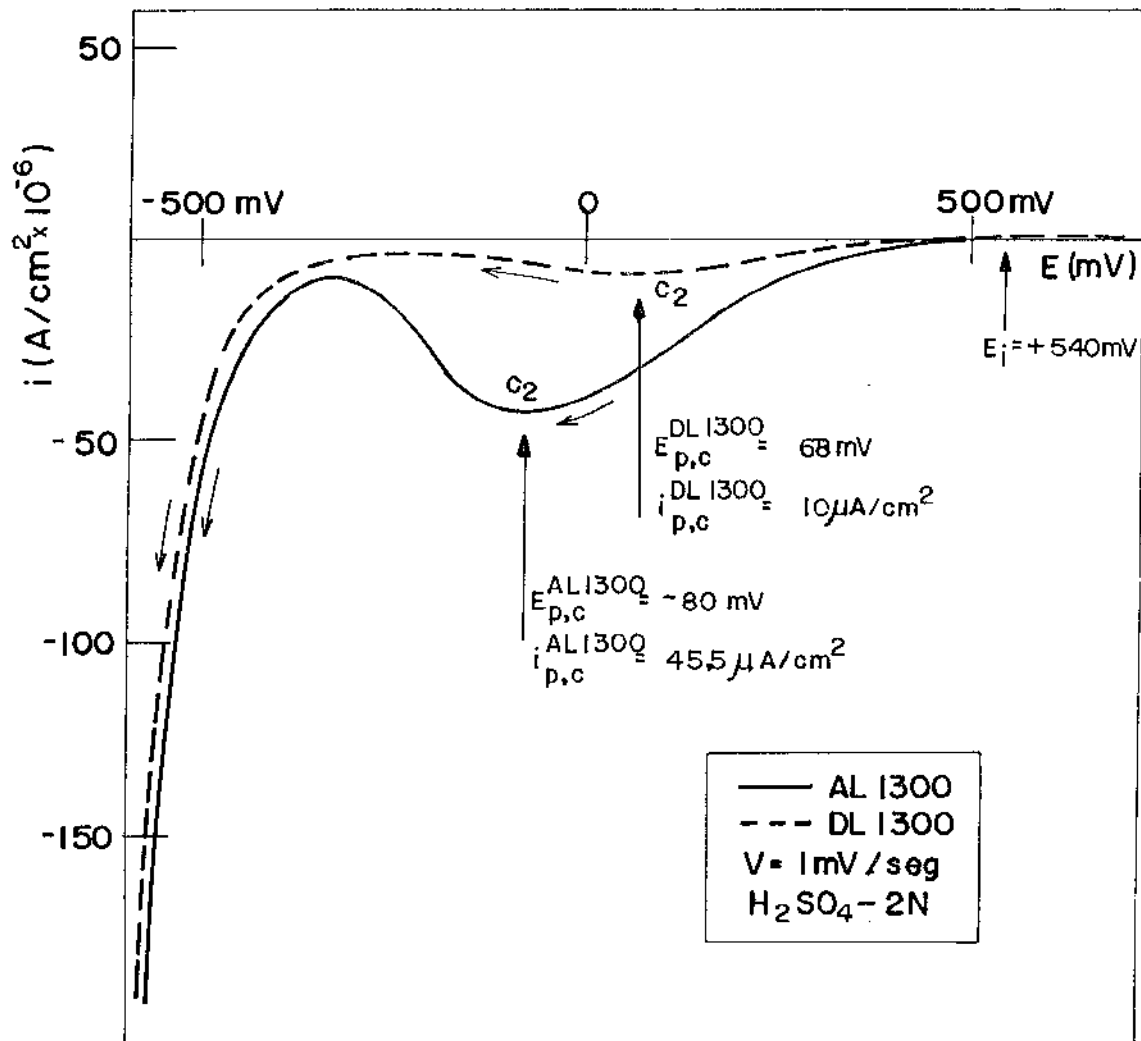


Figura 5.24- Varredura catódica, após varredura anódica (1 mV/seg) seguida de envelhecimento eletroquímico por 30 minutos a +700 mV. H_2SO_4 2N. Velocidade de varredura de 1 mV/seg.

Nas Figuras 5.25 e 5.26 estão representadas as varreduras catódicas em Na_2CO_3 0,2 M, após varredura anódica a 1 mV/seg em H_2SO_4 2N, para amostras sem envelhecimento e envelhcidas, respectivamente. Observa-se que aparece outro pico catódico de redução (pico c_1) a potenciais menores que -500 mV, resultado do corrimento da reação de evolução de hidrogênio a valores mais catódicos. Pode-se observar na Figura 5.26 o forte efeito do envelhecimento eletroquímico nas curvas voltamétricas. O efeito marcante é que o envelhecimento diminui a corrente dos picos c_1 e c_2 para DL1300 e aumenta essa corrente para AL1300.

Foram realizadas curvas voltamétricas no sentido catódico, a partir de diferentes valores do potencial máximo (E_{max}) atingido na varredura anódica anterior. A Figura 5.27 apresenta essas curvas para o aço AL1300. Verifica-se que para potenciais compreendidos entre o potencial de passivação (E_p) e o potencial de completa passivação (E_{cp}), ocorre uma reativação durante a varredura no sentido catódico. A densidade de corrente do pico de reativação diminui à medida que E_{max} se aproxima do potencial E_{cp} . O pico de redução c_2 , aparece somente quando o potencial E_{max} for maior do que +500 mV, correspondente à faixa de potenciais relativa ao pico a_2' (Figura 6.1).

Para o estudo da cinética de crescimento do filme de óxido superficial sobre aços inoxidáveis, utilizou-se a técnica de voltametria de varredura linear. Através da análise de parâmetros experimentais como densidade de corrente de pico, potencial de pico, carga total para formação do filme de óxido superficial, em relação ao pico a_1 , é proposto um modelo físico para o crescimento do filme de óxido superficial.

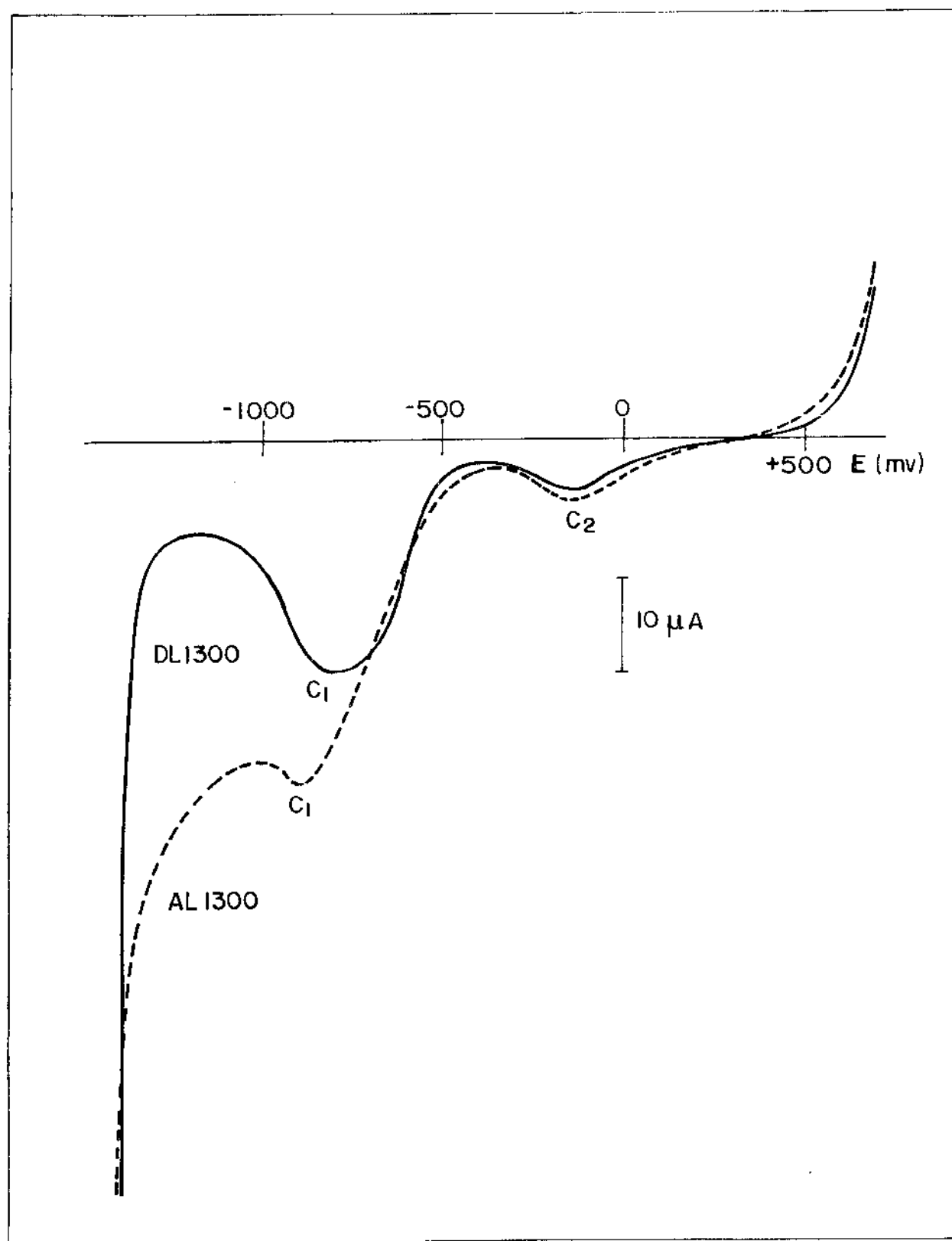


Figura 5.25- Varredura no sentido catódico em Na_2CO_3 0,2 M, após varredura no sentido anódico a 1 mV/seg, em H_2SO_4 2 N. Velocidade de varredura: 20 mV/seg.

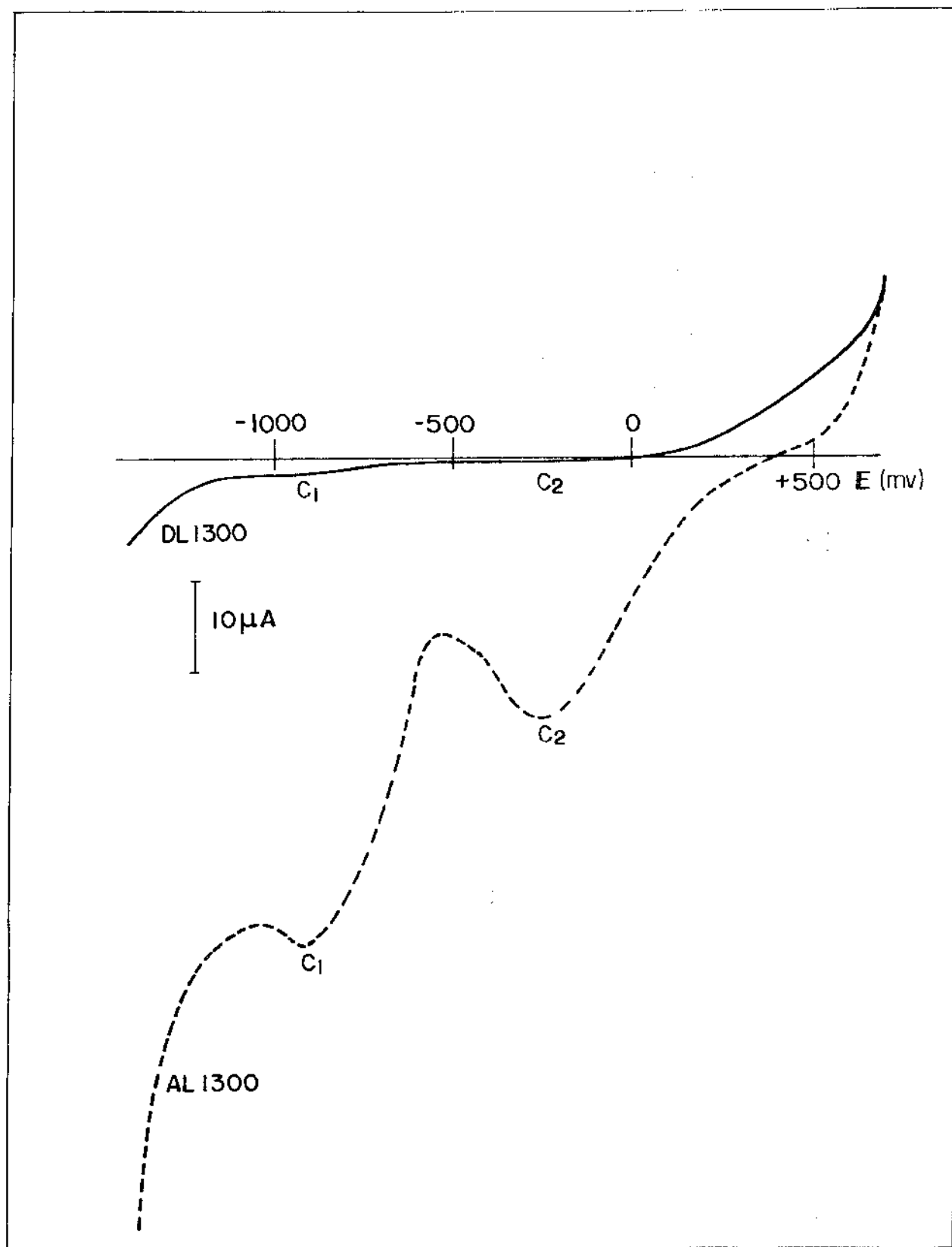


Figura 5.26- Varredura no sentido catódico em Na_2CO_3 0,2 M, após varredura anódica (1 mV/seg) e 30 minutos de envelhecimento eletroquímico em H_2SO_4 2 N. Velocidade de varredura: 20 mV/seg.

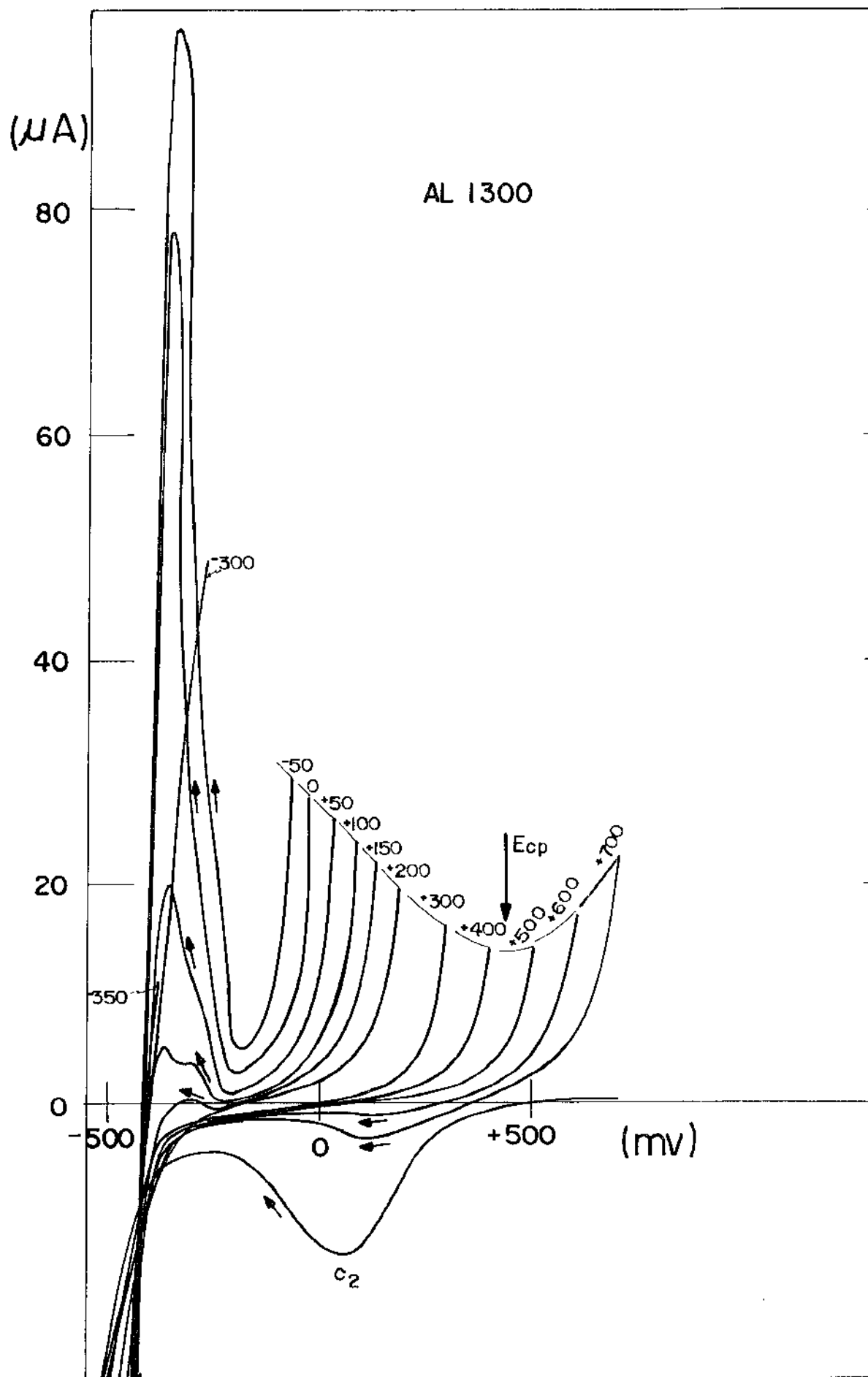


Figura 5.27- Curvas voltamétricas no sentido catódico, a partir de diferentes valores de E_{max} , atingido na varredura anódica anterior, para AL1300. As flechas indicam o sentido de varredura. E_{cp} = potencial de completa passivação. Velocidade de varredura: 5 mV/seg. H_2SO_4 2 N.

A Figura 5.28 mostra voltametrias típicas, em função da velocidade de varredura, para o pico a_1 da amostra CL1300. A carga do pico foi medida, calculando-se a área sob a curva $i = f(E)$ considerando que:

$$q = \int i dt \quad (5.1)$$

$$dt = \frac{dE}{v} \quad (5.2)$$

Portanto:

$$q = \frac{1}{v} \int_{E_i}^{E_p} i dE \quad (5.3)$$

E_i e E_p estão indicados na Figura 5.28, para uma velocidade de 200 mV/s e representam o potencial inicial de formação do filme e o potencial de pico, respectivamente. O eletrodo de trabalho era introduzido no eletrólito a um potencial catódico de -700 mV, para evitar a formação do filme de óxido e em seguida procedia-se à varredura de potenciais.

A Figura 5.29 indica que densidade de corrente de picos (i_{pa1}) obedece a uma relação linear com a velocidade de varredura.

A Figura 5.30 mostra a relação linear entre o potencial de pico (E_{pa1}) e o logarítmo da velocidade de varredura, enquanto que a Figura 5.31 a relação linear entre a carga de pico (q_{a1}) em relação a $v^{-1/2}$. Nesse caso ocorre uma variação no coeficiente angular dessa reta para velocidade de varredura da ordem de 20 mV/seg.

A variação linear de i_p com $v^{1/2}$ é citada na literatura por diversos autores^(69,43). De acordo com a discussão no capítulo 3, no trabalho de Ogura e Sato⁽⁴³⁾ a relação entre i_{pa1} e v dá linear com v e não com $v^{1/2}$. O erro na repre

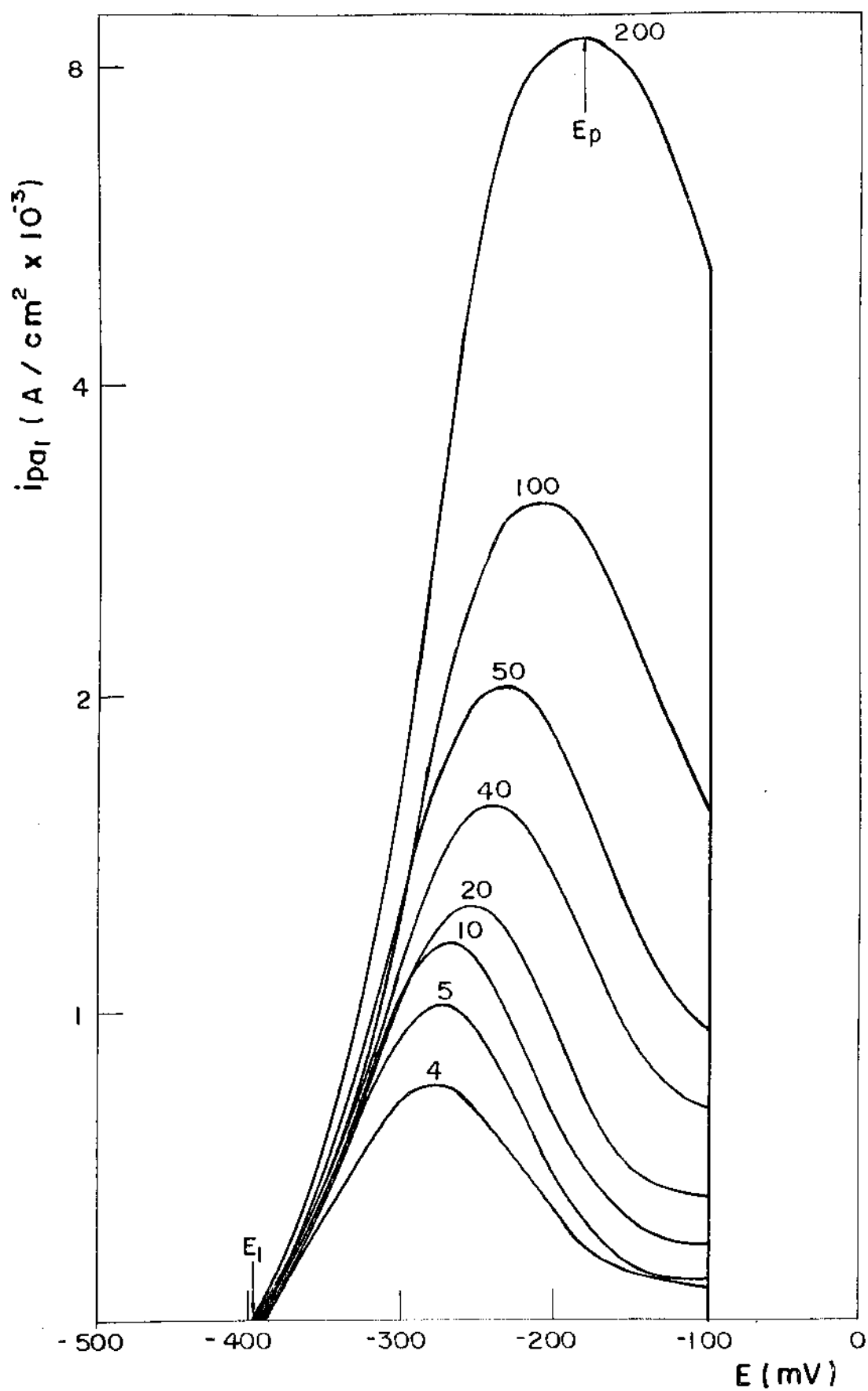


Figura 5.28- Voltametria em função da velocidade de varredura para o pico a_1 e para amostra CL1300. Os números indicam a velocidade de varredura em mV/seg. E_1 = potencial inicial de formação do filme; E_p = potencial de pico.

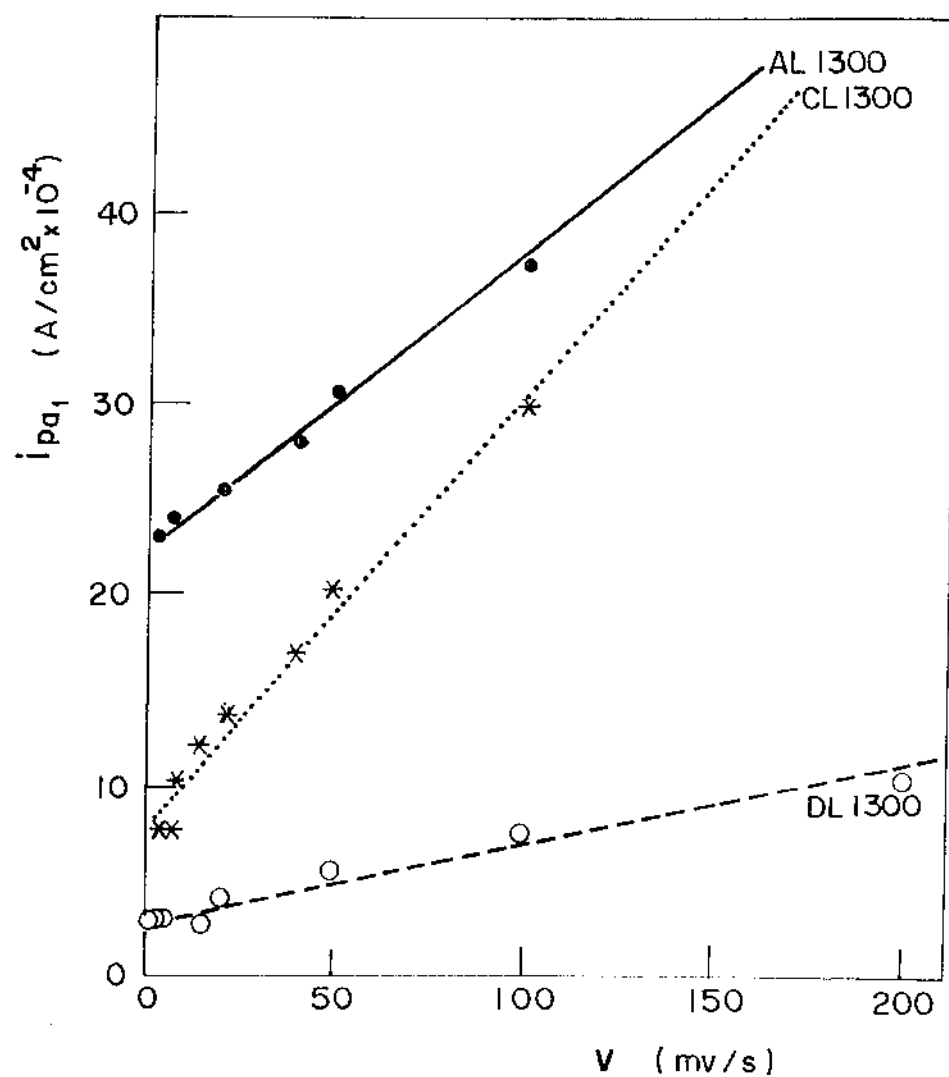


Figura 5.29- Relação i_{pa1} versus v para as amostras AL1300, CL1300 e DL1300.

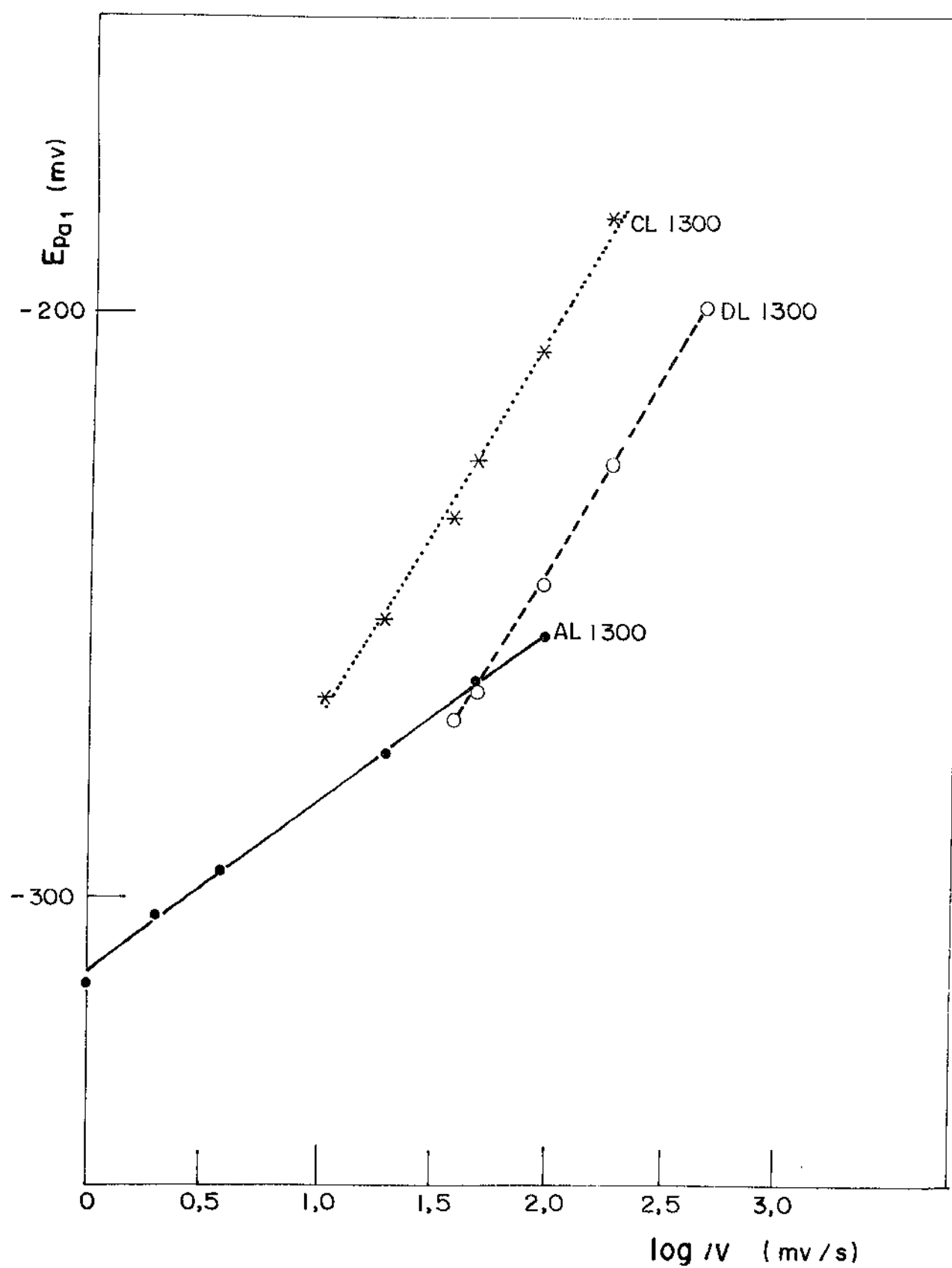


Figura 5.30- Relação E_{pa1} versus $\log v$ para as amostras AL1300, CL1300 e DL1300.

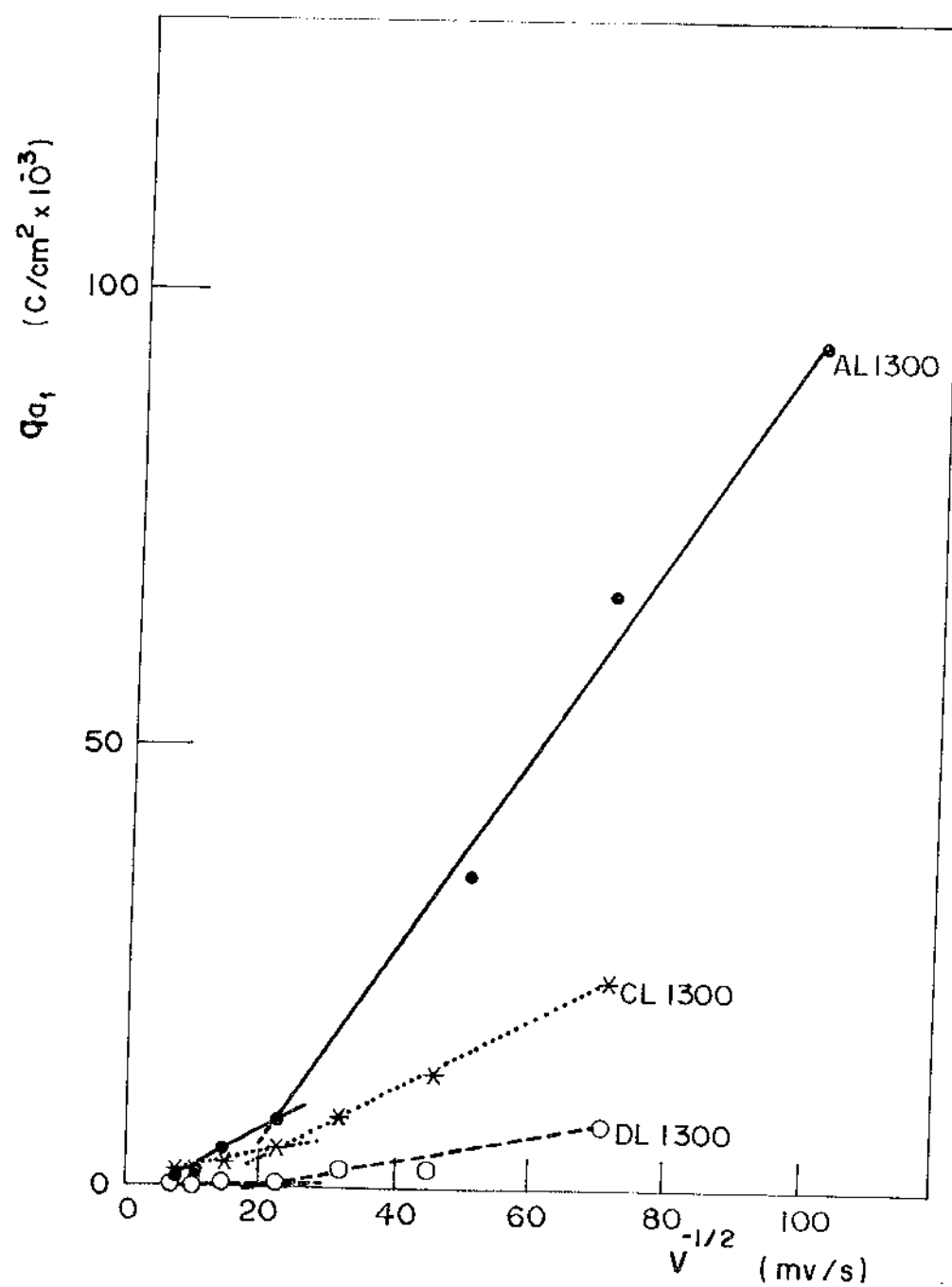


Figura 5.31- Relação q_{a1} versus $v^{-1/2}$ para as amostras AL1300, CL1300 e DL1300.

sentação com $v^{1/2}$ provém da aplicação das equações de Nicholson e Shain⁽⁷⁹⁾ a casos que não correspondem. A relação linear de i_{pa1} versus v encontrada nesse trabalho será discutida detalhadamente no Capítulo 6.

Como pode ser observado pela Figura 5.19, o pico de transpassividade aparece na varredura anódica (ida) e na varredura catódica (volta). Os gráficos da Figura 5.32 e 5.33 apresentam o efeito da velocidade de varredura na intensidade de corrente de pico de transpassividade (pico a_2) para as varreduras anódica e catódica respectivamente, para o aço AL1300. Estas curvas foram obtidas iniciando a varredura a -600 mV a uma velocidade de 1 mV/seg até o potencial de +500 mV, onde a amostra era envelhecida por um minuto. Em seguida, realizava-se a varredura a diferentes velocidades, no sentido anódico e catódico. Observa-se pelas figuras anteriores que o pico de ida aumenta com a velocidade de varredura, permanecendo constante dentro de uma faixa de irreprodutividade para velocidades iguais ou menores que 20 mV/seg. O pico de volta diminui com o aumento da velocidade de varredura, permanecendo constante para velocidades menores do que 100 mV/seg. As Figuras 5.34 e 5.35 consistem numa representação da intensidade de corrente do pico a_2 , de ida e volta, respectivamente em função de $v^{1/2}$.

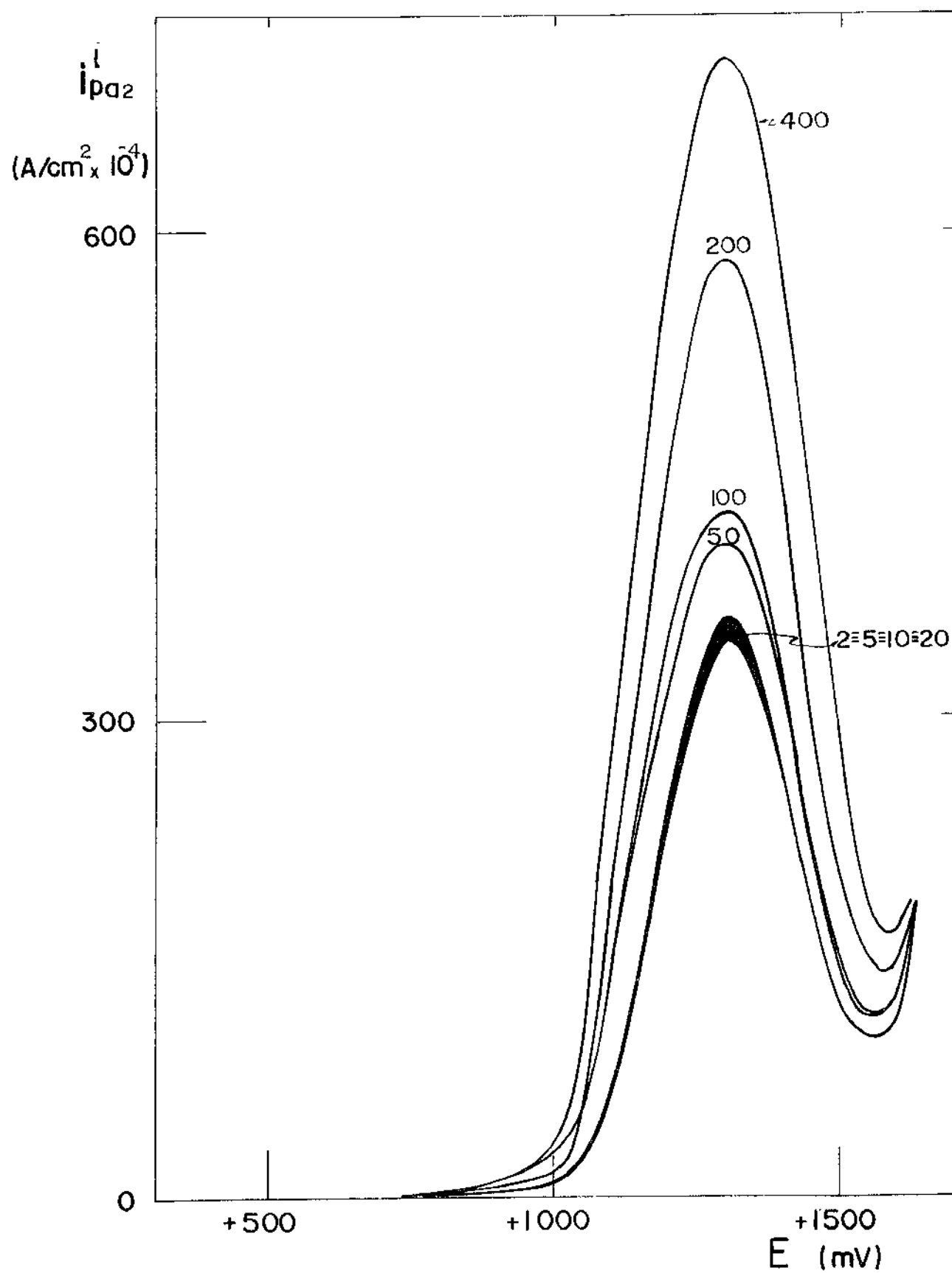


Figura 5.32- Voltametria no sentido anódico em função da velocidade de varredura para o pico a_2 da amostra AL1300. Os números indicam a velocidade de varredura em mV/seg.

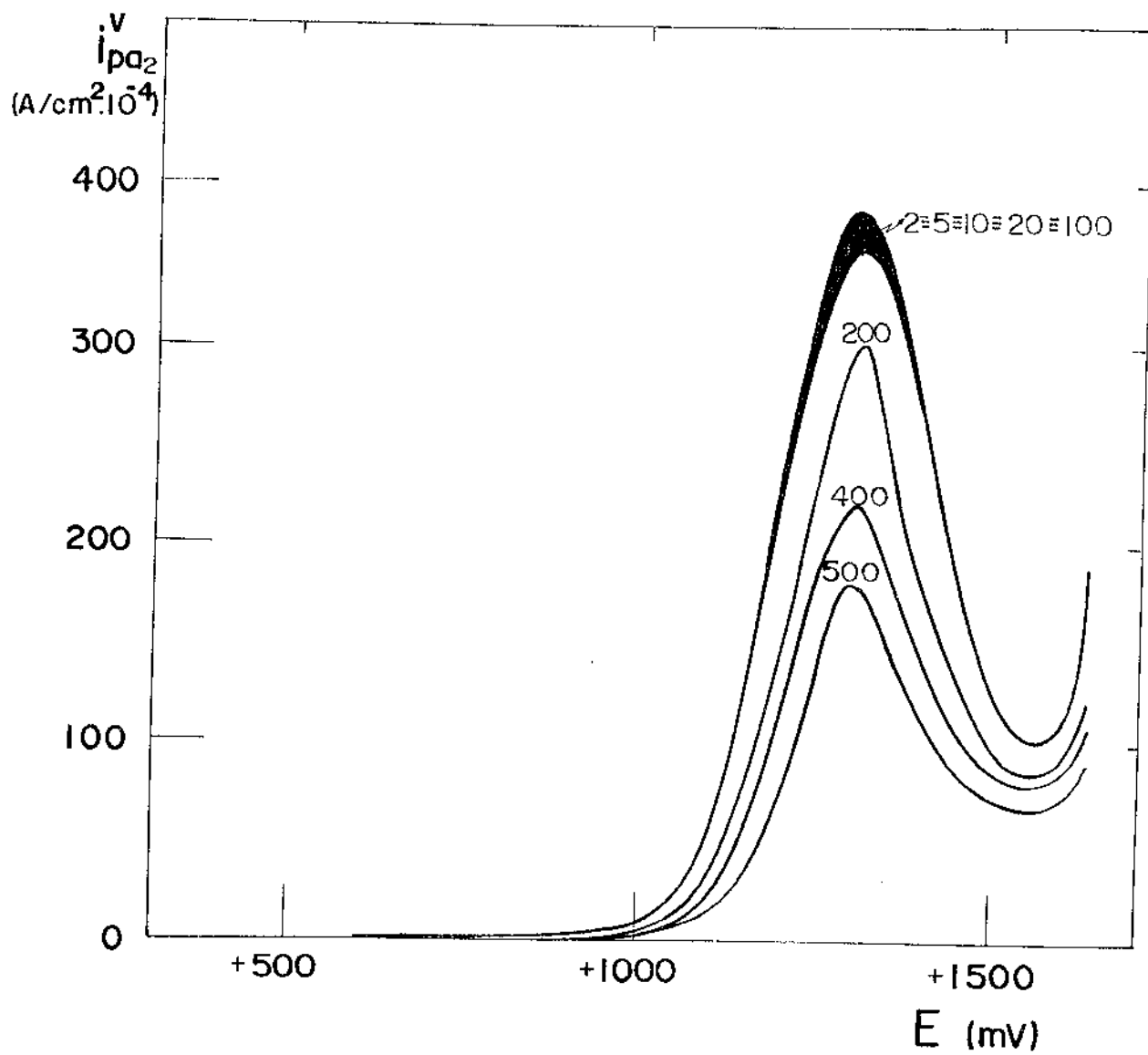


Figura 5.33- Voltametria no sentido catódico em função da velocidade de varredura para amostras AL1300. Os números indicam a velocidade de varredura em mV/seg.

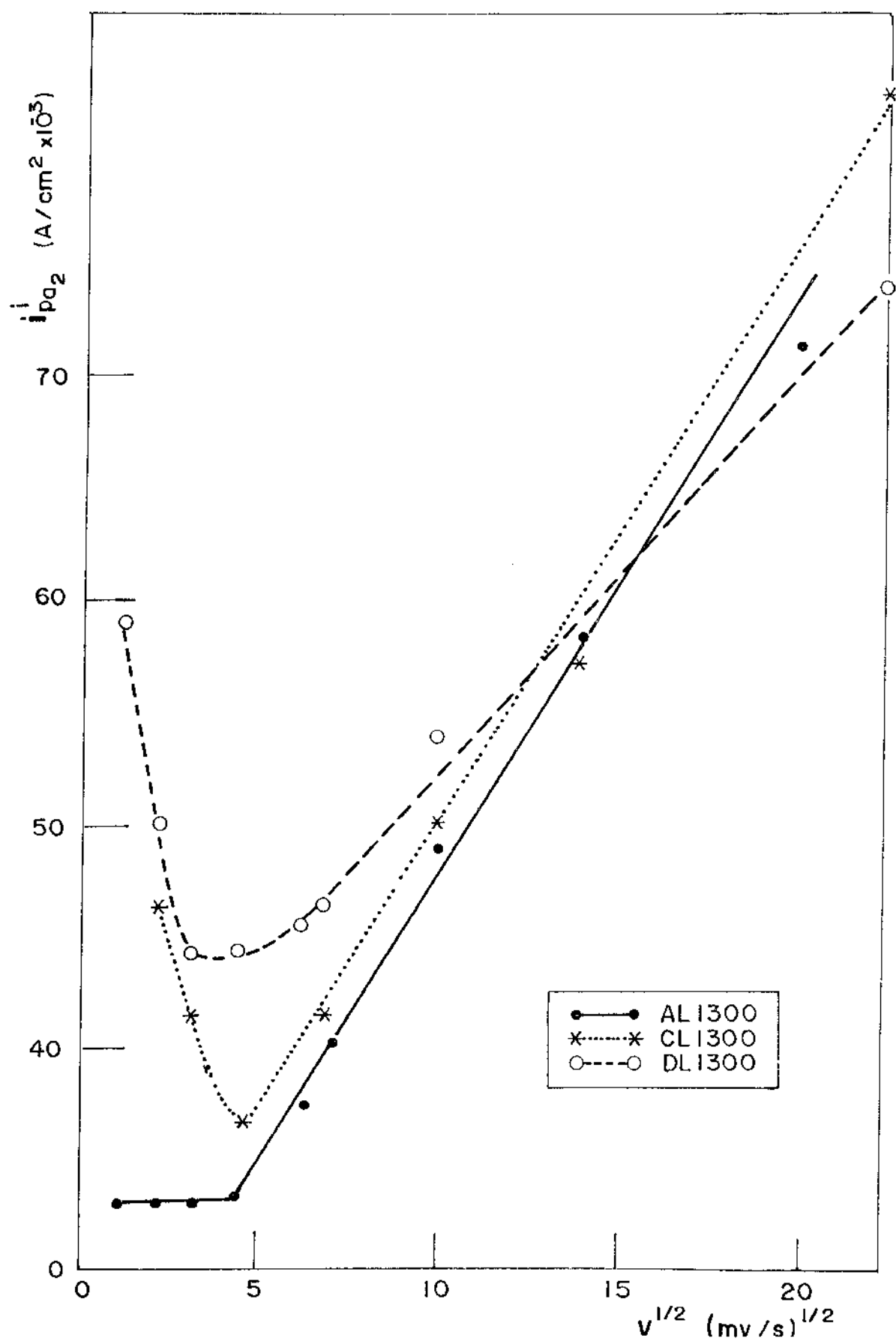


Figura 5.34- Relação i_{pa2} versus $v^{1/2}$. Varredura inicial de -600 a +500 mV a 1 mV/seg, seguida de envelhecimento eletroquímico a +500 mV durante 1 minuto. Em seguida realizava-se a varredura a diferentes velocidades. H_2SO_4 2 N.

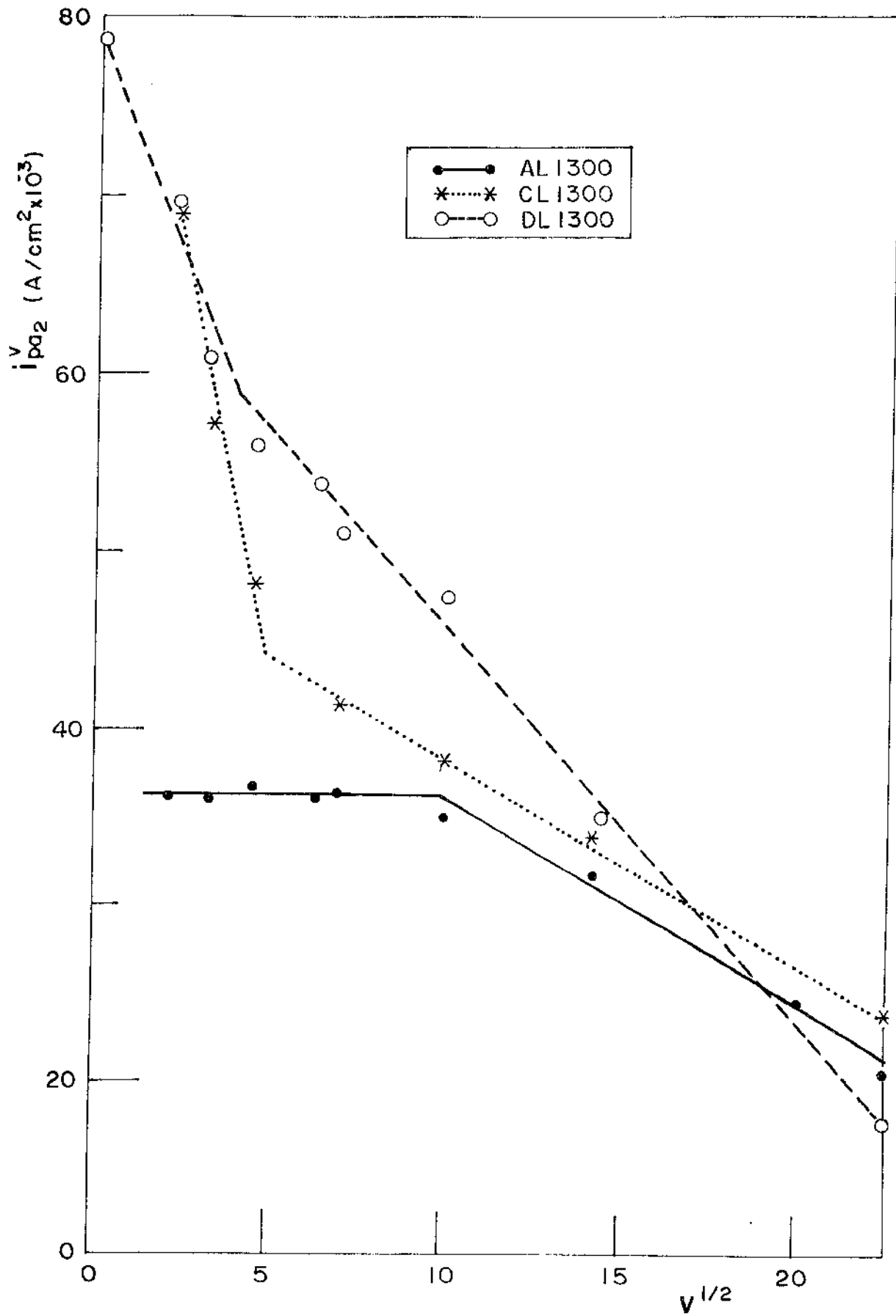


Figura 5.35- Relação i_{pa2}^v versus $v^{1/2}$. Procedimento idêntico ao caso da figura anterior.

6- DISCUSSÃO

6.1- Análise Qualitativa da Microestrutura e Comportamento Mecânico à Temperatura Ambiente

A microestrutura dos aços estudados revela que a temperatura do tratamento térmico de solubilização, seguido de esfriamento em água à temperatura ambiente, exerce forte influência na estrutura final obtida. O Nióbio é um elemento alfaceno, e influencia na estabilidade de fases a altas temperaturas, provocando uma expansão do domínio da fase δ , o que possibilita a obtenção de 37% e 53% de ferrita δ nas amostras CL1300 e DL1300.

Após a laminação a quente, as microestruturas indicadas nas fotografias da Figura 5.3, mostram que o Nióbio afeta a recristalização do aço deformado à quente. Este efeito do Nióbio é bastante conhecido para os aços de alta resistência e baixa liga, e está associado à formação de carbonitretos de Nióbio insolúveis, que atuam como pontos preferenciais para a nucleação heterogênea, aumentando a taxa de nucleação e conseqüentemente diminuindo o tamanho de grão recristalizado. A precipitação de carbonitretos é favorecida pela deformação plástica e pela diminuição da temperatura, sendo que o Nióbio eleva a temperatura de recristalização, tanto em solução como em precipitados⁽⁶⁴⁾.

Esses precipitados e o Nióbio em solução sólida, inibem o crescimento de grão. Para os aços solubilizados a altas temperaturas, os precipitados são dissolvidos ou sofrem um coalescimento, diminuindo a eficiência na inibição do crescimento de grão. Entretanto, nessas temperaturas o crescimento de grão passa a ser controlado pela presença de uma nova fase (ferrita δ).

Para os aços inoxidáveis austeníticos, o fenômeno de endurecimento por precipitação não é significativo, uma vez que a precipitação de carbonitretos ocorre preferencialmente em contornos de grão, o que torna seu efeito desprezível⁽⁶⁵⁾.

A variação da tensão de escoamento, indicada nas Figuras 5.8 e 5.9, mostra que esse parâmetro é afetado pelo teor de Nióbio e pela temperatura de solubilização. Os fatores que exercem maior influência na tensão de escoamento de aços inoxidáveis austeníticos são: a) o tamanho de grão, que segue uma relação do tipo de Hall-Petch,

$$\sigma_e = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$$

b) o teor de ferrita δ , e c) os efeitos de endurecimento por solução sólida, onde os elementos mais efetivos são os intersticiais Carbono e Nitrogênio; dos solutos substitucionais apenas os elementos formadores de ferrita provocam endurecimento significativo⁽⁶⁶⁾.

A diminuição contínua da tensão de escoamento com a temperatura de solubilização, indicada na Figura 5.8, para a amostra AL, está relacionada ao crescimento de grãos, o mesmo ocorrendo para as outras amostras quando solubilizadas a temperaturas menores que 1200 °C.

O aumento verificado na tensão de escoamento, rela

tivo às amostras BL, CL e DL, solubilizadas a temperaturas superiores a 1200°C , pode estar associado à presença de ferrita delta. Quantidades crescentes de ferrita delta, provocam uma diminuição no tamanho de grão austenítico, aumentando a tensão de escoamento. Além disso, essa ferrita introduz outro mecanismo de endurecimento, conforme discutido no Capítulo 2.

Como o aumento da tensão de escoamento ocorre para altas temperaturas de solubilização, o efeito do Nióbio através de um endurecimento por solução sólida deve ser considerado, uma vez que a essas temperaturas, a solubilidade de carbonitretos de Nióbio na austenita e na ferrita é maior.

Para a amostra BL, embora não seja observada a presença de ferrita delta na análise por microscopia ótica, os dados relativos à tensão de escoamento sugerem uma fina precipitação dessa fase, para temperaturas maiores que 1200°C .

A presença de ferrita delta tem um efeito marcante na ductilidade, como pode ser visto na Figura 5.10, para a amostra CL1300. A amostra DL1300 tem também sua ductilidade diminuída pela presença de ferrita delta, além do efeito da precipitação de um composto intermetálico rico em Cromo e Nióbio, em contorno de grão, como pode ser observado na fotografia da Figura 5.7c. A análise metalográfica das amostras CL1300 e DL1300, realizada sobre as fotografias da Figura 5.18c e 5.18d, revelam uma mudança no tipo de fratura para essas duas amostras, em relação aos casos anteriores. Esta fratura apresenta-se predominantemente como de caráter frágil do tipo intergranular. As demais amostras, apresentam fratura dútil do tipo transgranular, caracterizada pela presença de cavidades de diferentes tamanhos. Este fato pode representar uma maior ou menor deformação plástica antecedendo à fratura dútil, que

é tanto mais característica quanto menor for o teor de Nióbio, para uma mesma temperatura de solubilização.

As Figuras 5.12 e 5.13 indicam que a tensão máxima de resistência, aumenta com o teor de Nióbio e diminui com a temperatura. Neste último caso, as amostras BL1300 e CL1300 são exceções, onde a tensão máxima aumenta com a temperatura. Os parâmetros que afetam essa propriedade são basicamente os mesmos que influenciam na tensão de escoamento. Assim, além do tamanho de grão, a frequência de maclação tem efeito importante, pois uma alta densidade de maclas em geral indica baixa energia de falha de empilhamento, o que pode dar um grande número de deslocações parciais, resultando numa maior taxa de encruamento.

A presença de maclas é mais visível na amostra BL1300 do que na CL1300. Por isso, o efeito da ferrita delta no aumento da tensão máxima de resistência desses aços deve ser considerado. Outros fatores a serem considerados são o efeito do Nióbio em solução sólida na energia de falha de empilhamento, e a formação de martensita durante a deformação.

A baixa tensão de resistência da amostra DL1300 está associada com a presença do intermetálico em contorno de grão, como pode ser observado pelo aspecto da fratura, predominantemente intergranular, como mostrado na fotografia da Figura 5.18d.

6.2- Aspectos Gerais das Curvas de Polarização

De acordo com a Figura 5.19 pode-se observar que as curvas de polarização das amostras AL1300 e DL1300, apresentam um aspecto típico; uma região de evolução de hidrogênio a

potenciais catódicos, uma região ativa seguida de uma passivação primária, uma região transpassiva e uma passivação secundária e finalmente uma região de evolução de oxigênio a potenciais suficientemente anódicos, que aparece conjuntamente com uma nova zona de dissolução transpassiva. Na região de evolução de hidrogênio, a presença do Nióbio no aço inoxidável facilita a dopagem do aço pelo hidrogênio, o que poderá alterar a sobretensão de hidrogênio nos aços com alto Nióbio⁽⁶⁷⁾. No entanto, uma análise mais cuidadosa, indica que o comportamento dessas curvas de polarização é um pouco mais complexo. De uma forma esquemática tem-se a situação indicada na Figura 6.1.

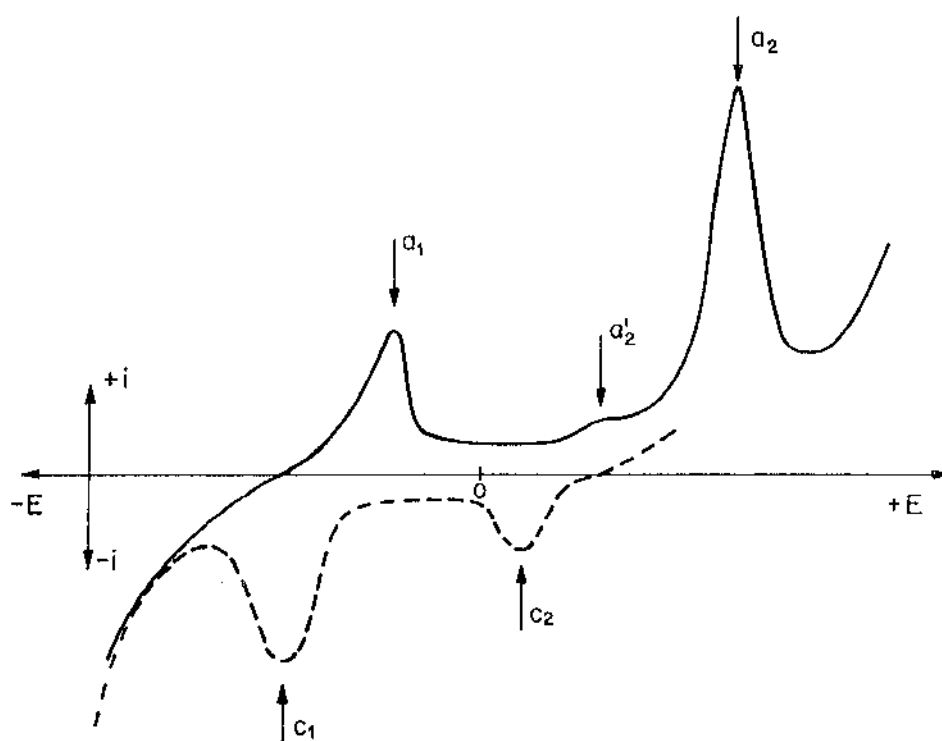


Figura 6.1- Resumo esquemático dos picos que aparecem nas curvas de polarização. A linha contínua representa varredura anódica em solução preferencialmente ácida e a pontilhada varredura catódica em solução preferencialmente neutra. (Desenho fora de escala).

O pico a_1 é atribuído a um fenômeno de formação de um filme de óxido superficial; a'_2 é um pico de pré-transpassividade e é muito bem identificado nas curvas de polarização ponto a ponto como indicado na Figura 5.22, embora não apareça nas voltametrias. Esta figura mostra também que a presença de Nióbio no aço inoxidável inibe o aparecimento do pico a'_2 . O pico a_2 está relacionado a um fenômeno de dissolução transpassiva através do óxido, que é dependente do potencial. O pico c_2 manifesta-se somente quando, na varredura anódica, se atinge potenciais localizados dentro da região correspondente ao pico a'_2 . O pico c_1 não é observado quando a redução é feita em H_2SO_4 2N, uma vez que é recoberto pela evolução de hidrogênio. Para defini-lo com precisão é necessário traçar a curva de polarização no sentido catódico, num meio de menor potencial de evolução de hidrogênio, como por exemplo Na_2CO_3 0,2 M.

As Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 indicam que a presença de Nióbio diminui a corrente crítica de passivação relativa ao pico a_1 . O mesmo efeito se observa quando é aumentada a temperatura de solubilização. Existe dessa forma um efeito duplo do teor de Nióbio e da temperatura de solubilização na corrente crítica de passivação.

Segundo Hashimoto et alii⁽⁵⁹⁾ nos sistemas Fe-Cr-P-C e no 304, as superfícies menos ativas, requerem menor corrente para passivação do que superfícies mais ativas. A Figura 5.22 indica também que apesar do pico de pré-transpassividade a'_2 , ocorre um alargamento da região de passivação nas amostras contendo Nióbio, para as amostras solubilizadas a temperaturas elevadas.

De acordo com Sato⁽⁶¹⁾, os metais que formam um

filme superficial de óxido semicondutor do tipo n, apresentam uma região de passividade mais larga, na direção dos valores mais positivos do potencial, que os metais que formam óxido superficial do tipo p. Esta afirmação é feita segundo um modelo baseado nos níveis de energia dos elétrons, distribuição de potencial e diferença de potencial na interface filme-solução, de acordo com o indicado na Figura 3.20. Nos óxidos tipo n o nível de Fermi localiza-se muito próximo da banda de condução, enquanto que nos óxidos tipo p encontra-se mais próximo à banda de valência. O filme de óxido superficial formado sobre os aços inoxidáveis, consiste basicamente de Cr_2O_3 que apresenta caráter essencialmente do tipo n. O alargamento da região de passividade pode ser entendido considerando-se que o Nióbio se oxida na forma de Nb_2O_5 . Neste caso, a dopagem do óxido original de Cr_2O_3 com íons do tipo Nb^{+5} , promove um aumento da concentração de elétrons no óxido superficial para manter a neutralidade elétrica. Este fato aumenta o caráter n do óxido superficial, promovendo um alargamento da zona de passividade.

6.3- Desenvolvimento de um Modelo Quantitativo para o Crescimento do Filme de Óxido Superficial no Pico a_1

Pode-se considerar que numa superfície metálica polida de um material policristalino, existe uma distribuição de energia livre superficial devido às diferentes fases e diferentes orientações cristalográficas, o que dará origem a diferentes atividades $a_{\text{Me},i}$ para as distintas áreas A_i do metal.

Durante a formação de um filme de óxido sobre um metal em solução, o crescimento desse filme ocorrerá diferente

mente em cada área A_i , devido às diferenças na atividade metálica local. Considerar-se-á em uma primeira aproximação que a dissolução do óxido superficial é desprezível e que o mesmo recobre toda a superfície metálica.

O processo de oxidação de um metal em solução pode ser visto por um mecanismo de duas etapas principais. Uma que considera a transição do átomo metálico localizado na estrutura cristalina superficial para a superfície metálica em forma de um átomo adsorvido e outra da superfície para a solução na forma oxidada. A primeira etapa depende da energia de ligação entre os átomos metálicos, que por sua vez depende da orientação cristalográfica, dada a natureza anisotrópica dos materiais metálicos⁽⁹⁴⁾. Este efeito pode ser observado pela variação do módulo de Young com a orientação cristalográfica, como indicado na Figura 6.2, para monocristais de Fe-3%Si.

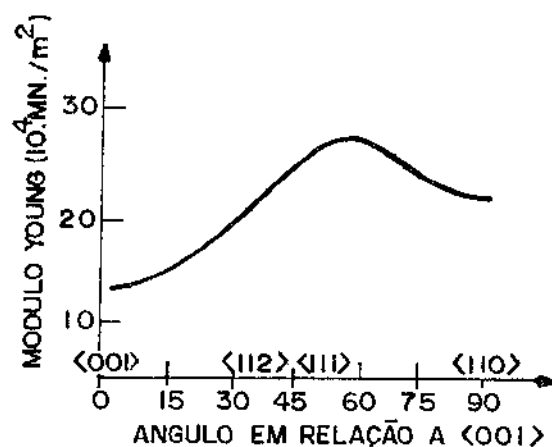


Figura 6.2- Anisotropia do módulo de Young para monocristais de Fe-3%Si⁽⁹⁴⁾.

Como consequência, também as operações de polimento podem introduzir diferentes índices de encruamento nas distintas áreas A_i , o que dá outra contribuição para as diferenças na distribuição da energia livre superficial. Os defeitos

superficiais, flutuações na composição, segregação de impurezas, etc. também devem ser considerados.

Pode-se representar a distribuição de energia livre superficial de acordo com a Figura 6.3. A Figura 6.3a é uma distribuição de energia livre superficial típica para metais de elevado módulo de elasticidade (Fe, Cr, Ni), enquanto que a Figura 6.3b corresponde a metais de baixo módulo de elasticidade (Sn, Pb, Zn, etc.). A Tabela VI.1 apresenta os valores do módulo de elasticidade para esses distintos metais.

Tabela VI.1- Módulo de elasticidade de alguns metais ⁽⁹⁴⁾.

Metal	Módulo de Elasticidade (N/m ²)
Cromo	24,82 x 10 ¹⁰
Ferro	19,65 x 10 ¹⁰
Níquel	21,37 x 10 ¹⁰
Estanho	4,69 x 10 ¹⁰
Chumbo	1,79 x 10 ¹⁰
Zinco	9,65 x 10 ¹⁰

Na Figura 6.3 $\bar{G}_{\text{superficial}}$ é a energia livre superficial eletroquímica para uma determinada A_i , $\bar{G}^\ddagger$ é a energia livre do complexo ativado, necessária à formação do filme em qualquer área A_i salvo os aspectos estatísticos e $\overline{\Delta G}^\ddagger$ a variação de energia livre necessária para o começo de formação do filme em uma parte da área do eletrodo. Nesse caso, em cada porcentagem de área com a mesma $\bar{G}_{\text{superficial}}$ a velocidade de formação do filme será

$$v_{\text{formação}} \propto \exp - \frac{\overline{\Delta G}^\ddagger}{RT} \quad (6.1)$$

onde: $\overline{\Delta G}^\ddagger = \bar{G}^\ddagger - \bar{G}_{\text{superficial}}$

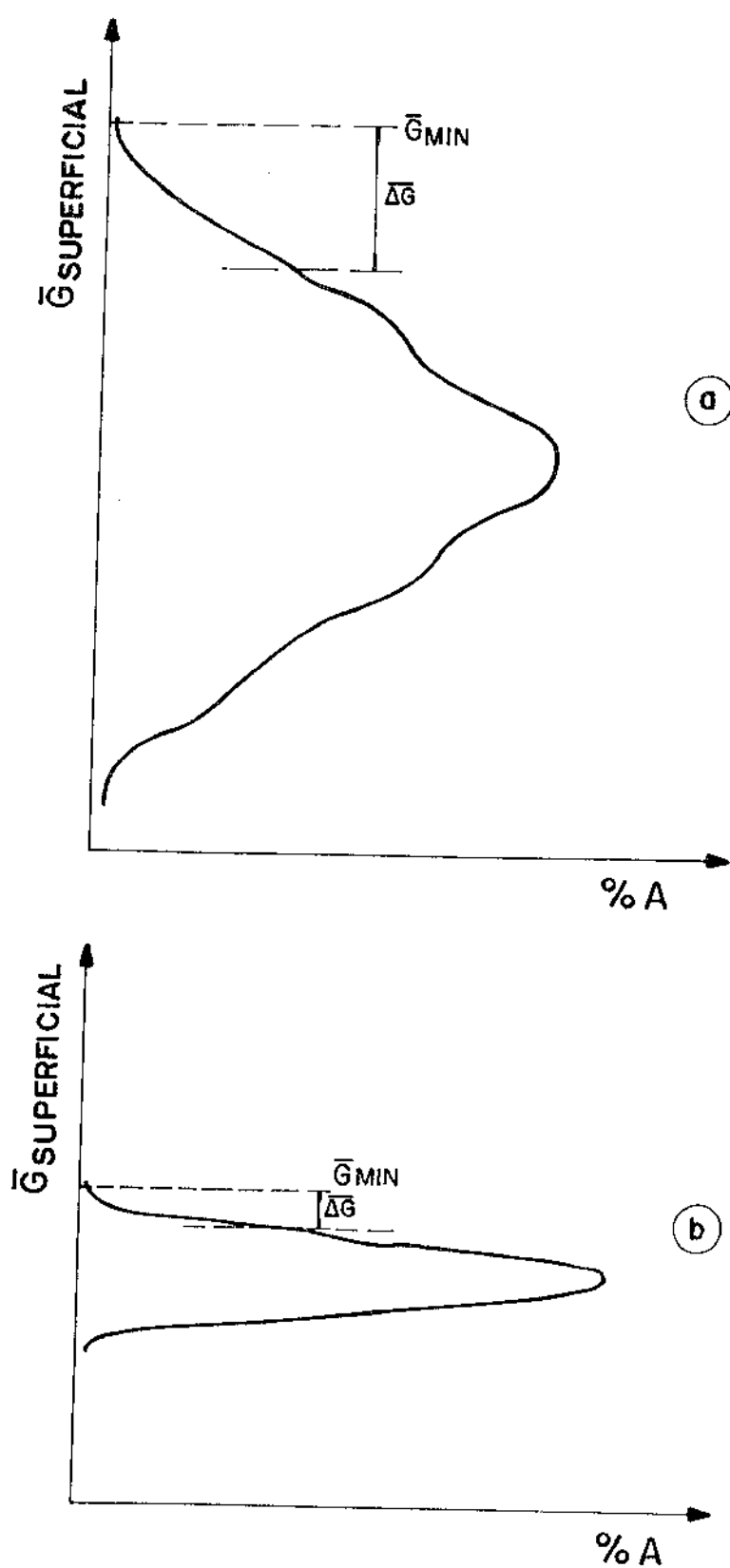


Figura 6.3- Representação esquemática da distribuição de energia livre superficial num eletrodo sólido policristalino.

Devido à distribuição de energia livre superficial, durante a varredura de potencial, o crescimento do ôxido su per ficial em função do tempo (potencial), pode ser representado de acordo com a Figura 6.4.

Supondo que a reação total seja controlada por um processo na interface metal-ôxido, para cada área A_i com um particular $a_{Me,i}$, a corrente de formação do filme $I_{f,i}$ pode ser escrita:

$$I_{f,i} = nFk_f \exp(\alpha_{a,i} fE) \cdot a_{Mc,i} \quad (6.2)$$

onde: k_f = constante de velocidade específica;

$\alpha_{a,i}$ = coeficiente de transferência anódica na interfa ce metal/filme, na área A_i ;

$$f = \frac{F}{RT};$$

n = número de cargas elementares envolvidas na reação;

$I_{f,i}$ = corrente de formação do filme para a área A_i .

A corrente total de formação do filme I_F , será dada por:

$$I_f = \sum_i A_i I_{f,i} = nFk_f \exp(\alpha_{a,i} fE) \cdot \sum_i A_i \cdot a_{Mc,i} \quad (6.3)$$

Admitindo-se as seguintes hipóteses:

- $\alpha_{a,i} = \alpha_a$, isto é, todas as reações nas distintas áreas A_i possuem o mesmo coeficiente de transferência anódica;
- todas as reações anódicas tem o mesmo número de cargas elementares envolvidas;
- que a constante de velocidade específica seja sempre a mesma, para cada A_i . Nesse caso, a densidade de corrente de formação do filme pode ser escrita:

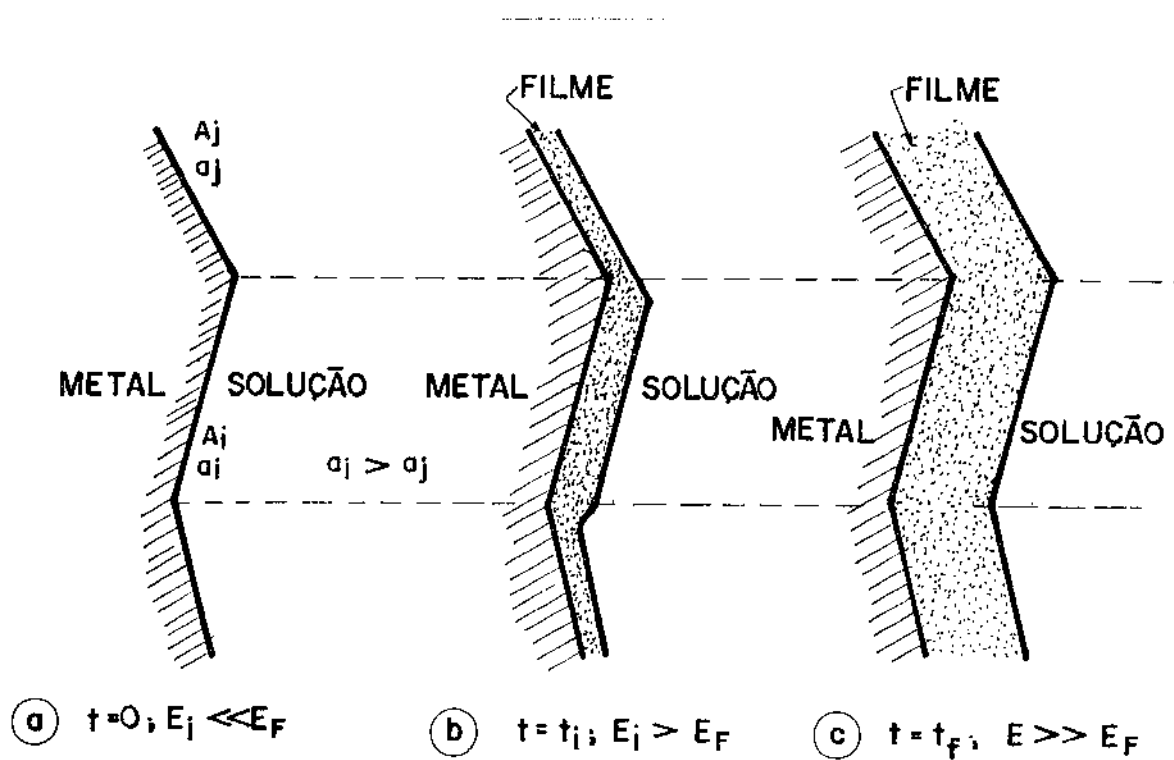


Figura 6.4- Modelo de crescimento do filme de passivação, enquanto estiver controlado na interface metal/filme.

- (a) Instante inicial, a um potencial muito menor que o potencial de Flade (E_F), antes do início do pico voltamétrico.
- (b) Potencial próximo ao potencial de pico, durante a varredura de potencial.
- (c) Potencial muito maior que o potencial de Flade no final do pico voltamétrico.

$$i_f = nFk_f \exp(\alpha_a fE) \sum_i \frac{A_i}{A} a_{Me,i} \quad (6.4)$$

Definindo que

$$i_f^0 = nFk_f \sum_i \frac{A_i}{A} a_{Me,i} \quad (6.5)$$

a expressão (6.4) fica:

$$i_f = i_f^0 \exp(\alpha_a fE) \quad (6.6)$$

O valor i_f^0 deverá variar com a variação da distribuição das áreas superficiais, tipo de polimento, ou outro parâmetro que implique numa variação da energia livre superficial e na sua distribuição em torno de valores médios.

A equação (6.6) indica que quanto maior a atividade do metal nas distintas áreas A_i , maior será o valor de i_f^0 e conseqüentemente maior será a intensidade de corrente de formação do filme para um mesmo potencial. Em outras palavras, quanto mais ativa a superfície metálica maior a corrente de formação do filme como encontrado por Hashimoto et al⁽⁵⁹⁾.

Admitir-se-á que a partir da passagem de uma carga $q_{m,i}$ (mC/cm²), em qualquer área A_i , o crescimento do filme passa a ser controlado por migração para uma espessura do filme correspondente à carga $q_{m,i}$. Essa idéia terá como consequência o aparecimento de um pico como mostra a Figura 6.5, tendo em conta que as correntes controladas na interface metal-filme, são maiores que as controladas pelo fluxo iônico através do filme para o caso que $q_i < q_{m,i}$.

Pode-se escrever que:

$$q_{m,i} = \int_0^{t_i} i_{f,i} dt \quad (6.7)$$

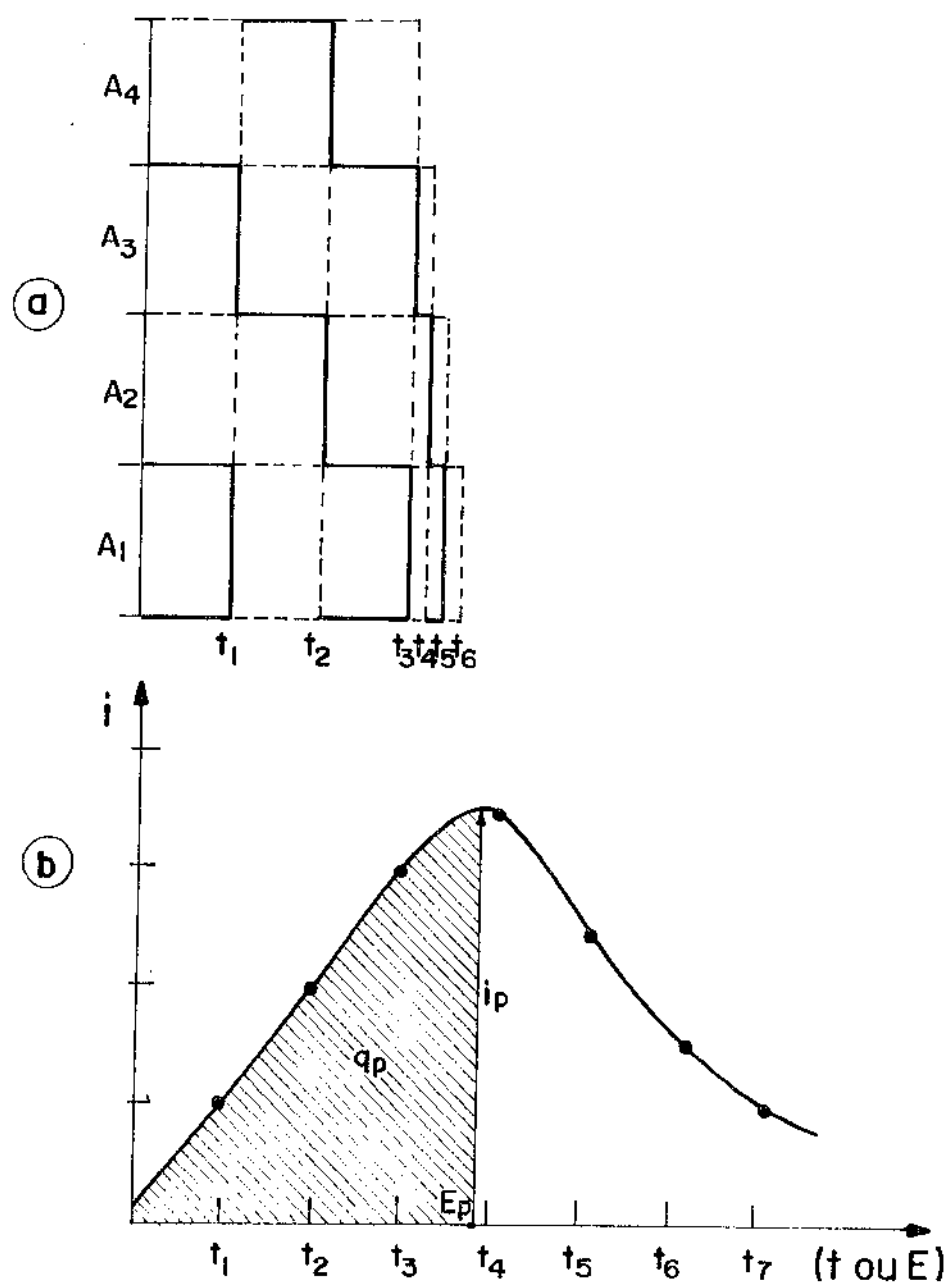


Figura 6.5- Representação esquemática do pico a_1 : (a) mostrando o crescimento do filme de óxido; (b) mostrando a representação $i \times E$ ou $i \times t$, correspondente ao caso a.

onde: t_i = tempo necessário para que a área A_i atinja a espessura limite correspondente a $q_{m,i}$;

$q_{m,i}$ = máxima densidade de carga relativa a área A_i , a partir da qual o crescimento do filme passa a ser controlado por migração através do mesmo.

Dado que para a varredura de potenciais

$$E = E_0 + vt \quad (6.8)$$

e portanto

$$\frac{dE}{v} = dt \quad (6.9)$$

onde v é a velocidade de varredura, pode-se obter a seguinte expressão, usando as equações (6.7), (6.2), (6.5) e (6.9):

$$q_{m,i} = i_{f,i}^0 \frac{\exp \alpha_a f E_i}{\alpha_a f \cdot v} \left[\exp \alpha_a f v t_i - 1 \right] \quad (6.10)$$

onde E_i é o potencial dependente de v para o qual a carga na área A_i atinge o valor de $q_{m,i}$.

Dessa forma, a carga total será:

$$q_p = \sum_i q_{m,i} \frac{A_i}{A} \quad (6.11)$$

ou

$$q_p = \frac{\exp(\alpha_a f \cdot E_i)}{\alpha_a f \cdot v} \sum_i i_{f,i}^0 \frac{A_i}{A} \left[\exp(\alpha_a f v t_i) - 1 \right] \quad (6.12)$$

O valor de q_p é um valor médio e mesmo que os parâmetros A_i , $i_{f,i}^0$ e t_i sejam considerados constantes, não é uma função simples em relação a v , dado que os valores de $q_{m,i}$ são alcançados em diferentes potenciais devido à distribuição

de energia livre superficial, conforme representado na Figura 6.6. O cálculo de q_p implica para $E < E_p$ ($t < t_p$) que o fenômeno é controlado na interface metal/filme, o que significa que a área hachuriada da figura 6.6 representa o erro cometido no cálculo de q_p , quando se utiliza a equação 6.12.

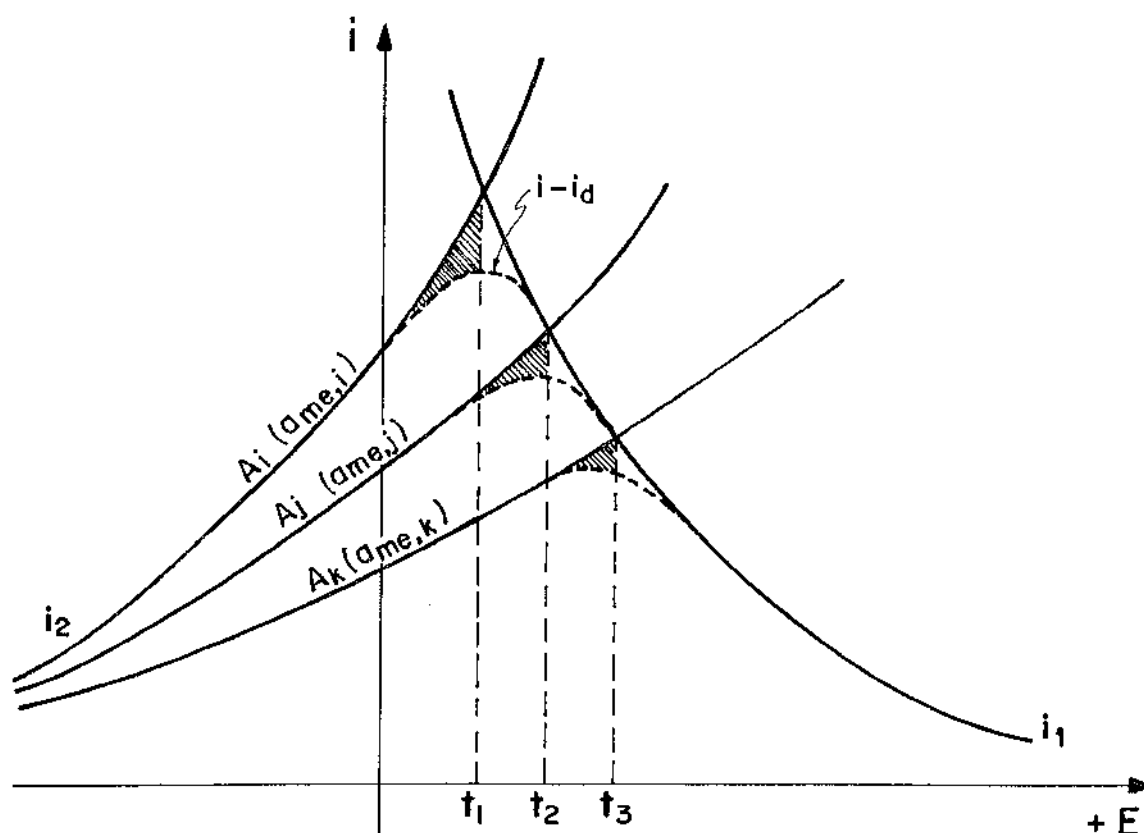


Figura 6.6- Representação esquemática das correntes correspondentes ao pico a_1 em função das correntes i_1 e i_2 . A corrente i_2 é o resultado do controle na interface metal/filme e a corrente i_1 é devida ao controle no filme. Discussão de i_1 e i_2 na página na .

Para metais que possuem uma distribuição de energia superficial bastante estreita, como Antimônio, Estanho, Chumbo⁽⁹⁵⁾ pode-se considerar $t_1 \approx t_p$ e nesse caso a expressão 6.12 fica:

$$q_p = \frac{i_p}{\alpha_a f \cdot v} \quad (6.13)$$

O tratamento teórico desse fenômeno pode ser feito considerando-se o modelo físico indicado na Figura 6.7.

Considera-se que a área superficial do eletrodo em qualquer potencial na região do pico, consiste de uma fração de área θ_3 totalmente descoberta, uma fração de área θ_2 coberta com um filme de óxido de espessura menor do que a espessura correspondente a q_m , e uma fração de área θ_1 , representando a área coberta com filme de óxido com espessura máxima (considerando-se que o crescimento correspondente a cargas acima de q_m é desprezível).

Pode-se então, escrever que:

$$\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 1 \quad (6.14)$$

Como na região correspondente a θ_1 o filme de óxido superficial atingiu sua espessura máxima, o mecanismo de crescimento fica controlado por uma corrente iônica de migração através do óxido $i_{m,1}$ (m, migração), ao passo que na região θ_2 onde a espessura do filme não atingiu um valor máximo, a cinética de crescimento fica controlada pela reação na interface metal-óxido de acordo com a corrente $i_{M/f,2}$ (M/f, metal/filme).

Será considerado que $E_p \ll E_{\text{transpassivação}}$ e portanto de acordo com o item 4.5, a corrente de dissolução será independente do potencial. Levando-se em conta as correntes envolvidas no pico:

$$i_{d,2} = i_{d,1} = i_d \approx 0 \quad (d, \text{dissolução}) \quad (6.15)$$

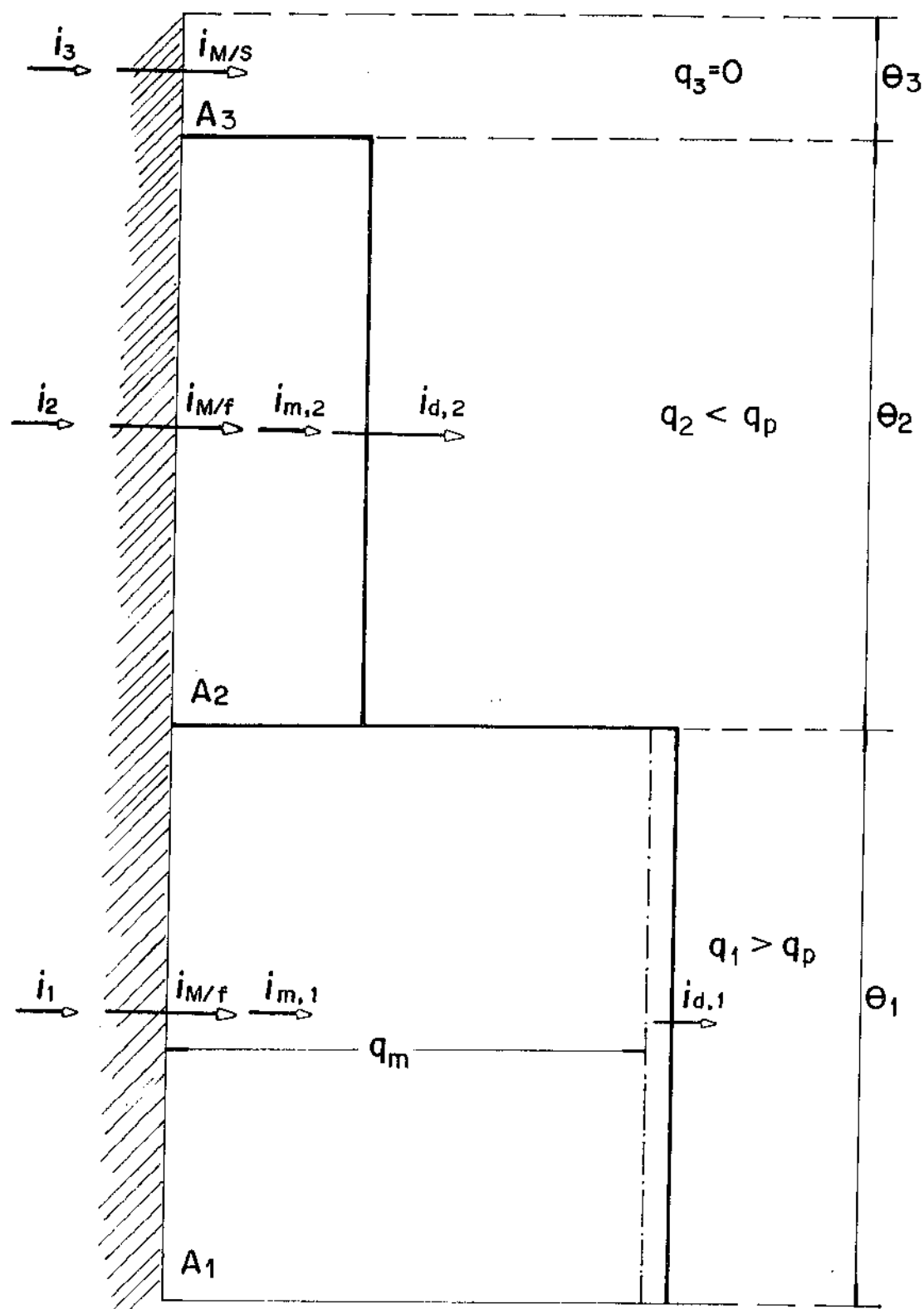


Figura 6.7- Modelo físico do crescimento de óxido superficial sobre um eletrodo sólido de aço inoxidável.

A parcela da corrente total que circula pela área 3 e que é igual à densidade de corrente na interface metal-solução, pode ser escrita de acordo com a expressão:

$$i_3 = i_{M/S} = i_{M/S}^{O'} \cdot \exp (\alpha_{M/S} f \Delta \phi_{M/S}) \quad (6.16)$$

onde: i_3 = fração de densidade de corrente que circula pela área A_3 ;

$i_{M/S}$ = densidade de corrente na interface metal-solução;

$\alpha_{M/S}$ = coeficiente de transferência na interface metal-solução;

$\Delta \phi_{M/S}$ = diferença de potencial interno da interface metal-solução, definido como:

$$\Delta \phi_{M/S} = E + A \quad (6.17)$$

onde: E é o potencial de eletrodo e A é a queda de potencial interno eletrodo de referência-solução.

Na região correspondente a θ_2 , pode-se escrever que

$$i_2 = i_{M/f,2} = i_{M/f}^{O'} \exp (\alpha_{M/f} \cdot f \Delta \phi_2) \quad (6.18)$$

onde: i_2 = fração de densidade de corrente que circula pela área 2;

$i_{M/f,2}$ = densidade de corrente na interface metal-filme na região 2;

$\Delta \phi_2$ = diferença de potencial interno na interface metal/filme, na região 2, definido como:

$$\Delta \phi_2 = E - (\phi_a - \phi_S) + A \quad (6.19)$$

Onde ϕ_a é o potencial interno no filme junto à interface metal/filme e ϕ_s o potencial interno da solução.

Em relação à região 1, tem-se⁽³⁸⁾:

$$i_1 = i_{m,1} = i_{m,1}^{O'} \cdot \exp \left[\alpha_f \cdot f \cdot \frac{a}{\ell} (\phi_a - \phi_b) \right] \quad (6.20)$$

onde: α_f = coeficiente de transferência de carga do íon, para passagem de uma posição à outra dentro do filme;

a = distância entre duas posições de mínima energia do íon dentro do filme;

ℓ = espessura da camada de óxido;

ϕ_b = potencial interno do óxido em sua superfície na interface filme-solução.

Assim, a corrente total que circula pelo eletrodo pode ser escrita como:

$$i = i_1 \theta_1 + i_2 \theta_2 + i_3 \theta_3 \quad (6.21)$$

Admitindo-se que $\theta_3 = 0$, vem que

$$\theta_2 = (1 - \theta_1) \quad (6.22)$$

e portanto a expressão (6.21) fica:

$$i = i_2 (1 - \theta_1) + i_1 \theta_1 \quad (6.23)$$

A análise do modelo físico permite concluir que a variação da fração de área coberta θ_1 , deve ser proporcional à densidade de corrente i_2 e à fração de área θ_2 .

Logo, tem-se:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = K(v) i_2 (1-\theta_1) \quad (6.24)$$

onde: $\frac{d\theta_1}{dt}$ = taxa de variação com o tempo da fração de área coberta θ_1 ;

$K(v)$ = constante de proporcionalidade, função da velocidade de varredura.

Os trabalhos de Ebersbach, Schwabe e Ritter⁽⁷¹⁾ propuseram uma relação semelhante, como discutido na seção 3.1, expressão (3.6). No caso da expressão (6.24) não é necessário levar em consideração a taxa de degradação da camada passiva devido ao pH do meio e/ou à presença de ânions SO_4^{2-} , uma vez que essas variáveis podem ser desprezadas para o sistema estudado.

É necessário entretanto explicitar melhor o significado de $K(v)$, o que não foi feito pelos autores acima, que consideraram essa constante como a área coberta por Coulomb.

Da expressão (6.23), vem:

$$i_2 = \frac{i - i_1 \theta_1}{\theta_2} \quad (6.25)$$

Considerando que $\theta_1 = \frac{A_1}{A}$ e $\theta_2 = \frac{A_2}{A}$ a expressão (6.25) pode ser escrita como:

$$i_2 = \frac{A}{A_2} i - \frac{A_1}{A_2} i_1 \quad (6.26)$$

Por outro lado, da expressão (6.24), vem:

$$i_2 = \frac{1}{K(v)(1-\theta_1)} \frac{d\theta_1}{dt} = \frac{1}{K(v)(A-A_1)} \frac{dA_1}{dt} = \frac{1}{K(v)A_2} \frac{dA_1}{dt} \quad (6.27)$$

Comparando-se as expressões (6.25) e (6.27), tem-se:

$$\frac{d\theta_1}{dt} = K(v)i - K(v)i_1\theta_1 \quad (6.28)$$

e daí vem:

$$d\theta_1 = K(v)i dt - K(v)\theta_1 i_1 dt \quad (6.29)$$

Portanto:

$$\theta_1 = K(v)q - K(v) \int i_1 \theta_1 dt \quad (6.30)$$

Da expressão (6.30) pode-se obter:

$$K(v) = \frac{\theta_{1t}}{q_t - \int_0^t i_1 \theta_1 dt} \quad (6.31)$$

Para o caso particular em que todas $t_i = t_p$, e i_1 for desprezível em relação à corrente de pico, a expressão (6.31) fica:

$$K(v) = \frac{\theta_{1p}}{q_p} \quad (6.32)$$

Para o caso geral

$$K(v) = \frac{\theta_{1p}}{q_p - \int_0^{t_p} i_1 \theta_1 dt} \quad (6.33)$$

Considerando em primeira aproximação que o denominador da expressão (6.33) é uma fração da carga de pico, isto é

$$q_p - \int_0^{t_p} i_1 \theta_1 dt \approx \lambda q_p \quad (6.34)$$

pode-se escrever que

$$K(v) = \frac{\theta_1 q_p}{\lambda} \quad (6.35)$$

onde $0 < \lambda < 1$ e $\lambda = \lambda(v)$.

A expressão (6.35) mostra que a constante de proporcionalidade $K(v)$ depende da velocidade através da fração λ , como também do fato de que a carga de pico depende da velocidade, como indicado na expressão (6.13).

O valor de $K(v)$ não se refere a uma determinada área A_i , mas é um valor médio que depende da superfície analisada. Em $K(v)$, θ_1 considera a porcentagem de área que atingir a espessura máxima no potencial do pico, enquanto que λ leva em conta que uma parte dessa área já atingiu uma carga maior que a carga de pico.

A espessura crítica dependerá em cada caso particular, da relação entre as densidades de corrente de troca relativas aos processos na interface metal/filme e no filme, e também da relação entre o coeficiente de transferência de carga na interface metal-filme e o coeficiente de transferência de carga através do filme.

Deve-se levar em consideração a relação entre a espessura do filme de óxido e a carga para formação do filme. Assim, um dado volume de óxido pode ser escrito como

$$V = \ell A = \frac{m}{\delta} \quad (6.36)$$

onde m é a massa do óxido e δ é a densidade do óxido.

Considerando que $m = nM$ e que $n = \frac{Q}{zF}$ a expressão (6.36) fica:

$$\ell A = \frac{nM}{\delta} = \frac{QM}{zF\delta} \quad (6.37)$$

onde n é o número de moles de óxido, z é a valência do íon do óxido.

Assim, fazendo $\frac{Q}{A} = q$, tem-se:

$$\ell = q \frac{M}{zF \cdot \delta} \quad (6.38)$$

A expressão (6.38) indica que a espessura do filme de óxido, depende da velocidade de varredura pela dependência de q com v , podendo também a densidade do óxido depender dessa velocidade. (Não esquecer que são óxidos hidratados e sofrem processo de envelhecimento).

Da expressão (6.24) pode-se escrever que:

$$\frac{d\theta_1}{1-\theta_1} = K(v) i_2 dt \quad (6.39)$$

Fazendo a integração de ambos os membros dessa equação, tem-se:

$$\int_{\theta_1=0}^{\theta_1} \frac{d(1-\theta_1)}{1-\theta_1} = - \frac{K(v)}{v} \int_{-\infty}^E i_2 dE \quad (6.40)$$

onde $dE = \frac{dt}{v}$, e portanto

$$\ln(1-\theta_1) = - \frac{K(v)}{v} \int_{-\infty}^E i_2 dE \quad (6.41)$$

De acordo com as expressões (6.18) e (6.19), a integral do 2º membro da equação (6.41) fica:

$$\begin{aligned} - \frac{K(v)}{v} \int_{-\infty}^E i_2 dE &= - \frac{K(v)}{v} \int_{-\infty}^E i_{M/f}^{o'} \exp(\alpha_{M/f} f \Delta \phi_2) dE = \\ &= - \frac{K(v)}{v} \int_{-\infty}^E i_{M/f}^{o'} \exp \left\{ \alpha_{M/f} f \left[(\phi_a - \phi_s) - A \right] \cdot \exp(\alpha_{M/f} f E) dE \right\} \end{aligned} \quad (6.42)$$

Fazendo

$$i_{M/f}^0 = i_{M/f}^{0'} \exp - \left\{ \alpha_{M/f} f \left[(\phi_a - \phi_s) - A \right] \right\}$$

tem-se

$$- \frac{K(v)}{v} \int_{-\infty}^E i_2 dE = - \frac{K(v)}{v} i_{M/f}^0 \int_{-\infty}^E \exp (\alpha_{M/f} f E) dE \quad (6.43)$$

Supõe-se neste modelo, que o valor de ϕ_a é praticamente constante. Desta forma, dado que o valor de $(\phi_b - \phi_s)$ é constante, enquanto o nível de Fermi não corte o limite superior da banda de valência na superfície do filme⁽⁶¹⁾, o crescimento da espessura do óxido durante a varredura, implicará num decréscimo do gradiente de potencial no filme e consequentemente uma diminuição da força impulsora da corrente de migração iônica. Este fato, faz com que a corrente de migração se torne a partir de um certo momento, inferior a da interface metal/filme, passando a ser o processo controlador, transformando uma área θ_2 em uma área do tipo θ_1 . Em outras palavras, esta consideração supõe que toda variação de potencial ocorre na interface metal/filme. Esquematicamente pode-se fazer uma representação de acordo com a Figura 6.8.

Fazendo a integração da equação (6.43), tem-se:

$$- \frac{K(v)}{v} \int_{-\infty}^E i_2 dE = - \frac{K(v)}{v} i_{M/f}^0 (\alpha_{M/f} \cdot f)^{-1} \exp (\alpha_{M/f} \cdot f \cdot E)$$

ou

$$- \frac{K(v)}{v} \int_{-\infty}^E i_2 dE = - \frac{K(v)}{v} (\alpha_{M/f} \cdot f)^{-1} \cdot i_2 \quad (6.44)$$

Comparando-se as expressões (6.41) e (6.44), obtem-se:

$$\ln(1 - \theta_1) = - \frac{K(v)}{\alpha_{M/f} f v} i_2$$

ou

$$(1-\theta_1) = \exp \left[- \frac{K(v) i_2}{\alpha_{M/f} \cdot f \cdot v} \right] \quad (6.45)$$

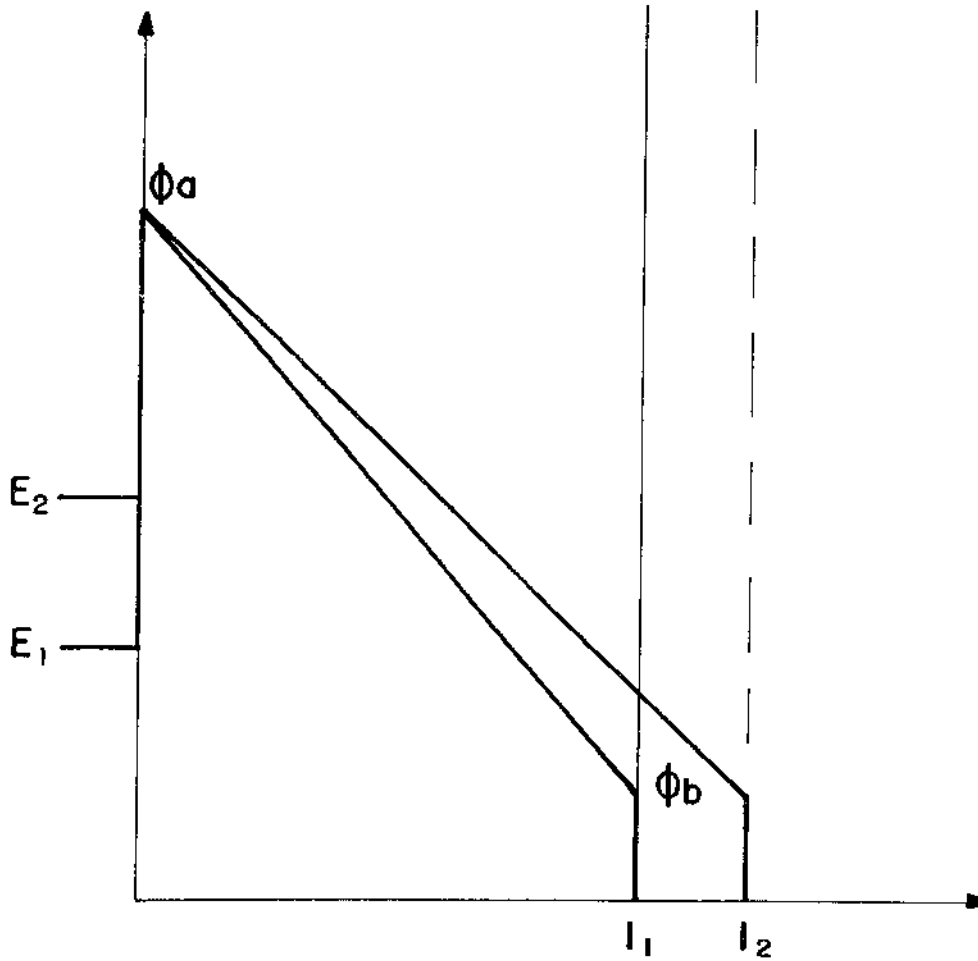


Figura 6.8- Redução do gradiente de potencial devido ao crescimento do óxido e a um ϕ_a constante.

A partir das expressões (6.23) e (6.45) pode-se escrever:

$$i = i_2 \exp \left[- \frac{K(v) i_2}{\alpha_{M/f} \cdot f \cdot v} \right] + i_1 \theta_1 \quad (6.46)$$

No caso de $i = i_p$; $i_1 = i_{1p}$ e $i_2 = i_{2p}$ nas condições de pico tem-se:

$$\left(\frac{di}{dE} \right)_v = 0 \quad (6.47)$$

$$\left(\frac{di_{2p}}{dE}\right)_{E_p} \exp\left[-\frac{K(v)i_{2p}}{\alpha_{M/f}f.v}\right] - \frac{i_{2p}K(v)}{\alpha_{M/f}f.v} \left(\frac{di_{2p}}{dE}\right)_{E_p} \cdot \exp\left[-\frac{K(v)i_{2p}}{\alpha_{M/f}f.v}\right] + \left(\frac{di_{1p}^{\theta_{1p}}}{dE}\right)_{E_p} = 0 \quad (6.48)$$

Admitindo-se em primeira aproximação (hipótese que será discutida mais adiante) que

$$\left(\frac{di_{1p}^{\theta_{1p}}}{dE}\right)_{E_p} = 0 \quad (6.49)$$

da equação (6.48) vem que:

$$1 - \frac{i_{2p}K(v)}{\alpha_{M/f}f.v} = 0$$

ou

$$i_{2p} = \frac{\alpha_{M/f}f.v}{K(v)} \quad (6.50)$$

As equações (6.45) e (6.50) permitem escrever, nas condições de pico que:

$$(1 - \theta_{1p}) = \exp\left[-\frac{K(v)\alpha_{M/f}f.v}{\alpha_{M/f}f.v.K(v)}\right]$$

ou

$$(1 - \theta_{1p}) = e^{-1} \quad (6.51)$$

$$\theta_{1p} = 1 - e^{-1} = 0,63 \quad (6.52)$$

ou ainda que:

$$\theta_{2p} = e^{-1} \quad (6.53)$$

Da expressão (6.49) e (6.52) vem que:

$$\left(\frac{di_{lp}}{dE} \right)_{E_p} = 0 \quad (6.54)$$

Assim, impondo a condição da equação (6.54) na derivada da equação (6.20), obtem-se:

$$\left(\frac{di_{lp}}{dE} \right) = i_{m,l}^{o'} \alpha_f f \left\{ \frac{a}{\ell} \left[\frac{d(\phi_a - \phi_b)}{dE} \right]_{E_p} - a(\phi_a - \phi_b) \frac{1}{\ell^2} \left(\frac{d\ell}{dE} \right)_{E_p} \right\} = 0$$

e daí

$$\frac{a}{\ell} \left[\frac{d(\phi_a - \phi_b)}{dE} \right]_{E_p} = \frac{a}{\ell^2} (\phi_a - \phi_b) \left(\frac{d\ell}{dE} \right)_{E_p}$$

Dessa expressão vem:

$$\left[\frac{d(\phi_a - \phi_b)}{(\phi_a - \phi_b)} \right]_{E_p} = \left(\frac{d\ell}{\ell} \right)_{E_p}$$

ou

$$\ln(\phi_a - \phi_b)_{E_p} = \ln \ell_p + \text{cte}$$

ou

$$\frac{\phi_a - \phi_b}{\ell_p} = \text{constante} \quad (6.55)$$

A expressão (6.55) é válida na condição de pico e é constante para as distintas velocidades de varredura, sendo que ℓ_p é relativo às áreas ϕ_1 e está relacionado com a carga destas áreas e não a q_p que varia com a velocidade.

Considerando agora as expressões (6.23), (6.50) e (6.51), tem-se:

$$i_p = \alpha_{M/f} f c^{-1} \frac{v}{K(v)} + i_{lp}^0 \quad (6.56)$$

onde $K(v)$ é dado pela expressão (6.35).

Tomando-se novamente a expressão (6.18), pode-se es-
crever que:

$$i_{2p} = i_{M/f}^0 \exp(\alpha_{M/f} f E_p) \quad (6.57)$$

onde $i_{M/f}^0$ é dado pela expressão (6.42). A expressão (6.57)
pode ser escrita como:

$$E_p = \frac{1}{\alpha_{M/f} f} \cdot \ln(i_{2p}) - \frac{1}{\alpha_{M/f} f} \cdot \ln(i_{M/f}^0) \quad (6.58)$$

Considerando as expressões (6.23) e (6.51), a rela-
ção (6.58) fica:

$$E_p = \frac{1}{\alpha_{M/f} f} \ln \left(\frac{i_p - i_{lp}^0}{e^{-1}} \right) - \frac{1}{\alpha_{M/f} f} \ln(i_{M/f}^0) \quad (6.59)$$

6.4- Aplicação do Modelo Proposto aos Resultados Experimentais

As expressões (6.56) e (6.59), deduzidas anterior-
mente, são muito importantes. Elas relacionam as variáveis
experimentais como densidade de corrente de pico e potencial
de pico com os parâmetros teóricos $\alpha_{M/f}$, $K(v)$, $i_{M/f}^0$, i_{lp} e
 i_{lp}^0 .

Os resultados experimentais mostraram que uma boa
aproximação para $K = K(v)$ é

$$K(v) = K_1 v^n, \quad \text{com } K_1 \text{ constante} \quad (6.60)$$

Das expressões (6.56) e (6.60) vem que:

$$i_p - i_{lp}^{\theta_{lp}} = \frac{\alpha_{M/f \cdot f \cdot e^{-1}}}{K_1} v^{(1-n)} \quad (6.61)$$

ou

$$\ln (i_p - i_{lp}^{\theta_{lp}}) = \ln \left(\frac{\alpha_{M/f \cdot f \cdot e^{-1}}}{K_1} \right) + (1-n) \ln v \quad (6.62)$$

Para a determinação dos parâmetros teóricos utili
zou-se o método por aproximações sucessivas na seguinte se
quência:

a) Atribui-se inicialmente a $i_{lp}^{\theta_{lp}}$ um valor aproxi
mado e obtém-se um valor de $(1-n)$ a partir da inclinação da
reta obtida na relação $\ln(i_p - i_{lp}^{\theta_{lp}}) \times \ln v$. Pode-se também
obter um valor de α a partir da inclinação da reta obtida da
relação $E_p \times \ln v$.

Conhecido α pode-se determinar K_1 a partir do inter
cepto da relação linear $\ln(i_p - i_{lp}^{\theta_{lp}}) \times \ln v$.

b) Para o valor de $(1-n)$ obtido, lineariza-se a ex
pressão (6.61) que fornece novo valor para $i_{lp}^{\theta_{lp}}$, que permi
te a seqüência do processo de aproximações sucessivas.

As Figuras 6.9 e 6.10 apresentam os gráficos $i_p \times$
 $v^{(1-n)}$ e $\ln(i_p - i_{lp}^{\theta_{lp}}) \times \ln v$ respectivamente, após a utili
zação do método anterior, para as amostras AL1300, CL1300 e
DL1300.

Os valores numéricos obtidos estão indicados na Ta
bela VI.2.

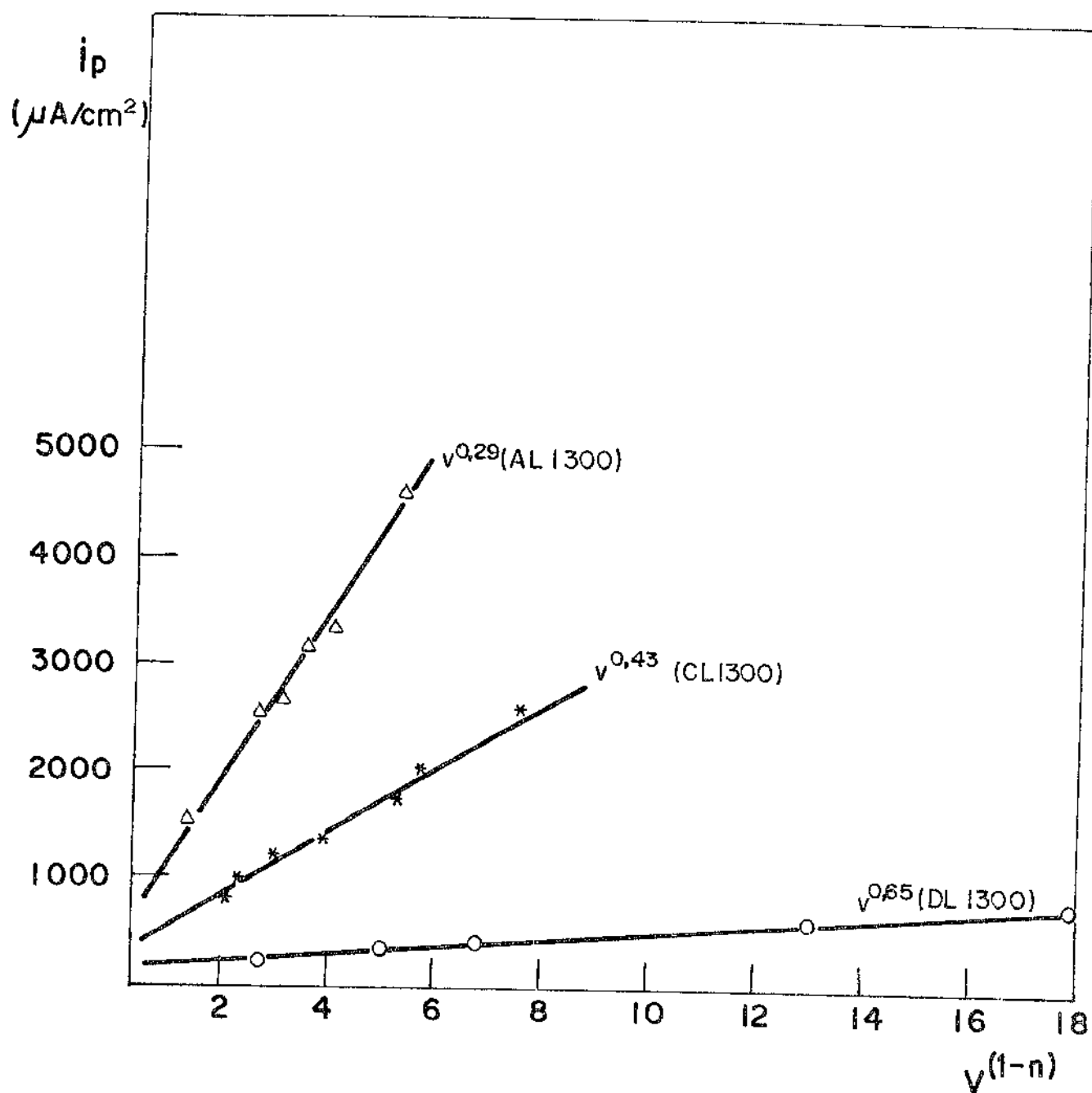


Figura 6.9- Relação i_p versus $v^{(1-n)}$.

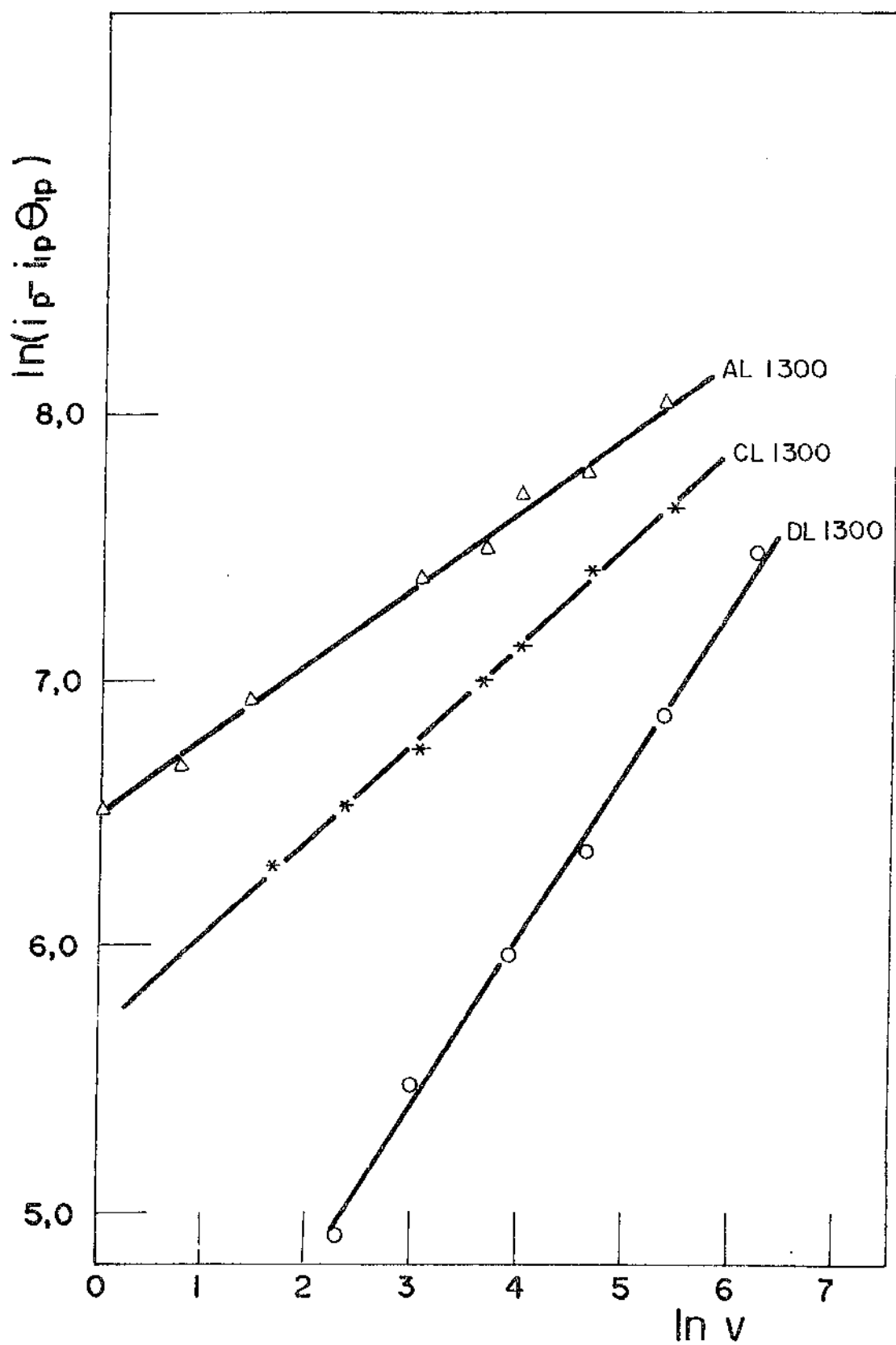


Figura 6.10- Relação $\ln(i_p - i_{lp} \theta_{lp})$ versus $\ln v$.

Tabela VI.2- Valores numéricos para (1-n), i_{lp}^0 , K_1 e $\alpha_{M/f}$ para as amostras AL1300, CL1300 e DL1300.

Aço	1-n	n	i_{lp}^0 ($\mu A/cm^2$)	K_1	$\alpha_{M/f}$
AL1300	0,29	0,71	695	$7,94 \times 10^{-6}$	0,44
CL1300	0,43	0,57	436	$2,82 \times 10^{-5}$	0,58
DL1300	0,65	0,35	188	$3,16 \times 10^{-4}$	0,67

A Figura 6.11 apresenta o gráfico $E_p \times \ln(i_p - i_{lp}^0)$ de acordo com a expressão (6.59), que permite obter o valor de $\alpha_{M/f}$ através das inclinações das curvas e o valor de $i_{M/f}^0$ através da intersecção delas com o eixo das ordenadas. Estes valores estão indicados na Tabela VI.3.

Tabela VI.3- Relação de $\alpha_{M/f}$ e $i_{M/f,2}^0$ em função do teor de Nióbio.

Aço	$\alpha_{M/f}$	$i_{M/f,2}^0$ ($\mu A/cm^2$)
AL1300	0,44	$0,504 \times 10^6$
CL1300	0,57	$0,595 \times 10^6$
DL1300	0,68	$1,016 \times 10^6$

A relação linear apresentada na Figura 6.11, reforça a hipótese de que ϕ_a é uma constante, dado que

$$E_p = \frac{1}{\alpha_{M/f} \cdot f} \ln \left(\frac{i_p - i_{lp}^0}{e^{-1}} \right) - \frac{1}{\alpha_{M/f} \cdot f} \ln(i_{M/f}^0)$$

e que

$$i_{M/f}^0 = i_{M/f}^{0'} \exp - \left\{ \alpha_{M/f} f \left[(\phi_a - \phi_s) - A \right] \right\}$$

Considerando agora as expressões (6.45) e (6.50) po de-se escrever que:

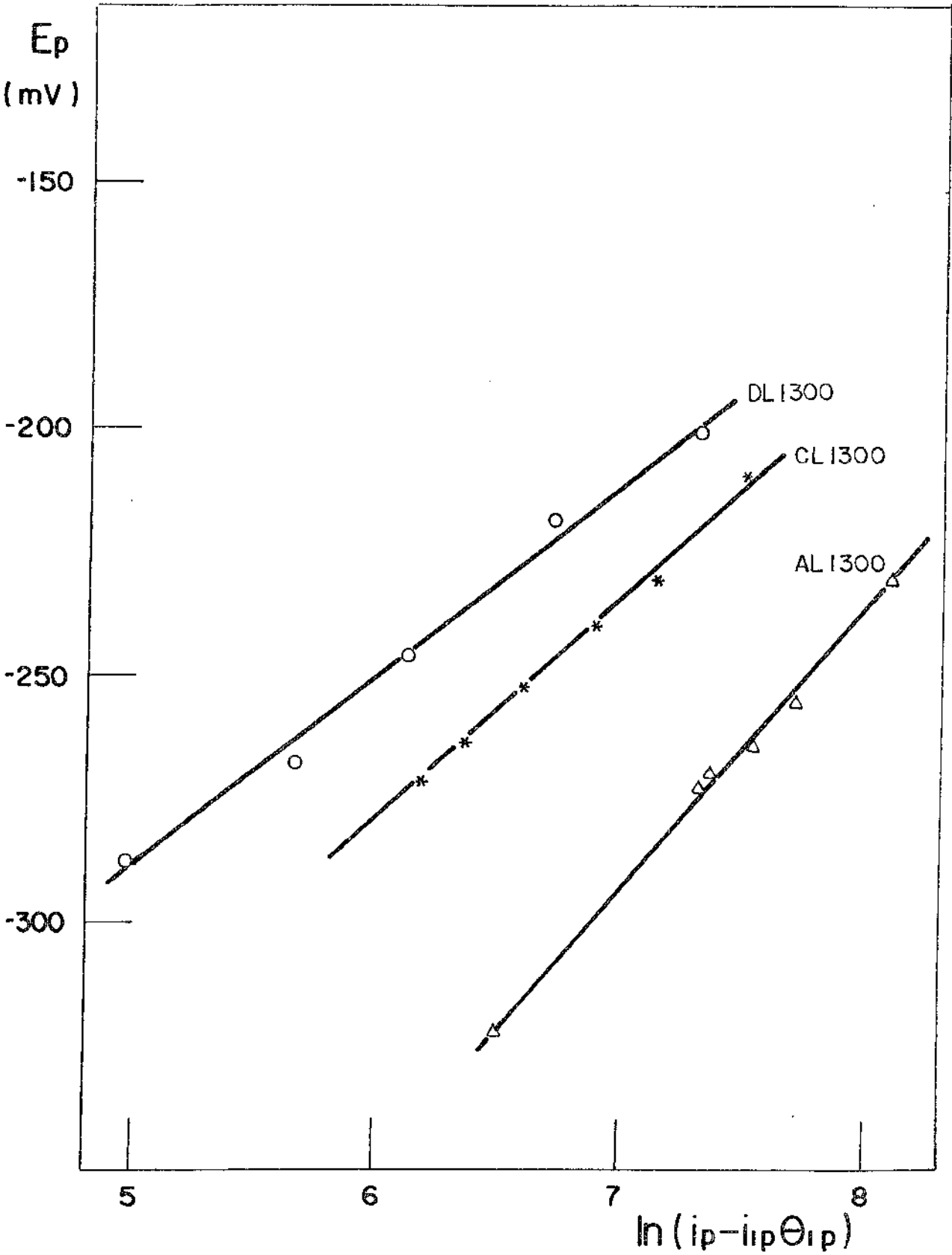


Figura 6.11- Relação E_p versus $\ln(i_p - i_{ip0}/i_p)$.

$$(1-\theta_1) = \exp \left\{ -\frac{i_2}{i_{2p}} \right\} = \theta_2 \quad (6.63)$$

Assim sendo, a equação (6.23) nas condições de pico pode ser escrita da seguinte forma:

$$i_p - i_{1p}\theta_{1p} = i_{2p} \exp \left\{ -\frac{i_2}{i_{2p}} \right\} = i_{2p}\theta_{2p} \quad (6.64)$$

A expressão (6.64) indica que nas condições de pico, a diferença entre a curva experimental, representada por i_p , e a expressão teórica $i_{2p} \exp \left\{ -\frac{i_2}{i_{2p}} \right\} = i_{2p}\theta_{2p}$ deve ser igual a $i_{1p}\theta_{1p}$, supondo que $i_d = 0$. Nesse caso, o valor de i_{2p} pode ser calculado pela expressão (6.57).

As Figuras 6.12, 6.13 e 6.14 são representações da curva experimental, junto com os gráficos $i_2\theta_2$, i_2 , i_1 e $(i_1\theta_1+i_d)$, calculados a partir dos resultados experimentais, usando o modelo para uma velocidade de varredura de 10 mV/seg enquanto que as Figuras 6.15, 6.16 e 6.17 correspondem à velocidade de 100 mV/seg.

Nas Figuras 6.12 e 6.15, observa-se que para potenciais mais catódicos do que -350 mV o valor da corrente experimental é menor do que $i_2\theta_2$. Este fato ocorre devido à corrente de hidrogênio não ser desprezível nesses potenciais, de maneira que nessa região a curva real está representada pela linha tracejada, corrigida em função dessa corrente, obtida por extrapolação da reta de Tafel na região de evolução de hidrogênio, a partir da Figura 6.19. Essas retas de Tafel são aparentes e dependem da velocidade de varredura; esta dependência provém do fato que a diferentes velocidades de varredura, para um mesmo potencial, tem-se distintas camadas de óxido.

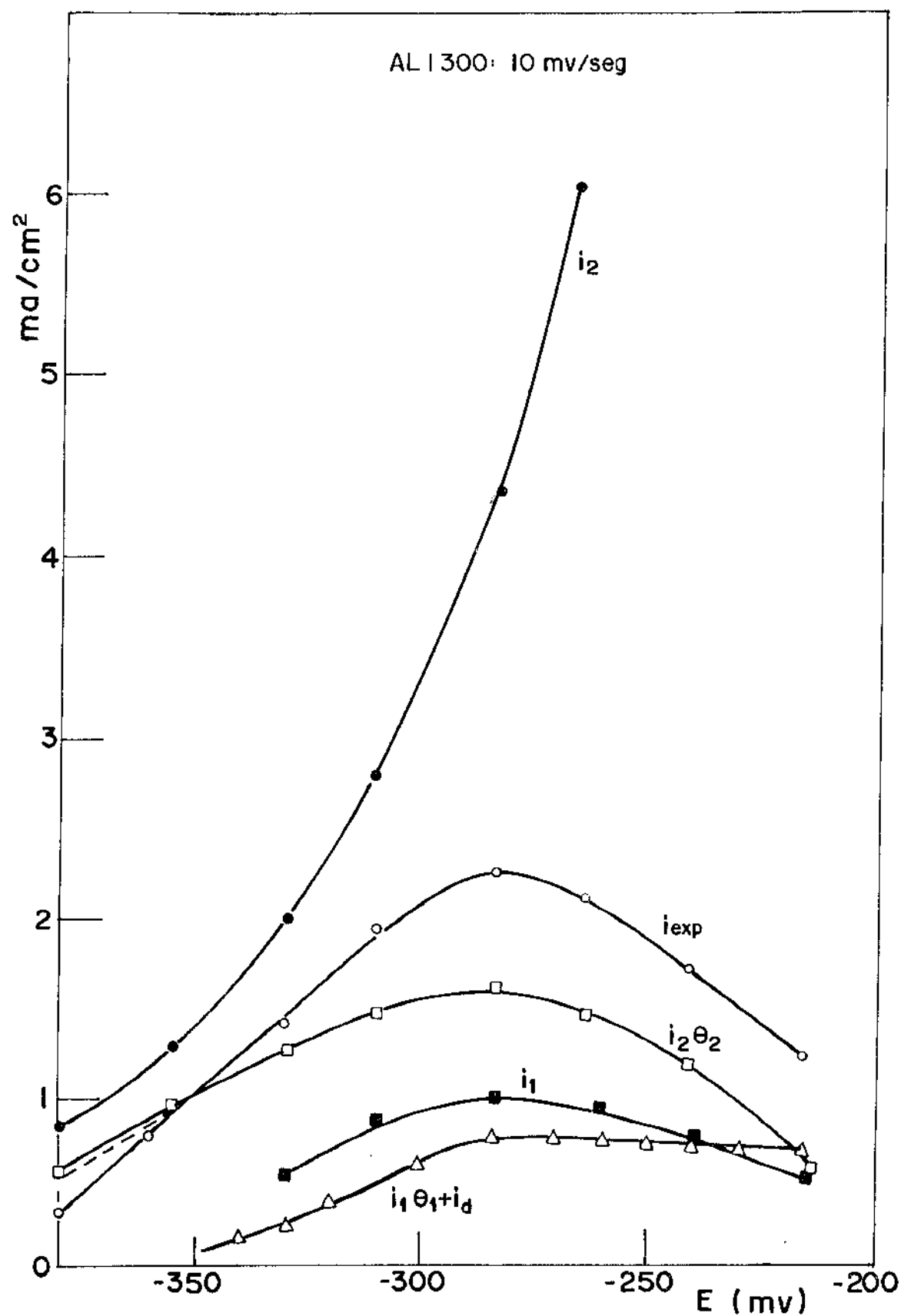


Figura 6.12- Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , $i_2\theta_2$, i_1 e $(i_1\theta_1+i_d)$, para AL1300 a velocidade de varredura de 10 mV/seg.

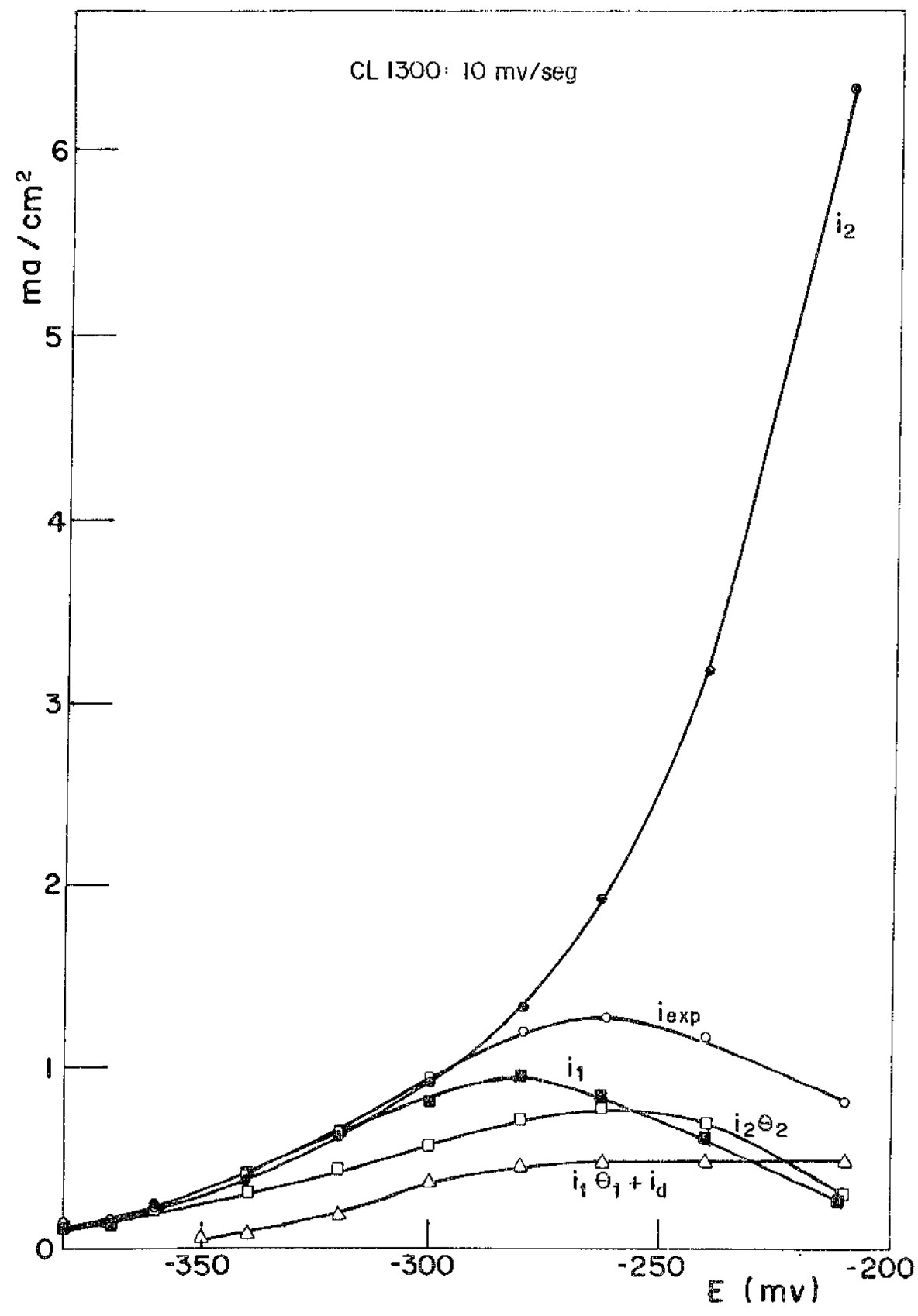


Figura 6.13- Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , $i_2\theta_2$, i_1 e $(i_1\theta_1 + i_d)$, para CL1300 a velocidade de varredura de 10 mV/seg.

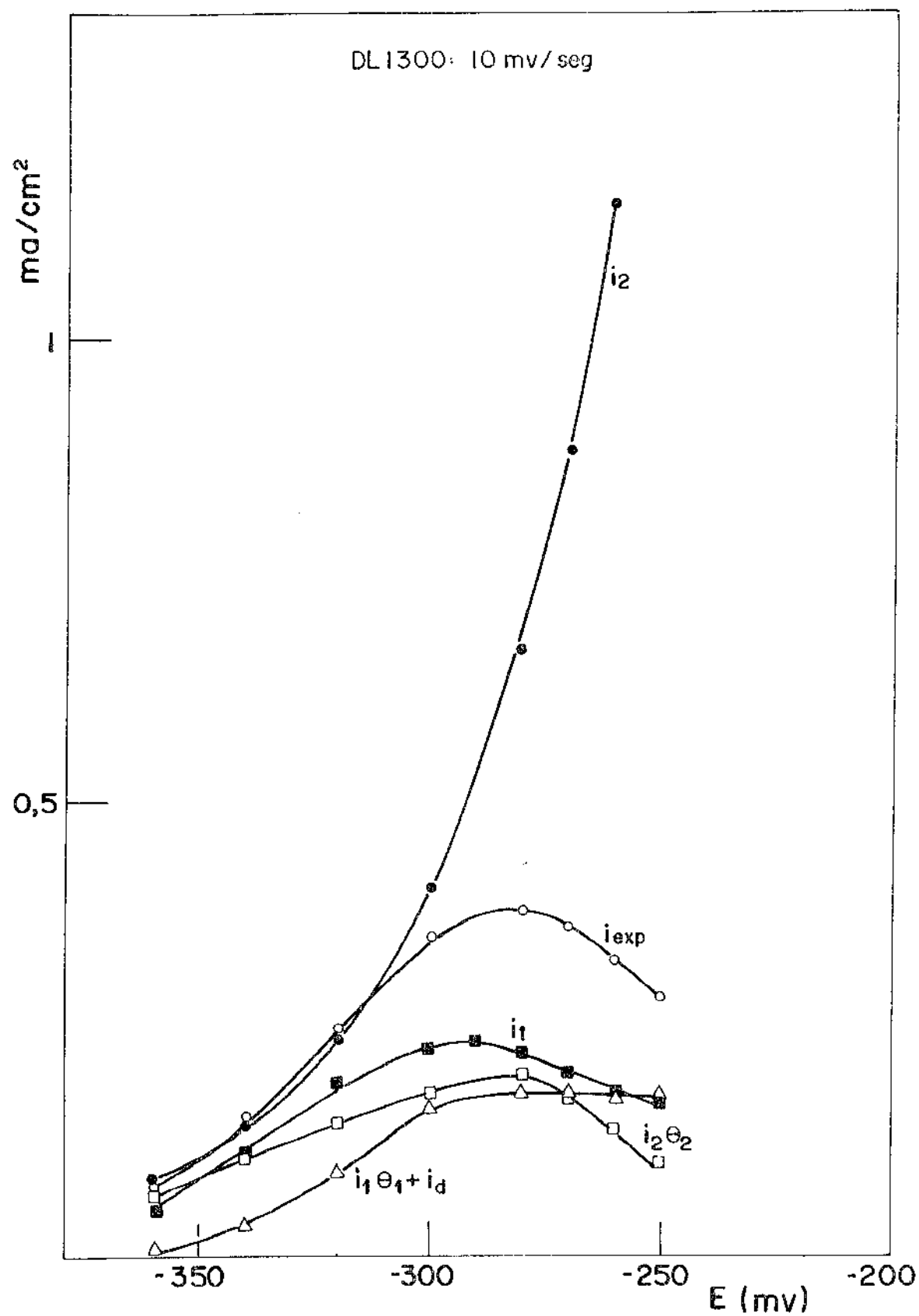


Figura 6.14- Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , $i_2\theta_2$, i_1 e $(i_1\theta_1 + i_d)$, para DL1300 a velocidade de varredura de 10 mV/seg.

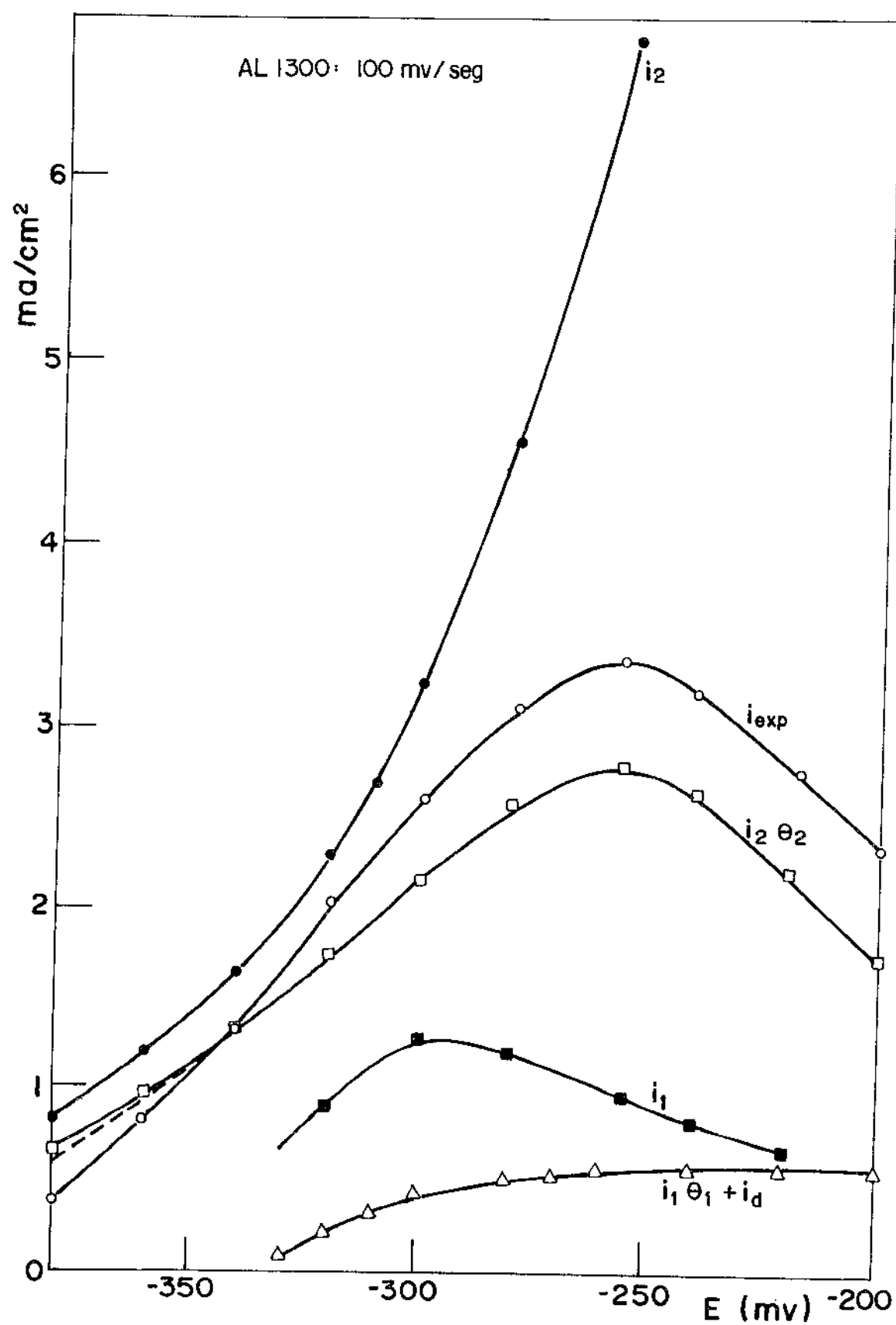


Figura 6.15- Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , $i_2 \theta_2$, i_1 e $(i_1 \theta_1 + i_d)$, para AL1300 a velocidade de varredura de 100 mV/seg.

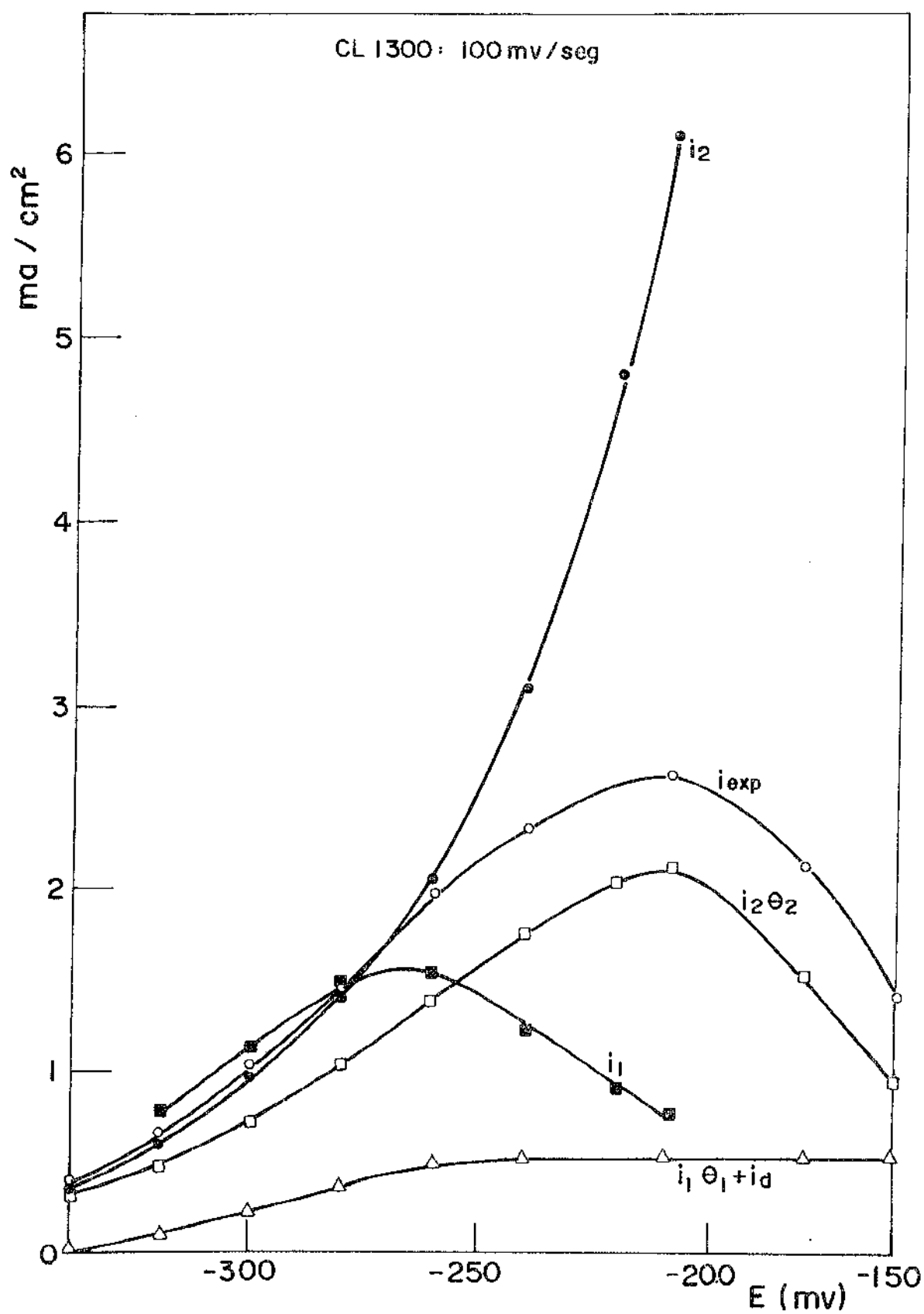


Figura 6.16- Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , $i_2 \theta_2$, i_1 e $(i_1 \theta_1 + i_d)$, para CL1300 a velocidade de varredura de 100 mV/seg.

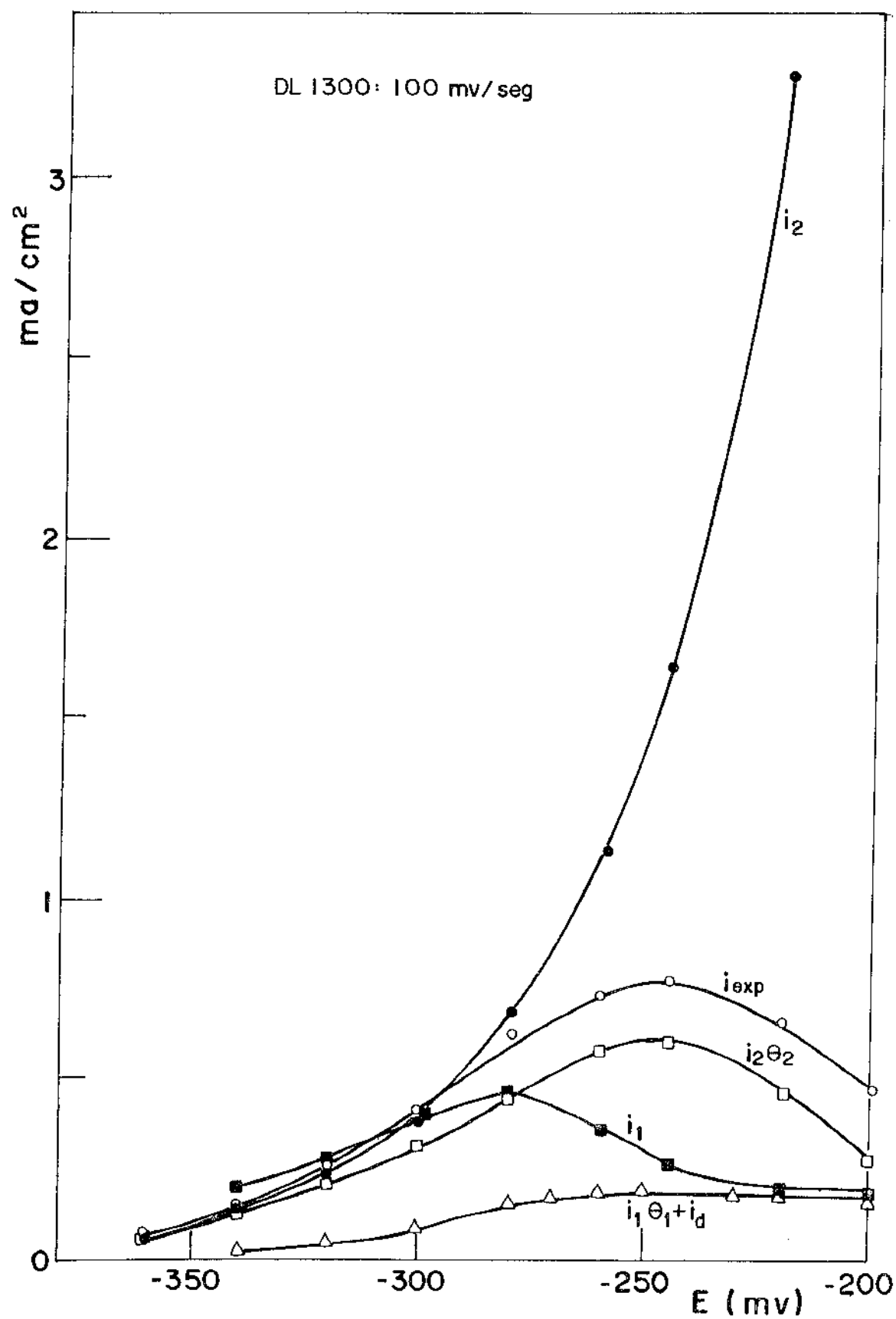


Figura 6.17- Representação da curva experimental e dos valores de i_2 , $i_2\theta_2$, i_1 e $(i_1\theta_1+i_d)$, para DL1300 a velocidade de varredura de 100 mV/seg.

Nas figuras citadas acima, i_2 foi calculado a partir das equações (6.18) e (6.42) enquanto que θ_2 foi obtido da relação (6.45).

O valor de $(i_{l1} + i_d)$ foi obtido considerando-se o caso mais geral da equação (6.23), isto é, admitindo-se que i_d é diferente de zero. Na realidade, para o sistema estudado, a corrente de dissolução do óxido é muito menor do que i_{l1} e i_2 e portanto pode ser desprezada. Experimentalmente a corrente de dissolução pode ser determinada, considerando-se a corrente dentro da região passiva. Pode-se verificar pela Figura 5.22 que essa corrente é da ordem de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para os diferentes aços, ao passo que as correntes de pico são maiores que $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Conhecido o valor de $i_{l1}\theta_1$, pode-se calcular o valor de i_{l1} , considerando-se que a expressão (6.45) permite o cálculo de θ_1 .

De acordo com a expressão (6.20) i_{l1} deveria variar de acordo com a linha tracejada da Figura 6.18, no entanto passa por um máximo que depende da velocidade de varredura. Este comportamento anômalo pode ser entendido, considerando que os parâmetros a e ℓ podem variar devido à presença de água de hidratação no filme de óxido, a baixos potenciais e tendo em conta que nos filmes finos o campo será muito grande.

A Tabela VI.4 resume a diferença entre as curvas teórica e experimental nas condições de pico para as duas velocidades de varredura citadas anteriormente.

Os resultados da Tabela VI.4 indicam que o termo $i_{lp}\theta_{lp}$ não é função da velocidade de varredura. Isto ocorre porque no potencial de pico, a expressão $\frac{\phi_a - \phi_b}{\ell_p}$ é constante nas áreas A_1 de acordo com a relação (6.55).

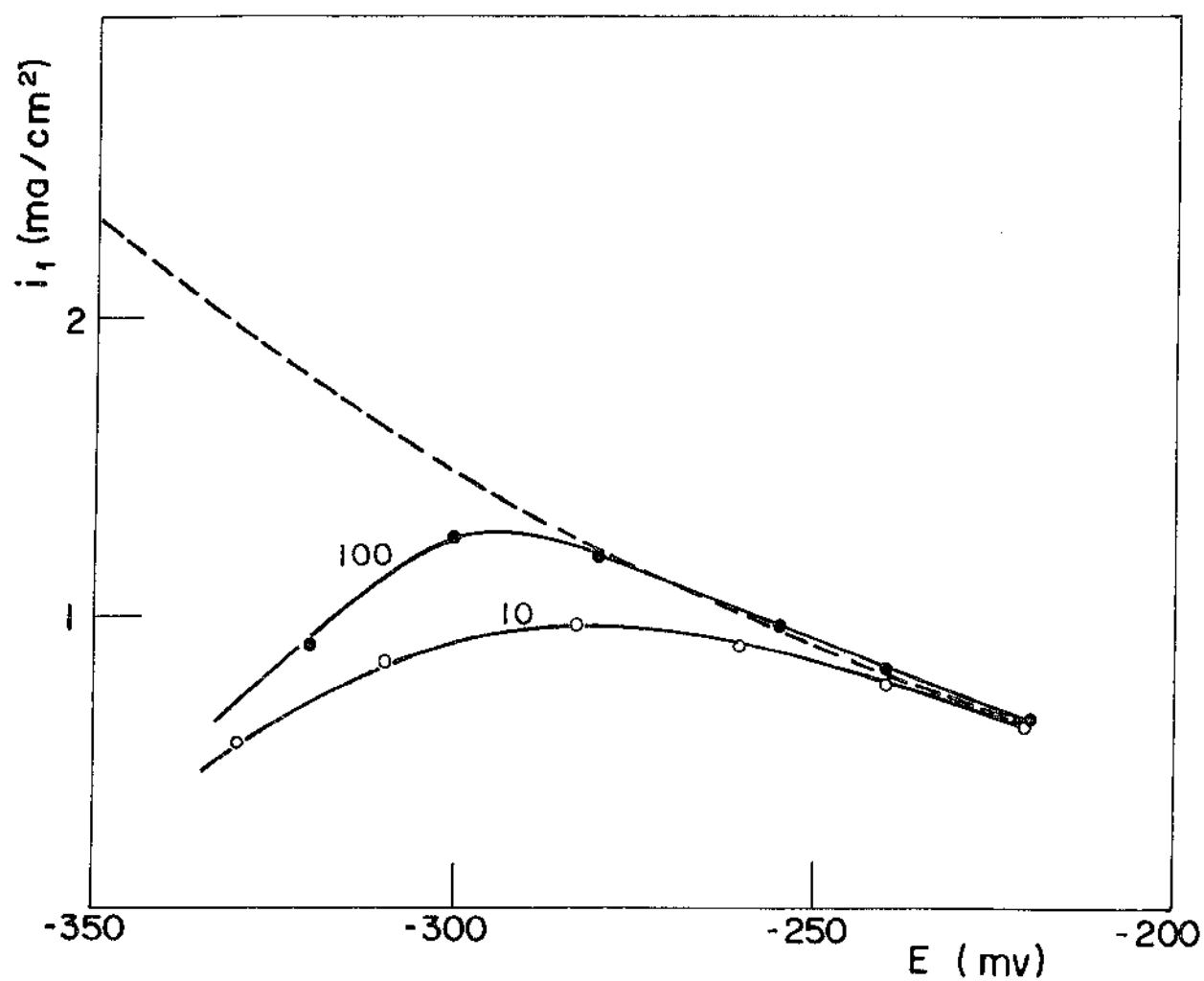


Figura 6.18- Variação de i_1 com a velocidade de varredura para AL1300.

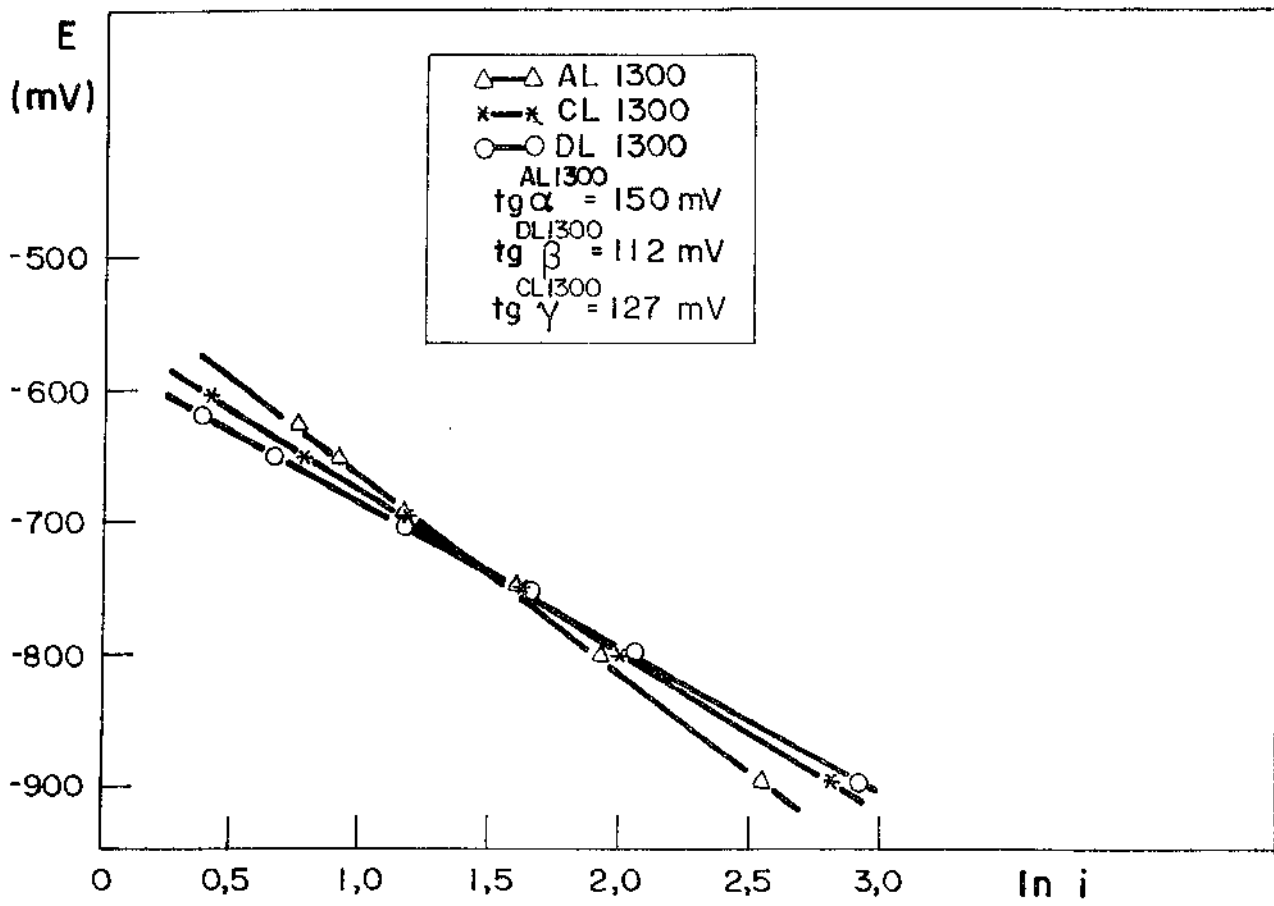


Figura 6.19- Reta de Tafel da reação de evolução de hidrogênio para os diferentes aços. Velocidade de varredura igual a 10 mV/s.

Tabela VI.4- Valores de i_{lp}^{θ} para diferentes velocidades de varredura.

Aço	i_{lp}^{θ} para $v = 10 \text{ mV/seg}$	i_{lp}^{θ} para $v = 100 \text{ mV/seg}$
AL1300	$625 \mu\text{A/cm}^2$	$615 \mu\text{A/cm}^2$
CL1300	$475 \mu\text{A/cm}^2$	$485 \mu\text{A/cm}^2$
DL1300	$175 \mu\text{A/cm}^2$	$175 \mu\text{A/cm}^2$

6.5- Análise Qualitativa do Pico a_2

A partir do início do pico a_2 , ocorre um ataque seletivo da ferrita δ contida nos aços CL1300 e DL1300 cuja intensidade aumenta com o potencial (para uma mesma v) dentro da região ativa do pico a_2 . Da mesma forma, na voltametria, no aço AL1300 ocorre uma revelação de grãos que ocorre também em CL1300 e DL1300, nos contornos de grão austenita-austenita. Estes dois fenômenos estão indicados nas fotografias da Figura 6.20.

O ataque seletivo da ferrita δ (observado por microscopia ótica) depende do tempo de exposição aos potenciais do pico a_2 . Este ataque não é observado para velocidades de varredura maiores que 100 mV/seg.

O ataque seletivo da ferrita δ nos aços DL1300 e CL1300 e o revelado de grão no aço AL1300, não são caracterizados por uma natureza autocatalítica, visto que em medidas ponto a ponto a corrente atinge valores estacionários, embora apareça um pico na relação $i \times E$.

Como indicado nas Figuras 5.34 e 5.35 para os aços que contêm ferrita delta a relação i_p versus v passa por um mínimo, enquanto que para o aço AL1300 i_p aumenta continuamente

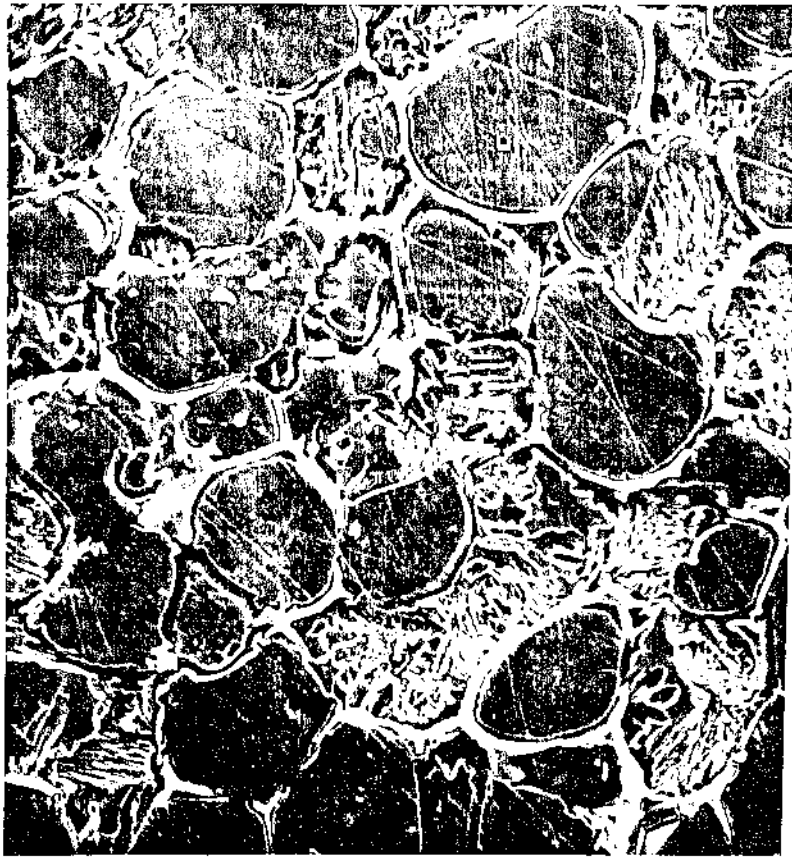


Figura 6.20- Ataque da ferrita delta na amostra DL1300 e revelação de grão na amostra AL1300.

com esta variável a partir de 20 mV/seg, não passando por um valor mínimo.

O fenômeno de mínimo está relacionado com a ferrita delta uma vez que ocorre um aumento da rugosidade devido ao ataque seletivo, que é tanto maior quanto menor for a velocidade de varredura, resultando num aumento da verdadeira área de reação.

A revelação de contorno de grão na amostra AL1300 implica em uma pequena corrente que não se manifesta na relação de corrente de pico versus velocidade de varredura, como pode ser observado através do fato de i_p ser constante para baixas velocidades de varredura.

As curvas apresentadas nas Figuras 6.21 indicam que as transformações que ocorrem no filme superficial são dependentes do potencial e da velocidade de varredura.

Para velocidades de varredura baixas, entre 2 e 20 mV/seg, a velocidade da reação de formação do óxido é maior do que a velocidade de varredura, permitindo uma acomodação do óxido com o potencial e por isso a corrente não depende da velocidade de varredura (Figura 6.19 - tracejada). A medida que o potencial se aproxima do seu valor de pico, produz-se uma transformação no filme de passivação que obriga a dissolução transpassiva a passar por um máximo. Nesta transformação o filme é tanto mais passivo quanto mais acima do potencial de pico estiver o potencial.

Quando a velocidade de varredura anódica é maior do que 20 mV/seg (curva contínua da Figura 6.21), o pico aumenta porque a velocidade de transformação do filme é mais lenta do que a velocidade de varredura, o que provoca uma defasagem em relação à transformação dando correntes maiores.

Analogamente, pode-se entender a diminuição da corrente na varredura catódica, uma vez que o filme, nestes casos ($v > 20$ mV/seg), é mais passivo que aquele de baixas velocidades de varredura, provocando assim uma redução na corrente.

Este fato pode ser comprovado experimentalmente da do que, se a varredura anódica a altas velocidades, é interrompida num potencial (potencial E_a , na Figura 6.21), a corrente diminui para o mesmo valor correspondente a varreduras de baixas velocidades. Quando a varredura é reiniciada a corrente tende a tomar os valores da varredura correspondente. O mesmo fenômeno ocorre na varredura catódica, com a corrente aumentando a um nível idêntico àquele da varredura de baixas velocidades, quando interrompida a varredura num dado potencial (potencial E_c na Figura 6.21).

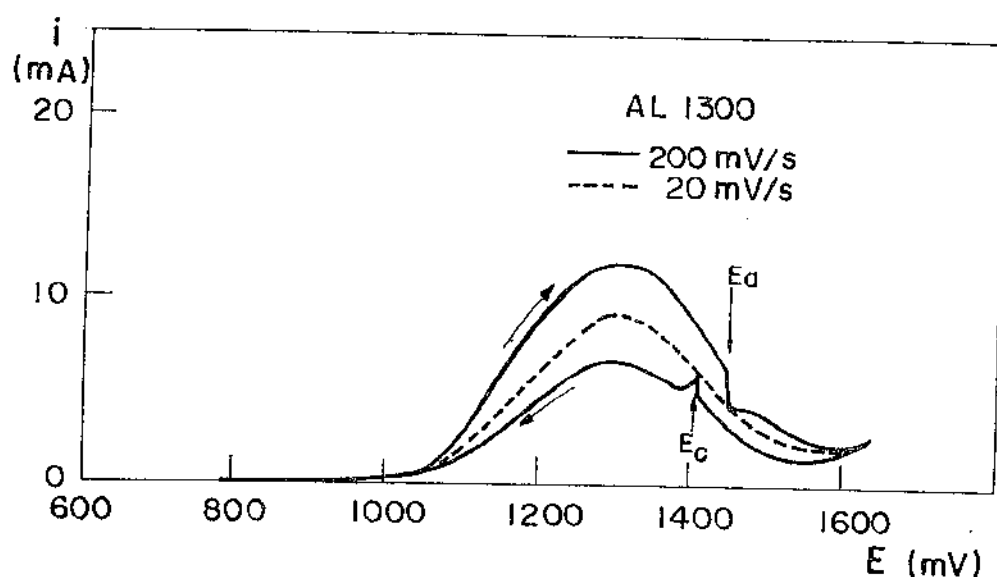


Figura 6.21- Efeito da velocidade e da interrupção da varredura na corrente do pico a_2 , para o aço AL1300.

Essa análise é evidente para o aço AL1300. Nos aços contendo Nióbio, ela se torna mais complexa devido ao ataque seletivo da ferrita δ . No entanto, dado que também nas amostras com Nióbio ocorre o aparecimento do pico na varredura catódica, a análise deverá ser semelhante.

Para o aço AL1300 ocorre uma corrosão generalizada na região da 1ª transpassividade dando lugar a uma relação de Tafel como indicado na Figura 6.22, com uma tga igual a 110 mV, para velocidades de varreduras menores ou iguais a 20 mV/seg (correntes independentes da velocidade de varredura).

Considerando-se então uma corrosão generalizada no início do pico a_2 , em condições de dissolução estacionária, o aço deverá dissolver-se de acordo com sua composição. Este fato pode ser observado através dos ensaios de perda de massa, realizados a potencial constante dentro da região de transpassividade, cujos resultados estão indicados nas Figuras 6.23, 6.24 e 6.25 e resumidos na Tabela VI.5.

Tabela VI.5- Dissolução do aço AL1300 a diferentes potenciais. Análise por espectrometria de absorção atômica.

Metal	% no Aço	1ª Transpassividade	2ª Passividade	3ª Transpassiv.
		E = 1120 mV	E = 1430 mV	E = 1720 mV
Fe	70%	69%	69%	73%
Cr	18,5%	20%	19%	13%
Ni	11%	10,5%	11%	13%

O envelhecimento eletroquímico na região do pico a_2 , gera óxidos superficiais relativamente espessos, possíveis de serem observados através de microscopia ótica, como indicado nas Figuras 6.26, 6.27 e 6.28. Como pode ser observado, o crescimento desses óxidos ocorre de forma globular, às vezes

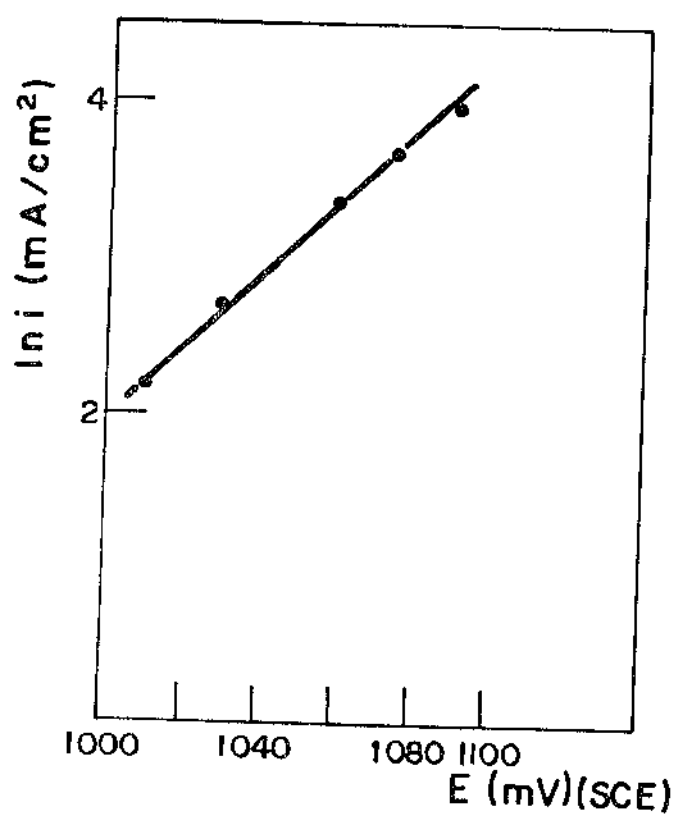


Figura 6.22- Relação $\ln i$ versus E no início da 1ª transpassividade para AL1300 e velocidades de varredura menores ou iguais a 20 mV/s.

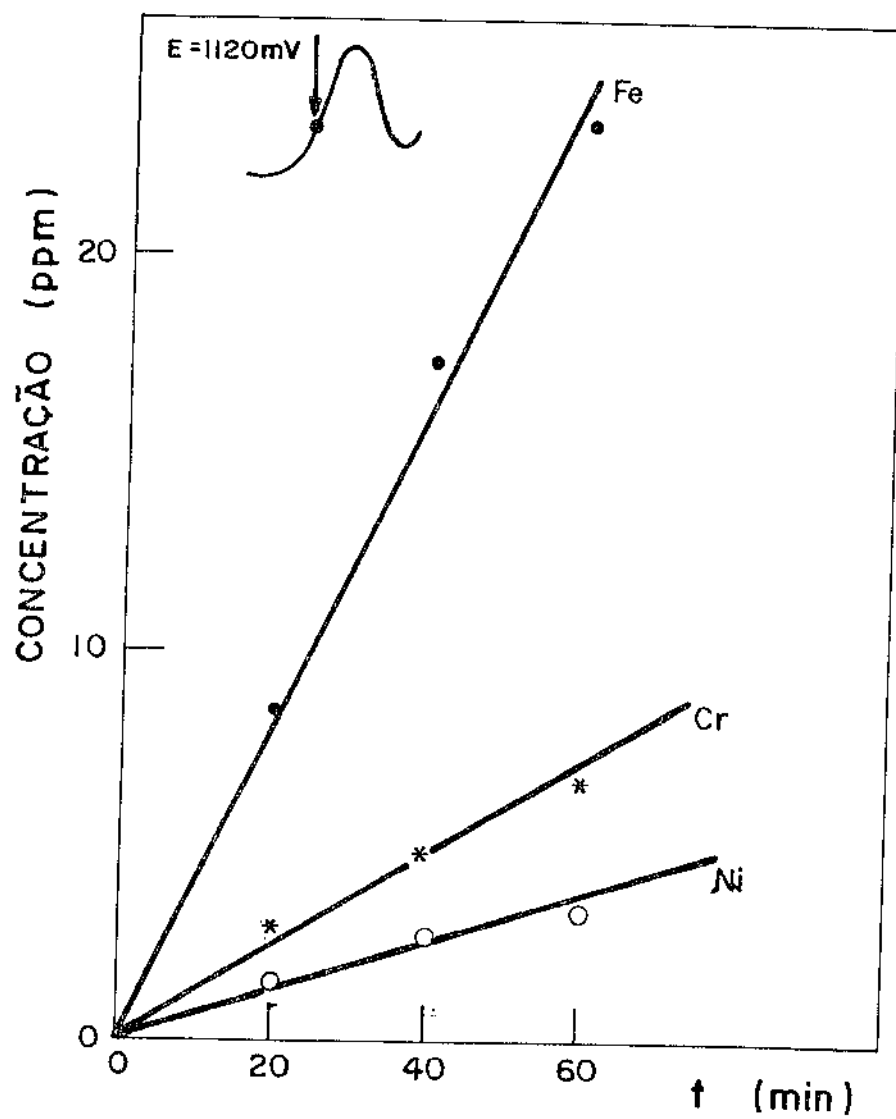


Figura 6.23- Concentração de Ferro, Cromo e Níquel em função do tempo num ensaio de perda de massa da amostra AL1300, realizado a um potencial de +1120 mV, dentro da região da 1^a transpassividade.

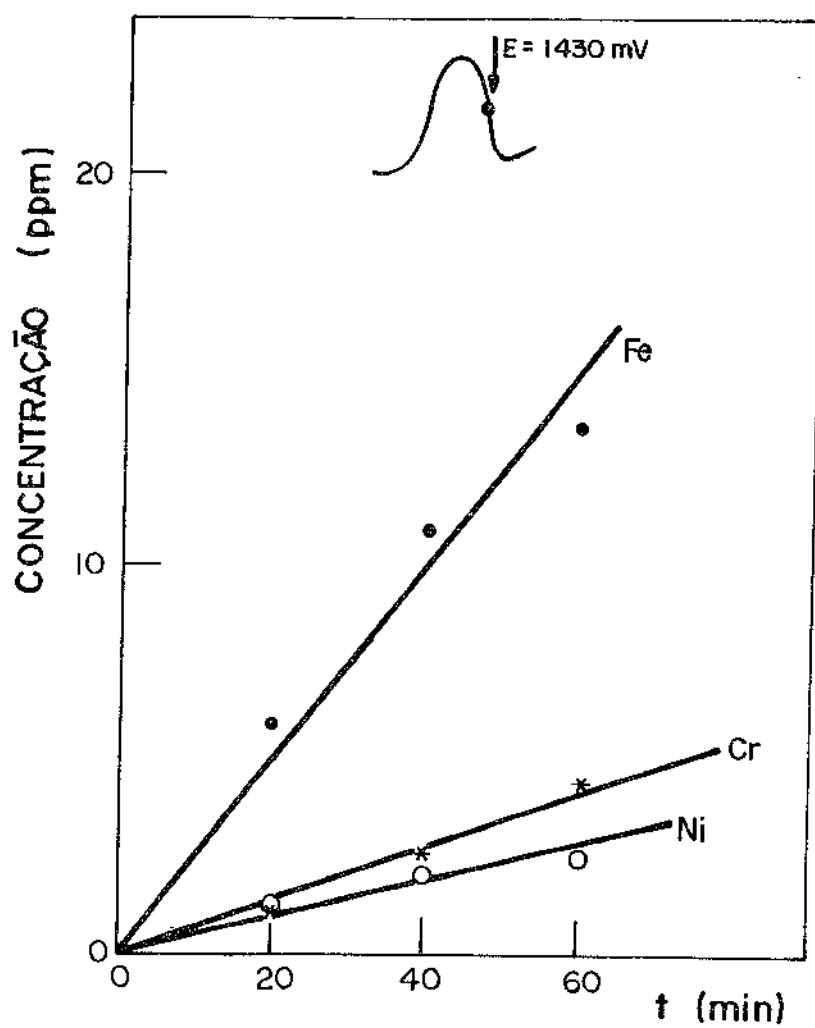


Figura 6.24- Concentração de Ferro, Cromo e Níquel em função do tempo num ensaio de perda de massa realizado a um potencial de +1430 mV, dentro da região da 2ª passividade.

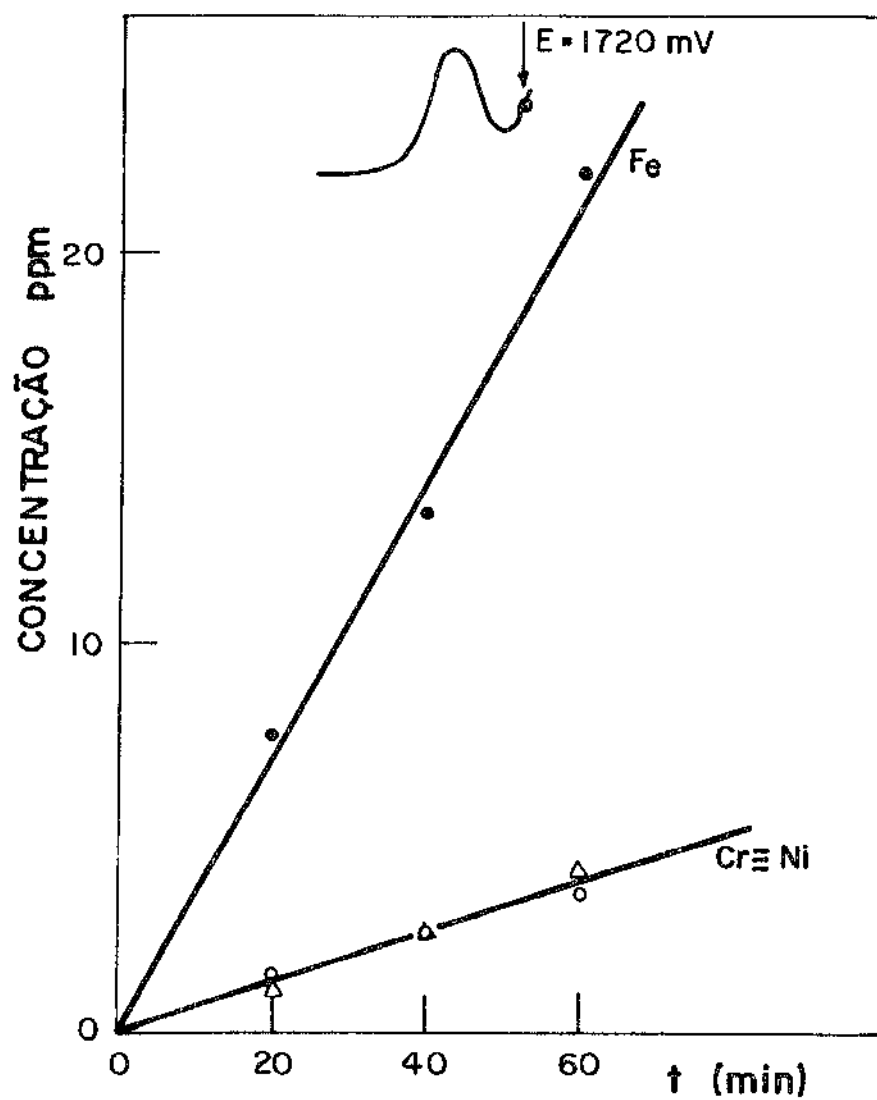


Figura 6.25- Concentração de Ferro, Cromo e Níquel em função do tempo num ensaio de perda de massa realizado a um potencial de +1720 mV, dentro da região de 2^a transpassividade.

condensados como se fossem o resultado de um crescimento difusional tridimensional.

Dessa forma, observa-se que somente o início da transpassividade pode ser explicado pela teoria de Sato⁽⁶¹⁾, teoria esta que justifica o efeito do Nióbio nesses aços. No entanto, a formação de filmes de óxidos globulares durante o envelhecimento, discorda dessa teoria que prevê uma redução da espessura do óxido na zona de transpassividade. Isto mostra que se a teoria de Sato explica bem o início da transpassividade, não explica a transpassividade em si. Pode-se considerar que numa primeira etapa ocorra a redução na espessura do óxido, o que dá condições de um aumento na densidade de corrente, dando lugar a um filme de maior espessura de forma globular, conjuntamente com um processo de dissolução do óxido.

O crescimento de um filme de óxido globular, simultaneamente à manutenção de uma elevada densidade de corrente pode ocorrer, supondo-se que este filme de óxido globular seja altamente defeituoso de vacâncias catiônicas e aniônicas.

A 2ª passividade seria o resultado de que, dado o aumento do potencial e portanto da corrente de transpassivação, atinge-se uma situação em que os defeitos presentes começam a decrescer em número, provocando uma diminuição da corrente. Para uma possível interpretação deste resultado, pode-se salientar que os defeitos apresentam carga, e que existe um grande campo, associado a elevados potenciais anódicos. Sob a ação desse campo, os defeitos tendem a coalescer, formando vazios, que já foram observados no crescimento de óxidos em altas temperaturas⁽⁹⁶⁾.

Na região de evolução de oxigênio, o eletrodo é atacado localmente em forma de pitting, trazendo um novo aumento na corrente de dissolução.

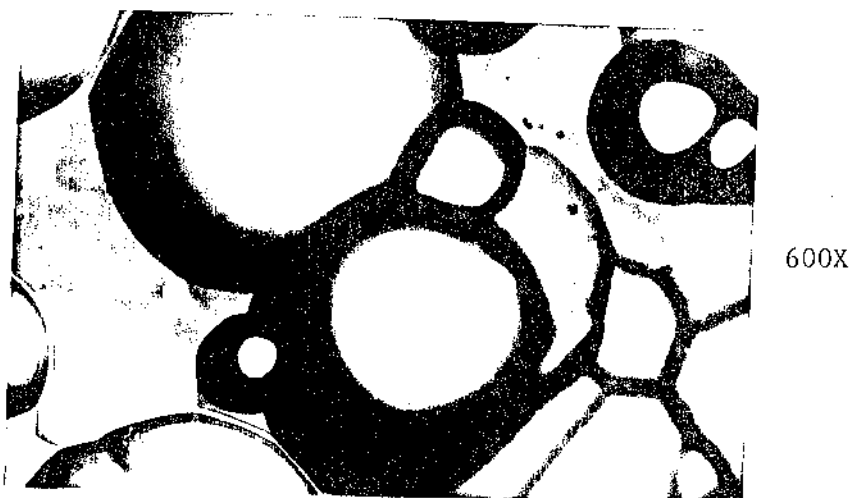
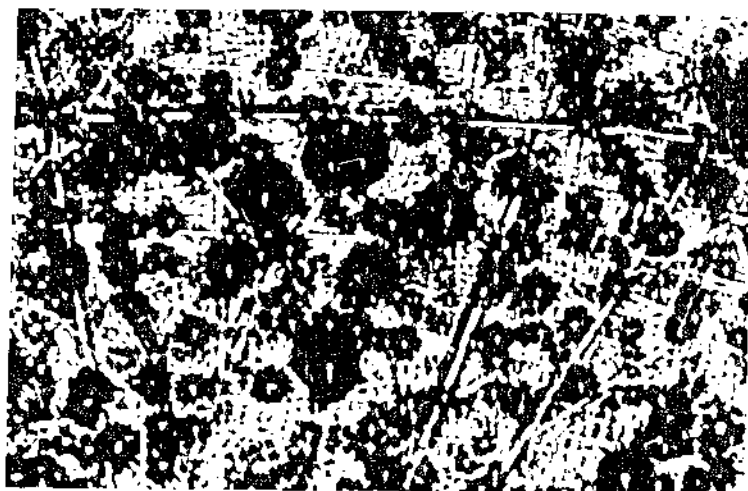
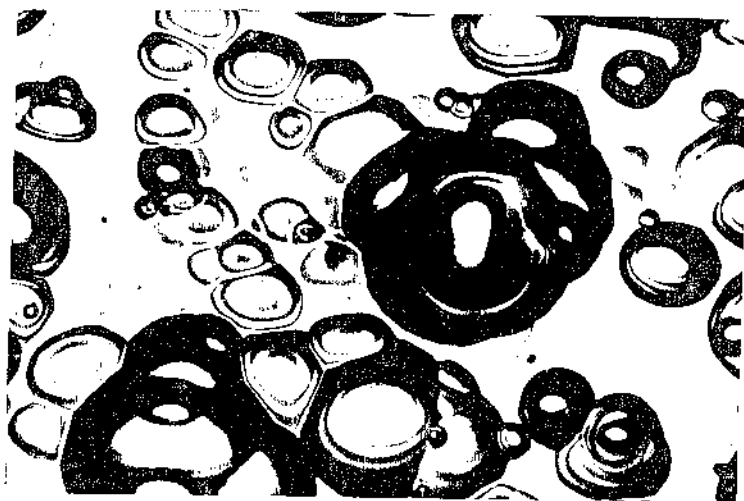


Figura 6.26- Óxidos superficiais formados por envelhecimento eletroquímico dentro da região da 1^a transpassividade ($E = 1120$ mV).

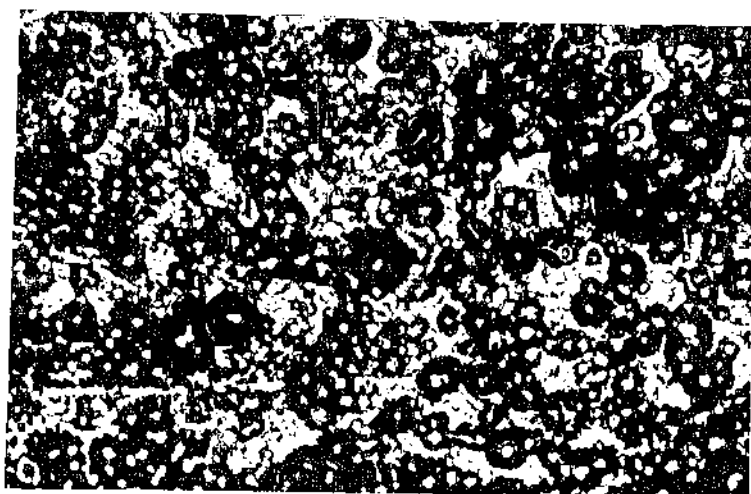


50X

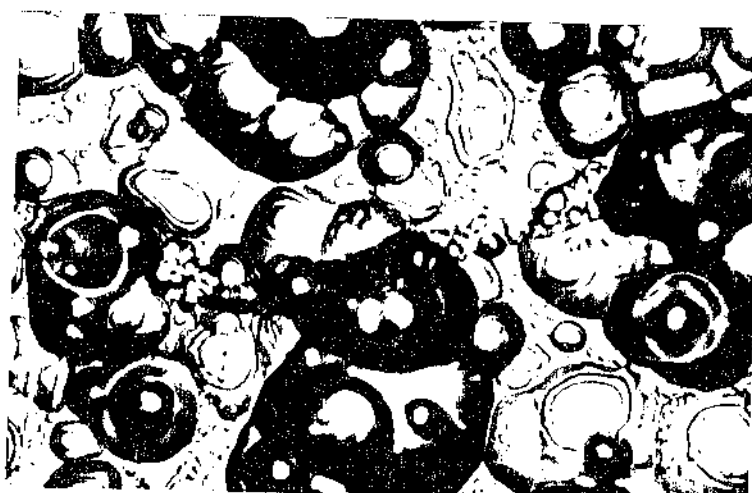


400X

Figura 6.27- Óxidos superficiais formados por envelhecimento eletroquímico dentro da região da 2^a passividade ($E = 1430 \text{ mV}$).



50X



400X

Figura 6.28- Óxidos superficiais formados por envelhecimento eletroquímico dentro da região da 2^a transpassividade ($E = 1720$ mV).

6.6- Discussão Qualitativa dos Picos da Varredura Catódica

A Figura 5.27 indica que o pico c_2 aparece somente quando o potencial anódico máximo atingido está compreendido na região da transformação a'_2 . A Figura 6.29 mostra que a'_2 efetivamente é uma transformação prévia à transpassividade porque produz uma mudança de variação de q_{c_2} com $E_{\max}$ (linhas tracejadas na Figura 6.25) e que a'_2 facilita a redução do filme do pico c_1 . Embora a transformação a'_2 só se apresente visível nas medidas ponto a ponto, também ocorre em DL1300, ainda que inibida pela presença de Nióbio, pois também promove uma mudança na variação de q_{c_2} com $E_{\max}$ como no caso anterior.

Observa-se que nas voltametrias em $H_2SO_4 - 2N$ o pico c_1 não aparece. Este pico é visível somente quando a varredura catódica é realizada em meios onde a evolução de hidrogênio ocorre a potenciais mais catódicos, como por exemplo, Na_2CO_3 0,2 M, de acordo com o indicado nas Figuras 5.25 e 5.26, após a varredura anódica em $H_2SO_4 - 2N$. Essas figuras indicam também que os picos c_1 e c_2 dependem do teor de Nióbio e do envelhecimento eletroquímico.

Na Figura 5.27 verifica-se uma reativação (que aparece como corrente anódica) quando o potencial máximo atingido é menor do que o potencial de completa passivação. Para os casos analisados essa reativação é tanto menor quanto mais próximo do potencial de completa passivação estiver o potencial máximo. O pico de reativação é menor nas amostras contendo Nióbio.

Este pico de reativação é de difícil interpretação. Ogura e Sato⁽⁴³⁾ identificaram essa reativação em eletrodos de Ferro e atribuíram a uma dissolução do metal base através do óxido.

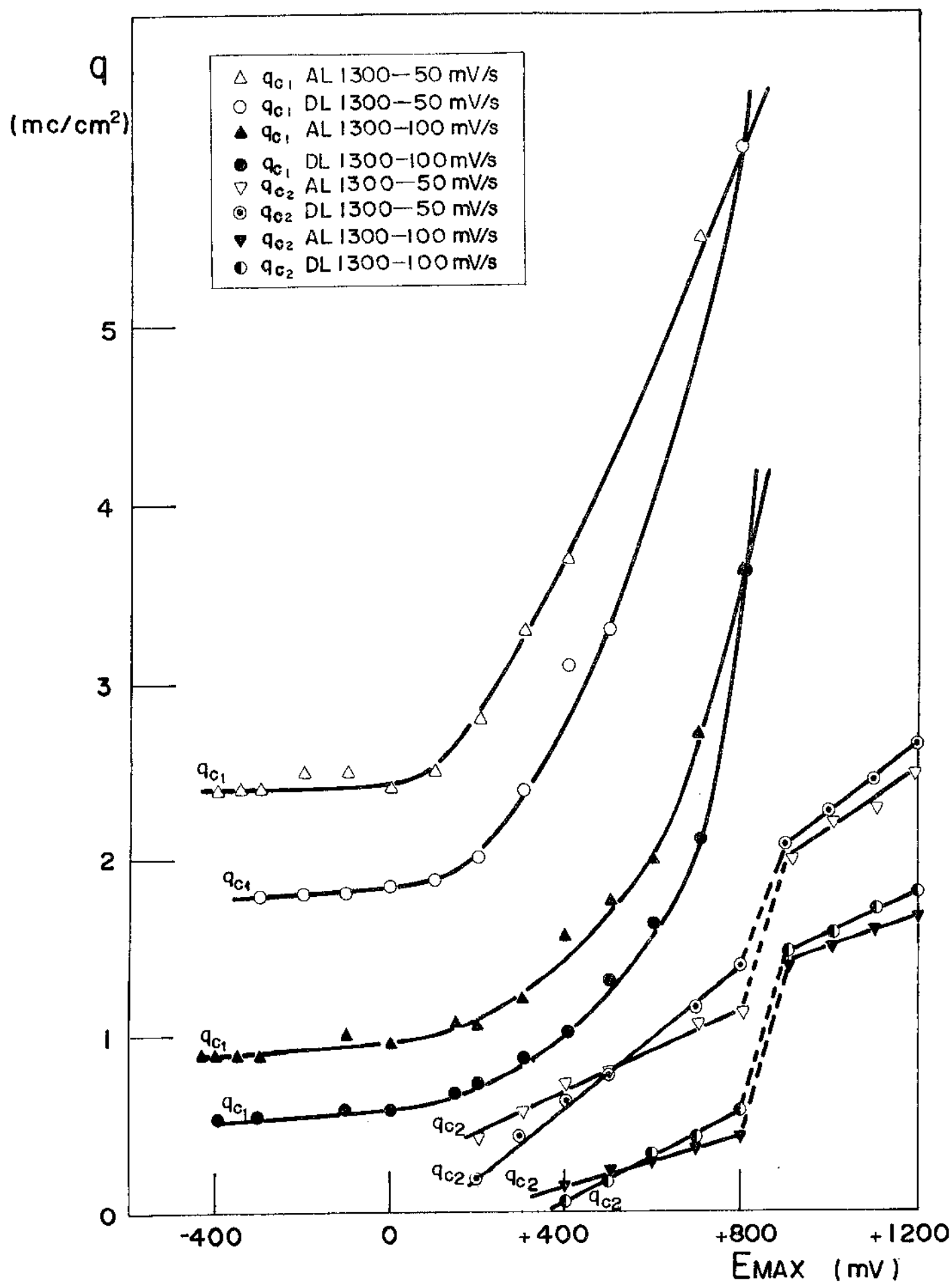
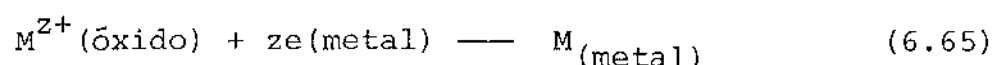


Figura 6.29- Carga do pico c_1 (q_{c1}) e carga do pico c_2 (q_{c2}) versus E_{max} .

Uma análise da carga envolvida na formação do filme de óxido no pico a_1 , comparada com as cargas relativas aos picos c_1 e c_2 indica que somente uma parcela do óxido formado em a_1 é reduzida.

Para que se produza a redução do filme, deve ocorrer uma redução dos íons metálicos na interface metal-filme de acordo com uma reação do tipo



sendo que essa reação libera íons O_2^- que deverão migrar em direção à interface filme-solução. Esses dois processos ocorrerão se houver a geração de um sobrepotencial correspondente. Segundo Vetter⁽³⁸⁾ a distribuição do potencial através do filme pode ser representada de acordo com a Figura 6.30.

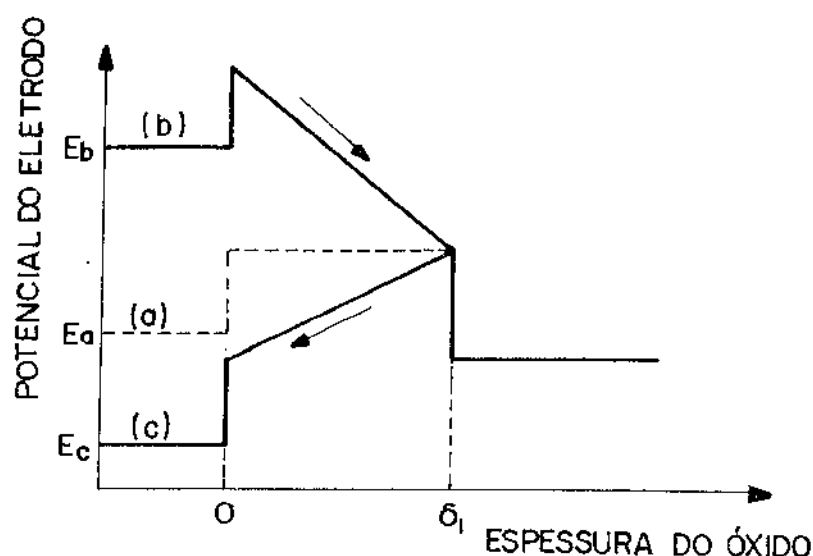


Figura 6.30- Diagrama esquemático do comportamento do potencial através do filme passivo⁽³⁸⁾.

(a) Potencial de Flade: $i = 0$.

(b) Potencial maior do que potencial de Flade: $i = i_{\text{corrosão}}$.

(c) Potencial menor do que potencial de Flade: $i = i_{\text{redução}}$.

Durante a redução, representada pela situação (c) na Figura 6.30, a variação de potencial interno na interface metal-filme e no filme, com relação a seus valores no potencial de Flade (Figura 6.30 a), definem os sobrepotenciais dos processos de corrosão ou de redução. Supõe-se neste caso, reversibilidade ou equilíbrio na interface filme-solução.

Pode-se entender uma redução parcial do filme de óxido, considerando-se que durante a aplicação de um potencial cada vez mais catódico, que possibilite a redução do filme, gera-se na interface metal-filme uma distribuição de cargas, de maneira que as cargas negativas ficam do lado do metal. Como consequência, ocorre um entortamento da banda de condução e de valência que dada a espessura do óxido pode-se considerar linear. Segundo Sato, esses dois fenômenos fazem com que o óxido na superfície da interface filme/solução se transforme num semicondutor degenerado, como indicado na Figura 6.31(a).

Dessa forma, uma determinada região na superfície do filme fica sem campo conforme representado na Figura 6.31 (b). Este fenômeno provoca um impedimento na migração de íons O_2^- que é necessária para o prosseguimento da redução, promovendo conseqüentemente uma detenção do processo de redução.

No caso de filmes nos aços inoxidáveis contaminados com íons de maior valência, (Nióbio num filme de Cr_2O_3) tornam-se mais tipo n, com um aumento no Nível de Fermi, necessitando de menores potenciais catódicos para que o fenômeno de impedimento da redução comece a ocorrer. Este fato explicaria o observado na Figura 6.32, onde o potencial de pico correspondente ao aço AL1300 é mais negativo do que aquele relativo ao aço DL1300.

A Figura 6.33 indica que a carga envolvida no fenô

meno de redução diminui com o aumento da velocidade de varredura. Com o aumento da velocidade de varredura o entortamento das bandas ocorre mais rapidamente precipitando o impedimento da redução pelo mecanismo exposto anteriormente.

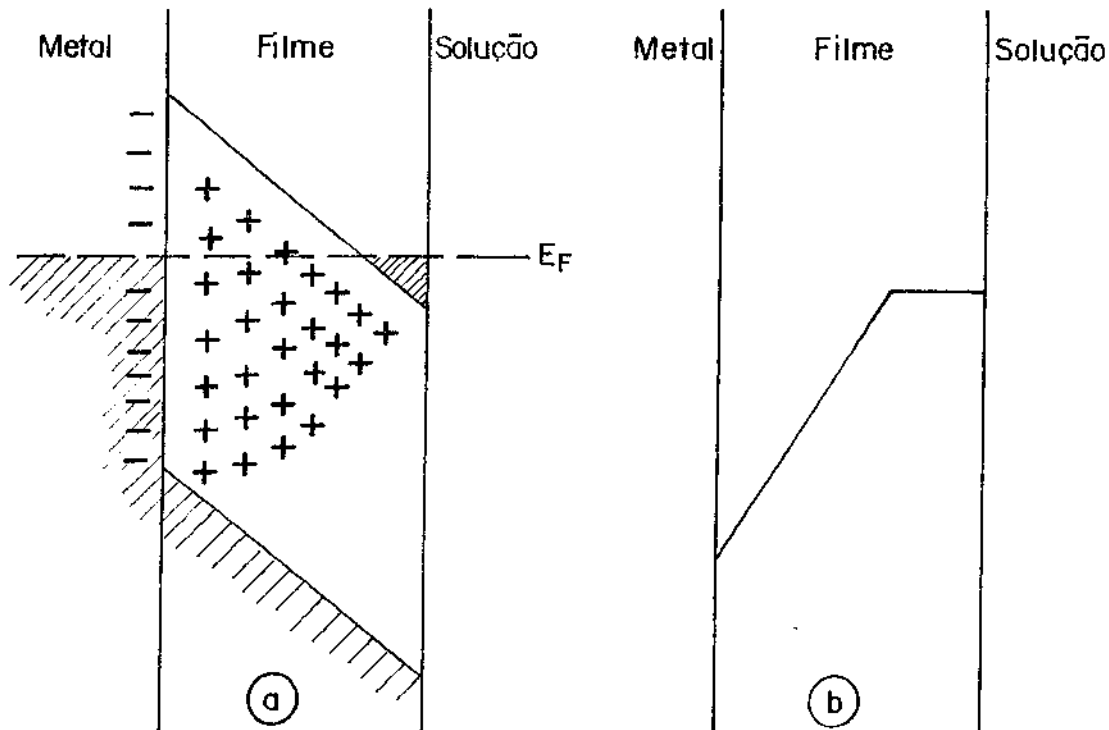


Figura 6.31- Representação esquemática de um semiconductor parcialmente de gerado através de modelo de bandas⁽⁶¹⁾.

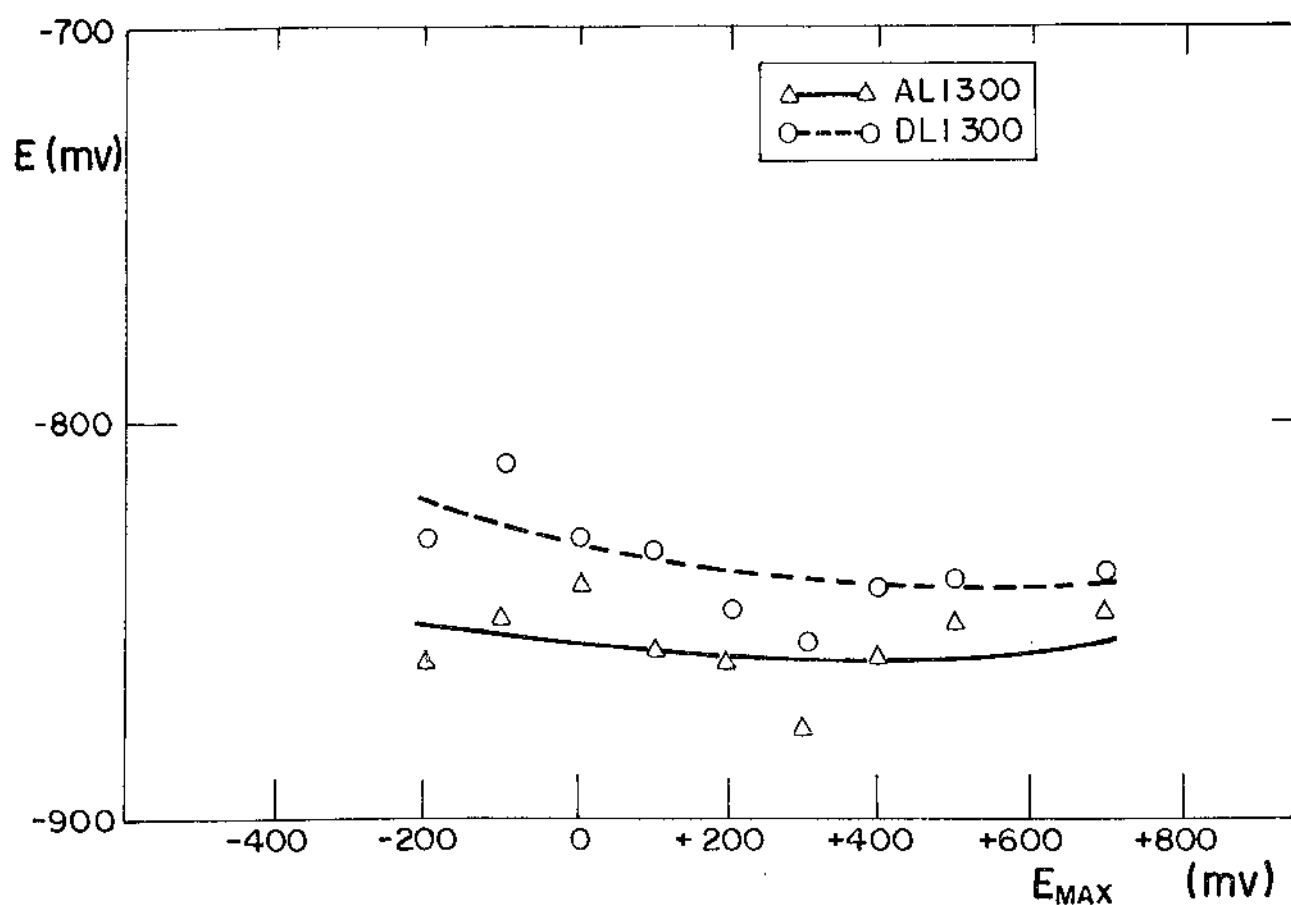


Figura 6.32- Potencial do pico c_1 em função do E_{max} . Velocidade de varredura: 50 mV/seg.

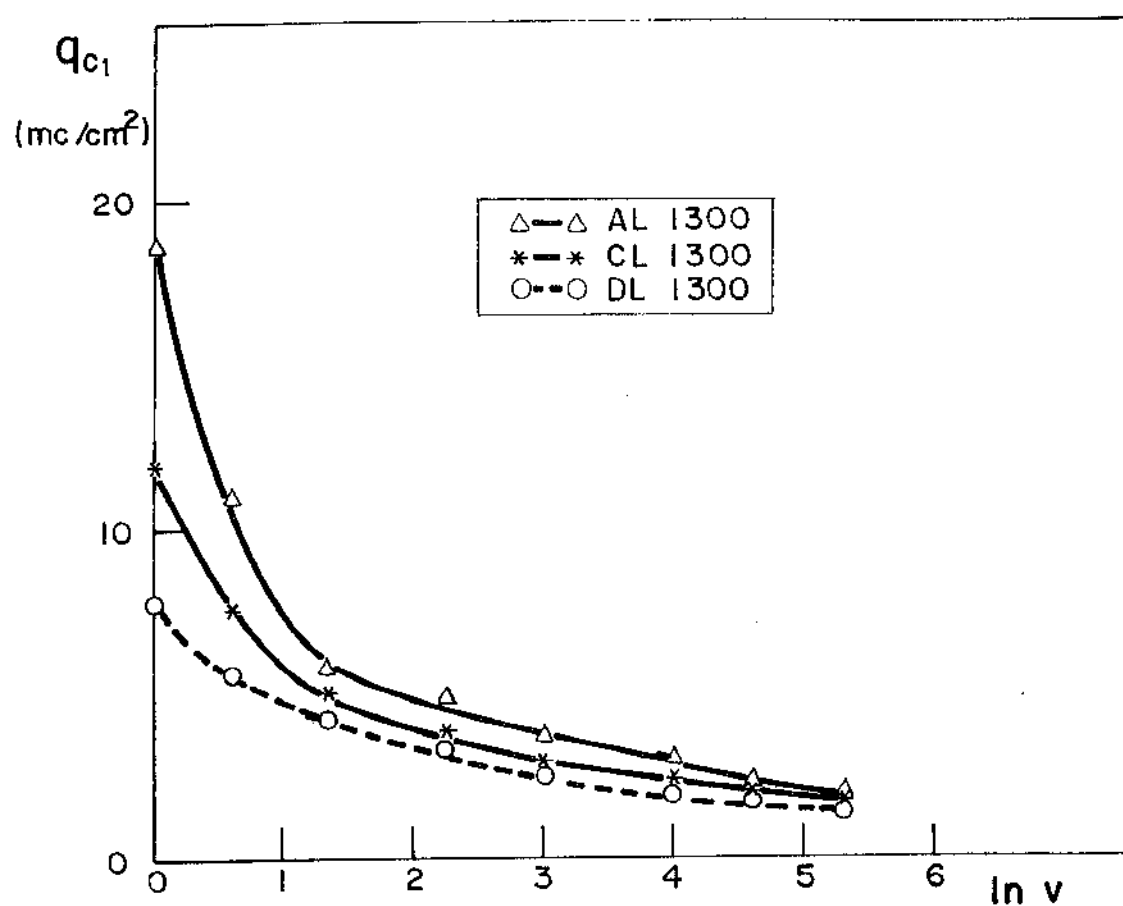


Figura 6.33- Carga do pico c_1 (q_{c1}) versus $\ln v$.

7- CONCLUSÕES

- 7.1- O modelo quantitativo proposto para o crescimento do filme de óxido superficial é válido para o sistema aço inoxidável com ou sem Nióbio em $H_2SO_4 - 2N$.
- 7.2- O crescimento do filme no pico a_1 está controlado por duas reações paralelas que ocorrem sobre a superfície. Uma que está controlada pela reação na interface metal-filme e a outra controlada pela corrente de migração através do óxido, quando este atingir espessura maior ou igual do que a espessura crítica.
- 7.3- A densidade de corrente crítica de passivação diminui com o aumento do teor de Nióbio.
- 7.4- Para amostras solubilizadas em altas temperaturas o Nióbio promove um alargamento da região passiva, devido à presença de íons Nb^{+5} na estrutura do óxido superficial, o que aumenta sua característica semicondutora tipo n.
- 7.5- O coeficiente de transferência de carga na interface metal-filme aumenta com o teor de Nióbio.
- 7.6- O valor de $i_{M/f,2}^O$ aumenta com o teor de Nióbio, o que facilita a passivação a mais baixos potenciais, pois mais rápido fica controlado pela migração através do filme.
- 7.7- Os filmes de óxidos superficiais dopados com Nióbio são

mais estáveis em H_2SO_4 - 2N do que aqueles sem Nióbio, pelo fato de serem mais dificilmente reduzíveis.

7.8- Nos metais de elevado módulo de elasticidade deve-se considerar que o crescimento do filme ocorrerá de forma não uniforme, pois existirá uma distribuição de energia livre superficial numa faixa de energia bastante ampla.

7.9- Na região de transpassividade ocorrem reações no filme de óxido superficial que são dependentes do potencial e da velocidade de varredura. Para velocidades de varredura menor ou igual a 20 mV/s a taxa de transformação do filme é maior que a variação de potencial, o que permite um rearranjo do filme para cada potencial. Para $v > 20$ mV/s a corrente aumenta na varredura anódica porque a taxa de transformação do filme é menor do que a velocidade de varredura. Isto faz que o filme não corresponda â condições estacionárias no potencial correspondente. Da mesma forma, a corrente é menor para mais altas velocidades na varredura catódica porque o filme não corresponde às condições de equilíbrio.

8- SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- 8.1- Verificar se o modelo proposto é válido para o aço inoxidável em meio de H_2SO_4 de diferentes concentrações.
- 8.2- Efeito do envelhecimento eletroquímico na cinética de redução de filmes de óxido superficiais crescidos sobre aços inoxidáveis. Verificação do efeito do Nióbio.
- 8.3- Influência do teor de Nióbio e do envelhecimento eletroquímico na resistência ao pitting de aços inoxidáveis.
- 8.4- Estudo do pico de reativação que aparece nas varreduras no sentido catódico, após varredura anódica até diferentes valores de E_{max} .
- 8.5- Medida do teor de Nióbio no filme de óxido superficial em função do envelhecimento eletroquímico usando técnica de análise de superfície.

9- BIBLIOGRAFIA

- (1) METALS HANDBOOK. 9th. ed. Ohio, ASM, 1980, v.3.
- (2) DEUCHLER, W.; FENTNER, P.; PIEGER, B.; TISCHNER, H.; KRATZER, A. - Pitting and active corrosion behaviour of a duplex cast stainless steel in media used in flue gas desulfurization. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF METALLIC CORROSION, 8, Mainz-Germany, 1981. *Proceedings*. Frankfurt, Dechema, 1981, v. 1, p. 152.
- (3) GROSS, C.J. & ROBINSON, F.P.A.; Effect of the addition of up to 18% manganese on the microstructure and corrosion properties of a 14,5% Chromium Stainless Steel. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF METALLIC CORROSION, 8, Mainz-Germany. *Proceedings*. Frankfurt-Dechema, 1981. v.1, p.114.
- (4) MINICK, G.A. & OLSON, D.L. - Effect of columbium additions in austenitic stainless steel castings to inhibit intergranular corrosion. *Mat. Perf.*, 41, sept. 1975.
- (5) KLODT, D.T. & MINICK, G.A. - *Materials Protection and Performance*, 12: 28, 1973.
- (6) NICHOLSON, R.D. - *Creep rupture of steels for nuclear reactor applications*. Aston University, 1975. (Ph.D. Thesis) 118 p.
- (7) RODRIGUES, J.A. - *Propriedades de tração do Nb policristalino dopado com hidrogênio*. São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, 1980. 235p.
- (8) BIRBAUM, H.K.; GROSSBECK, M.; GAHR, S. - The effects of hydrogen on the mechanical properties and fracture of Zr and refractory metals. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Hydrogen in Metals*. ASM, 1974, p.303.
- (9) BULHÕES, L.O.S. & D'ALKAINE, C.V. - The Niobium electrode in high alkaline solution. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF METALLIC CORROSION, 8, Mainz-Germany. *Proceedings*. Frankfurt-Dechema, 1981. v.1, p. 225-228.
- (10) TELEDYNE WAH CHANG ALBANY. *Columbium*. 1981 (catálogo).
- (11) CAMPOS, M.P. de, Filho. *Introdução à Metalurgia Extrativa e Siderurgia*. LTC, 1981. p.7.

- (12) INFORME Estatístico - Setor Metalúrgico. *Consider*, nº 56, ago. 1982.
- (13) KEATING, F.H. - *Chromium-Nickel Austenitic Steels*. London, Butterworth, 1956.
- (14) PUGH, J.W. & NISBET, J.D. - A study of the Iron-Chromium-Nickel ternary system. *Journal of Metals*, 188: 268, febr. 1950.
- (15) PRYCE, L. & ANDREWS, K.W. - *J. Iron Steel Institute*, 195: 415, 1960.
- (16) BRIGGS, J.Z. & PARKER, T.D. - *The Super 12% Cr Steels*. Climax Molybdenum, 1965.
- (17) SCHNEIDER, H. - *Foundry Trade J.*, 108: 562, 1960.
- (18) HATTERSLEY, B. & HUME-ROTHERY, J. *Iron & Steel Institute*, 207: 683, 1966.
- (19) COHEN, M.; MACHLIN, E.S.; PARANJPE, V.G. - *Thermodynamics in Physical Metallurgy*. Cleveland, ASM, 1950. p.242-270.
- (20) KRISEMENT, O. - *Arch. Eisenhüttenwesen*, 24: 191-198, 1953.
- (21) AVERBACH, B.L.; KULIN, G.A.; COHEN, M. - *Cold working of metals*. Cleveland, ASM, 1949, p. 290-319.
- (22) PICKERING, F.B. - *Heat treatment aspects of metal joining processes*. London, The Iron & Steel Institute, 1972.
- (23) IRVINE, K.J. et al. - *J. Iron & Steel Institute*. 207: 1017, 1969.
- (24) IRVINE, K.J. et al. - *J. Iron & Steel Institute*. 199: 153, 1961.
- (25) HOLMES, B. & DYSON, D.J. - *J. Iron & Steel Institute*, 208: 469, 1970.
- (26) DULIEU, D. & NUTTING, J. - *ISI Spec. Rep.*, 86:140, 1964.
- (27) GURNEY, R.W. - *Proc. Roy. Soc.*, A134, 137, 1931.
- (28) GERISCHER, H. - *Z. Physik. Chemie*, NF26: 223, 1960.
- (29) WAGNER, C. *Corrosion Science*, 5:751, 1965.
- (30) UHLIG, H.H. & KING, P.F. *J. Electrochemical Society*, 106: 1, 1959.

- (31) UHLIG, H.H. *Corrosion Science*, 7:325, 1967.
- (32) KABANOV, B.N. & LEIKIS, D.I. *Z. Elektrochem.*, 62: 660, 1958.
- (33) KOLOTYRKIN, Ya. M. *Z. Elektrochem.*, 62: 664, 1958.
- (34) NAGAYAMA, N. & COHEN, M. *J. Electrochem. Soc.*, 110:670, 1963.
- (35) BRUSIC, V. University of Pennsylvania, 1971. (Ph.D. Thesis).
- (36) SATO, N. & OKAMOTO, M. *J. Electrochem. Soc.*, 111: 197, 1964.
- (37) PAVLOV, D. & POPOVA, R. *Electrochim. Acta*, 15: 1483, 1970.
- (38) VETTER, K.J. *Electrochemical kinetics. Theoretical and Experimental Aspects*. New York, Academic Press, 1967, p. 748.
- (39) DOGONADZE, R.R.; KUZNETSOV, A.M.; CHERNENKO, A.A. *Uspekhi Khimii*, 34: 1779, 1965.
- (40) MORIN, F.J. *Phys. Rev.*, 93: 1195, 1954.
- (41) HOAR, T.P. *J. Electrochem. Soc.*, 117(1): 17c, 1970.
- (42) VETTER, K.J. & GORN, F. *Electrochim. Acta*, 18: 321, 1973.
- (43) OGURA, K. & SATO, K. *Electrochim. Acta*, 25: 857, 1980.
- (44) SEO, M.; MATSUMURA, Y.; SATO, N. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF METALLIC CORROSION, 8, Mainz-Germany. *Proceedings*, Frankfurt-Dechema, 1981, v.1, p.108.
- (45) SCHULTZE, J.W. & HABIB, M.A. *J. Appl. Electrochem.*, 9: 255, 1979.
- (46) STIMMING, U. & SCHULTZE, J.W. *Electrochem. Acta*, 24: 859, 1979.
- (47) RHODIN, T.N. Oxide films on stainless steels. *Corrosion*, 12: 41, 1956.
- (48) RHODIN, T.N. - The relation of thin films to corrosion. *Corrosion*, 12: 465, 1956.
- (49) OKAMATO, G. Passive film of 18-8 stainless steels structure and its function. *Corrosion Science*, 13: 471, 1973.

- (50) OGAWA, H.; OMATA, H.; OKADA, H. Auger Electron Spectroscopic and Electrochemical Analysis of the Effect of Alloying Elements on the Passivation Behaviour of stainless steel. *Corrosion*, 34: 52, 1978.
- (51) SEO, M. & SATO, N. Depth profiles of passive films on iron-base alloys. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF METALLIC CORROSION, 7, Rio de Janeiro - Brasil. *Proceedings*. 1978. v.1, p.176.
- (52) ISHIKAWA, T. Effects of cyclic potential sweep on the electrochemical passivation of stainless steels. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF METALLIC CORROSION, 7, Rio de Janeiro, Brasil. *Proceedings*. 1978. v.1, p. 363.
- (53) SAITO, H.; SHIBATA, T.; OKAMOTO, G. - The inhibitive action of bound water in the passive film of stainless steel against chloride corrosion. *Corrosion Science*, 19: 693, 1979.
- (54) PRÁZÁK, M.; SEN, T.X.; KUCHYŇKA, D. Selective corrosion study by anodic stripping of CrNi Steel. *Electrochim. Acta*, 25: 509, 1979.
- (55) Vu QUANG, K.; TRAISNEL, M.; DAMIE, P.; BAVAY, J.C. Influence of chemical composition and temperature on the passivation of some stainless steels and nickel-based alloys in sulphuric acid. *J. of Applied Electrochem.*, 10: 703, 1980.
- (56) MANNING, P.E. & DUQUETTE, D.J. The effect of temperature (25°-289°C) on pit initiation in single phase and duplex 304L stainless steel in 100 ppm Cl⁻ solution. *Corrosion Science*, 20: 597, 1980.
- (57) BOGAERTS, W.; VAN HAUTE, A.; BRABERS, M.J. Passivity of austenitic stainless steel in high temperature - high pressure aqueous solutions. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF METALLIC CORROSION, 8, Mainz - Germany. Frankfurt-Deckema, 1981. v.1, p.31.
- (58) MCBEE, C.L.; KRUGER, J. - Nature of passive films on Iron-Chromium alloys. *Electrochim. Acta*, 17: 1337, 1972.
- (59) HASHIMOTO, K.; OSADA, K.; MASUMOTO, T.; SHIMODAIRA, S.

Characteristics of passivity of extremelly corrosion-resistant amorphous Iron Alloys. *Corrosion Science*, 16: 71, 1976.

- (60) SATO, N. & NODA, T. Ion migration in anodic barrier oxide films on Iron in acidic phosphate solutions. *Electrochim. Acta*, 22: 839, 1977.
- (61) SATO, N. Anodic breakdown of passive films on metals. *J. Electrochem. Soc.*, 129: 255, 1982.
- (62) SCHNEIDER, H. *Foundry Trade J.*, 108: 562, 1960.
- (63) KEOWN, S.R. & PICKERING, F.B. In: Conference on Creep Strength of Steels and High Temperature Alloys. Sheffield, The Metals Society, 1974.
- (64) NOBREGA, B.N. et al. Caracterização microestrutural de aços Niocor e suas juntas soldadas. *Metalurgia, ABM*, 34: 242, 1978.
- (65) ISORÉ, A.J.; ABDALLA, T.C.; ALEIXO, C. Influência do nitrogênio, do tamanho de grão e do encruamento sobre o limite de escoamento de um aço austenítico ao manganês tipo DIN W Nr 1.3817 (0,5C-19Mn-4Cr). In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 37, 1982. *Resumos*. v.1, p.44.
- (66) IRVINE, K.J.; GLADMAN, T.; PICKERING, F.B. The strength of austenitic stainless steels. In: PICKERING, F. B. ed. *The metallurgical evolution of stainless steels*. London, ASM, 1979, p. 379.
- (67) KURI, S.E.; DIANES, D.R. Efeito da adição de Nióbio na dopagem eletrolítica de aços inoxidáveis austeníticos. In: I CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM ENGENHARIA, I, 1982. *Resumos*, v.1, p.95.
- (68) HANSEN, C. Constitution of binary alloys. New York, 1958.
- (69) D'ALKAINE, C.V. Voltametry at solid electrodes. Differential equation for one of the cases of a solid electrode given an insoluble quasi non-conducting film. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 3. *Resumos*. São Carlos, 1982, p. 349.
- (70) SHIBATA, T. & OKAMOTO, G. Effect of the potential of etching treatment and passivation treatment on the stability of passive stainless steels. *Boshoku Gijutsu*,

21(6): 263, 1972.

- (71) EBERSBACH, U.; SCHWABE, K.; RITTER, K. On the kinetics of the anodic passivation of Iron, Cobalt and Nickel. *Electrochim. Acta*, 12: 927, 1967.
- (72) OKAMOTO, G. & SHIBATA, T. Tracer study of bound water in the passive film formed on stainless steels. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF METALLIC CORROSION, 3, Moscow. *Proceedings*. 1969, v.1, p. 396.
- (73) FAULKNER, L.R. & BARD, A.J. *Electrochemical Method*. John Aley ed., p.96.
- (74) MULLER, W.J. *Z. Elektrochem.*, 33: 401, 1927.
- (75) FROMHOLD, A.T., Jr. Space-charge effects on anodic film formation. In: DIGGLE, J.W., ed. *Oxides and oxides films*. New York, Marcel Dekker, 1976, v.3, p.6.
- (76) DIGGLE, J.W. Dissolution of oxides phases. In: DIGGLE, J.W., ed. *Oxides and oxides films*. New York, Mardel Dekker, 1976, v.2, p.289.
- (77) VETTER, K.J. *Z. Elektrochem. Angew Phys. Chem.*, 55: 274, 1951.
- (78) VETTER, K.J. & GORN, F. *Werkstoffe und Korrosion*. 21: 703, 1970.
- (79) NICHOLSON, R.S. & SHAIN, J. *Anal. Chem.*, 36: 706, 1964; 37: 178, 1965; 37: 190, 1965.
- (80) D'ALKAINE, C.V. A ser publicado.
- (81) PARSONS, R. *Ann. Univ. Ferrara Sez*, 5: Suppl. 5/3, 1970.
- (82) GUIDELLI, R. & FORESTI, M.L. *Electrochim. Acta*, 18: 301, 1973.
- (83) GERISCHER, H. *Z. Physik. Chem. NF* 26, 1960, p. 223-225.
- (84) GERISCHER, H. *Nat. Bur. Stand. Publication*, 455, 1976.
- (85) DICKERTMANN, D. & SCHULTZE, J.W. & VETTER, K.J. *J. Electroanal. Chem.*, 55: 429, 1974.
- (86) STIMMING, U. & SCHULTZE, J.W. *Ber Bunsen. Phys. Chem.*, 80: 1297, 1976.

- (87) OKAMOTO, G.; SUGITA, T.; NISHIYAMA, S. & TACHIBANA, K.
In: NACE, ed. *Passivity and its breakdown of Iron and Base Alloys*. Houston, USA, 1976, p. 106.
- (88) CROLET, J.L.; SERAPHIN, J. & TRICOT, R. *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 74: 281, 1977.
- (89) MACHIN, R. & GUHA, P. *Werkstoffe und Korrosion*, 25: 40, 1974.
- (90) CABRERA, N. & MOTT, N. *Rep. Progr. Phys.*, 12: 163, 1949.
- (91) LIDIARD, A. In: FLUGGE, S., ed. *Handbuch der Physik*, Springer Verlag, Berlim, 1957, p. 246.
- (92) PRAZÁK, M. Comunicação pessoal.
- (93) BULHÕES, L.O. & JOANNI, E. Corrosão do Nióbio em 98% H_2SO_4 na faixa de temperatura de 25-80 °C. *Anais da 6^a Reunião Latinoamericana de Eletroquímica y Corrosion*. México, 1983, p. 184.
- (94) ANDERSON, J.C.; LEAVER, K.D.; ALEXANDER, J.M. & RAWLINGS, R.D. *Materials Science*. Thomas Nelson and Sons ed., England, 2nd edition, 1974, p. 179.
- (95) D'ALKAINE, C.V. A ser publicado.
- (96) SCULLY, J.C. *Fundamentos de la corrosión*. Editora Alhambra S/A. Espanha, 1968, p. 13.