

Projeto de iniciação científica

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO NA CORROSÃO POR PITE DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO UNS S30100

Relatório Final
04/08/2005

Bolsista: DANIELE BRUNO

E-mail: daniele_bruno@hotmail.com

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco
Departamento de Engenharia Mecânica - FEI

E-mail: rodrmagn@fei.edu.br

Índice

Resumo

1. Objetivo.....	06
2. Revisão Bibliográfica	07
2.1. Materiais Monocristalinos e Policristalinos	07
2.1.1. Contornos de Grão	07
2.1.2. Contornos de Maclas	09
2.1.3. Exame Microscópico	10
2.1.4. Determinação do Tamanho de Grão	10
2.1.5. Sistema Ferro Carbono.....	12
2.1.6. A influência dos Outros Elementos de Liga	15
2.2. Aços Inoxidáveis	15
2.2.1. Aços Inoxidáveis Austeníticos	16
2.2.2. UNS S30100	17
2.3. Corrosão Por Pite	18
2.3.1. Mecanismos Propostos para a Iniciação de Pites.....	20
2.3.2. Mecanismo Autocatalítico na Propagação de Pite.....	21
2.4. Corrosão Intergranular nos Aços Inoxidáveis	22
2.5. Técnicas Eletroquímicas.....	23
2.6. Polarização Potenciodinâmica	24
3. Materiais e Métodos	31
3.1. Materiais	31
3.2. Preparação dos corpos-de-prova	31
3.3. Caracterização Microestrutural	32

3.3.1. Identificação dos Contornos de Grão	32
3.3.2. Medição do Tamanho dos Contornos de Grão	34
3.3.3. Ensaio de Polarização Cíclica	35
4. Resultados Experimentais	37
4.1. Análise Metalográfica	37
4.2. Medição do Tamanho de Grão	40
4.3. Ensaio de Polarização Cíclica	40
5. Discussão dos Resultados	46
5.1. Caracterização Microestrutural	46
5.2. Ensaio de Polarização Cíclica	46
6. Conclusões	58
7. Referências Bibliográficas	59

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura CFC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à ambiente. Os mais comuns são modificações da clássica liga 18/8 (18%Cr e 8%Ni), o mais popular material resistente à corrosão por mais de 70 anos; dentre estes, o UNS S30100 foi originalmente desenvolvido para aplicações que demandem, aliada a resistência à corrosão, alta resistência mecânica. Dentre as formas de corrosão possíveis nos aços inoxidáveis, a corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais temidas, já que nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. Caracterizada por ataque corrosivo extremamente localizado, inicia-se pela quebra da película passiva em regiões sobre defeitos do metal base como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces. Considerando estes fatos, o objetivo deste projeto é determinar os potenciais de pite, de proteção, de corrosão e o trabalho de repassivação do aço UNS S30100 em solução aquosa de NaCl 0,6M (3,5% massa), verificando a influência do tamanho de grão do aço em estudo nestas variáveis e na morfologia dos pites formados após polarização cíclica na solução mencionada. As amostras solubilizadas em 30 min, 1h, 2h, 6h e 24h apresentaram pite apenas na imersão em NaCl 0,6M. A troca do eletrólito para 0,6M NaBr permitiu a polarização das amostras. Portanto, pode-se concluir que

1. A solução aquosa de 0,6M NaCl é muito agressiva ao aço UNS S30100 impossibilitando seu uso para determinação do potencial de pite,

contudo, a solução de 0,6M NaBr permite a determinação de E_{pite} na polarização cíclica do aço UNS S30100.

2. A corrosão por pite do aço UNS S30100 ocorre nos contornos de grão e contornos de macla durante a polarização cíclica em 0,6M NaBr, mas não há relação direta entre o potencial de pite nesta solução e o tamanho de grão das amostras.

Palavras-chave:

Corrosão por pite; polarização cíclica; tamanho de grão; aço inoxidável austenítico; UNS S30100.

1. OBJETIVO

O objetivo deste projeto é determinar a influência do tamanho de grão do aço UNS S30100 na resistência à corrosão por pite e na morfologia da corrosão por pite.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais Monocristalinos e Policristalinos

Um monocristal é o resultado de um sólido cristalino com arranjo periódico e repetido de átomos perfeitamente estendido ao longo da totalidade da amostra. Usualmente, os monocristais são de crescimento difícil, pois o ambiente de formação deve ser bem controlado.

A maioria dos sólidos cristalinos é composta por muitos cristais pequenos ou grãos, e são chamados de policristalinos. A má combinação atômica dentro da região onde os dois grãos se encontram se chama contorno do grão.

(CALLISTER, 2002)

2.1.1. Contornos de Grão

O contorno de grão foi introduzido como sendo o contorno que separa dois pequenos grãos ou cristais que possuem diferentes orientações cristalográficas em materiais policristalinos. Um contorno de grão está representado esquematicamente na Figura 1, sob uma perspectiva atômica. Dentro da região do contorno, que possui provavelmente a largura equivalente à distância de apenas alguns poucos átomos, existem alguns desencontros atômicos na transição da orientação cristalina de um grão para aquela de outro grão adjacente.

São possíveis vários graus de desalinhamento cristalográfico entre grãos adjacentes (Figura 1). Os átomos estão ligados de maneira menos regular ao

longo de um contorno de grão (por exemplo, as distâncias são mais longas). Consequentemente, existe uma energia de superfície, e a magnitude desta energia é uma função do grau de desorientação, sendo maior para contornos de grande ângulo. Os contornos de grão são quimicamente ativos, e átomos de impureza com frequência segregam preferencialmente ao longo desses contornos, devido aos seus maiores estados de energia. A energia interfacial total é menor em materiais com grãos grandes ou grosseiros do que em materiais com grãos mais finos, uma vez que existe menos área de contorno total naqueles primeiros. Os grãos crescem quando se encontram a temperaturas elevadas, a fim de reduzir a energia de contorno total.

Apesar desse arranjo desordenado dos átomos e da falta de uma ligação regular ao longo dos contornos de grãos, um material policristalino ainda é muito forte; forças de coesão estão presentes no interior e através do contorno. Além disso, a densidade de uma amostra de um material policristalino é virtualmente idêntica àquela de um monocristal feito do mesmo material.

(CALLISTER, 2002)

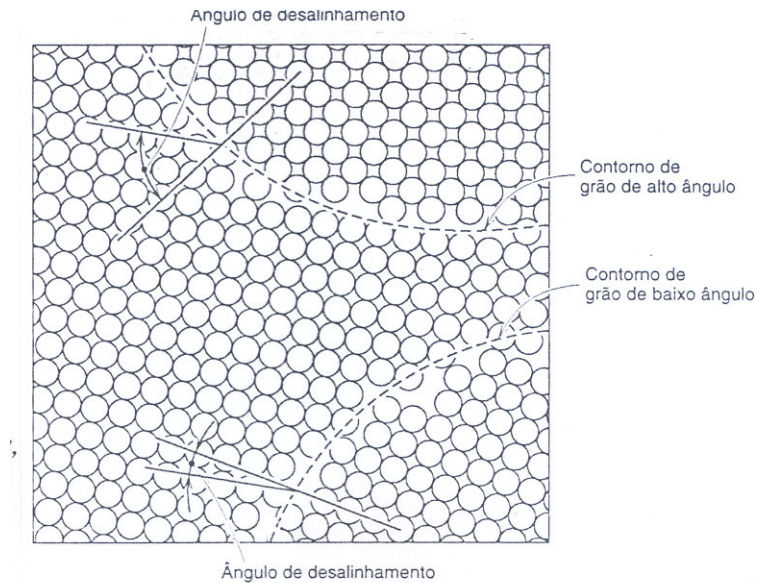


Fig.1 Diagrama esquemático mostrando contornos de grão de baixo e de alto ângulos, bem como as posições atômicas adjacentes. (CALLISTER, 2002)

2.1.2. Contornos de Macla

Um contorno de macla é o tipo especial de contorno de grão através do qual existe uma simetria específica em espelho da rede cristalina; isto é, os átomos em um dos lados do contorno estão localizados em posições de imagem em espelho dos átomos no outro lado do contorno como mostra a Figura 2. A região de material entre esses contornos é chamada apropriadamente da macla. As maclas resultam de deslocamentos atômicos que são produzidos a partir de forças mecânicas de cisalhamento aplicadas (maclas de deformação), e também durante tratamentos térmicos de solubilização realizados após deformações (maclas de solubilização). A maclagem ocorre em um plano cristalográfico definido e em uma direção específica, ambos os quais dependem da estrutura cristalina. (CALLISTER, 2002)

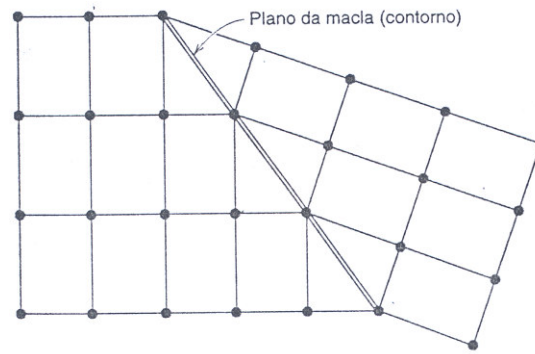


Fig.2 Diagrama esquemático mostrando um plano ou contorno de macla e as posições atômicas adjacentes. (CALLISTER, 2002)

2.1.3. Exame Microscópico

Alguns elementos estruturais possuem dimensões macroscópicas, grandes o suficiente para serem observados a olho nu. Entretanto, na maioria dos materiais os grãos possuem dimensões microscópicas, e seus detalhes devem ser investigados com algum microscópio, ótico ou eletrônico, empregados normalmente com equipamentos fotográficos, nos quais a imagem registrada é chamada fotomicrografia. (CALLISTER, 2002)

2.1.4. Determinação do Tamanho de Grão

O tamanho de grão é determinado com frequência quando as propriedades de um material policristalino são consideradas. O método de intersecção determina o tamanho do grão pelas linhas retas, de mesmo comprimento, desenhadas sobre micrografias que mostram a estrutura do grão. Existem técnicas segundo as quais o tamanho de grão é especificado em termos da área, volume ou diâmetro médios do grão.

Entretanto, o método mais comumente utilizado é aquele desenvolvido pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM - American Society for Testing and Materials) descrito na norma ASTM E 112-96. A ASTM preparou vários quadros de comparação padronizados, todos contendo diferentes tamanhos médios de grão. A cada um deles é atribuído um número, que varia entre 0 e 18, e que é conhecido por número do tamanho de grão; quanto maior for este número, menor será o tamanho dos grãos em uma amostra. Uma amostra deve ser preparada da maneira apropriada para revelar a estrutura do grão, sendo fotografada com uma ampliação de 100x. O tamanho de grão é expresso em termos do número do tamanho de grão no quadro cujos grãos mais se assemelham àqueles na micrografia. Dessa forma, é possível uma determinação visual relativamente simples e conveniente do número do tamanho de grão. A Figura 3 mostra o tamanho de grão ASTM (G) relacionado ao diâmetro médio espacial (D), intercepto planar (l) e diâmetro médio planar (d), resultado das equações descritas no gráfico, onde se obtém $\underline{D}$, $\underline{l}$, e $\underline{d}$ em função do tamanho de grão (G).

O raciocínio que está por trás da atribuição do número do tamanho de grão ASTM é o descrito na expressão 4. $\underline{G}$ representa o número do tamanho de grão e $\underline{N}$ representa o número médio de grãos por polegada quadrada a uma ampliação de 100x.

$$N = 2^{G-1}$$

Expressão 4: Definição do tamanho de grão segundo ASTM E112-96.

(CALLISTER, 2002)

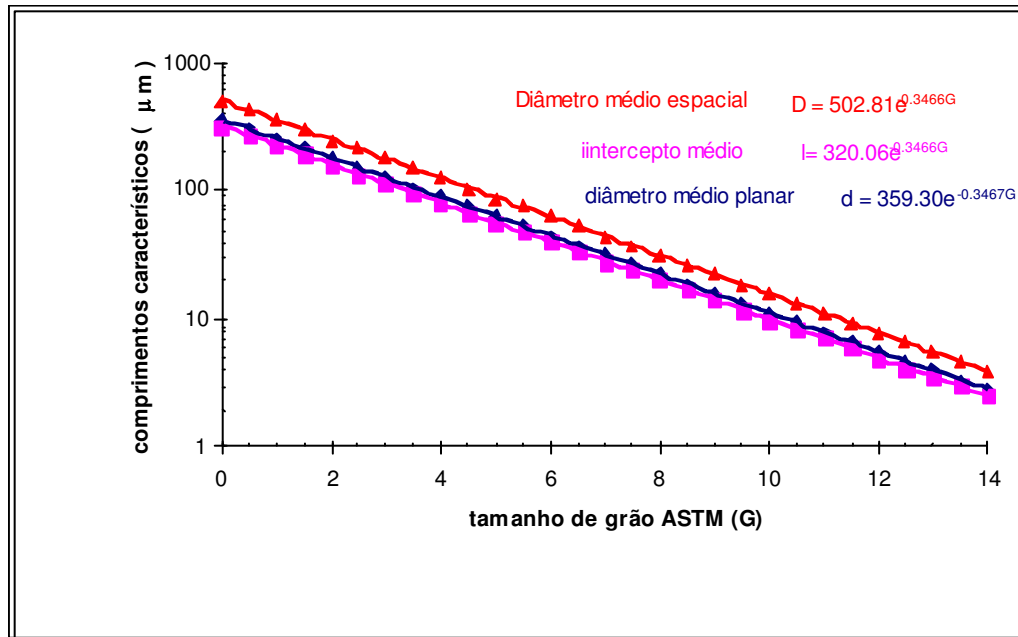


Figura 3: Relação entre as diferentes representações de tamanho de grão. (ASTM E112-96)

2.1.5. Sistema Ferro Carbono

Possivelmente de todos os sistemas binários o mais importante é o ferro-carbono. Os aços e os ferros fundidos, materiais estruturais preliminares em cada cultura tecnológica avançada, são essencialmente ligas ferro-carbono. A parcela rica em ferro do diagrama de fase ferro-carboneto de ferro é mostrado na Figura 5.

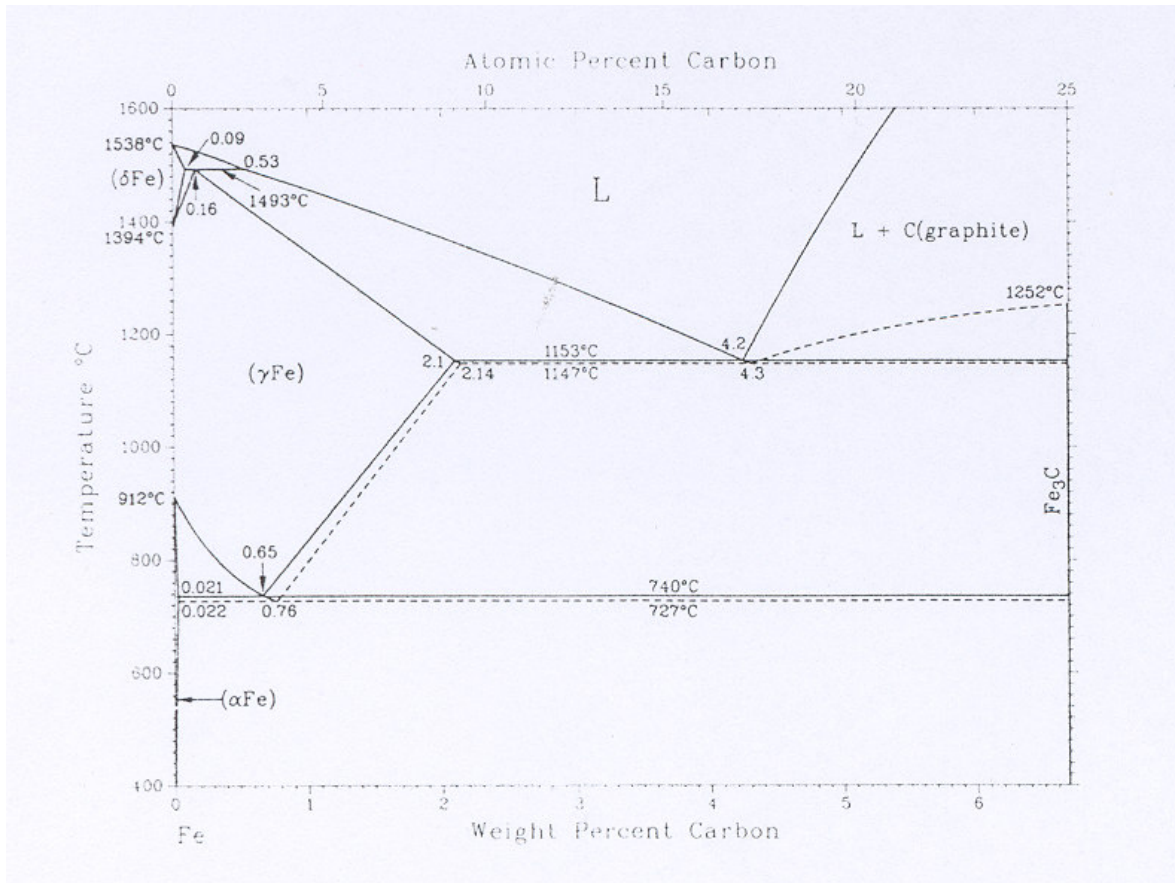


Figura 5: O diagrama de fases para o sistema ferro-carboneto de ferro.

(ASM, 1997)

O ferro puro, em aquecimento, experimenta duas mudanças na sua estrutura cristalina antes de fundir. Na temperatura ambiente a forma estável, ferrita, tem estrutura CCC. A ferrita experimenta uma transformação polifórmica a austenita (CFC) em 912°C. Essa austenita reverte para uma fase de CCC, conhecida como ferrita δ a 1394°C, que funde finalmente em 1538°C. Todas essas mudanças são aparentes ao longo da linha vertical esquerda do diagrama de fase da Figura 5.

A composição estende-se somente a 6,70% mC ; esta concentração forma o carboneto composto intermediário do ferro, ou cementita (em Fe_3C), que é representada por uma linha vertical no diagrama de fase. Assim, o sistema pode ser dividido em duas partes: uma rica em ferro, e outra para composições de 6,70% mC , no caso, considerando somente o sistema de ferro-cementita.

O carbono é uma impureza intersticial no ferro e forma soluções sólidas com a ferrita (α) e a ferrita δ , e também com austenita (γ). Na ferrita α , com estrutura CCC, somente concentrações pequenas do carbono são possíveis, e a solubilidade máxima é de 0,022%M em 727°C. A solubilidade limite máxima é explicada pela forma e pelo tamanho das posições intersticiais de CCC, que dificultam a acomodação dos átomos de carbono. Mesmo que esteja em concentrações baixas, o carbono influencia as propriedades mecânicas da ferrita; apesar disso considera-se essa fase como de baixa resistência.

A austenita, quando somente com carbono, não é estável abaixo de 727°C. A solubilidade máxima do carbono na austenita, 2,14% m , ocorre a 1147°C, maior do que a máxima para a ferrita CCC em torno de 100 vezes. As posições intersticiais do CFC são maiores e regulares, conseqüentemente, as tensões impostas nos átomos circunvizinhos do ferro são muito menores.

A cementita se forma quando o limite da solubilidade do carbono na ferrita é excedido abaixo de 727°C. O Fe_3C coexistirá também com a fase austenítica entre 727°C e 1147°C. A cementita é muito dura e frágil e a resistência dos aços é realçada por sua presença.

Rigorosamente, a cementita é metaestável, mas aquecida entre 650 e 700°C por diversos anos, mudará ou se transformará em ferro α e carbono, este na forma de grafite, e se conservará à temperatura ambiente; assim o diagrama de

fase ferro-carboneto de ferro não é um equilíbrio verdadeiro, porque a cementita não é um composto verdadeiro de equilíbrio. Entretanto, visto que a taxa de decomposição da cementita é extremamente lenta, todo o carbono no aço se encontra como Fe_3C em vez de grafite, e o diagrama de fase ferro-cementita é válido. (CALLISTER, 2002)

2.1.6. A influência de outros elementos de liga

Cr, Ni, Ti, entre outros, trazem alterações no diagrama de fases, pois os formatos dos campos das fases dependem do elemento de liga específico e da sua concentração.

Uma alteração importante é o deslocamento da posição eutetóide em relação à temperatura e à concentração de carbono; outras adições alteram também as frações relativas das fases pró-eutetóides. Contudo, os aços são na maioria das vezes ligados para melhorar a sua resistência à corrosão ou para serem tratados termicamente. (CALLISTER, 2002)

2.2. Aços Inoxidáveis

Aço inoxidável é o termo empregado para identificar uma família de aços contendo no mínimo 11% de cromo, elemento químico que garante ao material elevada resistência à corrosão. Distribuído de forma homogênea por todo o aço inoxidável, o cromo, ao entrar em contato com o oxigênio do ar, forma uma camada fina, contínua e resistente de óxido sobre a superfície do aço, protegendo-o contra ataques corrosivos do meio ambiente. Esta camada é chamada de película passiva.

Apesar de invisível, estável e com espessura finíssima, a película passiva é muito aderente ao aço inoxidável, não porosa, auto-regenerativa e tem resistência aumentada à medida que se adiciona cromo à mistura. Mesmo quando o aço sofre algum tipo de dano, sejam arranhões, amassamentos ou cortes, o oxigênio do ar imediatamente combina-se com o cromo, formando novamente o filme protetor.

Outros elementos adicionados ao aço inoxidável como níquel, molibdênio, vanádio e tungstênio também elevam a resistência desse aço à corrosão, além de garantirem ao produto múltiplas aplicações. A seleção correta do tipo de aço inoxidável e de sua superfície de acabamento são importantes para assegurar uma longa vida útil ao material. (SEDRIKS, 1996)

2.2.1. Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura CFC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à ambiente, e constituem a maior família de aços inoxidáveis, tanto em número de diferentes tipos quanto em utilização, apesar de não serem endurecíveis por tratamento térmico. São não-magnéticos na condição solubilizada e são endurecíveis apenas por trabalho a frio. Normalmente, possuem excelentes propriedades criogênicas e excelente resistência mecânica e à corrosão em altas temperaturas. O conteúdo de cromo varia entre 16 e 26%, o de níquel é menor ou igual a 35% e o de manganês é menor ou igual a 15%. Podem ser adicionados, também, molibdênio, cobre, silício, alumínio, titânio e nióbio, para a obtenção de melhores características de resistência à oxidação. Os mais comuns são modificações da clássica liga 18/8 (18% Cr e

8% Ni), o mais popular material resistente à corrosão por mais de 70 anos (SEDRIKS, 1996).

2.2.2. UNS S30100

Dentre os mais comuns, o UNS S30100 foi originalmente desenvolvido para aplicações que demandem, aliada a resistência à corrosão, alta resistência mecânica, obtida graças a grande capacidade de encruamento. Seu fim estrutural portanto é de alta resistência mecânica, como em correias transportadoras, utensílios domésticos, ferragens, diafragmas, adornos de automóveis, equipamentos para transporte, aeronaves, ferragens para postes e fixadores. Este aço inoxidável apresenta composição química nominal dada pela Tabela 1 e propriedades mecânicas típicas apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1: composição química nominal (% massa) do aço UNS S30100. Valores individuais indicam teores máximos. (SEDRIKS, 1996)

C	Cr	Ni	Si	Mn	S	P	Fe
0,15	16-18	6-8	1,0	2,0	0,030	0,045	balanço

Tabela 2: propriedades mecânicas típicas do aço UNS S30100 na condição recozida. (SEDRIKS, 1996)

σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	A_T^{50mm}	Dureza
276	758	60	85 HRB

Segundo SEDRIKS (1996) o aço UNS S30100 possui maior resistência à deformação, sendo utilizado para aplicações que requerem alta resistência. Na deformação plástica apresenta endurecimento devido ao encruamento e também ao resultado de transformação martensítica induzida por deformação, principalmente em temperaturas abaixo da ambiente.

A austenita experimenta duas transformações induzidas por deformação, havendo formação de martensita ϵ , de estrutura hexagonal compacta, e a martensita α' , de estrutura cúbica de corpo centrado e ferromagnética. O aço UNS S30100 é solubilizado em temperaturas entre 1010°C e 1120°C para eliminar o encruamento e reverter a transformação martensítica. Esta variação de temperatura evita a faixa onde é possível a precipitação de carbonetos ao cromo (entre 425°C e 900°C), além de permitir a total dissolução de carbonetos deste tipo possivelmente presentes na estrutura. O resfriamento rápido após a solubilização mantém o carbono e o cromo em solução sólida, aumentando a resistência a corrosão, particularmente a intergranular. Em temperaturas superiores a 1095°C, contudo, pode ocorrer crescimento indesejável dos grãos (ASM, 1994).

2.3. Corrosão por pite

A corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais temidas nos aços inoxidáveis, pois nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade. Ocorre em determinados pontos da superfície enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque. Inicia-se pela quebra da película passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces. (SOLOMON e DEVINE 1982)

Segundo SEDRIKS (1986), a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis está associada à formação de um filme protetor (passivação) na superfície do aço,

devido à reação com o oxigênio da atmosfera ou outros ambientes contendo oxigênio. Este filme de passivação pode ser destruído apenas localmente, em pontos de superfície, e a corrosão ocorre como pequenos furos ou pites.

Fatores que promovem a corrosão por pite são:

1. Soluções de cloreto e sais oxidantes.
2. Soluções neutras, aeradas, de cloreto.
3. Aumento de temperatura em soluções contendo cloreto.

São métodos usuais para evitar este tipo de corrosão:

1. Evitar concentração de íons halogênicos, como cloreto.
2. Manter as soluções agitadas, para evitar desuniformidade no potencial de oxigênio.
3. Manter a concentração de oxigênio alta, ou eliminar o oxigênio. No primeiro caso, aumenta-se a passividade e no segundo, evita-se pilhas de concentração.
4. Aumentar o pH, pois o íon (OH^-) age como inibidor da corrosão por pites.
5. Trabalhar à temperatura mais baixa possível.
6. Empregar passivadores ou proteção catódica.

Dentre os aços inoxidáveis, os austeníticos que contêm molibdênio (2-4%) apresentam a mais elevada resistência à corrosão por pite. Exemplos de soluções em que os aços austeníticos com molibdênio apresentam redução na corrosão por pite são: soluções de cloreto de sódio, água do mar, ácidos sulfúricos, fórmico e fosfórico.

É um tipo de corrosão de mais difícil acompanhamento quando ocorre no interior de equipamentos e instalações, já que o controle da perda de espessura não caracteriza o desgaste verificado. A presença de pites pode não só provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também

levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão. (*SEDRIKS, 1996*)

2.3.1. Mecanismos propostos para a iniciação de pites

A iniciação de pites exige a presença no meio de ânions agressivos como cloreto, hipoclorito, brometo e tiosulfato, que por diferentes mecanismos conseguem quebrar a película passiva de forma localizada. As teorias são três e admitem:

- 1ª teoria: ocorre adsorção competitiva entre o ânion agressivo e a espécie responsável pela passivação. É um fenômeno probabilístico. A comprovação vem do fato de que ânions sulfato e nitrato inibem a corrosão por pites na presença de cloretos, pois competem com ele na adsorção sobre o metal, inibindo o início de pites.
- 2ª teoria: aumento da condutividade iônica da película passiva, em função do ânion agressivo adsorvido penetrar na camada, difundindo-se através dos defeitos da sua rede cristalina, aumentando o campo elétrico para a saída de cátions do metal, o que caracteriza ataque local e início de pites.
- 3ª teoria: diminuição da força de coesão da película pela adsorção do ânion agressivo. Há diminuição da tensão superficial em decorrência da adsorção, enfraquecendo a película localmente e o pite tem seu início.

Os pites tem um tempo de indução para sua nucleação e este depende de: concentração do ânion agressivo (maior concentração leva assim a menor tempo de indução); concentração de possíveis espécies inibidoras; potencial metal/meio (quanto maior esse potencial, menor o tempo de indução) e

temperatura (quanto maior a temperatura do meio, menor o tempo de indução). (SEDRIKS, 1996)

2.3.2. Mecanismo autocatalítico de propagação de pites

O mecanismo autocatalítico pode ser melhor entendido analisando a Figura 6, onde se tem um metal M corroendo numa solução aerada de NaCl. Dentro do pite (anodo) há uma dissolução rápida do metal, enquanto a redução de O_2 ocorre nas superfícies adjacentes que funcionam como catodo. Esse processo é autoestimulado, pois a dissolução rápida do metal dentro do pite produz um excesso de cargas positivas nessa área, resultando na migração dos íons cloreto para lá, a fim de manter a neutralidade de cargas. Assim, dentro do pite, passa a existir uma elevada concentração de cloreto do metal e como resultado de sua hidrólise, $MCl + H_2O \rightarrow MOH + Cl^-$, tem-se elevada concentração de íons H^+ (pH baixo) o que torna o mecanismo autocatalítico pois ocorre ataque mais intenso ao metal sob maior acidez, dentro do pite, pela reação: $M + H^+ \rightarrow M^+ + 1/2H_2$. (SEDRIKS, 1996)

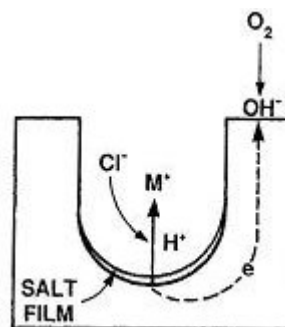


Figura 6: Mecanismo de propagação por pite. (SEDRIKS, 1996)

2.4 Corrosão intergranular nos aços inoxidáveis

A corrosão intergranular é devida à sensitização, presente quando há precipitação de carbonetos em contornos de grão que pode ocorrer quando aços inoxidáveis austeníticos são aquecidos por um período de tempo de aproximadamente 425 a 870°C. O tempo na temperatura determinará a extensão da precipitação de carboneto. Quando os carbonetos de cromo precipitam em contornos de grão, a área imediatamente adjacente será esgotada de cromo. O carboneto que se forma em aços austeníticos convencionais é o Cr_{23}C_6 , e esta precipitação torna o aço inoxidável suscetível à corrosão intergranular, que é a dissolução da camada de baixo-cromo que cerca os precepitados. A sensitização abaixa também a resistência a outras formas da corrosão.

Ácidos acéticos, nítrico, sulfúrico, fosfórico, crômico, clorídrico, cítrico, fórmico, láctico, oxálico, ftálico, maleico e graxos; nitrato de amônia, sulfato de amônia, cloreto ferroso, sulfato de cobre e SO_2 (úmido) são diversos meios que causam corrosão intergranular.

Um outro método de evitar a sensitização é usar aços estabilizados. Tais aços inoxidáveis contêm titânio e/ou nióbio. Estes elementos agem impedindo o empobrecimento de cromo via precipitação destes em forma de carbonetos durante aquecimento e/ou resfriamento lento em torno de 700°C, impedindo a formação de carbonetos de cromo.

A solubilização é uma maneira de corrigir o aço inoxidável sensitizado que consiste no reaquecimento acima de 1050°C, seguido de um resfriamento muito rápido para não haver tempo de reprecipitação dos carbonetos. (ASM, 1994)

2.5. Técnicas eletroquímicas

A utilização do potenciostato é o meio mais comum para o estudo das reações eletroquímicas de um corpo-de-prova imerso numa solução, e é particularmente importante no estudo do comportamento eletroquímico de aços inoxidáveis. O potenciostato pode ser descrito como um circuito elétrico capaz de manter constante uma diferença de potencial entre o corpo-de-prova em estudo (eletrodo de trabalho) e um eletrodo inerte, chamado de contra-eletrodo, construído de grafite ou platina; um eletrodo de referência (como o de calomelano saturado) permite a leitura do potencial a que está submetido o eletrodo de trabalho; esta informação, e a corrente registrada no sistema, permitem caracterizar as reações eletroquímicas que se estabelecem (MAGNABOSCO, 2001).

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (SEDRIKS, 1986).

2.6. Polarização Potenciodinâmica

A técnica para a obtenção de curvas de polarização é a polarização potenciodinâmica, através da varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de circuito aberto, chamado também potencial de corrosão, ou em potenciais onde predominam reações catódicas, elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior à varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (SEDRIKS, 1986). A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente.

Uma curva típica de polarização de aço inoxidável em meio ácido é mostrada na Figura 9, podendo ser observadas regiões catódica e anódica. A região anódica é dividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido à predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$). Há reversão de corrente no potencial de corrosão devido ao aumento de potencial, tendo início a região anódica da curva de polarização, onde pode ocorrer a corrosão do metal ou reações de interface metal/solução.

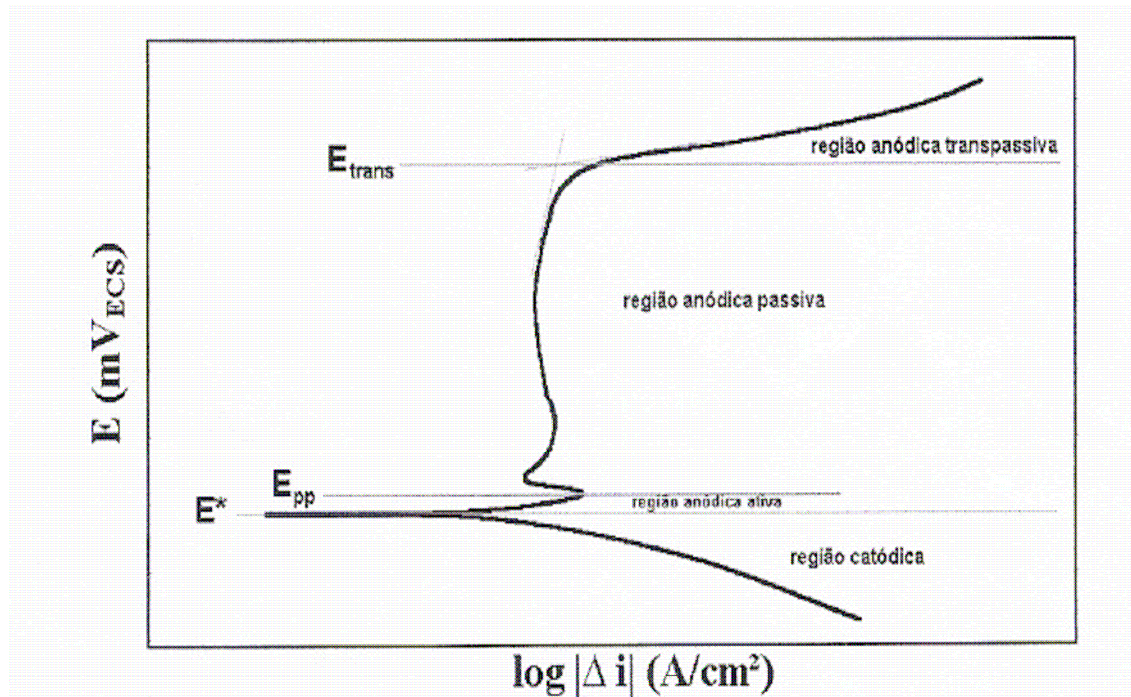


Figura 9: Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^ : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001).*

A corrosão do metal acontece quando a densidade de corrente cresce devido ao aumento de potencial, localizada na região anódica ativa da curva de polarização. Em aços inoxidáveis, alcançando-se um valor máximo de corrente há redução da densidade de corrente pela formação de películas aderentes, dando início a região anódica passiva, que nos aços inoxidáveis é caracterizada por baixa densidade de corrente, portanto baixa taxa de corrosão (MAGNABOSCO, 2001). A película passiva aderente formada é chamada de película passiva.

Segundo SEDRIKS (1986), um modelo de película passiva é o apresentado na Figura 10, onde há formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura

próxima a de um gel, que protege o metal do contato com a solução corrosiva. Ocorrendo a quebra desta película pela ação de íons cloreto (Figura 11), o metal base é exposto à solução, havendo a formação de íons metálicos, principalmente de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH^+ ; este tipo de composto é "capturado" por moléculas de água e liga-se ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons H^+ , e isto marca a regeneração da película passiva.

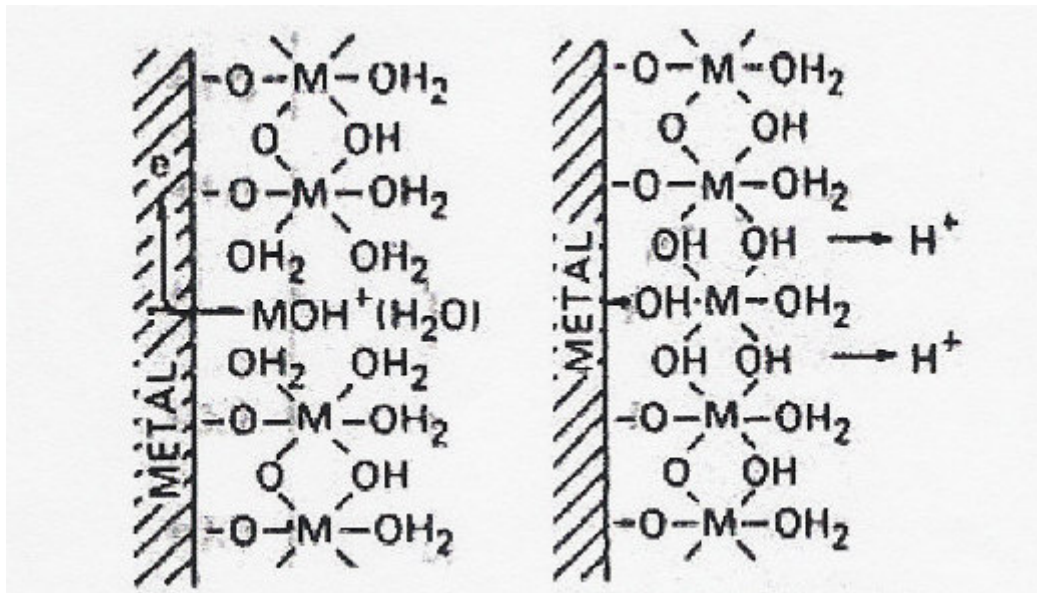


Figura 10: Modelo de película passiva e repassivação (SEDRIKS, 1986).

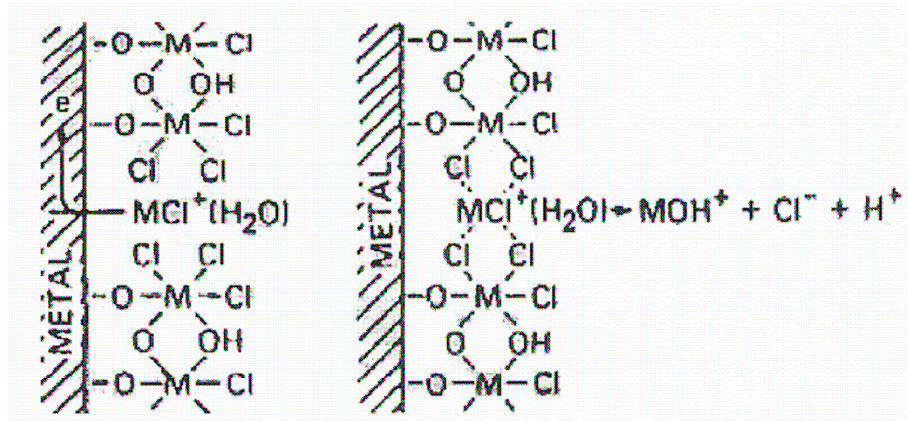
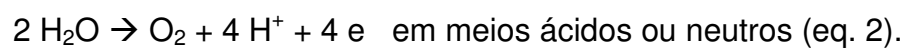


Figura 11: Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto (SEDRIKS, 1986).

O início da região anódica transpassiva é marcado pelo contínuo aumento do potencial causado pelo aumento da densidade de corrente que desestabiliza as películas ou os equilíbrios formados na região passiva, e é indicado na Figura 9 por E_{trans} . Nos aços inoxidáveis, as películas formadas predominantemente por Cr_2O_3 podem se dissolver na forma de íons cromato, CrO_4^{-2} . Pode ainda ocorrer a reação de evolução de oxigênio, de acordo com as reações nas equações 1 e 2 (SOLOMON e DEVINE, 1982):



Não é só a presença de íons cloreto que pode levar a quebra prematura e localizada da película passiva, gerando corrosão localizada: o metal mostrado nos esquemas das Figuras 10 e 11 é, na verdade, uma entidade complexa, como mostra a Figura 12.

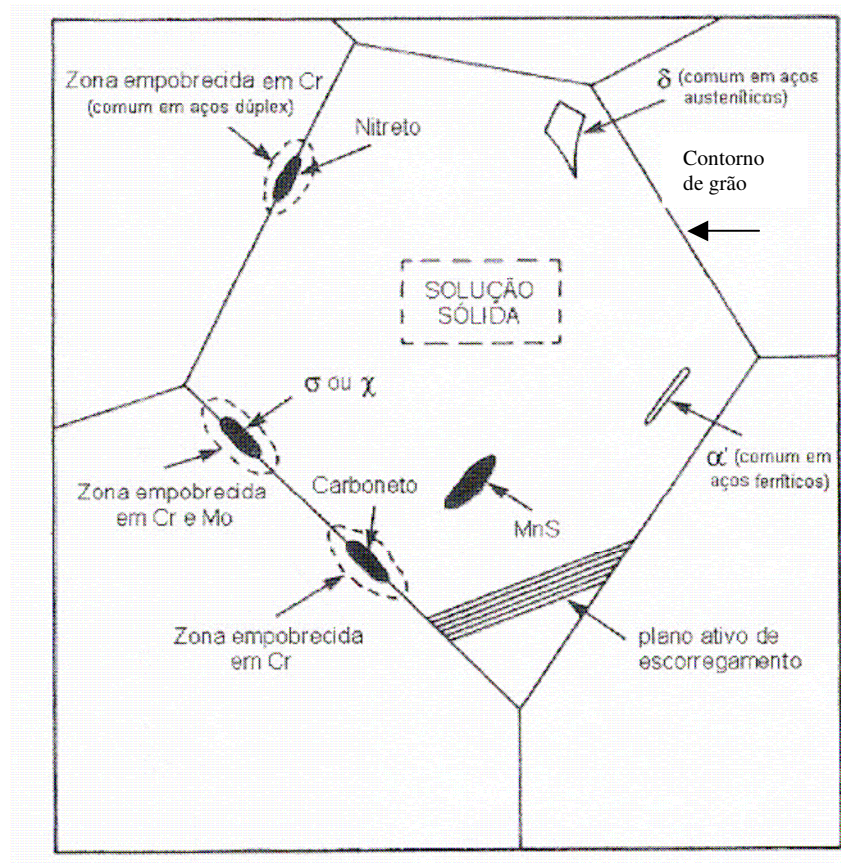


Figura 12: Diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade de aços inoxidáveis (SEDRIKS, 1986).

A ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente numa curva de polarização e o potencial eletroquímico onde ocorre pite é chamado potencial de pite (E_{pite}). A resistência do material à formação de pites de corrosão será maior quanto mais elevado for este potencial. A corrosão por pite pode danificar prematuramente a região anódica passiva (SEDRIKS, 1986).

Uma curva típica de polarização cíclica é mostrada na Figura 13, utilizada no estudo de corrosão por pite dos aços inoxidáveis em soluções que contenham íons cloreto, onde a varredura de potencial inicia-se no potencial de corrosão. O potencial é elevado até uma certa densidade de corrente, e então, a varredura

de potencial é realizada no sentido inverso, com a mesma velocidade de varredura de potencial (MAGNABOSCO, 2001).

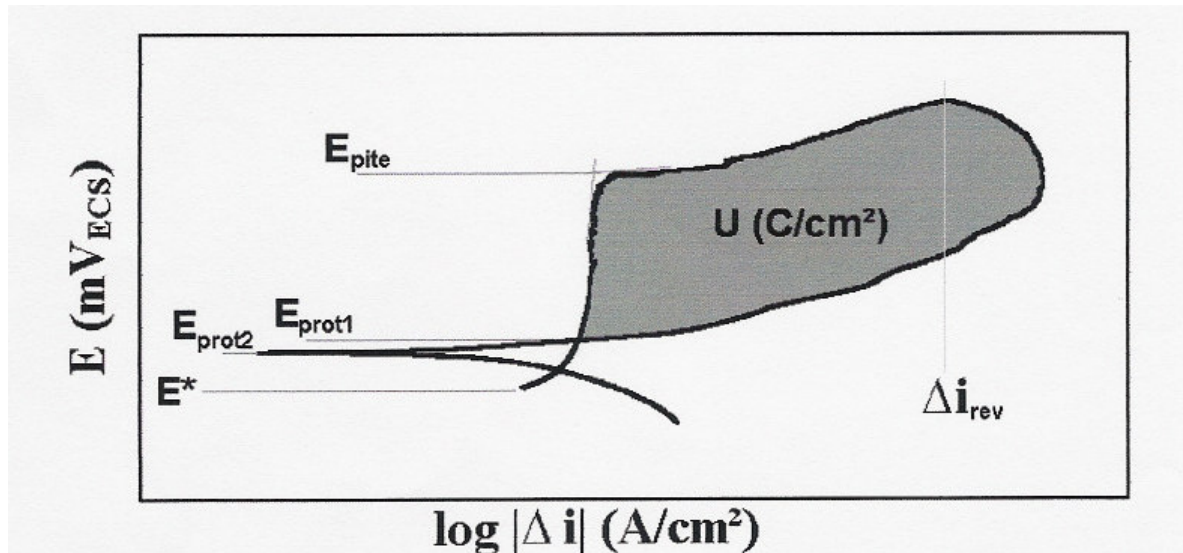


Figura 13: Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^ : potencial de corrosão. E_{prot1} e E_{prot2} : potenciais de proteção. E_{pite} : potencial de pite. Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão (MAGNABOSCO, 2001).*

A resistência do material ao início de formação de pites é representada na Figura 13 pelo potencial de pite (E_{pite}); quando a corrosão por pite inicia e começa a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente. Atingida a densidade de corrente de reversão que, quanto maior, leva a maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda a um maior número de pites formados, a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos. Quando a curva descendente cruza a curva original tem-se o potencial de proteção (E_{prot1}). Abaixo de E_{prot1} não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune a ocorrência de

pites. Alguns descrevem ainda como potencial de proteção o potencial abaixo de E_{prot1} onde ocorre a reversão de corrente para valores catódicos, chamado de E_{prot2} , onde por também não existir possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, ou seja o material é imune à ocorrência de pites.

Ocorre a repassivação dos pites formados entre a reversão de varredura de potencial e E_{prot1} : assim, a área destacada na Figura 13 corresponderia ao trabalho (U) necessário para a repassivação do pite formado, e para o impedimento de seu crescimento. Portanto quanto maior o trabalho U , menor a resistência do material à propagação dos pites formados (MAGNABOSCO, 2001).

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

O material utilizado para confecção de corpos-de-prova estava na forma de barras cilíndricas de 19,05 mm de diâmetro solubilizadas a 1200 °C, nas quais o tempo de solubilização utilizado foi de 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 6 horas e 24 horas. A composição química do material encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3: composição química (% massa) do aço em estudo

C	Cr	Si	Mo	Ni	Mn	S	P	Fe
0,046	17,66	0,28	0,25	7,91	1,44	0,029	0,026	balanço

Cada uma das barras foi cortada na forma de cilindros; estes, cortados novamente formando diversas amostras no formato de um quarto de círculo. Estas amostras foram usadas na análise metalográfica e nos ensaios eletroquímicos.

3.2. Preparação dos corpos-de-prova

As amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos onde a superfície de observação corresponde à seção transversal das barras, com relação à direção da laminação. As amostras foram identificadas de acordo com o tempo de solubilização de cada material.

3.3. Caracterização microestrutural

3.3.1. Identificação dos contornos de grão por microscopia óptica

Os corpos-de-prova metalográficos sofreram etapas de lixamento e polimento, conforme mostra a Tabela 4, sendo que ambas as etapas foram realizadas na politriz automática STRUERS ABRAMIN (mostrada na Figura 14).

Tabela 4: procedimento de cada etapa do polimento automático

Etapa	Abrasivo	Força (N) (p/ 6 amostras)	Rotação (rpm)	Lubrificante
1	Lixa #220	120	150	Água
2	Lixa #320	120	150	Água
3	Lixa #500	120	300	Água
4	Diamante 6 μ m	120	300	Álcool Etílico
5	Diamante 3 μ m	120	300	Álcool Etílico
6	Diamante 1 μ m	120	300	Álcool Etílico
7	Diamante 0,25 μ m	120	300	Álcool Etílico



Figura 14: Máquina STRUERS ABRAMIN utilizada para os procedimentos de lixamento e polimento automático dos corpos-de-prova. LabMat-FEI

Para a revelação dos contornos de grão do aço austenítico foi utilizado o ataque eletrolítico de ácido oxálico na STRUERS LECTROPOL-5 (conforme mostra a Figura 15). Utilizou-se tensão de 6 Vcc em solução 10% ácido oxálico, variando o tempo de ataque entre 60 a 120 segundos conforme o tempo de solubilização: quanto menor o tempo de solubilização menor o tempo de ataque para ser identificado o contorno de grão. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da total evaporação de álcool etílico, auxiliado por jato de ar quente. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas no microscópio LEICA DMLM e analisador de imagens mostrado na Figura 16.



Figura 15: STRUERS LECTROPOL-5, utilizada para ataque eletrolítico dos corpos-de-prova. LabMat-FEI



Figura 16: Microscópio LEICA DMLM e analisador de imagens. LabMat-FEI

3.3.2. Medição do Tamanho de Grão

Com o programa *Metallurgy* da LEICA instalado no analisador de imagens (Figura 16) foi possível medir automaticamente o tamanho dos grãos das amostras do aço austenítico na seção transversal, por análise digital de imagens em 10 campos por amostra. Utilizou-se a norma ASTM E112-96, onde

se obteve o tamanho de grão ASTM (G). Com os dados da Figura 3, transformou-se este valor no diâmetro médio planar dos grãos (d).

3.3.3. Ensaios de Polarização Cíclica

Pode-se realizar a polarização cíclica das amostras em estudo com o auxílio do potenciostato AUTOLAB 20 (Figura 17) do CLQ-FEI conectado a um microcomputador controlado pelo programa *“GPES Manager: Corrosion Measurement”*, que realizou o controle do ensaio e coletou os resultados. Utilizou-se como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado e como contra-eletrodo um fio de platina enrolado em formato espiral, com área exposta pelo menos 3 vezes superior à do eletrodo de trabalho (Figura 18). As amostras foram preparadas com as superfícies lixadas até #600 e lavadas com água destilada. Em seguida, foram imersas na solução de cloreto de sódio 0,6M (3,5% em massa), mantida a 22°C aproximadamente, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão, partindo do potencial de circuito aberto, realizando uma varredura contínua a 1mV/s, ocorrendo a reversão do sentido de varredura quando atingida a densidade de corrente anódica de 10^{-3} A/cm^2 . Os ensaios foram interrompidos quando se atingia o potencial inicial.



Figura 17: Potenciostato AUTOLAB 20 do CLQ-FEI

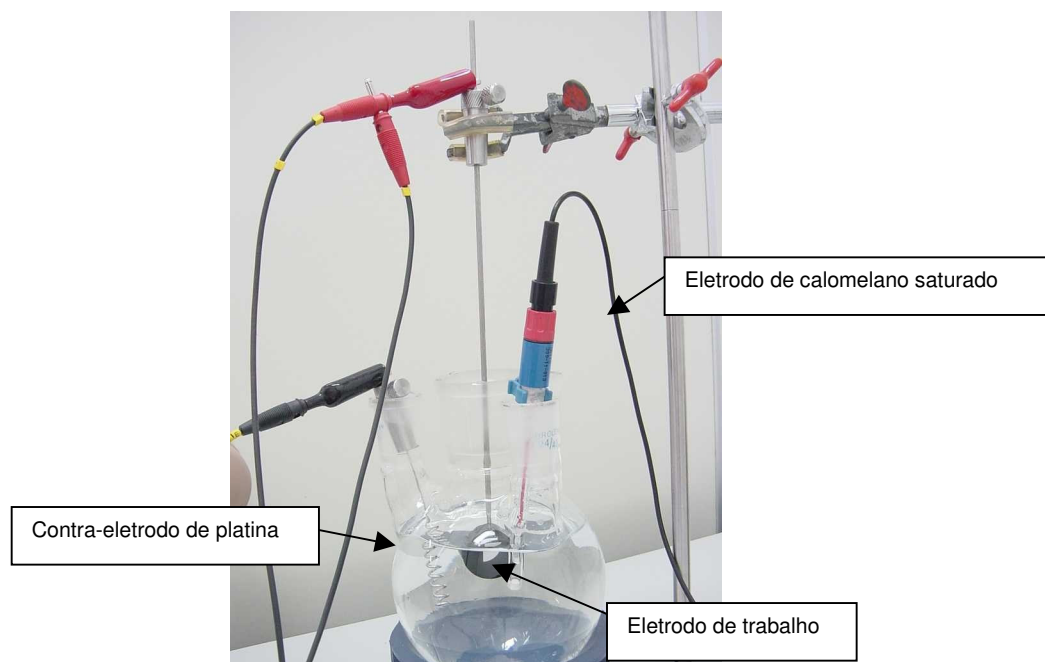


Figura 18: Célula eletroquímica utilizada

4. Resultados Experimentais

4.1. Análise Metalográfica

O tamanho dos grãos das amostras do aço UNS S30100 foram medidos após o ataque eletrolítico, identificando diferentes tamanhos de contornos de grão como mostram as Figuras 19, 20, 21, 22 e 23.



Figura 19: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S30100 solubilizado 30 min a 1200 °C atacado eletroliticamente por 60 segundos. (50x)

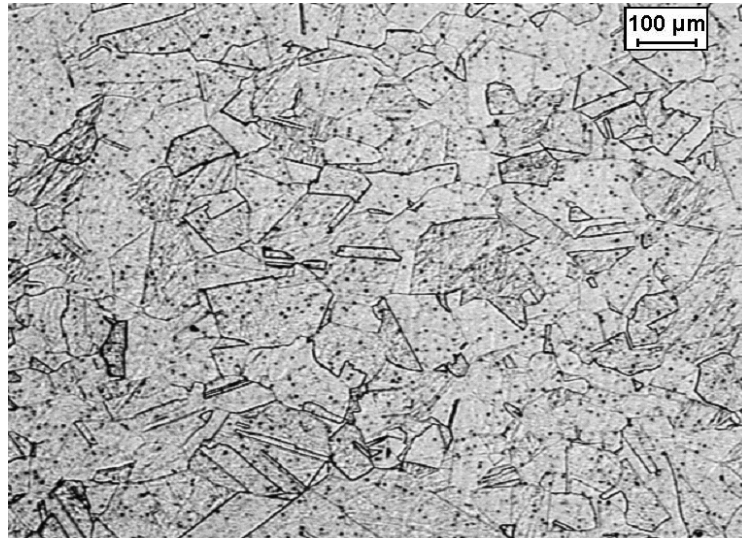


Figura 20: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S30100 solubilizado 1 hora a 1200 °C atacado eletroliticamente por 80 segundos. (50x)

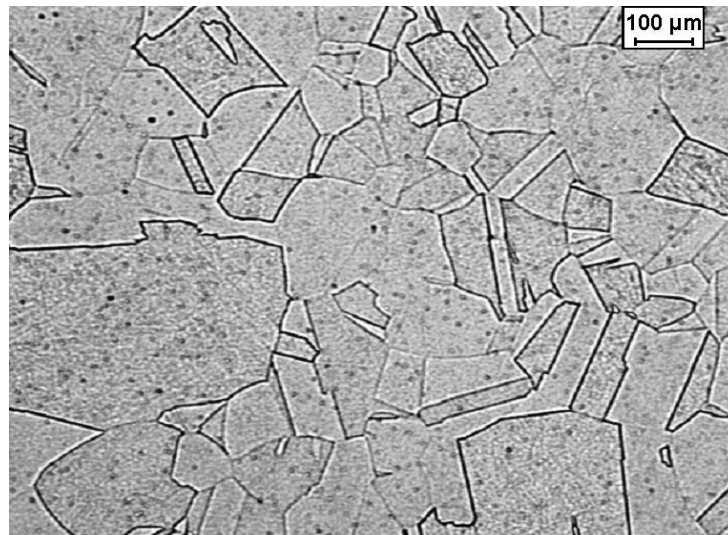


Figura 21: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S30100 solubilizado 2 horas a 1200 °C atacado eletroliticamente por 100 segundos. (50x)

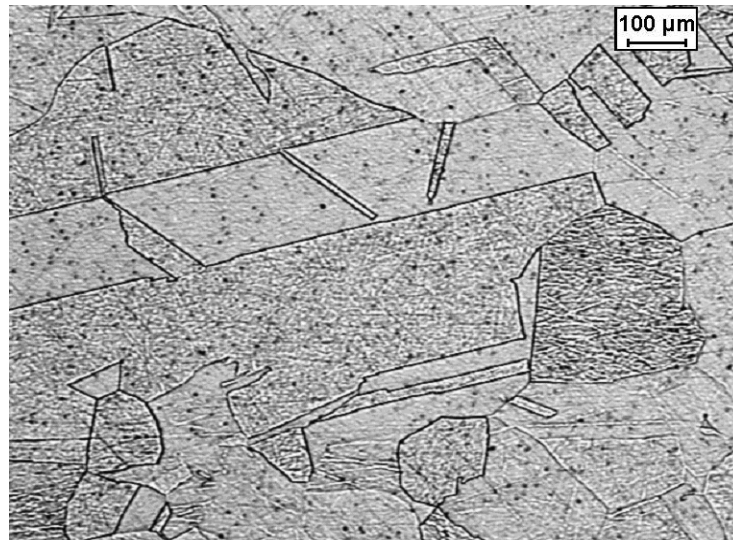


Figura 22: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S30100 solubilizado 6 horas a 1200 °C atacado eletroliticamente por 120 segundos. (50x)

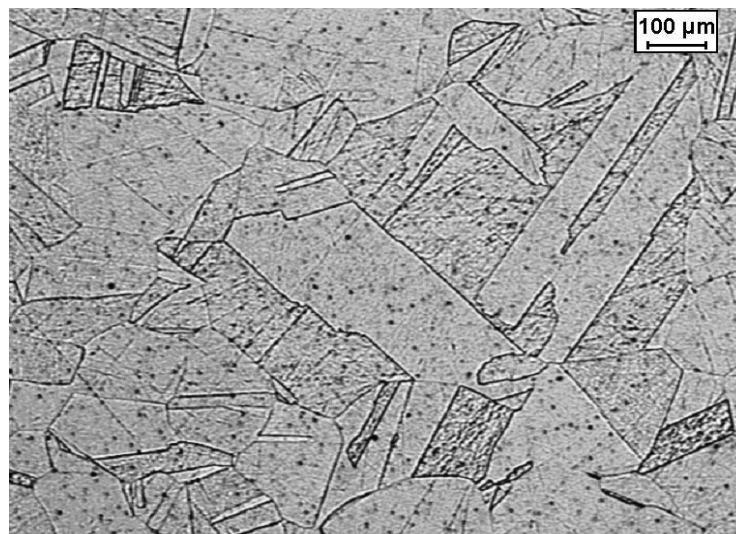


Figura 23: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S30100 solubilizado 24 horas a 1200 °C atacado eletroliticamente por 120 segundos. (50x)

4.2. Medição de grão

Utilizando a Figura 3 e o sistema “Metallurgy” da LEICA foi possível obter o diâmetro médio planar de cada amostra, em função do tempo de solubilização, mostrado no gráfico da Figura 24.

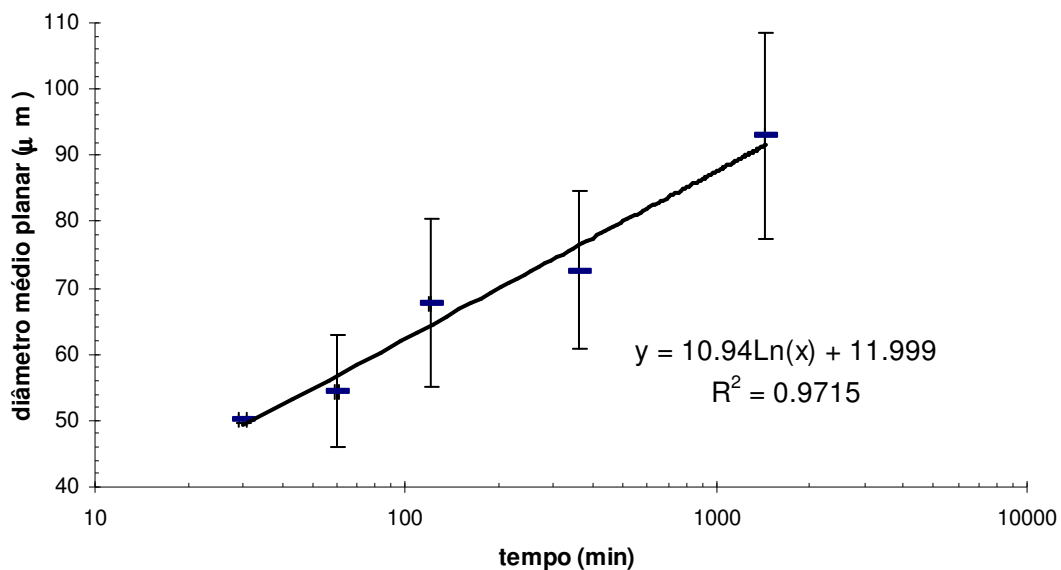


Figura 24: gráfico do diâmetro médio planar de cada amostra pelo tempo de solubilização a 1200 °C

4.3. Ensaios de polarização cíclica

Com o auxílio do potenciostato do CLQ-FEI foram realizados os ensaios de polarização cíclica das amostras de 30 min, 1h, 2h, 6h e 24h, obtendo-se as curvas de polarização cíclica mostradas nas figuras 25 a 29. Nas figuras 30 a 35 nota-se a ocorrência de pites de corrosão em todas as condições de tratamento térmico.

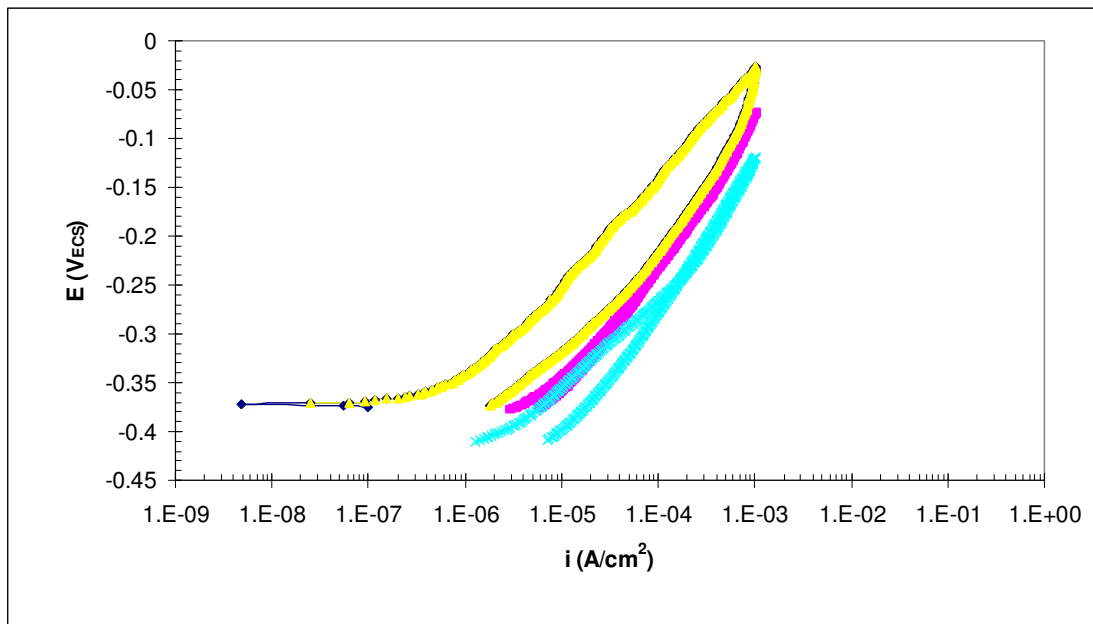


Figura 25: Curvas de polarização cíclica da amostra de 30 minutos

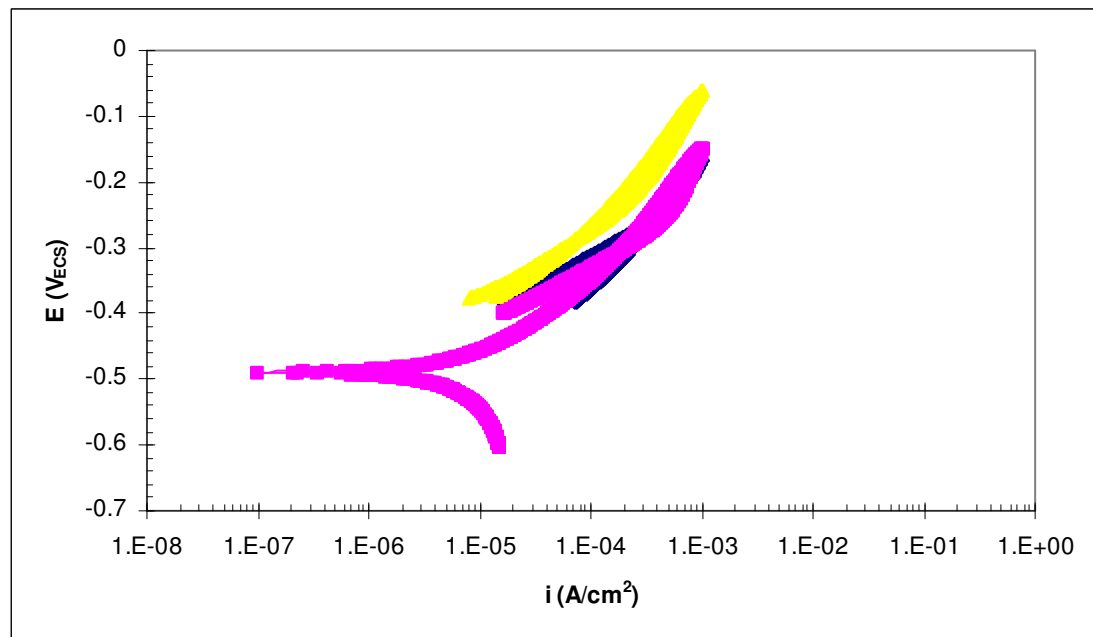


Figura 26: Curvas de polarização cíclica da amostra de 1 hora

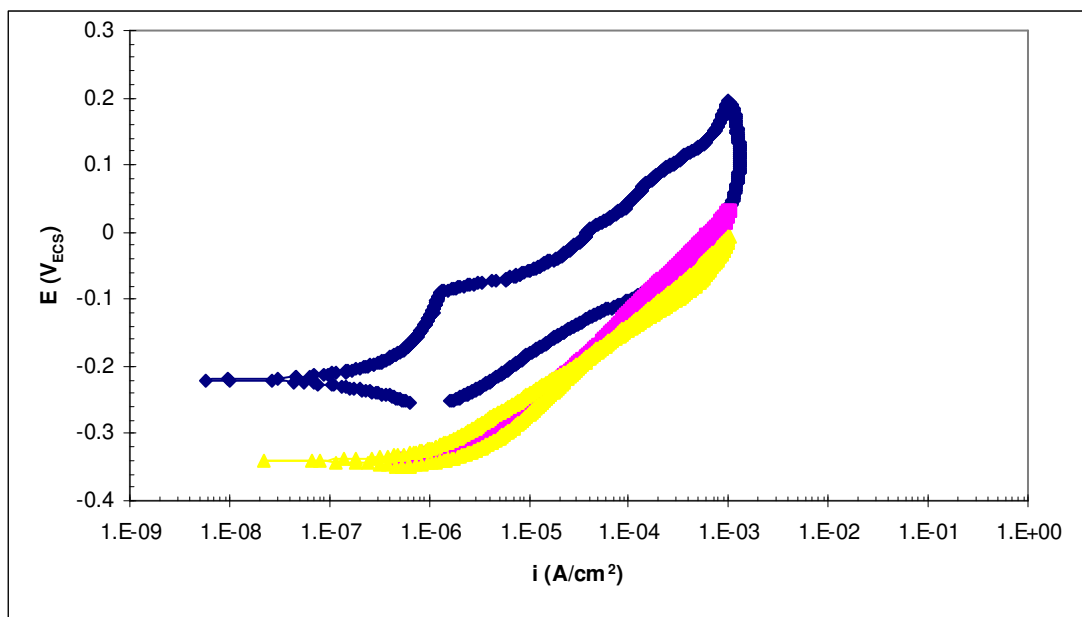


Figura 27: Curvas de polarização cíclica da amostra de 2 horas

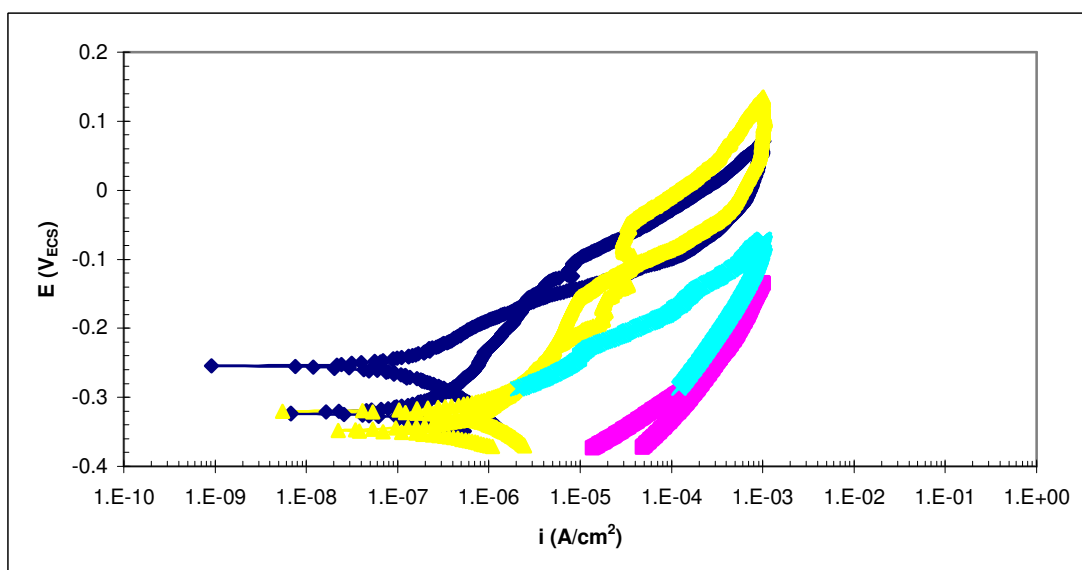


Figura 28: Curvas de polarização cíclica da amostra de 6 horas

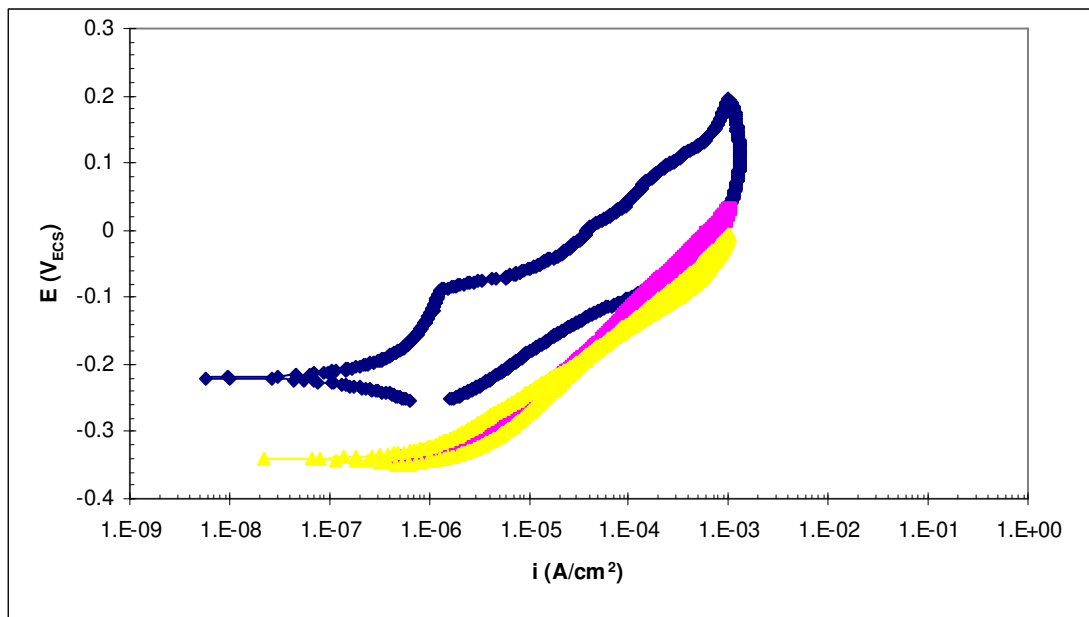


Figura 29: Curvas de polarização cíclica da amostra de 24 horas

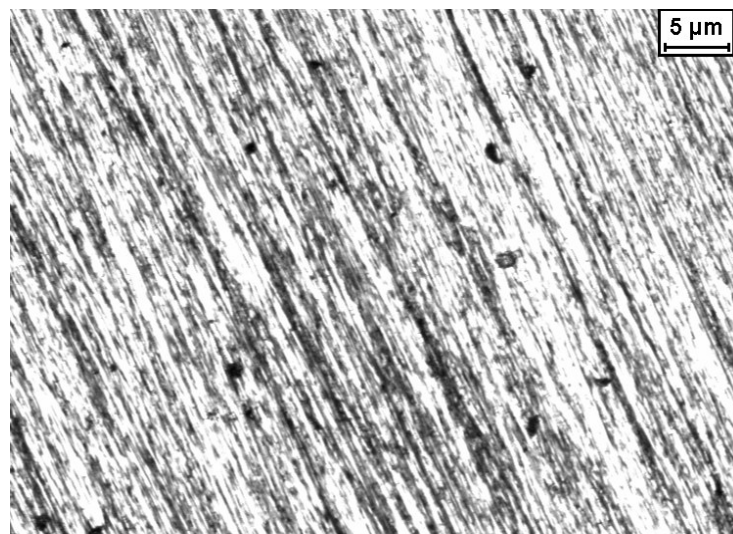


Figura 30: Observação de pite na amostra de 30 minutos após polarização cíclica. (100x)

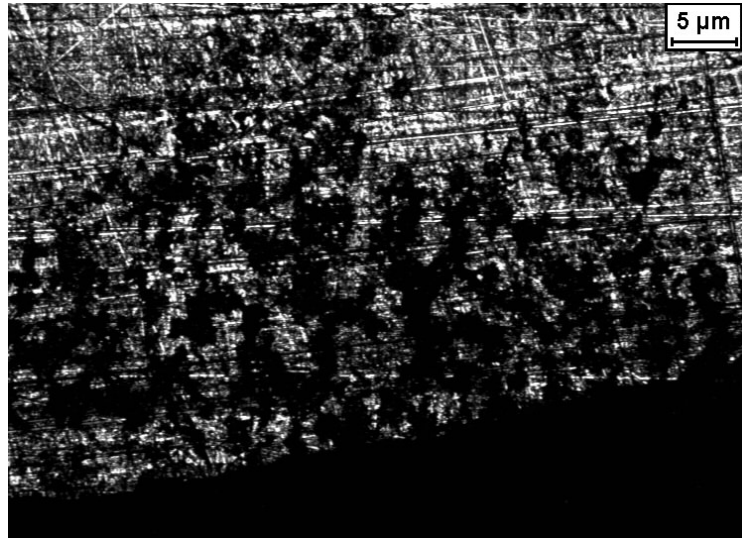


Figura 31: Observação de grande quantidade de pite na borda da amostra de 30 minutos após polarização cíclica. (100x)

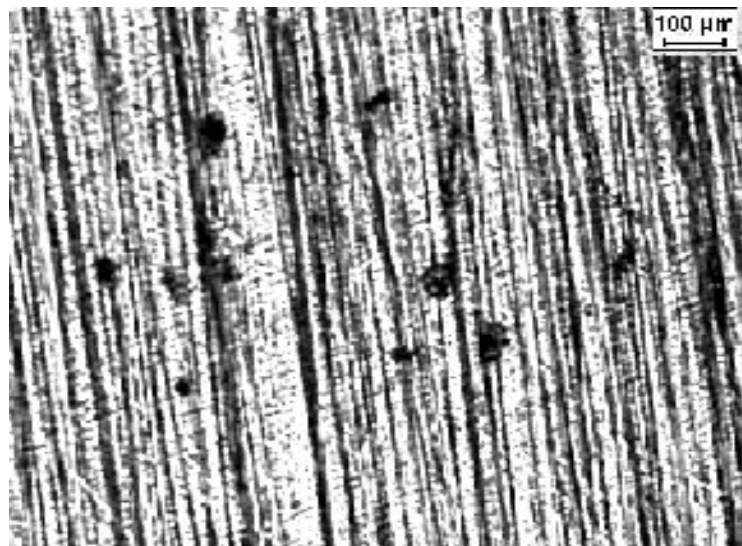


Figura 32: Observação de pite na amostra de 1 hora após polarização cíclica. (100x)

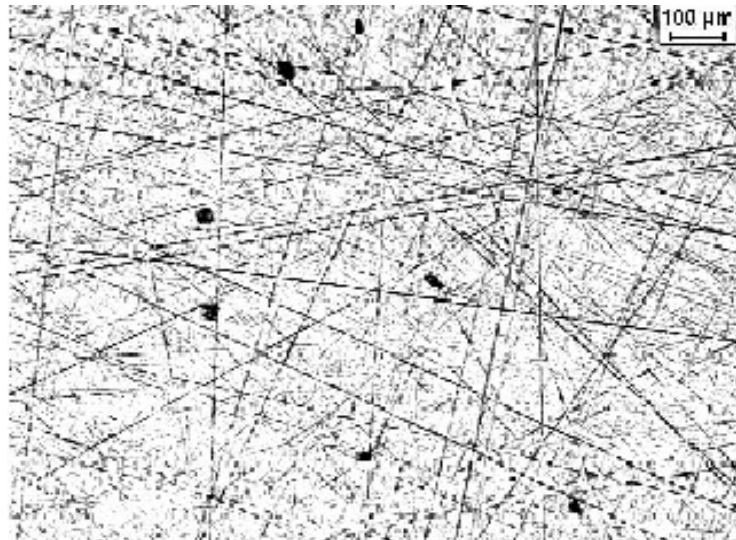


Figura 33: Observação de pite na amostra de 2 horas após polarização cíclica.

(100x)

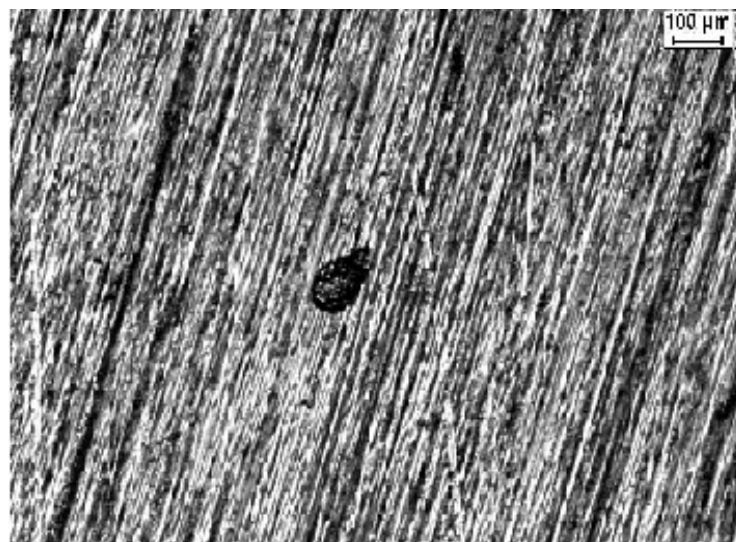


Figura 34: Observação de pite na amostra de 6 horas após polarização cíclica.

(100x)

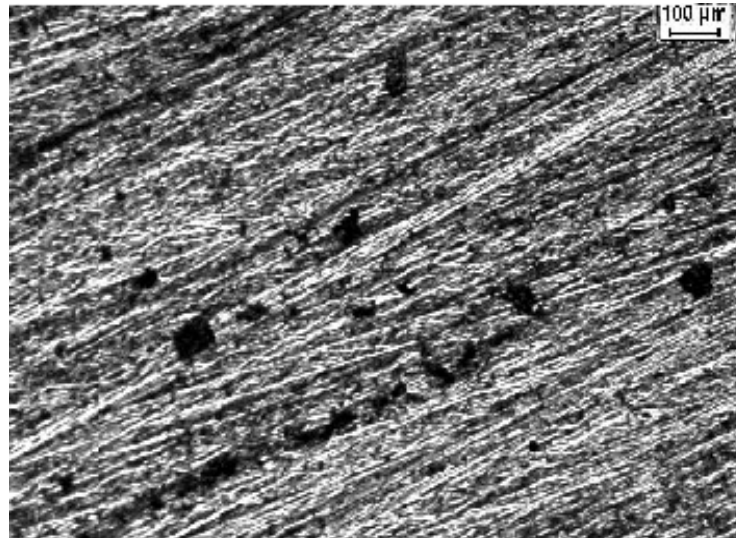


Figura 35: Observação de pite na amostra de 24 horas após polarização cíclica.

(100x)

5. Discussão dos Resultados

5.1. Caracterização Microestrutural

Foi possível identificar os contornos de grão das amostras, percebendo-se a variação de tamanho em função do tempo de solubilização: a amostra de 30 minutos possui o menor tamanho de grão, que é crescente conforme aumenta o tempo de solubilização do material. Na Figura 24 tem-se a medição do tamanho dos contornos de grão, onde pôde-se comprovar o crescente aumento dos grãos variando o tempo de solubilização do aço austenítico UNS S30100.

5.2. Ensaios de polarização cíclica

O resultado das curvas de polarização cíclica das amostras de 30 min, 1h, 2h, 6h e 24h não foi o esperado, como mostram os gráficos das figuras 25 a 29, pois deveriam ser semelhantes ao esquema de curva de polarização mostrado na figura 9, podendo-se concluir que o aparecimento de pite ocorreu já na

imersão das amostras na solução aquosa de NaCl 0,6M, apresentados nas figuras 30 a 35.

Para verificação de formação de pites apenas na imersão em solução aquosa de NaCl 0,6M foram realizados ensaios de 24h para cada amostra, onde foi possível observar a ocorrência de pite na imersão em NaCl como mostram as figuras 36 a 40 a seguir.

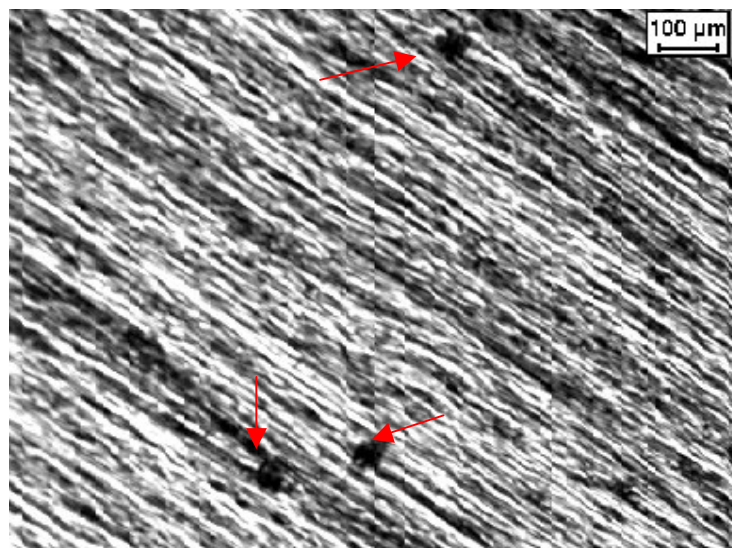


Figura 36: Observação de pite na amostra de 30 min após imersão em solução de NaCl 0,6M por 24 horas indicado por setas. (100x)

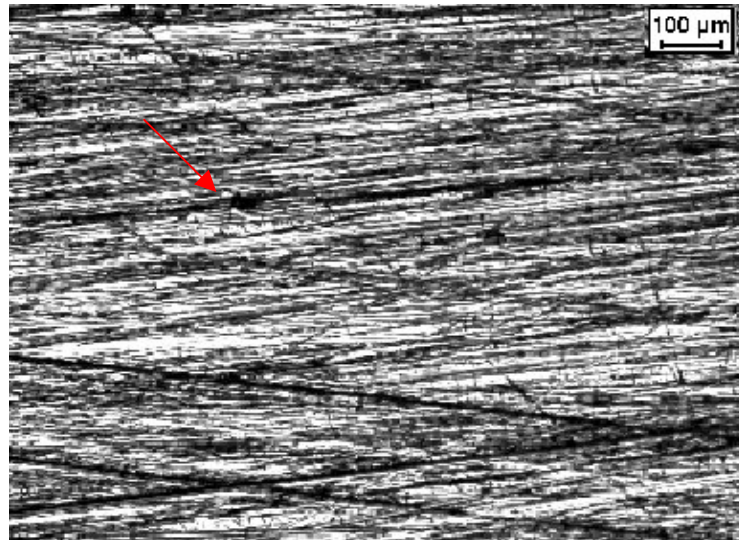


Figura 37: Observação de pite na amostra de 1 hora após imersão em solução de NaCl 0,6M por 24 horas indicado por seta. (100x)

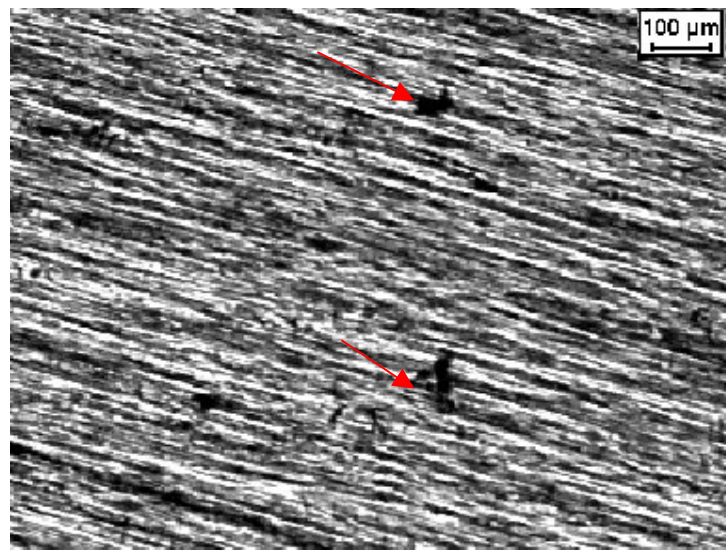


Figura 38: Observação de pite na amostra de 2 horas após imersão em solução de NaCl 0,6M por 24 horas indicado por setas. (100x)

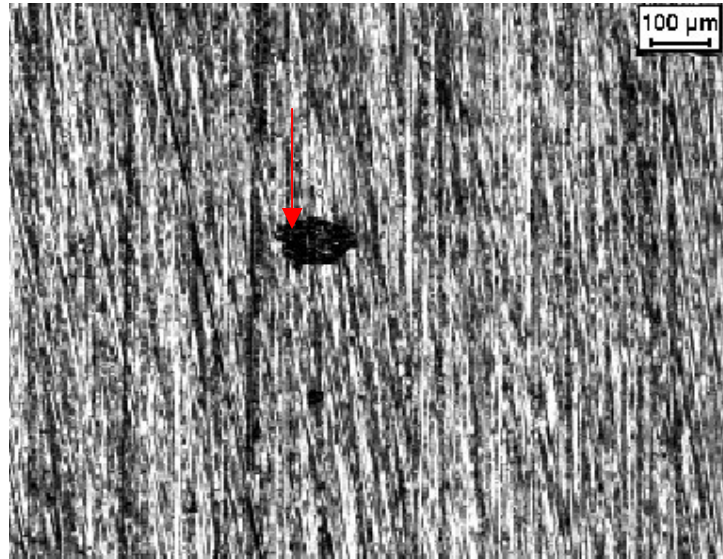


Figura 39: Observação de pite na amostra de 6 horas após imersão em solução de NaCl 0,6M por 24 horas indicado por seta. (100x)

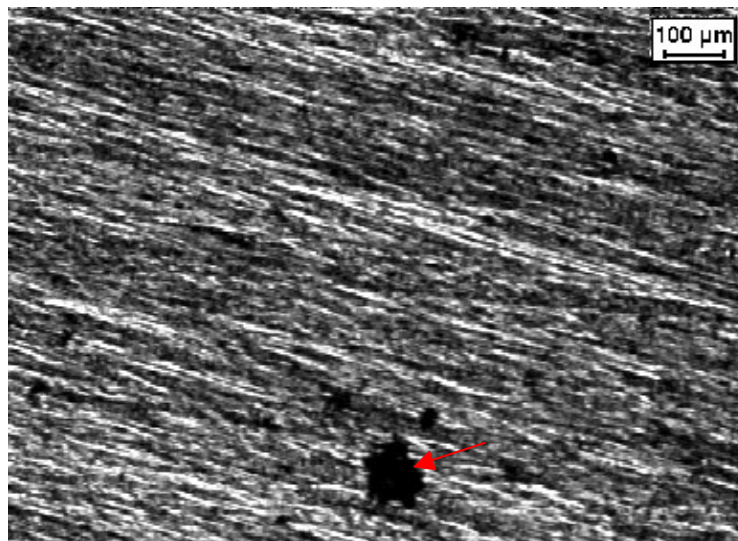


Figura 40: Observação de pite na amostra de 24 horas após imersão em solução de NaCl 0,6M por 24 horas indicado por seta. (100x)

O ensaio de imersão de 24h constatou portanto que a solução aquosa de NaCl 0,6M é muito agressiva ao aço inoxidável austenítico UNS S30100; buscando na literatura, foi encontrado um artigo que utiliza solução de NaBr para polarização de aços inoxidáveis austeníticos, que aparentemente é menos agressiva que a solução de NaCl, como mostra a figura 41 (GUO e IVES, 1990).

Para a polarização cíclica em 0,6M de NaBr, as amostras foram lixadas e polidas até 1 μ m, e foram obtidas curvas de polarização cíclica, mostradas nas figuras 42 a 46; pode-se notar que não há E_{prot} em NaBr, ou seja, depois que o pite se inicia não é possível a sua repassivação. Não foi possível a determinação de E_{pite} para a amostra solubilizada por 1 hora assumindo se então que o potencial de pite desta amostra é idêntico ao de circuito aberto, ou seja, aproximadamente $-305\text{mV}_{\text{ECS}}$.

Os gráficos das figuras 47 e 48 mostram a relação de E_{pite} pelo tempo de solubilização e E_{pite} pelo diâmetro médio planar dos contornos de grão respectivamente. Para a observação dos pites formados e sua relação com a microestrutura foi necessário ataque eletrolítico para identificar os contornos de grão após a polarização cíclica, e de acordo com as figuras 49 a 53 pode-se notar a presença de pite principalmente nos contornos de grão e contornos de macla.

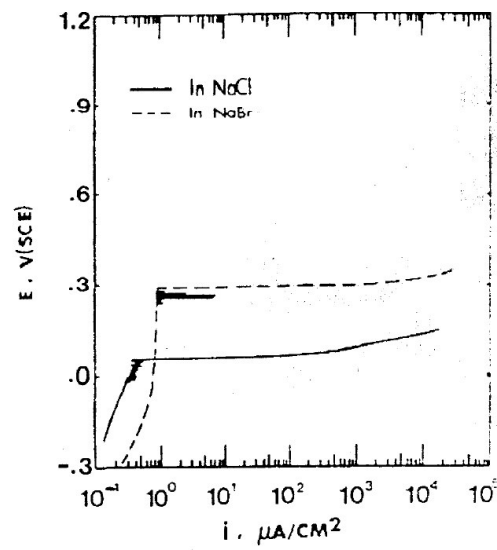


Figura 41 : Curva de polarização cíclica de aço inoxidável austenítico UNS S30100 em soluções de NaCl e NaBr (GUO e IVES, 1990)

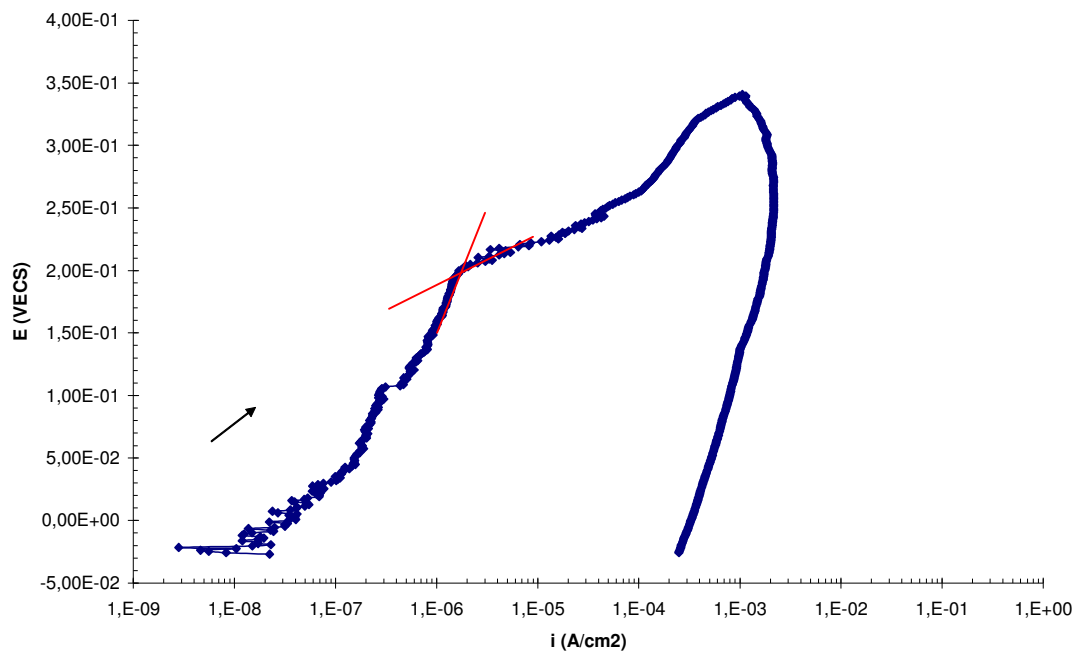


Figura 42 : Curva de polarização cíclica da amostra de 30 minutos. A seta indica o sentido da polarização. As retas em vermelho mostram a aproximação realizada para obtenção do potencial de pite.

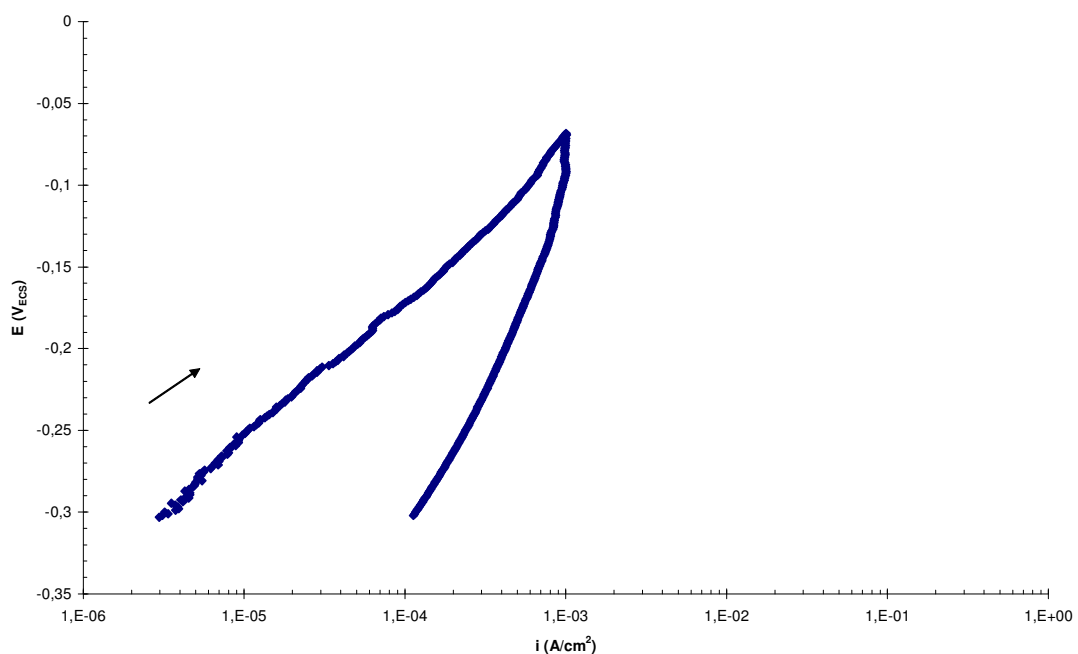


Figura 43: Curva de polarização cíclica da amostra de 1 hora. A seta indica o sentido da polarização.

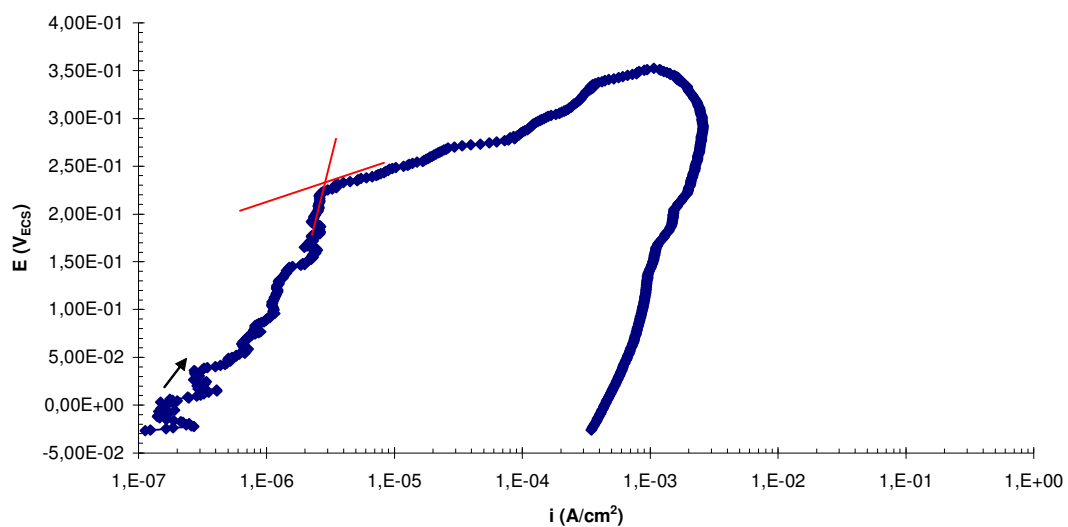


Figura 44: Curva de polarização cíclica da amostra de 2 horas. A seta indica o sentido da polarização. As retas em vermelho mostram a aproximação realizada para obtenção do potencial de pite.

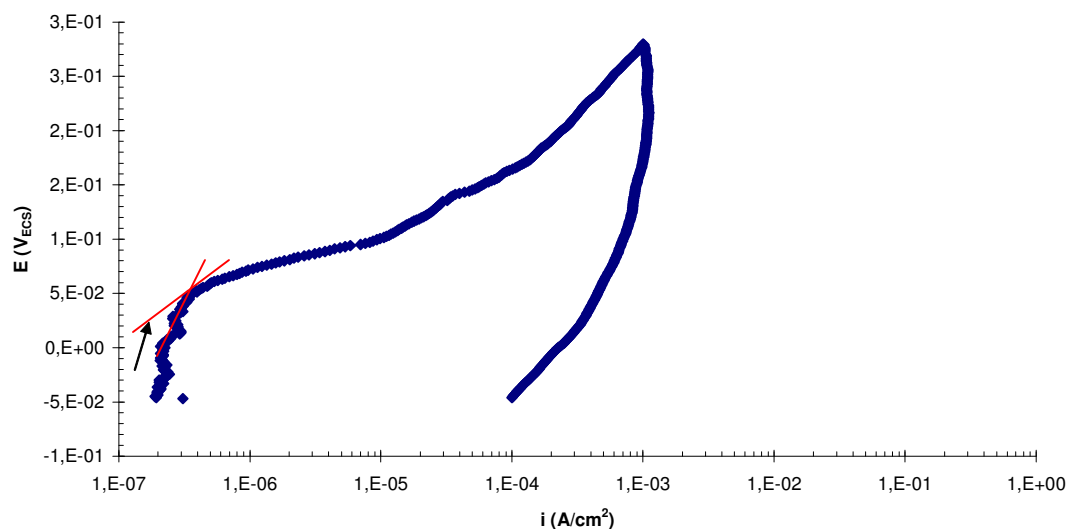


Figura 45: Curva de polarização cíclica da amostra de 6 horas. A seta indica o sentido da polarização. As retas em vermelho mostram a aproximação realizada para obtenção do potencial de pite.

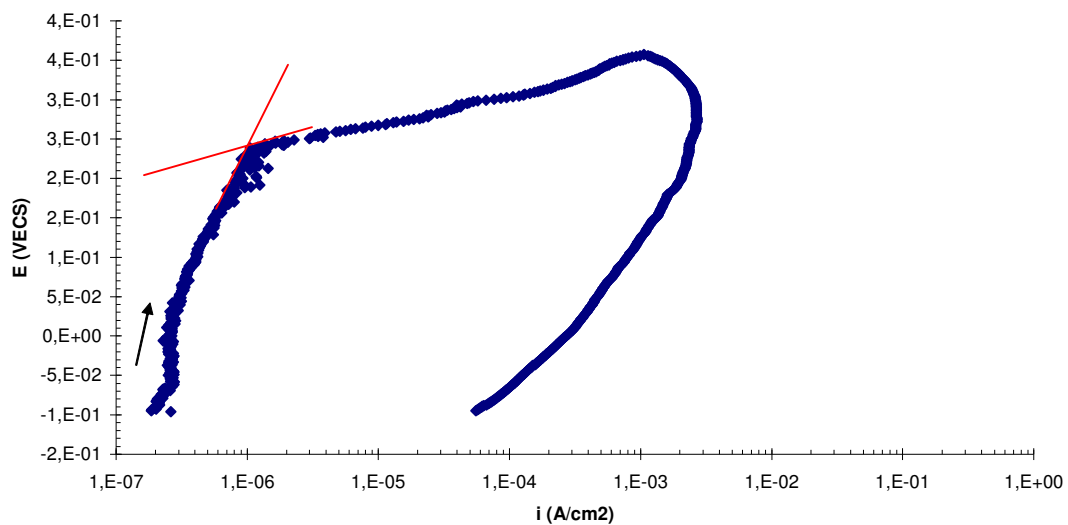


Figura 46: Curva de polarização cíclica da amostra de 24 horas. A seta indica o sentido da polarização. As retas em vermelho mostram a aproximação realizada para obtenção do potencial de pite.

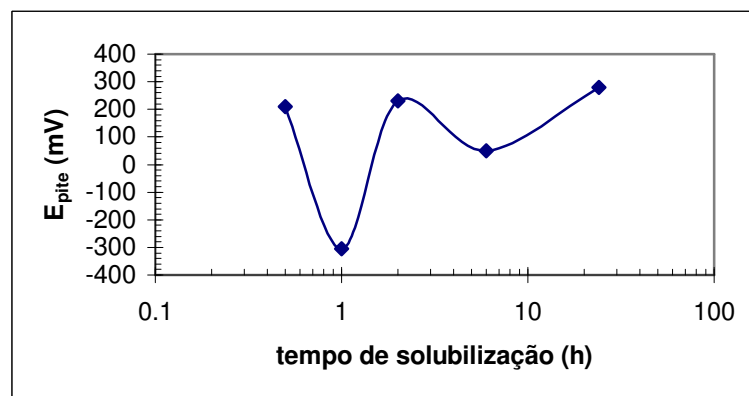


Figura 47: Gráfico de potencial de pite pelo tempo de solubilização das amostras de 30 minutos, 1, 2, 6, e 24 horas.

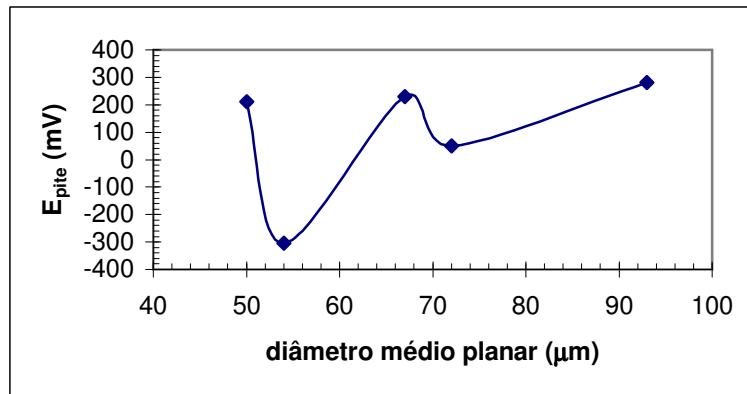


Figura 48: Gráfico de potencial de pite pelo diâmetro médio planar das amostras de 30 minutos, 1, 2, 6, e 24 horas.

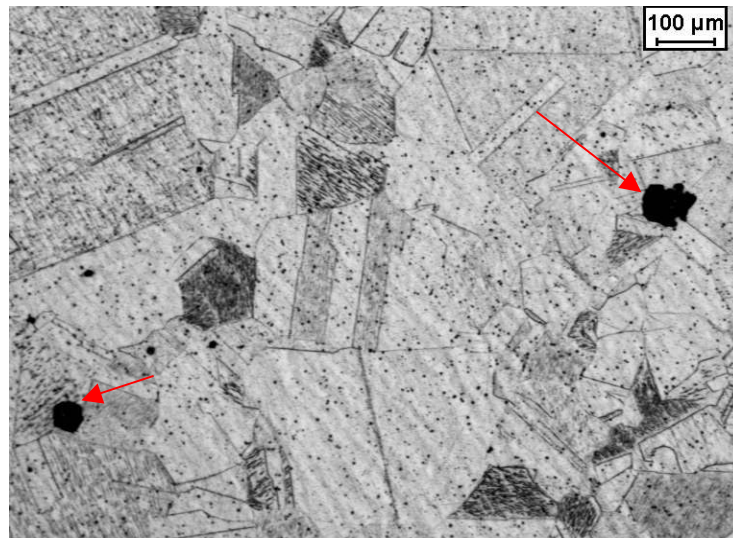


Figura 49: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S3001 solubilizado 30 min a 1200 °C atacado eletroliticamente por 60 segundos, apresentando pite nos contornos de grão indicados por setas. (100x)

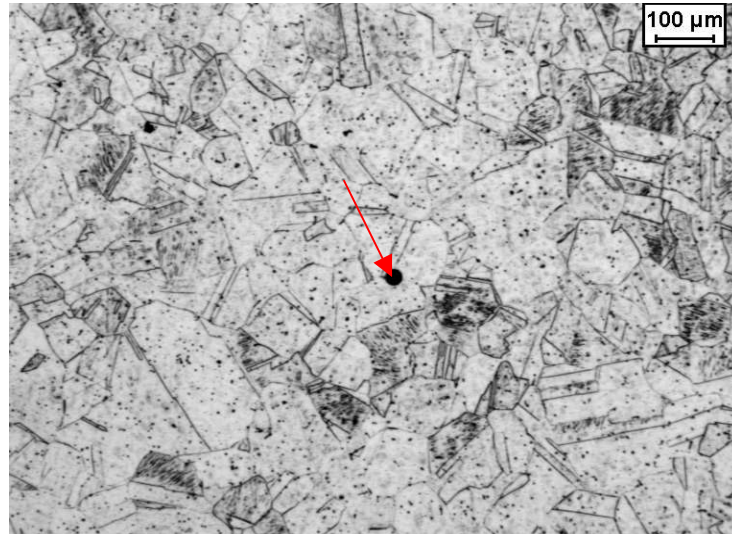


Figura 50: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S3001 solubilizado 1h a 1200 °C atacado eletroliticamente por 80 segundos, apresentando pite no contorno de macla indicado por seta. (100x)

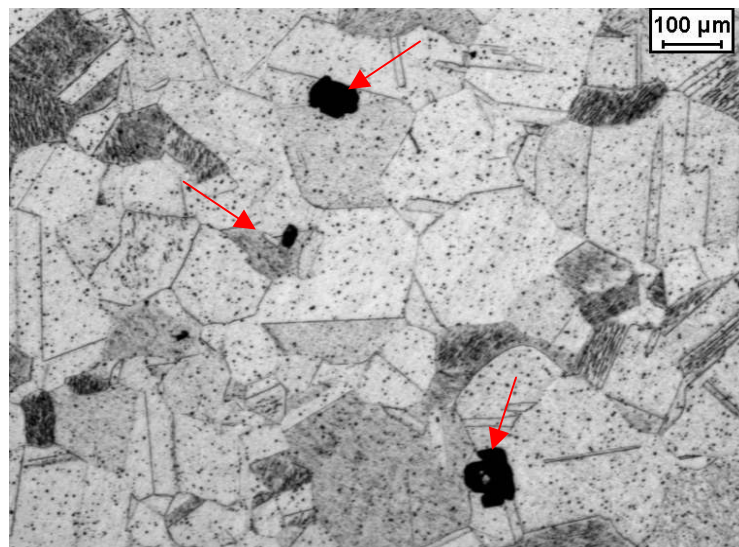


Figura 51: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S3001 solubilizado 2h a 1200 °C atacado eletroliticamente por 100 segundos, apresentando pite nos contornos de grão e nos contornos de macla indicados por setas. (100x)

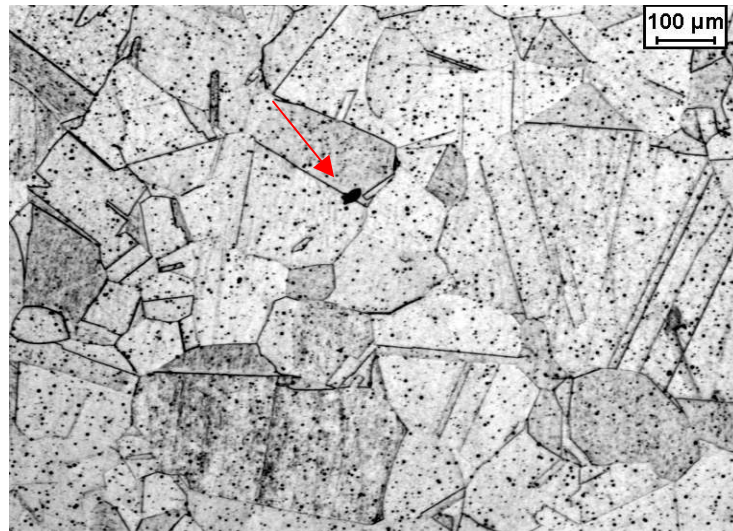


Figura 52: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S3001 solubilizado 6h a 1200 °C atacado eletroliticamente por 120 segundos, apresentando pite no contorno de macla indicado por seta. (100x)

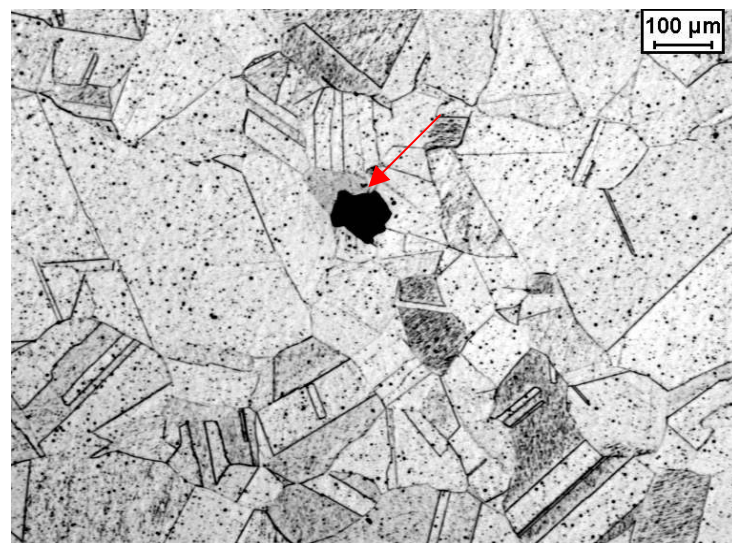


Figura 53: Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S3001 solubilizado 24h a 1200 °C atacado eletroliticamente por 120 segundos, apresentando pite no contorno de grão indicado por seta. (100x)

Na figura 48 fica clara a independência do potencial de pite deste material com o tamanho de grão das amostras. Todavia, as micrografias das figuras 49 a 53 mostram que os pites formados iniciam-se ou nos contornos de grão ou nos de macla, indicando que estas regiões, onde a película passiva provavelmente apresenta defeitos oriundos das diferenças cristalográficas, são locais preferenciais para a quebra localizada da película passiva e posterior nucleação de pites.

6. Conclusões

Do presente trabalho pode-se concluir que

1. A solução aquosa de 0,6M NaCl é muito agressiva ao aço UNS S30100 impossibilitando seu uso para determinação do potencial de pite, contudo, a solução de 0,6M NaBr permite a determinação de E_{pite} na polarização cíclica do aço UNS S30100.
2. A corrosão por pite do aço UNS S30100 ocorre nos contornos de grão e contornos de macla durante a polarização cíclica em 0,6M NaBr, mas não há relação direta entre o potencial de pite nesta solução e o tamanho de grão das amostras.

7.Referências Bibliográficas

ASM, 1997, “Alloy Phase Diagrams”, ASM Handbook, vol.3, p.110

ASM, 1994, “Heat treating” IN: ASM Specialty Handbook – Stainless Steels, ASM, Metals Park, USA, pp. 290-313.

ASTM E 112-96A, “Standard test methods for determining average size”, ASTM – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1997, Committee E-4, pp.1-23.

CALLISTER, WILLIAM D. Jr., Ciência e Engenharia de Materiais: Um introdução, 5.ed., 2002, pp.21-59

GUO, R.; IVES, M.B. Pitting Susceptibility of Stainless in Bromide Solutions at Elevated Temperatures. Corrosion, v.46, n.2, February 1990, p.125-129

MAGNABOSCO R., “Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)”, Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 1995, 181 p.

Metals Park: ASM, 1985. v.9: Metallography and microstructures p.143-7.

SEDRIKS, A. J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. Corrosion n.7 v.42 jul.1986 p.376-89.

SEDRIKS, A. J., 1996, “Corrosion of stainless steels”. Wiley-Interscience: New York, 1996 pp.13-24.

SOLOMON, H. D. DEVINE Jr. T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceeding. ASM Metals Park: Ohio 1982 p.693-756.