

Efeito do tratamento de passivação química na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e austenítico AISI 316L

Effect of chemical passivation treatment on pitting corrosion resistance of AISI 430 and AISI 316L stainless steels

Adilar Gonçalves dos Santos Jr.¹, Luciano Volcanoglo Biehl¹,
Leonardo Marasca Antonini²

¹Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande, RS, Brasil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPMec. e-mail: adilargsj@gmail.com, lucianobiehl@furg.br.

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPG3M. e-mail: leomantonini@gmail.com

RESUMO

Com o intuito de evitar ou minimizar a corrosão por pite dos aços inoxidáveis é possível aprimorar a capacidade protetiva da camada passiva dessas ligas, e um dos métodos para se obter esse resultado é o tratamento superficial de passivação química. Nesse contexto foi investigado o efeito do tratamento de passivação química com ácido nítrico na resistência à corrosão por pite e no acabamento superficial dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e austenítico AISI 316L em meio contendo cloreto. Para isso duas condições superficiais foram utilizadas para cada material: superfície lixada e superfície passivada quimicamente conforme a norma ASTM A967/967M. O acabamento superficial foi caracterizado pela avaliação da rugosidade média e análise visual por microscopia óptica. O comportamento frente à corrosão foi avaliado através de ensaios de polarização anódica cíclica em 0,6 M NaCl conforme norma ASTM G61 e a morfologia dos pites foi caracterizada por microscopia óptica. De acordo com os resultados, a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis AISI 430 e AISI 316L submetidos ao tratamento de passivação tiveram os potenciais de pite e de repassivação aumentados em relação ao valor obtido com a superfície lixada, ou seja, tiveram sua resistência à corrosão por pite melhorada.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis; Passivação química; Corrosão por pite; Resistência à corrosão; Polarização anódica cíclica.

ABSTRACT

In order to avoid or minimize the pitting corrosion on stainless steels it is possible to enhance the protective capacity of the passive layer from these alloys and one of the methods to obtain this result is the chemical passivation treatment. In this context, the effect of the passivation treatment with nitric acid on pitting corrosion resistance and surface finishing of the AISI 430 and AISI 316L stainless steels in chloride containing media was investigated. To that, two surface conditions are studied for each material: abraded surface and chemically passivated surface according to ASTM A967/967M. The surface finishing was characterized by roughness evaluating and visual analysis through optical microscopy. The corrosion behavior was evaluated by cyclic anodic polarization tests in 0.6M NaCl according to ASTM G61 and the morphology of pitting corrosion was characterized by optical microscopy. According to the results, the chemical passivation treatment had no significant effect on the surface finishing of both steels. Regarding to the pitting corrosion resistance, the AISI 430 and AISI 316L stainless steels subjected to the passivation treatment had the pitting and repassivation potentials increased in relation to the value obtained with the ground surface, that is, the pitting corrosion resistance was improved.

Keywords: Stainless steels; Chemical Passivation; Pitting Corrosion; Corrosion resistance; Cyclic Anodic Polarization.

1. INTRODUÇÃO

Uma das características mais relevantes dos aços inoxidáveis é a sua excelente resistência à corrosão quando comparados aos aços convencionais, entretanto essas ligas não são imunes a esse tipo de dano, sendo suscetíveis principalmente à corrosão localizada. Este tipo de ataque ocorre geralmente na forma de corrosão por pite, a qual é caracterizada por uma ação consideravelmente rápida e ineficácia do uso de sobre espessura de metal na sua prevenção [1]. Além disso, sua detecção é dificultada por uma perda de massa quase desprezível, pequeno tamanho dos pites e ainda encobrimento dos pites pelos próprios produtos da corrosão [2]. Estes aspectos da corrosão por pite podem levar a graves consequências, como por exemplo a falha de um equipamento devido a perfuração ou sítio de iniciação de uma trinca [3].

A suscetibilidade à corrosão por pite pode variar conforme a classe de aço inoxidável, uma vez que estes são classificados de acordo com a microestrutura que apresentam à temperatura ambiente, o que é definido pela composição química e pelo tratamento térmico aplicado [4]. Neste contexto, o aço inoxidável AISI 430 é classificado como ferrítico e o aço inoxidável AISI 316L como austenítico, e na comparação entre essas duas famílias de aços inoxidáveis, geralmente os aços austeníticos são mais resistentes à corrosão, tanto generalizada quanto por pite [1]. Uma estimativa da resistência à corrosão por pite de um aço inoxidável pode ser feita através de sua composição química pela determinação do índice PRE (Pitting Resistance Equivalent) [4] dado pela equação 1, que leva em conta os principais elementos responsáveis por conferir essa característica à estas ligas.

$$PRE = \%Cr + 3,3\%Mo + 30\%N \quad (1)$$

Entretanto, além da composição química, existem outras variáveis influenciadoras, como por exemplo a condição superficial do aço [5].

Uma das principais características quanto à superfície dos aços inoxidáveis é que estes formam naturalmente uma camada passiva aderente e impermeável quando expostos ao ar, a qual é responsável pela resistência à corrosão destas ligas, já que representa uma barreira física entre a superfície metálica e o ambiente [1]. Porém, a camada passiva pode apresentar irregularidades, como por exemplo inclusões não metálicas, o que torna o aço mais susceptível à corrosão localizada. Uma forma de homogeneizar esta camada é através do tratamento superficial de passivação química, o qual atua removendo íons de ferro e outros contaminantes [6], além de aprimorar a capacidade protetiva da camada passiva devido ao seu enriquecimento de cromo [7], o que pode resultar em uma maior resistência à corrosão por pite.

Quanto à caracterização da resistência à corrosão por pites de um material, os métodos eletroquímicos são comumente empregados, sendo o ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica um dos mais usuais. Neste ensaio é gerada uma curva de potencial versus corrente, onde o potencial de pite E_p é definido no ponto onde a curva de polarização anódica experimenta um aumento abrupto no valor da corrente. O potencial de repassivação E_{rep} é determinado de acordo com o valor de potencial onde a curva de polarização reversa descendente atinge a curva de polarização anódica ascendente ou quando o potencial de corrosão é alcançado [8].

A resistência de um material à corrosão por pite é determinada através da utilização desses potenciais, uma vez que acima de E_p há a formação e propagação de pites que crescem continuamente (chamados de pites estáveis), entre E_p e E_{rep} não há a formação de tais pites, entretanto se a iniciação tiver ocorrido em potenciais mais altos existe a possibilidade desses pites se propagarem, e abaixo de E_{rep} o material é considerado imune à corrosão por pite [9]. Dessa forma, aços inoxidáveis com valores mais elevados (mais positivos) de potencial de pite e potencial de repassivação são mais resistentes à corrosão por pite [3].

O efeito da passivação química sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis foi investigada por diversos autores [7, 10-17]. BARBOSA [10] submeteu um aço AISI 316 a passivação em uma solução com 20% HNO_3 a 50°C e através de ensaios de polarização potenciodinâmica à temperatura ambiente encontrou um ganho de 250 mV no potencial de pite em relação a uma superfície polida. NOH *et al.* [11] pesquisaram o efeito de diversas concentrações de ácido nítrico (até 50%) no aço AISI 316, e encontraram o maior potencial de pite para a solução de 20% HNO_3 , em testes de polarização potenciodinâmica a 70°C.

HASTUTY *et al.* [17] através de ensaios de polarização potenciodinâmica não encontraram melhora no potencial de pite de um aço AISI 430 submetido a passivação química em 32% HNO_3 a 25°C em relação a uma amostra não tratada. Por outro lado, HONG *et al.* [7] investigaram o efeito de diferentes concentrações de banhos com HNO_3 na resistência à corrosão por pite do aço AISI 430 através de ensaios de polarização potenciodinâmica, encontrando os melhores resultados para a configuração de 61% HNO_3 , 60 minutos a 50°C, em que a melhora no potencial de pite em relação a superfície polida foi de 465 mV.

Apesar do efeito da passivação química já ter sido alvo de investigações tanto para o aço AISI 430 quanto para o aço AISI 316L, é possível observar que os trabalhos realizados apresentam parâmetros diversos quanto a aplicação do tratamento de passivação. Por esse motivo, nesta pesquisa foi adotado o procedimento de passivação química normatizado pela norma ASTM A967, cujo objetivo foi investigar a influência desse tratamento superficial de passivação química sobre o acabamento superficial e sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e austenítico AISI 316L em meios contendo cloreto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química e o índice PRE de cada aço utilizado nesse estudo são exibidos na Tabela 1. Para a determinação da composição química foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica Foundry-Master Pro da fabricante Oxford Instruments.

Tabela 1: Composição química e índice PRE dos aços utilizados na pesquisa (% em massa)

Aço Inoxidável	Fe	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	N	PRE
AISI 430	81,0	0,05	0,40	0,41	17,6	0,20	0,03	0,02	0,01	0,01	0,12	21,3
AISI 316L	67,2	0,03	1,62	0,53	17,9	10,0	2,2	0,02	0,01	0,09	0,08	27,6

Os corpos de prova foram confeccionados embutindo-se a amostra metálica em baquelite de tal forma que nos testes de polarização cíclica somente 1 cm² do aço ficasse exposto à solução contendo cloreto, procedimento esse indicado pela norma ASTM G61 [18]. Para cada material foram preparadas duas condições superficiais:

- Lixamento: lixamento mecânico com lixas d'água de granulometria 600. Essa granulometria foi selecionada com base no acabamento superficial indicado na norma ASTM G61 [18];
- Lixamento e passivação química: lixamento mecânico até a lixa 600, como realizado na primeira condição, com posterior imersão dos corpos de prova em solução aquosa solução aquosa obtida a partir de ácido nítrico (HNO₃) 65%, conforme indicado na Tabela 2 e baseado nas especificações da norma ASTM A967 [6].

Tabela 2: Parâmetros utilizados na passivação química dos aços inoxidáveis.

Aço Inoxidável	Solução (diluída em água destilada)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
AISI 430	25% vol./vol. de	30	55
AISI 316L	ácido nítrico	40	25

Ao final dos tratamentos superficiais, tanto de lixamento quanto de passivação química, os corpos de prova foram lavados em água deionizada e secos ao ar ambiente durante 48 horas, com posterior armazenamento em dessecador antes de serem submetidos aos ensaios de corrosão. Para cada condição superficial foram preparadas três amostras. Um corpo de prova para caracterização da superfície e dois para os testes de polarização cíclica.

Na caracterização da superfície, os corpos de prova foram analisados por microscopia óptica através de um microscópio óptico da marca Olympus GX 51S. Adicionalmente, a rugosidade micrométrica de cada superfície foi medida através de um rugosímetro da marca Mitutoyo modelo SJ – 201P, sendo realizadas cinco medições para cada corpo de prova.

Na avaliação da resistência à corrosão por pite foram realizados ensaios eletroquímicos de polarização cíclica, sendo determinados o potencial de corrosão, o potencial de pite e o potencial de repassivação de cada corpo de prova. Os ensaios foram desenvolvidos em um potenciostato da marca PalmSens, modelo EmStat2, e as curvas de polarização cíclica foram obtidas com o emprego do software PsTrace 4.6, fornecido pelo fabricante do potenciostato.

Na montagem da célula eletroquímica utilizou-se um sistema com três eletrodos: eletrodo de trabalho (material em análise); contra-eletrodo (fio de platina); eletrodo de referência de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl (KCl 3M)). Como eletrólito foi utilizada uma solução aquosa aerada de 0,6M NaCl. Os ensaios foram conduzi-

dos a 25°C e após cada ensaio a solução era substituída por uma nova visando evitar a contaminação do eletrólito.

Anteriormente aos ensaios de polarização, os corpos de prova foram expostos ao eletrólito durante 50 minutos para ambientação. Posteriormente iniciou-se a polarização varrendo o potencial desde -0,4 V com velocidade de varredura de 1 mV/s, sendo que a reversão do potencial foi realizada quando a corrente atingiu $5 \times 10^3 \mu\text{A}$, conforme ASTM G61 [18]. Foram realizadas duas curvas cíclicas para cada condição superficial, totalizando quatro curvas por material.

Por fim, realizou-se a análise da morfologia dos pites provenientes dos ensaios eletroquímicos através de imagens geradas em um microscópio óptico da marca Olympus GX 51S.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 são exibidos os valores de rugosidade média micrométrica (Ra) para cada material de acordo com o tratamento de superfície recebido e nas Figuras 1 e 2 são exibidas as micrografias óticas da superfície destes aços.

Conforme a Tabela 3, os dois materiais na condição de superfície lixada apresentaram valores de rugosidade média (Ra) condizentes com o demonstrado por COSTA *et al.* [19], que encontraram valores abaixo de 0,1 μm para os aços inoxidáveis AISI 316L e AISI S32750 com acabamento lixado na granulometria 500; e PELTZ *et al.* [20] que encontraram $0,04 \pm 0,01 \mu\text{m}$ para um aço inoxidável AISI 430 com acabamento lixado na granulometria 1200.

Tabela 3: Rugosidade Ra (μm) para cada material de acordo com o tratamento de superfície.

Aço Inoxidável	Ra (μm)	
	Amostras lixadas	Amostras lixadas e passivadas
AISI 430	$0,04 \pm 0,004$	$0,04 \pm 0,01$
AISI 316L	$0,06 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$

Na avaliação da influência do tratamento de passivação química sobre o acabamento superficial dos aços inoxidáveis é possível observar pelas micrografias das Figuras 1 e 2 que as superfícies submetidas ao tratamento superficial de passivação química apresentaram em menor evidência as marcas provenientes do lixamento mecânico, entretanto do ponto de vista quantitativo não ocorreu efeito significativo, uma vez que a ordem de grandeza da rugosidade média (Ra) foi a mesma para ambos tratamentos superficiais.

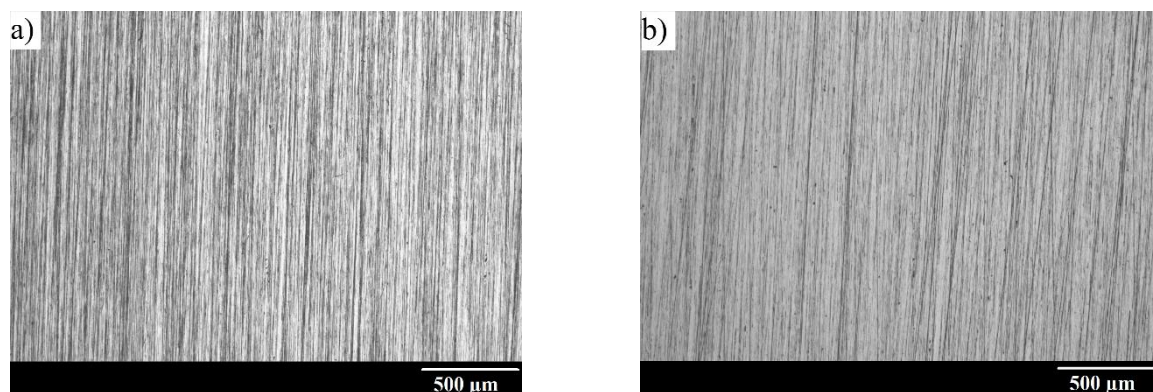


Figura 1: Micrografias do aço AISI 430 com tratamento de superfície: a) Amostra lixada; b) Amostra lixada e passivada.

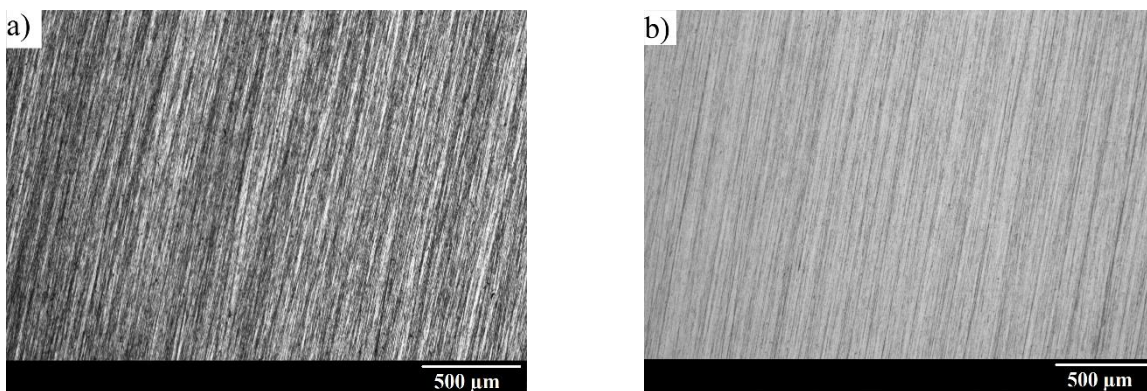


Figura 2: Micrografias do aço AISI 316L com tratamento de superfície: a) Amostra lixada; b) Amostra lixada e passivada.

Nas Figuras 3 e 4 estão exibidas as curvas de polarização cíclica e a morfologia da corrosão por pite dos aços AISI 430 e AISI 316 e na Tabela 4 estão apresentados os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_{rep}).

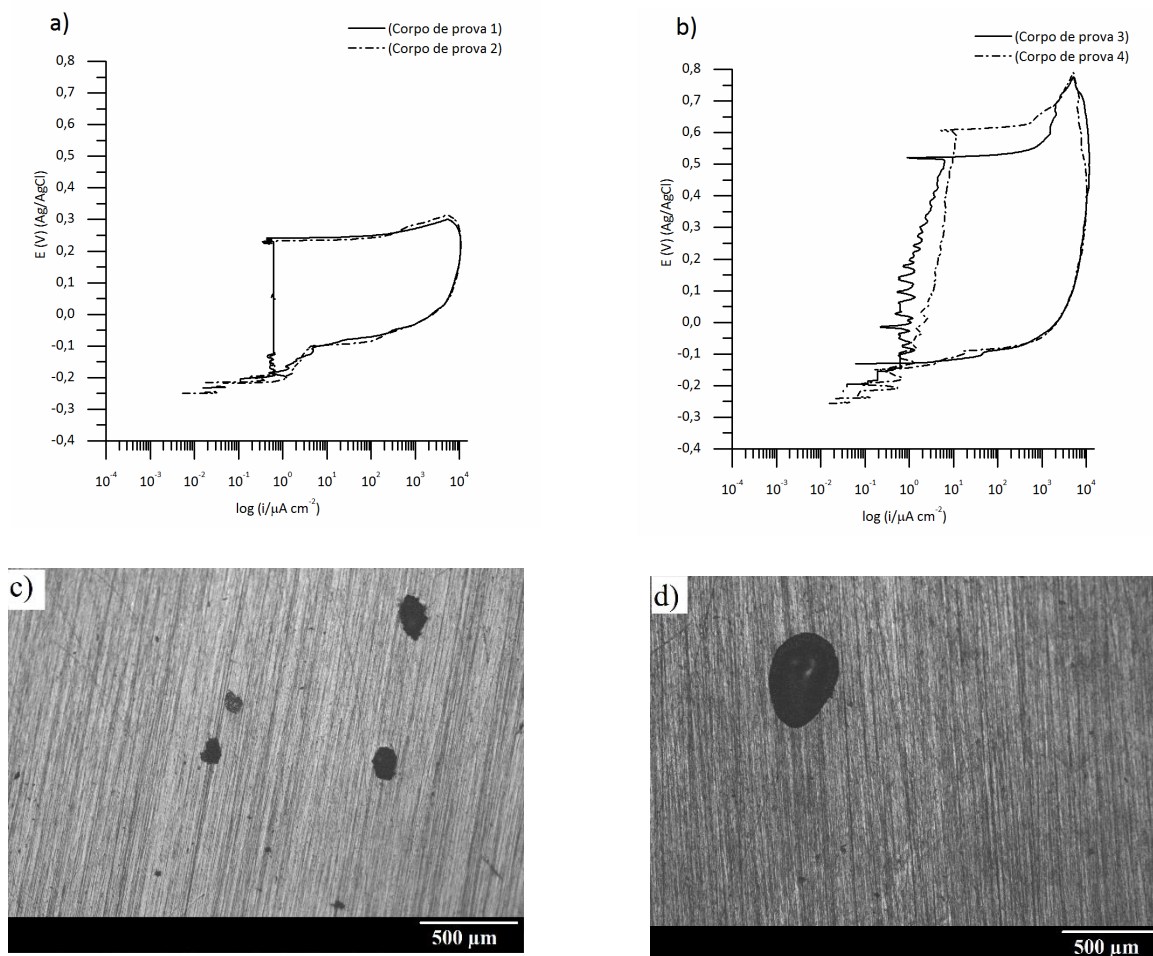


Figura 3: Avaliação da corrosão por pite do aço inoxidável AISI 430. Curvas de polarização cíclica da superfície: a) amostra lixada, b) amostra lixada e passivada. Morfologia dos pites da superfície: c) amostra lixada, d) amostra lixada e passivada.

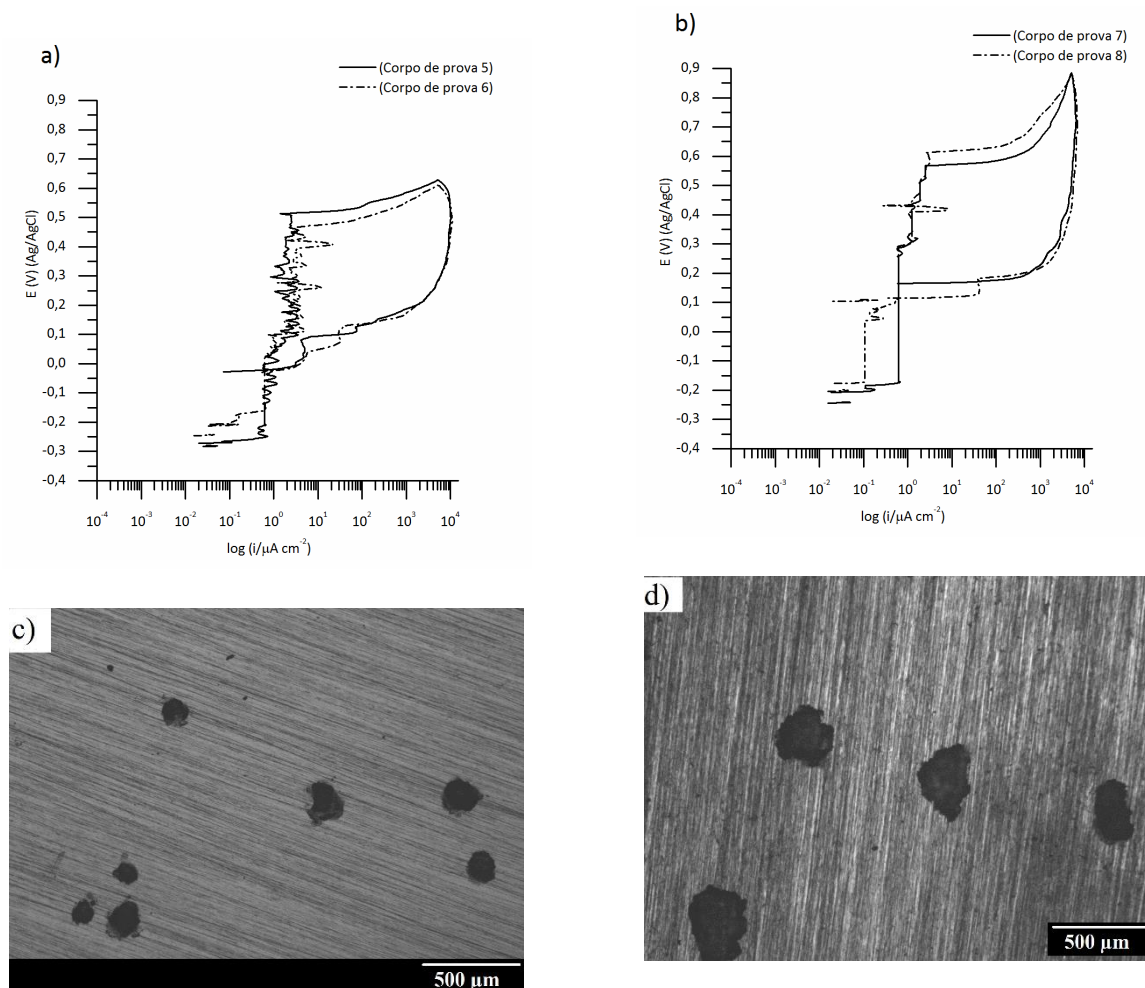


Figura 4: Avaliação da corrosão por pite do aço inoxidável AISI 316L. Curvas de polarização cíclica da superfície: a) amostra lixada, b) amostra lixada e passivada. Morfologia dos pites da superfície: c) amostra lixada, d) amostra lixada e passivada.

Tabela 4: Resultados dos potenciais (mV) obtidos dos ensaios de polarização cíclica.

Aço Inoxidável / Condição superficial	Corpo de prova	E _{corr} (mV/Ag AgCl KCl3M)	E _p (mV/Ag AgCl KCl3M)	E _{rep} (mV/Ag AgCl KCl3M)
AISI 430 lixado	Corpo de prova 1	-227	233	-183
	Corpo de prova 2	-244	225	-218
AISI 430 lixado e passivado	Corpo de prova 3	-220	520	-130
	Corpo de prova 4	-251	606	-148
AISI 316L lixado	Corpo de prova 5	-273	513	-20
	Corpo de prova 6	-241	466	-27
AISI 316L lixado e passivado	Corpo de prova 7	-198	611	115
	Corpo de prova 8	-239	565	165

É importante enfatizar que os resultados de potencial obtidos neste trabalho foram medidos em relação a um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata Ag/AgCl (KCl 3M), com 210 mV contra o eletrodo normal de hidrogênio (ENH) [21]. Na literatura, boa parcela dos trabalhos utiliza um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, com 241 mV contra o ENH (22). Por isso, para comparar os resultados obtidos em relação a diferentes eletrodos de referência é necessário converter as medidas. No caso

da comparação ser entre o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata e o de calomelano saturado (ECS), 31 mV deve ser subtraído do valor obtido com o eletrodo Ag/AgCl (KCl 3M).

Outro ponto a ser destacado é a variação nos resultados inerente aos ensaios de polarização. BABOIAN *et al.* [8] organizaram uma série de testes para verificar a reprodutibilidade destes ensaios na determinação da resistência à corrosão por pite. Analisando os resultados de cinco laboratórios, os autores mostraram que há uma elevada variação nos valores de E_{corr} e E_p quando comparados aos valores de E_{rep} . Por exemplo, para o aço inoxidável AISI 304 o potencial de corrosão variou de -102 a -480 mV e o potencial de pite variou de 40 a 240 mV, por outro lado o potencial de repassivação apresentou resultados dentro do intervalo de -160 a -200 mV. Está claro que o potencial de repassivação apresenta uma menor sensibilidade às variáveis do experimento. Além da variação nos resultados proveniente de diferentes laboratórios, é possível encontrar na literatura a mesma tendência em trabalhos realizados por um mesmo autor, como por exemplo MOAYED *et al.* [23] encontraram E_p variando de 95 a 178 mV para um aço inoxidável 17-4 PH. Nesta pesquisa foram encontrados resultados que se enquadram nas variações apresentadas na literatura, como mostra a Tabela 4, com exceção do valor do potencial de repassivação do aço AISI 316L lixado e passivado, o qual apresenta uma variação maior desse valor, entretanto esse comportamento não teve influência decisiva nas conclusões quanto ao efeito do tratamento de passivação química na resistência à corrosão por pite, já que a melhora em relação à superfície somente lixada é evidente.

Em relação ao comportamento frente à corrosão do aço inoxidável AISI 430 é possível observar que há grande discrepância dos resultados apresentados na literatura, como mostra a Tabela 5. Na avaliação da superfície lixada os resultados do potencial de corrosão E_{corr} encontrados neste trabalho se aproximam dos valores obtidos por HONG *et al.* [7] e estão dentro do intervalo apresentado por BABOIAN *et al.* [8]. Quanto aos resultados do potencial de pite E_p foram encontrados valores próximos aos obtidos por HASTUTY *et al.* [17]. Não foram encontrados resultados do potencial de repassivação E_{rep} para o aço AISI 430 nas referências estudadas.

No que diz respeito ao efeito do tratamento de passivação química sobre a resistência à corrosão deste aço (AISI 430), analisando o índice E_{corr} não é possível apontar alguma melhora. Por outro lado, o tratamento promoveu uma melhora substancial na capacidade protetiva da camada passiva, uma vez que o incremento do E_p é evidente e se encontra na mesma ordem de grandeza do incremento desse potencial encontrado por HONG *et al.* [7]. O mesmo foi verificado para o potencial de repassivação E_{rep} . Os resultados de E_p e E_{rep} indicam que a iniciação dos pites é dificultada pelo tratamento de passivação química já que estes ocorreriam somente em potenciais mais elevados, além disso, uma vez iniciados, os pites cessariam de se propagar em potenciais mais positivos do que os encontrados para a superfície lixada, ou seja, o aço inoxidável na condição passivada atingiria a região de imunidade (abaixo de E_{rep}) em potenciais mais elevados.

Outro aspecto relevante é que na curva de polarização cíclica é exibida uma maior carga anódica (área entre E_p e E_{rep}) para condição superficial passivada, como mostram as Figuras 3a e 3b, indicando uma maior dissolução de material, o que pode ser verificado através da morfologia dos pites apresentadas nas Figuras 3c e 3d, onde é possível observar que os pites formados na superfície lixada são menores em relação à superfície passivada. Isso se deve ao fato do tratamento superficial aplicado ter ocasionado um incremento no potencial de pite mais significativo que no potencial de repassivação, isso significa que, apesar dos pites iniciarem somente em potenciais bem mais elevados, estes irão continuar se propagando em potenciais mais baixos que E_p até que E_{rep} seja alcançado, dessa forma a carga anódica, e conseqüentemente a área corroída, foi maior para os corpos de prova submetidos ao tratamento de passivação, porém isso só ocorre porque a faixa de potencial na curva de polarização cíclica dessa condição superficial é mais abrangente do que da superfície lixada.

Tabela 5: Potenciais eletroquímicos (mV) reportados na literatura para o aço inoxidável AISI 430.

Referência	Parâmetros do ensaio	Condição superficial	E_{corr}	E_p
HONG <i>et al.</i> [7]	Solução 0.6M NaCl, 25° C, varredura: 0.3 mV/s vs ECS.	Só lixado até granulometria 1000	-225	455
		Lixado (gr. 1000) e passivado em 10% HNO ₃ por 60 min a 50° C.	-95	780
HASTUTY <i>et al.</i>	Solução 0.5M NaCl, 25° C,	Só lixado até granu-	Não avali-	Aprox.

[17]	varredura: 10 mV/s vs Ag/AgCl/sat.	lometria 1000	ado	250
		Lixado (gr. 1000) e passivado em 32% HNO ₃ por 174 min. a 25° C.	Não avaliado	Aprox. 250
PELTZ <i>et al.</i> [20]	Solução 0.05M NaCl, -° C, varredura: 1 mV/s vs ECS.	Só lixado até granulometria 1200	-150	350
BABOIAN <i>et al.</i> [8]	Solução 0.6M NaCl, 25° C, varredura: 0.16 mV/s vs ECS.	Só lixado até granulometria 600	+57 a -600	Aprox. -200
WILDE <i>et al.</i> [9]	Solução 1M NaCl, 25° C, varredura: 0.16 mV/s vs ECS.	Só lixado	-492	35 a -185

Sobre o comportamento frente à corrosão do aço inoxidável AISI 316L não há semelhança nos resultados apresentados por diferentes trabalhos os quais realizaram estudos com soluções próximas à utilizada nesse trabalho de pesquisa, como mostra a Tabela 6. Avaliando os resultados obtidos para a superfície lixada é possível verificar que os três potenciais (E_{corr} , E_p , E_{rep}) se encontram dentro do intervalo apresentado pela literatura, entretanto essa falta de reprodutibilidade sugere que é mais consistente fazer a comparação entre os resultados obtidos dentro de uma mesma pesquisa.

Tabela 6: Potenciais eletroquímicos (mV) reportados na literatura para o aço inoxidável AISI 316/ 316L.

Referência	Parâmetros do ensaio	Condição superficial	E_{corr}	E_p	E_{rep}
BARBOSA [10]	Solução: água do mar, temperatura ambiente, varredura: 1 mV/s vs Ag/AgCl/sat.	Só lixado até granulometria 600	-350	50 ± 70	Não avaliado
		Lixado (gr. 600) e passivado em 20% HNO ₃ por 30 min a 50° C.	-25	300 ± 40	Não avaliado
NOH <i>et al.</i> [11]	Solução: 1M NaCl, 70°C, varredura: 0.02 mV/s vs ECS.	Só lixado até granulometria 600	Não avaliado	Aprox. 0	Não avaliado
		Lixado (gr. 600) e passivado em 20% HNO ₃ por 60 min. em temperatura ambiente	Não avaliado	Aprox. 150	Não avaliado
BABOIAN <i>et al.</i> [8]	Solução 0.6M NaCl, 25° C, varredura: 0.16 mV/s vs ECS.	Só lixado até granulometria 600	+196 a -479	Aprox. 100	Aprox. -150
WILDE <i>et al.</i> [9]	Solução 1M NaCl, 25° C, varredura: 0.16 mV/s vs ECS.	Só lixado	Não avaliado	100	Não avaliado
COSTA <i>et al.</i> [19]	Solução: 1M NaCl, 27° C, varredura: 0.16 mV/s vs ECS.	Só lixado até granulometria 500	52	451,5	Não avaliado
ADD EL MEGUID <i>et al.</i> [24]	Solução: 0.6M NaCl, 30° C, varredura: 0.16 mV/s vs ECS.	Só lixado até granulometria 600	Não avaliado	Aprox. 200	Aprox. -10

PARDO <i>et al.</i> [25]	Solução: 0.6M NaCl, temperatura ambiente, varredura: 0.5 mV/s vs Ag/AgCl.	Lixado até granulometria 120 e passivado em 65% HNO ₃ por 1 min a 60°C	76	609	122
--------------------------	---	---	----	-----	-----

O efeito do tratamento de passivação química sobre o potencial de corrosão E_{corr} do aço inoxidável 316L é semelhante ao que foi encontrado para o aço AISI 430, ou seja, não foi possível identificar nenhuma influência significativa. Já o efeito sobre o potencial de pite E_p é positivo, entretanto a melhora é menos pronunciada que no aço AISI 430. Em contrapartida, o potencial de repassivação E_{rep} obteve uma melhora considerável, o que significa que além da iniciação dos pites ser dificultada pelo tratamento de passivação química, sua repassivação também foi favorecida.

Ao contrário do que foi encontrado para o aço AISI 430, não há uma diferença muito pronunciada na carga anódica das duas condições superficiais, o que é confirmado pela semelhança entre a morfologia dos pites das Figuras 4c e 4d. Isso ocorre, pois, o tratamento de passivação química causou uma melhoria da mesma ordem de grandeza para ambos potenciais E_p e E_{rep} , então além dos pites se formarem somente em potenciais mais altos, a sua repassivação também ocorre em potenciais mais elevados em relação à superfície lixada.

Na comparação entre o aço AISI 430 e o aço AISI 316L na condição de superfície lixada o índice PRE é assertivo (Tabela 1), e como os dois aços têm teores semelhantes de cromo, o principal responsável pela maior resistência à corrosão por pite é o molibdênio, o que foi comprovado por PARDO *et al.* [25] que concluíram que esse elemento é um dos principais responsáveis pela repassivação ou desativação do crescimento dos pites. Entretanto, se incluirmos na análise os resultados obtidos para os corpos de prova lixados e passivados a influência da composição química deixa de ser absoluta, e a condição superficial passa a ser um componente fundamental na resistência à corrosão por pite dos aços avaliados.

A partir dos resultados obtidos foi possível verificar a validade dos procedimentos propostos pela norma ASTM A967/967M para o aprimoramento da capacidade protetiva da camada passiva, o que leva à melhoria da resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis AISI 430 e AISI 316L. Esse aperfeiçoamento da resistência à corrosão por pite através do tratamento de passivação química pode ser atribuída principalmente a dois aspectos: a remoção de inclusões de sulfeto conforme demonstrado por BARBOSA [10] e NOH *et al.* [11] para o aço AISI 316 e ao enriquecimento de cromo da camada passiva conforme demonstrado por HONG *et al.* [7] para o aço AISI 430, os quais concluíram que quanto mais elevado o teor de cromo na camada passiva, maior será o potencial de pite E_p .

4. CONCLUSÕES

Os aços inoxidáveis estudados quando em sua superfície convencional lixada, têm a resistência à corrosão por pite governada pela composição química, porém quando o tratamento de passivação química é aplicado, a sua influência passa a ser componente fundamental na resistência à corrosão por pite destes aços.

Além disso, o tratamento de passivação química com ácido nítrico proposto pela norma ASTM A967/967M não teve efeito considerável sobre o potencial de corrosão dos aços inoxidáveis AISI 430 e AISI 316L. Já em relação ao potencial de pite, ambos aços inoxidáveis avaliados apresentaram melhora, e o incremento foi mais pronunciado para o aço inoxidável AISI 430. Da mesma forma, o potencial de repassivação também foi aprimorado, porém nesse caso o incremento foi mais significativo para o aço inoxidável AISI 316L.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi desenvolvido com suporte da CAPES, CNPq e FAPERGS, entidades brasileiras focadas na formação de recursos humanos.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] TELLES, P.S., *Materiais Equipamentos de Processo*, 6 ed., Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2003.
- [2] FONTANA, M.G., *Corrosion Engineering*, 3 ed., New York, McGraw-Hill, 1987.
- [3] ASM International, *ASM Handbook volume 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Ohio, ASM International, 2003.

- [4] MEI, P.R., COSTA e SILVA, A.L., *Aços e Ligas Especiais*, 3 ed., São Paulo, Blucher, 2010.
- [5] MCGUIRE, M., *Stainless Steels for Design Engineers*, Ohio, ASM International, 2008.
- [6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM A967/967M Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts, West Conshohocken, 1996 (reapproved 2013).
- [7] HONG, T., OGUSHI, T., NAGUMO, M., “The effect of chromium enrichment in the film formed by surface treatments on the corrosion resistance of type 430 stainless steel”, *Corrosion Science*, v. 38, n. 6, pp. 881-888, 1996.
- [8] BABOIAN, R., HAYNES, G.S., “Cyclic Polarization Measurements - Experimental Procedure and Evaluation of Test Data”, *Electrochemical Corrosion Testing*, (ASTM STP 727), pp. 274-282, 1981.
- [9] WILDE, B.E., WILLIAMS, E., “On the Correspondence between Electrochemical and Chemical Accelerated Pitting Corrosion Tests”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 117, n. 6, pp. 775-779, 1970.
- [10] BARBOSA, M.A., “The pitting resistance of AISI 316 stainless steel passivated in diluted nitric acid”, *Corrosion Science*, v. 23, n. 12, pp. 1293-1305, 1983.
- [11] NOH, J.A., LAYCOCK, W., GAO, W., WELLS, D.B., “Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel”, *Corrosion Science*, v. 42, pp. 2069-2084, 2000.
- [12] DUNDEKOVÁ, S., HADZIMA, B., FINTOVÁ, S., “Influence of the surface finishing on electrochemical corrosion characteristics of AISI 316L stainless steel”, *Materiálové inžinierstvo*, v. 22, pp. 77-84, 2015.
- [13] ZHENG, Z.B., ZHENG, Y.G., “Effects of surface treatments on the corrosion and erosion-corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution”, *Corrosion Science*, v. 112, pp. 657-668, 2016.
- [14] FAJNOR, P., LIPTÁKOVÁ, T., KONSTANTOVÁ, V., “Influence of AISI 316TI stainless steel surface treatment on pitting corrosion in various solution”, *Materials Engineering*, v. 17, n. 3, pp. 21-27, 2010.
- [15] ALONSO-FALLEIROS, N., WOLYNEC, S., “Correlation between Corrosion Potential and Pitting Potential for AISI 304L Austenitic Stainless Steel in 3.5% NaCl Aqueous Solution”, *Materials Research*, v. 5, n. 1, pp. 77-84, 2002.
- [16] LIU, J., ZHANG, T., MENG, G., SHAO, Y., WANG, F., “Effect of pitting nucleation on critical pitting temperature of 316L stainless steel by nitric acid passivation”, *Corrosion Science*, v. 91, pp. 232-244, 2015.
- [17] HASTUTY, S., TADA, E., NISHIKATA, A., TSUTSUMI, Y., *et al.*, “Improvement of Pitting Corrosion Resistance of Type 430 Stainless Steel by Electrochemical Treatments in a Concentrated Nitric Acid”, *ISIJ International*, v. 54, n. 1, pp. 199-205, 2014.
- [18] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM G61 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, West Conshohocken, 1986 (reapproved 2014).
- [19] COSTA, S.A., PIMENTA, G., FONSECA, I.T.E., “The influence of the surface finishing on the electrochemical behaviour of DIN 1.4404 and DIN 1.4410 steels”, *Corrosão e Proteção dos Materiais*, v. 28, n. 2, pp. 48-54, 2009.
- [20] PELTZ, J.S., BELTRAMI, L.V., KUNST, S.R., *et al.*, “Effect of the Shot Peening Process on the Corrosion and Oxidation Resistance of AISI430 Stainless Steel”, *Materials Research*, v. 18, n. 3, pp. 538-545, 2015.
- [21] FRIIS, E.P., ANDERSEN, J.E.T., MADSEN, L.L., *et al.*, “Dynamics of *Pseudomonas aeruginosa* azurin and its Cys3Ser mutant at single-crystal gold surfaces investigated by cyclic voltammetry and atomic force microscopy”, *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 9, pp. 1114-1122, 1998.
- [22] KELLY, R.G., SCULLY, J.R., SHOESMITH, D.W., *et al.*, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, New York, CRC Press, 2002.
- [23] MOAYED, M.H., NAKHAIE, D., “Pitting corrosion of cold rolled solution treated 17-4 PH stainless steel”, *Corrosion Science*, v. 80, pp. 290 -298, 2014.
- [24] ADD EL MEGUID, E.A., NAHMOUD, N.A., GOUDA, V.K., “Pitting corrosion behaviour of AISI 316L steel in chloride containing solutions”, *British Corrosion Journal*, v. 33, n. 1, pp. 42-48, 1998.
- [25] PARDO, A., MERINO, M.C., COY, A.E., *et al.*, “Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions”, *Corrosion Science*, v. 50, n. 6, pp. 1796-1806, 2008.