JOSÉ WILMAR CALDERÓN HERNÁNDEZ

EFEITO DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE
ÍONS CLORETO E SULFATO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE
DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS
17Cr-6Mn-5Ni E UNS S30403

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

São Paulo

2012

JOSÉ WILMAR CALDERÓN HERNÁNDEZ

EFEITO DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DE
ÍONS CLORETO E SULFATO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE
DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS
17Cr-6Mn-5Ni E UNS S30403

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Professora Dra Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo

2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de fevereiro de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Calderón Hernández, José Wilmar

Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por Pite dos aços inoxidáveis austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403 / J.W. Calderón Hernández. – ed.rev. -- São Paulo, 2012.

116 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Corrosão 2. Aço inoxidável austenítico 3. Cloreto de sódio 4. Sulfato de sódio 5. Aço Cr-Mn-Ni I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Martha Cecília Hernández, e os meus irmãos, Adriana, Walter, Johanna, Nelly, Pilar, e Daniela.

A minha esposa Maryory, pela compreensão e paciência.

À Prof. Dra. Neusa Alonso-Falleiros, pela orientação, apoio, incentivo, confiança e por acreditar no meu trabalho.

A meu amigo-irmão e colega Edwan Anderson Ariza pelo apoio, constante estímulo, e sobre tudo por acreditar no projeto “*pa’l Sur*” desde sempre.

Ao Sr. Antônio Lívio da Silva Nunes, “sem dúvida”, pela amizade, os aportes técnicos e boa vontade e disposição.

Ao Sr. Vinicius Freire, à Dra. Darlene Yuko Kobayashi Ranzini (CTMSP), à Lea Sarita Montagna (CTMSP) e a Prof. Dr. Sergio Duarte Brandi pela colaboração e atenção.

À CAPES, pela concessão de bolsa de estudo.

Aos funcionários da biblioteca do PMT/USP, Sra. Clélia de Lourdes Lara Meguerditchian e Sr. Gilberto Martins pela constante atenção.

E a todos que direta ou indiretamente me auxiliaram neste trabalho.

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais utilizados em situações onde é indispensável resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas. O níquel costuma ser o principal elemento de liga utilizado na estabilização da fase austenítica, e nos últimos anos seu valor, de acordo com a London Metal Exchange, sofreu variações abruptas de preço, desestabilizando o mercado do aço inoxidável.

Nesse contexto os aços da série 200, também conhecidos como aços Cr-Mn-Ni, que substituem parte do níquel por manganês para manter a estabilidade da fase austenítica, tiveram sua produção incrementada.

O objetivo do presente trabalho foi comparar a resistência à corrosão por pite de dois aços inoxidáveis austeníticos, aço 17Cr-6Mn-5Ni (designado como aço 298, não normalizado) e o aço UNS S30403. Para tanto, foram estudadas duas variáveis: o efeito da temperatura de solubilização e da composição química do eletrólito, a qual foi constituída por soluções aquosas com teor fixo de 0,6M NaCl e adições progressivas de Na_2SO_4 – visando verificar o efeito inibidor do íon sulfato nos diferentes aços com os diferentes tratamentos de solubilização (1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C). A corrosão por pite foi determinada através de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica e os resultados obtidos foram discutidos através das variações microestruturais encontradas. Foram empregadas técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura, análises por dispersão de energia, difração de raios X, medidas magnéticas com ferritoscópio e análise de imagem para quantificação da fase ferrita.

Primeiramente, constatou-se que, na maioria das condições de composição química de eletrólito e tratamento térmico, em geral o aço UNS S30403 apresenta maior potencial de pite do que o aço 298. Mais detalhadamente, os resultados mostraram que a adição de íon sulfato aumenta a resistência à corrosão por pite em meio contendo cloreto dos aços 298 e UNS S30403 em todas as condições de tratamento térmico, sendo que o efeito benéfico da adição de sulfato é mais acentuado para o aço 298. O tratamento de solubilização teve pouca influência sobre a resistência à corrosão por pite do aço UNS S30403 (considerando-se cada eletrólito isoladamente); por outro lado, o aço 298 apresentou forte dependência com o

tratamento térmico: na ausência de sulfato (0,6M NaCl) os tratamentos de solubilização diminuíram o potencial de pite; já na presença de sulfato, teores crescentes de Na_2SO_4 tiveram um efeito benéfico, cada vez mais forte, chegando ao ponto de atingir, para as concentrações de 0,6M Na_2SO_4 nas condições de tratamento térmico a 1070°C e 1100°C, potenciais de pite mais elevados do que os respectivos para o aço UNS S30403.

Foi detectada a presença de uma segunda fase (ferrita, enriquecida em cromo) em ambos os aços (UNS S30403 e 298), e a presença de precipitados ricos em manganês no aço 298. Os distintos comportamentos foram explicados através da solubilização dos precipitados ricos em manganês. Concluiu-se que a dissolução, de tais precipitados, permitiu o aumento do teor de manganês na matriz austenítica do aço 298, sendo que a consequência disso, para o eletrólito puro em NaCl, foi a diminuição do potencial de pite desse aço, enquanto que na presença de sulfato, o efeito inibidor desse íon foi potencializado devido a maior afinidade química entre o íon sulfato e o elemento manganês - agora em solução sólida – comparativamente àquela do íon cloreto e este elemento. Como o aço UNS S30403 não apresenta manganês como elemento de liga, nem consequentemente os precipitados ricos nesse elemento, o efeito deletério da solubilização, não foi observado em NaCl, e o efeito benéfico da adição de Na_2SO_4 , sobre a resistência à corrosão por pite, não foi significativo para esse aço em função da temperatura de solubilização.

Palavras-chave: corrosão por pite; aço inoxidável austenítico; cloreto de sódio; sulfato de sódio, aço Cr-Mn-Ni.

ABSTRACT

Austenitic stainless steels are widely used when both high corrosion and mechanical resistance are essentials. In general, nickel is added to stainless steels to stabilize the austenite phase. During the last decade, the nickel price fluctuated considerably; unstabling the stainless steel global market.

The 200 series stainless steels, also known as Cr-Mn-Ni stainless steels, emerged as an alternative for traditional austenitic steels. In these steels, manganese replaces a fraction of nickel content, maintaining stable the austenitic phase. Consequently, the production of stainless steel containing manganese has increased notoriously.

The present study has the aim to compare the pitting resistance corrosion, between the 17Cr-6Mn-5Ni (designated as 298) and UNS S30403 austenitic stainless steels. The effect of solution heat treatment temperature, and the chemical composition of environment aqueous solution were evaluated (the electrolytes used are constituted for aqueous solution with 0,6M NaCl fixed and Na₂SO₄ progress additions) – verifying the inhibitor effect of sulfate ion in both steels on distinct temperature ranges (1010°C, 1040°C, 1070°C and 1100°C) defined for the solution heat treatments.

The pitting corrosion resistance was determined by means of cyclic potentiodynamic polarization, and the answers obtained were discussed through the microstructural variations found. Optical and electron microscopy technique, X ray diffraction analysis, magnetic measurements using the ferritoscope and image analysis to ferrite phase quantification were used during this investigation.

In most conditions examined, the UNS S30403 steel show highest pitting potential that 298 steel. In more detail, the results showed that addition of sodium sulfate increased the pitting corrosion resistance in media containing chloride ions of both UNS S30403 and 298 steels, in all heat treatment conditions, being more pronounced in 298 steel. The solution heat treatment had little influence on pitting resistance corrosion of UNS S30403 steel (considering separately each electrolyte); on the other hand, the 298 steel showed a strong dependence with the heat treatments: in absence of sulfate (0,6M NaCl) the heat treatments decreased the pitting corrosion resistance, but in presence of sulfate, the gradual increment of

Na_2SO_4 concentration had a beneficial effect, each time more strong, reaching, for 0,6M NaCl+0,6M Na_2SO_4 condition in heat treatment temperatures 1070°C and 1100°C, higher pitting potential values than UNS S30403 steel.

The presence of a chromium-rich second phase (chromium ferrite) in both steels (UNS S30403 and 298) and manganese-rich precipitates in 298 steel were detected. The different behaviors were explained through annealing solution of manganese-rich precipitates found in 298 steel. It is concluded that after heat treatments, the dissolution of these precipitates increased the manganese content in solid solution in 298 steel. Consequently decreasing the pitting potential values for 0,6M NaCl electrochemical condition (environment without Na_2SO_4). On the other hand, in presence of Na_2SO_4 the inhibitor effect is potentialized due to highest chemical affinity between ion sulfate and manganese (now in solid solution) compared to that between chloride ion and manganese. The UNS S30403 stainless steel does not contain manganese as alloying element, nor manganese-rich precipitates, deleterious effect in 0,6M NaCl was not observed, and the beneficial effect on pitting corrosion resistance due the sulfate additions was not significantly different in this steel when the annealing solution temperature is changed.

Key words: pitting corrosion; austenitic stainless steel; sodium chloride; sodium sulfate, Cr-Mn-Ni steel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Variação do preço do Ni, US\$/ton ao longo dos últimos 5 anos. (LONDON METAL EXCHANGE, Disponível em: www.lme.co.uk/nickel_graphs.asp , acesso em 27/01/2010)	23
Figura 3.2. Produção mundial de manganês em 2008 em milhões de toneladas métricas (MT). HC FeMn: high carbon iron-manganese; Ref FeMn: refined iron- manganese. (Production, disponível em www.manganese.org , acesso em 26/01/10)	23
Figura 3.3. Maiores produtores de minério de manganês no mundo em 2008 (Production, disponível em www.manganese.org , acesso em 26/01/10)	24
Figura 3.4. Seções isotérmicas do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni. a)1000°C, b)1100°C, c)1200°C, d)1300°C. (RAYNOR; RIVLIN, 1988)	27
Figura 3.5. Seções isotérmicas do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Mn. a)800°C, b)900°C, c)1000°C, d)1200°C. Construção especulativa a partir de dados experimentais (RAYNOR; RIVLIN, 1988)	28
Figura 3.6. Diagramas de Schaeffler sobrepostos. Linhas vermelhas: diagrama de Schaeffler modificado por Klueh; maziasz e Lee (1988) sobre aços Fe-Cr-Mn-C (10 a 40% Mn), e linhas pretas: diagrama de Schaeffler clássico desenhado para aços Fe- Cr-Ni-C (Pickering, 1976).	30
Figura 3.7. Curvas TTP e TTS para o aço inoxidável austenítico UNS S30400. Linhas 1 e 4: Curva TTP; Linha 2: Curva TTS; Linha 3 (e T_L): temperatura de solubilização de carbonetos; T_C : temperatura acima da qual não ocorre sensitização. (FOLKHARD, 1988).	32
Figura 3.8. Estabilidade da austenita a 1075°C. (CHARLES, 2005)	37
Figura 3.9. Efeito do cromo e manganês sobre a solubilidade do nitrogênio em aço contendo 14% de níquel (McHENRY, 1987 apud SEDRICKS, 1996).	38
Figura 3.10. Propriedades mecânicas de vários aços inoxidáveis. (CHARLES, 2005)	39

Figura 3.11. Modelo de estrutura de película passiva proposto por Okamoto (1973).	42
Figura 3.12. Representação esquemática do mecanismo de penetração (MARCUS, 2002). Modificado.....	44
Figura 3.13. Representação esquemática do mecanismo de quebra do filme (MARCUS, 2002). Modificado	46
Figura 3.14. Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite. As setas tracejadas indicam o transporte de elétrons. (FONTANA, 1987)	47
Figura 3.15. Esquema da curva de polarização potenciodinâmica cíclica, realizada sobre aço UNS S30403 em solução 0,6 M NaCl. (Curva obtida no presente trabalho.)	48
Figura 3.16. Curvas de polarização anódica em 0,1N H ₂ SO ₄ + 0,01N NaCl, para aços Cr-Ni-Mn, com diferentes concentrações de Mn. (LUNARZKA; SMIALOWZKA; CZASCHOR, 1975)	50
Figura 3.17. Efeito do tratamento térmico sobre a polarização anódica do aço 18Cr-5Ni-10Mn em 0,1N H ₂ SO ₄ + 0,05N NaCl. (LUNARZKA; SMIALOWZKA; CZASCHOR, 1975).	50
Figura 3.18. Curvas de polarização anódica do aço inoxidável 18Cr-8Ni em 0,1M NaCl com várias concentrações de íons SO ₄ ²⁻ . (LECKIE E UHLIG, 1972)	56
Figura 4.1. Forno tubular utilizado para o tratamento térmico de solubilização (variação máxima de temperatura de 2°C) e atmosfera de argônio.	58
Figura 4.2. Etapas da preparação dos corpos-de-prova. a) chapas de aço tal como recebidas, b) aço cortado em pedaços de 10 mm de lado e tratados termicamente, c) amostras lixadas até lixa #600 prontas para serem embutidas, d) amostras embutidas prontas para serem testadas eletroquimicamente.	59
Figura 4.3. Configuração dos equipamentos utilizados nos ensaios eletroquímicos.	60

Figura 5.1. Imagem de microscopia ótica do aço 298 TCR (ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, aumento de 200X). Região central do corpo-de-prova.....	64
Figura 5.2. Detalhe da figura anterior, mostrando a presença de segunda fase. Aumento de 500X.....	64
Figura 5.3. Imagem de microscopia ótica do aço 298 solubilizado a 1100°C (ataque eletrolítico com ácido oxálico, 200X). Região central do corpo-de-prova.....	65
Figura 5.4. Detalhe da figura anterior. Aumento: 500X.	65
Figura 5.5. Imagem de microscopia ótica do aço 304L TCR (ataque eletrolítico com ácido 10%, 200X). Região central do corpo-de-prova.....	66
Figura 5.6. Detalhe da figura anterior, mostrando a presença de segunda fase. Aumento:500X.....	66
Figura 5.7. Imagem de microscopia ótica do aço 304L solubilizado a 1100°C (ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 200X). Região central do corpo-de-prova.....	67
Figura 5.8. Detalhe da figura anterior. Aumento: 500X.	67
Figura 5.9. Curvas de PPC obtidas para o aço 304L em 0,6M NaCl.	68
Figura 5.10. Curvas de PPC obtidas para o aço 298 em 0,6M NaCl.	68
Figura 5.11. Curvas de PPC obtidas para o aço 304L em 0,6M NaCl + 0,06M Na ₂ SO ₄	69
Figura 5.12. Curvas de PPC obtidas para o aço 298 em 0,6M NaCl + 0,06M Na ₂ SO ₄	69
Figura 5.13. Curvas de PPC obtidas para o aço 304L em 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄	70
Figura 5.14. Curvas de PPC obtidas para o aço 298 em 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄	70
Figura 5.15. Curvas de PPC obtidas para o aço304L em 0,6M NaCl + 0,6M Na ₂ SO ₄	70

Figura 5.16. Curvas de PPC obtidas para o aço 298 em 0,6M NaCl + 0,6M Na ₂ SO ₄	70
Figura 5.17. Morfologia dos pites. Testes em 0,6M NaCl. Aumento: 200X.	71
Figura 5.18. Representação do potencial de pite (Ep) para o aço 298.	73
Figura 5.19. Representação do potencial de pite (Ep) para o aço 304L em todas as condições testadas.....	74
Figura 5.20. Potenciais de pite médios (Ep) dos aços 298 e 304L.....	75
Figura 5.21. Epp para o aço 298. Destaque para os desvios padrão.....	76
Figura 5.22. Epp para o aço 304L. Destaque para os desvios padrão.....	76
Figura 5.23. Valores de Epp médios, para os aços 298 e 304L.	77
Figura 5.24. Esquemas de curva de polarização. a) Mostrando um exemplo da área formada pela histerese na reversão da curva PPC. b) Curvas representativas, comparando as áreas de histerese entre o aço 304L e o 298 TCR.	77
Figura 5.25. Imagem de elétrons secundários do aço 298 TCR após ataque eletrolítico com ácido oxálico.....	79
Figura 5.26. Imagem de elétrons secundários do aço 298 tratado a 1070°C, após ataque eletrolítico com ácido oxálico.....	79
Figura 5.27. Imagem de elétrons secundários do aço 298 tratado a 1100°C, após ataque eletrolítico com ácido oxálico.....	80
Figura 5.28. Imagem de elétrons secundários do aço 304L TCR após ataque eletrolítico com ácido oxálico.....	80
Figura 5.29. Imagem de elétrons secundários do aço 304L tratado a 1010°C, após ataque eletrolítico com ácido oxálico.....	81
Figura 5.30. Imagem de elétrons secundários do aço 304L tratado a 1100°C, após ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.	81

Figura 5.31.(a) e (b): Imagens de elétrons retroespalhados mostrando a presença de precipitados dispersos encontrados em todas as condições estudadas para ambos os aços (imagem do aço 298 solubilizado a 1100°C). (c): Análise por EDS da matriz. (d): Análise por EDS realizada sobre o precipitado.....83

Figura 5.32. Imagem de elétrons secundários mostrando a morfologia e análise por EDS em linha da ferrita no aço 298 TCR. Esta morfologia foi similar no aço 304L na condição TCR.....84

Figura 5.33. Imagem de elétrons secundários mostrando a morfologia e análise por EDS em linha da fase rica em Cr encontrada no aço 298 tratado a 1040°C. Esta morfologia foi similar no aço 304L nas condições tratadas termicamente.84

Figura 5.34. Espectro de difração de raios X para a amostra de aço 298 TCR.85

Figura 5.35. Espectro de difração de raios X para a amostra de aço 298 solubilizada a 1010°C.85

Figura 5.36. Espectro de difração de raios X para a amostra de aço 298 solubilizada a 1100°C.86

Figura 5.37. Espectro de difração de raios X para a amostra de aço 304L TCR.86

Figura 5.38. Espectro de difração de raios-X para a amostra de aço 304L solubilizada a 1010°C.....87

Figura 5.39. Espectro de difração de raios-X para a amostra de aço 304L solubilizada a 1100°C.....87

Figura 5.40. Fração volumétrica de ferrita medida através de ferritoscópio em ambos os aços em todas as condições de tratamento térmico.....88

Figura 5.41. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-TCR (b): Imagem processada com ImageJ.90

Figura 5.42. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-Solubilizado a 1010°C (b): Imagem processada com ImageJ.90

Figura 5.43. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-Solubilizado a 1040°C (b): Imagem processada com ImageJ.	90
Figura 5.44. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-Solubilizado a 1070°C (b): Imagem processada com ImageJ.	91
Figura 5.45. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-Solubilizado a 1100°C (b): Imagem processada com ImageJ.	91
Figura 5.46. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 304L-TCR (b): Imagem processada com ImageJ.	91
Figura 5.47 Imagem de elétrons retroespalhados do aço 304L- Solubilizado a 1010°C(b): Imagem processada com ImageJ.	92
Figura 5.48 Imagem de elétrons retroespalhados do aço 304L- Solubilizado a 1100°C(b): Imagem processada com ImageJ.	92
Figura 5.49. Comparação entre dados obtidos com ferritoscópio e análise de imagens.....	93
Figura 5.50. Ep do aço 298 em função da temperatura de solubilização para a solução de 0,6M NaCl.	94
Figura 5.51. Inclusão de sulfeto de manganês encontrada no aço 298 TCR. Estes sulfetos foram encontrados em ambos os aços, 298 e 304L tanto na condição TCR quanto nas condições de tratamento térmico. A análise por EDS está apresentada na Figura 5.52.	96
Figura 5.52. Análise por EDS da inclusão de sulfeto de manganês da Figura 5.51..	96
Figura 5.53. Inclusão (ou fase) rica em (Al, Ti, Cr e Mn) encontrada no aço 298 TCR.	97
Figura 5.54. Análise por EDS da inclusão (ou fase) mostrada na Figura 5.53.....	97
Figura 5.55. Inclusão (ou fase) rica em (Al, Ti, Cr e Mn) encontrada no aço 298 solubilizado a 1100°C.....	98

Figura 5.56. Análise por EDS da inclusão (ou fase) mostrada na Figura 5.55.....	98
Figura 5.57. Precipitado rico em Mn encontrado com frequência no aço 298 TCR. Estes precipitados não foram encontrados nos aços 298 tratados termicamente.....	99
Figura 5.58. Análise por EDS do precipitado apresentado na Figura 5.57.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição química de vários aços inoxidáveis austeníticos da série 300 segundo especificação UNS. (SEDRIKS, 1996)	26
Tabela 3.2. Composição química de vários aços normalizados da série 200.	35
Tabela 3.3. Composição química do aço 298. Nota-se a similaridade com o aço normalizado 201L	36
Tabela 3.4. Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis Cr-Ni-Mn (298), 304L (utilizados na presente pesquisa) e do aço normalizado 201L. As propriedades dos aços 304L e 201L foram obtidas de Sedriks (1996).	39
Tabela 3.5. Composição química dos aços 18Cr-5Ni-Mn testados por Lunarzka; Smialowzka e Czachor (1975).....	49
Tabela 3.6. Equações para PRE (Pitting Resistance Equivalent) encontradas no trabalho de ALFONSSON, E. e QVAFORT, R. ACOM, Avesta Corrosion Management, Avesta, 1-1992, p.1-6. ISSN 1101-0681. As referências listadas foram encontradas nessa obra.	52
Tabela 3.7. Valores de MARC (<i>Measure of Alloying for Resistance to Corrosion</i>) comparando os aços da presente pesquisa, com aços das pesquisas mencionadas no item anterior (3.3.5)	54
Tabela 4.1. Composição química dos aços estudados. (Porcentagem em massa). .	57
Tabela 5.1. Ep e desvio padrão (mV,ECS) do aço 304L.....	72
Tabela 5.2. Ep e desvio padrão (mV,ECS) do aço 298.....	72
Tabela 6.1. Variação da energia livre de Gibbs de formação nas condições padrão (ΔG^0) de substâncias constituídas pelos principais elementos do substrato (Fe, Ni, Cr, Cu e Mn) e íons do eletrólito (sulfato e cloreto). (WEAST, 1988)	102

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	19
2	OBJETIVO	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1	ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS	22
3.2	AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	24
3.2.1	Metalurgia-física dos aços inoxidáveis austeníticos.....	26
3.2.1.1	Sistema Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn	26
3.2.1.2	Diagrama de Schaeffler	29
3.2.1.3	Precipitação de carbonetos	30
3.2.1.4	Solubilização.....	32
3.2.1.5	História dos aços da série 200.....	34
3.2.1.6	Informações técnicas de alguns aços normalizados da serie 200	36
3.2.1.7	Estabilidade da fase austenítica em termos do Cr-Ni-Mn	36
3.2.1.8	Propriedades mecânicas	38
3.3	CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	40
3.3.1	Passivação.....	41
3.3.2	Nucleação do pite	42
3.3.3	Crescimento do pite	46
3.3.4	Técnica potenciodinâmica cíclica.....	47
3.3.5	Corrosão por pite em aços Cr-Ni-Mn	49
3.3.6	Aplicação de expressões de PRE (Pitting Equivalent Resistance) para aços inoxidáveis austeníticos	52
3.3.7	Sulfato como inibidor de corrosão por pite.....	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	MATERIAL DE ESTUDO	57
4.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS	58
4.3	PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	58

4.3.1	Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica cíclica	59
4.3.2	Preparação das soluções eletrolíticas.....	60
4.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	61
4.4.1	Microscopia Ótica.....	61
4.4.2	Microscopia eletrônica de varredura	61
4.4.3	Difração de raios-X	62
4.4.4	Quantificação de fase ferrítica	62
5	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	63
5.1	Caracterização Metalográfica.....	63
5.2	Resistência à Corrosão por Pite	68
5.2.1	Curvas de polarização	68
5.2.2	Morfologia dos pites	70
5.2.3	Potencial de pite (E_p).....	71
5.2.4	Potencial de Proteção (E_{pp})	75
5.3	Análise microestrutural	78
5.3.1	Microscopia eletrônica de varredura	78
5.3.2	Análises por EDS.....	82
5.3.3	Análises por difração de raios X	84
5.3.4	Análise quantitativa da fração volumétrica de ferrita.....	88
5.3.5	Identificação de inclusões	95
6	DISCUSSÃO.....	101
7	CONCLUSÕES.....	108
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Uma das premissas da engenharia de materiais é obter as propriedades desejadas com redução de custos das matérias primas. Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos e utilizados no mercado por apresentarem excelente resistência à corrosão, combinada com propriedades mecânicas ótimas. A maior participação, a nível mundial, de aço inoxidável, é por parte dos austeníticos. O Ni é o principal elemento estabilizador da fase austenítica dos aços inoxidáveis austeníticos e tem apresentado consideráveis flutuações de preço; por exemplo, nos últimos 5 anos o valor da tonelada oscilou entre 12.000 e 52.000 US \$ aproximadamente, segundo a bolsa de Londres, LME (**London Metal Exchange**).

O Ni é o principal elemento estabilizador da fase austenítica, mas não é o único elemento com esta função. Nesse contexto, o Mn pode ser considerado como possível substituto do Ni, uma vez que este elemento também é um elemento austenitizante. Além disso, segundo o IMI (International Manganese Institute) o Brasil é o quarto produtor de Mn no mundo. Desta forma, empresas, institutos e universidades, acentuaram seus esforços no desenvolvimento de projetos científicos e processos produtivos de aços inoxidáveis austeníticos onde parte do teor de Ni possa ser substituída por Mn, fato que justifica o objetivo de estudo do presente trabalho. Diante deste cenário torna-se cada vez mais atraente a possibilidade da utilização dos aços inoxidáveis austeníticos Cr-Mn, desenvolvidos na década de 30, e mais conhecidos no mercado ocidental como aços da série 200. Não são muitos os estudos de resistência à corrosão por pite nestes aços, já que a maior presença comercial em nível mundial dos aços inoxidáveis austeníticos é por parte da série 300. Até alguns anos atrás, o uso da série 200 foi muito limitado, com exceção de alguns países da Ásia, e no resto do mundo somente nos tempos de escassez do Ni (CHARLES, 2005).

Este estudo está focado na avaliação da resistência à corrosão por pite, que consiste em um ataque localizado que, após quebra da película passiva, gera cavidades isoladas no material metálico, permanecendo o restante da superfície inalterada. Normalmente os pites são mais profundos do que largos. Após nucleação do pite, seu crescimento ocorre por mecanismo auto-catalítico, onde a dissolução de íons de metal atrai íons cloreto, promovendo a hidrólise da água e consequente

acidificação do eletrólito no interior do pite. Entre as teorias de nucleação de pite encontram-se a teoria da adsorção e a teoria termodinâmica em termos da adsorção competitiva de íons cloreto e oxigênio; além disso, o efeito do potencial de eletrodo sobre a concentração crítica de íon cloreto adsorvido leva à definição do potencial de pite (E_p): potencial no qual pelo menos um pite nucleia e cresce continuamente. (SEDRIKS, 1996)

Assim, o presente trabalho estuda o efeito da temperatura de solubilização conjuntamente com o efeito da composição química do eletrólito (concentração de cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na_2SO_4)) sobre a resistência à corrosão por pite, de dois aços inoxidáveis austeníticos: um deles contendo Cr, Mn e Ni e outro da especificação UNS S30403.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é determinar, através de ensaios eletroquímicos (polarização potenciodinâmica cíclica), a influência da temperatura de solubilização e da adição de íons sulfato (Na_2SO_4) em meio contendo cloreto (NaCl), sobre a resistência à corrosão por pite de dois aços inoxidáveis austeníticos: um deles Cr-Ni-Mn (denominado 298) e outro, Cr-Ni tipo UNS S30403 (denominado 304L).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS

O custo dos aços inoxidáveis comuns é substancialmente determinado pelos elementos que o integram. O custo do cromo que é o principal elemento dos aços inoxidáveis não é alto, mas a adição de elementos que melhoram a resistência à corrosão (especialmente molibdênio) ou que modificam as propriedades de fabricação (especialmente níquel) adicionam um alto custo (Australian Stainless Steel Development Association (ASSDA, 2006)). A maior participação, em nível mundial de aço inoxidável, é por parte dos austeníticos. Levando-se em conta que o níquel é o principal elemento de liga dos austeníticos e que este tem apresentado flutuações de preço nos últimos 5 anos, que oscilam entre 12.000 e 52.000 US \$/ton aproximadamente, o mercado do aço inoxidável austenítico pode vir a ser afetado na questão do custo. (IRON & STEEL, 2008)

Os estudos da prevenção e proteção contra corrosão são importantes do ponto de vista econômico, pois em países industrializados ocorrem perdas acima de 3% do produto interno bruto (PIB). Isso é revelado em pesquisas tais como, o estudo feito nos Estados Unidos e consignado num documento chamado “Corrosion cost and preventive strategies in the United States”, realizado de 1999 a 2001 por CC Technologies Laboratories, Inc., sob auxílio da U.S. Federal Highway (FHWA) e da NACE (NACE International – The Corrosion Society). O estudo chegou à quantia de perdas de US\$ 276 bilhões, aproximadamente 3,1% do Produto Interno Bruto dos Estados Unidos. (KOCH et al., 2003)

Segundo Nunes (2007), no Brasil, embora não haja levantamentos específicos, é comum adotar-se o índice de 3,5% do Produto Interno Bruto como o valor devido aos gastos diretos e indiretos gerados por problemas de corrosão nos equipamentos e estruturas em geral, o que corresponderia a cerca de R\$ 45 milhões.

Atualmente o preço do níquel, de acordo com a London Metal Exchange (LME), é cerca de 18.000 dólares por tonelada. Em 2007, o preço do níquel chegou a atingir 51.800 dólares por tonelada, mas perdeu cerca de 50% do seu valor nos três meses seguintes. A Figura 3.1 mostra essa flutuação de preços. Tais oscilações no preço

do níquel levam à indústria do aço inoxidável a buscar alternativas que necessitem menores teores deste elemento, reduzindo custos.

Figura 3.1. Variação do preço do Ni, US\$/ton ao longo dos últimos 5 anos. (LONDON METAL EXCHANGE, Disponível em: www.lme.co.uk/nickel_graphs.asp, acesso em 27/01/2010)

Nesse contexto o manganês pode ser considerado como seu possível substituto, uma vez que este elemento também é um elemento austenizante. A parte interessante é que o Brasil, além de ser um grande produtor de níquel, também é um dos grandes produtores mundiais de manganês (ficando em quarto lugar); das 14 milhões de toneladas de manganês produzidas no mundo (Figura 3.2) em 2008, o Brasil produziu 1,3 milhões de toneladas, 9% (Figura 3.3).

Figura 3.2. Produção mundial de manganês em 2008 em milhões de toneladas métricas (MT). HC FeMn: high carbon iron-manganese; Ref FeMn: refined iron-manganese. (Production, disponível em www.manganese.org, acesso em 26/01/10)

Figura 3.3. Maiores produtores de minério de manganês no mundo em 2008 (Production, disponível em www.manganese.org, acesso em 26/01/10)

Torna-se necessário comparar a resistência à corrosão destes novos aços inoxidáveis austeníticos contendo manganês com os mais utilizados comercialmente, como o aço UNS S30403.

Particularmente, a corrosão por pite é uma das principais falhas que afetam o desempenho dos componentes mecânicos construídos com aços inoxidáveis. Segundo a Australian Stainless Steel Development Association (ASSDA, 2006) fazem apenas duas décadas que este tipo de aço, “série 200” ou, como é mais conhecido, “aço Cr-Mn ou Cr-Ni-Mn”, foi tomado como opção para substituição daqueles que dependem de adições de níquel.

3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Historicamente os aços inoxidáveis foram classificados segundo sua microestrutura como martensíticos, duplex (austenítico e ferrítico), endurecíveis por precipitação, ferríticos e austeníticos. Para controlar a microestrutura e algumas propriedades, são adicionados elementos de liga tais como: molibdênio, nióbio, titânio, nitrogênio, cobre e manganês.

O aço inoxidável é composto basicamente por Fe-Cr e Fe-Cr-Ni. Por sua vez, as adições de elementos de liga em pequenas quantidades alteram suas propriedades e/ou microestrutura. Os filmes passivos são geralmente constituídos de óxidos, hidróxidos e/ou de oxi-hidróxidos. No caso das ligas, o principal constituinte catiônico do filme não necessariamente é o metal base da liga, mas é comumente um dos

elementos de liga fortemente oxidável. Assim, é bem conhecido que o cromo é o principal constituinte dos filmes passivos formados sobre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, bem como sobre as ligas Ni-Cr-Fe. (DAVOSI, 1994)

O cromo é responsável pela característica inoxidável, sendo necessário no mínimo 11%Cr para que o aço seja classificado como inoxidável (na prática alguns aços inoxidáveis têm até 9%Cr). Sobre a superfície do material o cromo reage com o oxigênio produzindo uma fina película chamada de “película passiva”. (Metallurgy and Properties of Wrought Stainless Steel ,1994)

Os aços inoxidáveis austeníticos tem estrutura cristalina cúbica de faces centradas (FCC, face-centered cubic). Esta estrutura é obtida através do uso de elementos de liga estabilizantes da fase austenítica, tal como o níquel, manganês e nitrogênio. Estes aços são essencialmente “não magnéticos” na condição solubilizada e podem ser endurecidos somente por deformação a frio por encruamento. Normalmente possuem boas propriedades em temperaturas criogênicas e boa resistência a altas temperaturas. O teor de cromo dos aços inoxidáveis austeníticos geralmente está na faixa de 16% a 26%Cr, o teor de níquel é de até 35%, e o teor de manganês até 15%.

Particularmente os aços inoxidáveis da série 300 contêm maiores teores de níquel e até 2% manganês. Molibdênio, cobre, silício, titânio, e nióbio podem ser adicionados para conferir algumas características tais como resistência à corrosão e resistência à oxidação. Enxofre e selênio podem ser adicionados em certo grau para melhorar a usinabilidade.

As diferentes identificações dos aços inoxidáveis austeníticos normalizados obedecem a variações ou adições nos elementos de liga de sua composição química. A Tabela 3.1 mostra a composição química de alguns aços inoxidáveis austeníticos normalizados da série 300.

Tabela 3.1. Composição química de vários aços inoxidáveis austeníticos da série 300 segundo especificação UNS. (SEDRIKS, 1996)

SÉRIE 300									
UNS	Nome	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	Mo
Número									
S30100	301	16-18	6-8	0.15	2.0	1.0	0.045	0.030	--
S30200	302L	17-19	8-10	0.15	2.0	1.0	0.045	0.025	--
S30215	302B	17-19	8-10	0.15	2.0	2-3	0.045	0.030	--
S30300	303	17-19	8-10	0.15	2.0	1.0	0.20	0.35	0.6
S30323	303Se	17-19	8-10	0.15	2.0	1.0	0.20	0.030	--
S30400	304	18-20	8-10	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	--
S30403	304L	18-20	8-10	0.03	2.0	1.0	0.045	0.030	--
S30430	302Cu	17-19	8-10	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	Cu: 3-4
S31600	316	16-18	10-14	0.08	1.0	1.0	0.045	0.030	2-3
S31700	317	18-20	11-15	0.08	1.0	1.0	0.045	0.030	3-4

3.2.1 Metalurgia-física dos aços inoxidáveis austeníticos

3.2.1.1 Sistema Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Mn

A Figura 3.4 mostra isotermas do diagrama ternário Fe-Cr-Ni (RAYNOR; RIVLIN, 1988). Nota-se que o campo de misturas de fases ferrita e austenita diminui com o aumento da temperatura, enquanto o campo da fase ferrítica aumenta e o da fase austenítica permanece praticamente inalterado. Observa-se que quando o teor de cromo é maior do que 18% é preciso aumentar o teor de níquel, caso contrário, crescentes quantidades de ferrita serão formadas.

A informação experimental de sistemas ternários Fe-Cr-Mn é limitada. Algumas relações entre prováveis fases podem ser ilustradas mediante isotermas baseadas em dados de diagramas binários. A Figura 3.5 mostra 4 isotermas (800°C, 900°C, 1000°C e 1200°C) do sistema ternário Fe-Cr-Mn encontrados na literatura. (RAYNOR; RIVLIN, 1988)

Figura 3.4. Seções isotérmicas do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Ni. a)1000°C, b)1100°C, c)1200°C, d)1300°C. (RAYNOR; RIVLIN, 1988)

Observa-se no sistema Fe-Cr-Mn (Figura 3.5) que com o aumento da temperatura o campo da fase sigma diminui consideravelmente aumentando o campo da fase ferrítica, e o campo da fase austenítica também aumenta, mas menos intensamente.

Figura 3.5. Seções isotérmicas do diagrama de fase ternário Fe-Cr-Mn. a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C, d) 1200°C. Construção a partir de dados experimentais (RAYNOR; RIVLIN, 1988)

O efeito de todos os elementos de liga sobre a proporção das fases presentes pode ser estimado com o diagrama de Schaeffler (Figura 3.6). No entanto, deve-se lembrar de que este diagrama foi desenhado para ser aplicado principalmente a metal de solda, determinando estruturas brutas de solidificação.

3.2.1.2 Diagrama de Schaeffler

Com o objetivo de descrever em termos gerais as fases que resultam das diferentes misturas entre cromo e níquel, além de elementos de liga e impurezas, foi desenvolvido o diagrama de Schaeffler, que consiste de um gráfico onde são considerados nos eixos os valores de cromo e níquel equivalentes (Cr_{eq} e Ni_{eq}). A expressão para a determinação desses valores contempla o poder austenitizante e ferritizante de cada elemento da composição química do aço. A Figura 3.6 apresenta dois diagramas de Schaeffler sobrepostos, construídos a partir das equações:

$$\%Ni_{equivalente} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu)$$

$$\begin{aligned} \%Cr_{equivalente} = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5(\%Mo) + 5(\%V) + 5,5(\%Al) + 1,75(\%Nb) \\ + 1,5(\%Ti) + 0,75(\%W) \end{aligned}$$

As linhas pretas representam o diagrama de Schaeffler clássico o qual é apresentado em revisão bibliográfica feita por Pickering (1976), foi desenhado para prever as fases presentes em aços inoxidáveis Fe-Cr-Ni-C. Estudos realizados por Kleuh; Maziasz e Lee (1988) mostraram que este diagrama (linhas pretas) não pode ser diretamente aplicado sobre aços Fe-Cr-Mn-C; Kleuh; Maziasz e Lee (1988) construíram um tipo de diagrama de Schaeffler utilizando 33 ligas de aço Fe-Cr-Mn-C com variações no teor de manganês de 10 a 40%Mn, teores de cromo entre 5 e 20%Cr, e teor de carbono entre 0,007 a 0,38%C, o resultado foi o diagrama de Schaeffler modificado (Figura 3.6, linhas vermelhas), nota-se que a adição de elevados teores de Mn (10 a 40%Mn) coloca o campo de misturas de austenita e ferrita numa posição de menores teores de cromo equivalente, com consequente diminuição do campo de estabilidade da austenita.

Figura 3.6. Diagramas de Schaeffler sobrepostos. Linhas vermelhas: diagrama de Schaeffler modificado por Klueh; maziasz e Lee (1988) sobre aços Fe-Cr-Mn-C (10 a 40% Mn), e linhas pretas: diagrama de Schaeffler clássico desenhado para aços Fe-Cr-Ni-C (Pickering, 1976).

3.2.1.3 Precipitação de carbonetos

A sensitização ocorre quando um aço inoxidável austenítico é exposto, por determinado tempo, numa faixa de temperaturas entre 425°C a 870°C (800°F a 1600°F). O tempo de exposição nesta temperatura permite a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão e, a área imediatamente adjacente, tem seu teor de cromo diminuído. Como resultado, esta região torna-se susceptível à **corrosão intergranular**. Os carbonetos formados em aços inoxidáveis austeníticos convencionais são $(Fe,Cr)_{23}C_6$ ou carbonetos $M_{23}C_6$. (LEWIS, 1965)

De acordo com Phull (2003), a IGC (Intergranular Corrosion) é um ataque preferencial das áreas imediatamente adjacentes ao contorno de grão, num material exposto a ambientes agressivos. Em aços inoxidáveis austeníticos, tal como o tipo 304, o ataque intergranular está associado à precipitação de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$). Uma forma de evitar a sensitização é diminuir o teor de carbono, já que assim a formação de carbonetos será um processo de cinética mais lenta; outro método de evitar a sensitização é o uso de aços estabilizados, tal como o aço

inoxidável contendo titânio e/ou nióbio, já que estes elementos formam carbonetos preferencialmente ao Cr. (METALLURGY AND PROPERTIES OF WROUGHT STAINLESS STEEL, 1994)

Aços inoxidáveis austeníticos podem ser tratados termicamente para evitar a sensitização. O tratamento térmico consta da *solubilização* do aço, seguida de resfriamento suficientemente rápido para evitar o cruzamento da curva de início de sensitização, que é devida a precipitação de carbonetos intergranulares.

A cinética de precipitação de carbonetos de cromo pode ser analisada através das curvas TTT (tempo-temperatura-transformação). No entanto, apenas as curvas TTT não são suficientes para a investigação da sensitização dos aços inoxidáveis. Isso porque a simples precipitação de carbonetos de cromo não implica o empobrecimento necessário para permitir a corrosão intergranular; para a sensitização é necessário um gradiente de concentração de cromo suficientemente baixo, para comprometer a película passiva e consequentemente levar à corrosão intergranular.

Desse modo, a condição de sensitização temperatura-tempo é melhor examinada através dos gráficos TTS (tempo-temperatura-sensitização).

A Figura 3.7 mostra as curvas TTP (Tempo Temperatura Precipitação de $M_{23}C_6$) e TTS para o aço inoxidável austenítico UNS S30400 (17,46%Cr; 10,58%Ni; 0,046%N). Esta curva TTS foi obtida por teste de Strauss (Prática E da norma ASTM A262). Nota-se que a corrosão intergranular só ocorre numa parte da região de precipitação de carbonetos; isso se deve à necessidade de estabelecimento de gradiente mínimo de concentração de cromo para a corrosão intergranular.

Figura 3.7. Curvas TTP e TTS para o aço inoxidável austenítico UNS S30400. Linhas 1 e 4: Curva TTP; Linha 2: Curva TTS; Linha 3 (e T_L): temperatura de solubilização de carbonetos; T_C : temperatura acima da qual não ocorre sensitizerização. (FOLKHARD, 1988).

A curva TTS indica o início da sensitizerização. Quando o material é submetido a um tratamento isotérmico por longos tempos, o fenômeno da sensitizerização atinge um máximo e, em seguida, tem-se a diminuição do grau de sensitizerização com o aumento do tempo de tratamento. Isso ocorre porque é atingida a fração de carbonetos de equilíbrio, mas mantém-se a difusão. Essa ativação térmica permite que os átomos de cromo do interior dos grãos difundam até as regiões empobrecidas, promovendo o fenômeno da recuperação da sensitizerização. De modo que o aço pode conter carbonetos, mas sem apresentar as regiões empobrecidas, responsáveis pela corrosão intergranular. (FOLKHARD, 1988)

3.2.1.4 Solubilização

A solubilização é o tratamento térmico mais frequentemente especificado em aços inoxidáveis austeníticos, antes de sua utilização final. O objetivo principal deste tratamento, como seu nome indica, é dissolver as fases que se formaram durante o processamento termomecânico do material, especialmente os carbonetos ricos em cromo ($Cr_{23}C_6$). Uma vez que a sensitizerização ocorre numa faixa de temperatura entre

450°C e 900°C, a temperatura mínima para se atingir a solubilização deve ser 900°C.

A faixa de temperaturas de solubilização para aços inoxidáveis austeníticos convencionais (201, 202, 301, 302, 303, 304, 304L, 305 e 308) encontra-se entre 1010°C a 1120°C (1850°F a 2050°F). Para aços contendo alto teor de carbono, tal como o AISI 309, e 310, ou aços contendo molibdênio tais como 316, 316L, e 317L, a temperatura mínima pode ser aumentada para 1040°C sendo que a temperatura máxima não é alterada, 1120°C, (1900° a 2050°F). (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2007).

No presente trabalho, uma das variáveis examinadas é a temperatura de solubilização. A partir do mencionado acima, a presente pesquisa empregou tratamentos térmicos de solubilização nas temperaturas de 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C.

De acordo com Metallurgy and Properties of Wrought Stainless Steel (1994) a composição química dos aços inoxidáveis austeníticos está baseada em elementos de liga que favorecem a formação de austenita, mas com a presença de cromo que é um elemento ferritizante. O principal elemento ferritizante é o cromo, mas o molibdênio, nióbio, titânio, e tungstênio também promovem a ferrita. O principal elemento austenitizante é o níquel, mas carbono, nitrogênio e cobre promovem a transformação de toda ferrita em austenita a altas temperaturas. Por sua vez, os teores de austenita e ferrita, nas temperaturas próximas de 1000°C, apresentam variações em função dos teores de Cr, Ni e Mn; por exemplo, para 1075°C, um aço com 18%Cr e 5%Ni apresenta 100% de austenita se o teor de Mn estiver entre 0% e 13%; se o teor de Ni passar a 4%, o intervalo para o Mn torna-se mais restrito: 1% a 11% Mn. Teores de Ni menores do que 4%, para o mesmo teor de Cr (18%), torna impossível a obtenção de uma estrutura 100% austenítica apenas com o emprego de Mn; nesses casos, a diminuição do teor de Ni exige a adição de N para a obtenção da estrutura 100% austenítica (CHARLES, 2005); mais informações estão apresentadas no item 3.2.1.7. O manganês favorece a solubilidade do nitrogênio no aço, permitindo a formação de uma família de aços inoxidáveis de baixo teor de níquel e com alto teor de manganês e nitrogênio conhecida como aço inoxidável austenítico da série 200.

3.2.1.5 História dos aços da série 200

A série 200 teve seu início na década de 30. Embora, as primeiras composições químicas pesquisadas foram as do tipo 205 (contendo Ni ao redor de 1% e estabilização da fase austenítica mediante adições simultâneas de manganês e nitrogênio), os primeiros aços a receberem a denominação padrão da AISI foram os aços 201 e 202 (teor de níquel ao redor de 4% a 6% e adições de nitrogênio abaixo de 0,25%). Os aços 201 e 202 tornaram-se mais populares durante a guerra da Coréia, pois a utilização de aços da série 300 (AISI 304) ainda representava um consumo maior de níquel, elemento que já era escasso nesse período. Nessa época as aplicações de níquel foram apenas com fins militares. O grau Tenelon (AISI 214), com níquel abaixo de 2% e nitrogênio acima de 0,35%, foi produzido no final dos anos 50. Nos anos 60, surgiram, nos EUA e Europa, os aços austeníticos contendo manganês e adições de molibdênio, com a finalidade de melhorar as propriedades da resistência à corrosão. (CHARLES, 2005).

Simultaneamente aços contendo manganês e cobre foram desenvolvidos tornando possível a produção dos aços AISI 211 e AISI 203 contendo níquel entre 4% e 6% e baixos teores de nitrogênio (<0,06%). Propriedades equivalentes de conformação ao do AISI 304 puderam ser obtidas. Devido a um novo fenômeno de escassez de níquel nos anos 70 os aços da série 200 ganharam popularidade mais uma vez. Com a nova tecnologia AOD (Argon Oxygen Decarburization) adições de nitrogênio na série 200 foram mais fáceis e rentáveis. Novamente a escassez de níquel terminou, com alta disponibilidade e preços de níquel acessíveis. Por mais de 30 anos o aço 304 foi o mais representativo dos aços inoxidáveis no mercado mundial com um crescimento anual de 5% a 6%. (CHARLES, 2005).

Nos anos 80 e 90 a série 200 ainda tinha aplicações restringidas. Com o novo século, um novo período de alta volatilidade dos preços do níquel começou. Ásia, particularmente a China, converteu-se em um dos principais consumidores destes aços inoxidáveis, parte produzido localmente, e o restante sendo importado principalmente da Índia. (CHARLES, 2005).

O governo da Índia, por razões econômicas, decidiu limitar as importações de níquel. Como resultado, produtores locais como a JINDAL, começaram a produzir enormes quantidades dos chamados aços da série 200 para uso local e, daí,

desenvolveram-se aços específicos. Estes incluem os aços com 4% e 1% de níquel, com e sem cobre. A maioria das aplicações foi limitada a aplicações locais. Um conhecimento real das propriedades em serviço foi acumulado. A pressão de algumas usinas por produzir aços mais econômicos facilitou que centenas de toneladas de aço da série 200 não normalizado, com altos teores de enxofre e carbono, saíssem ao mercado prejudicando a imagem da série 200; mas em pesquisas anteriores, feitas por importantes usinas do mundo¹, verificaram-se as grandes vantagens dos aços da série 200 que, entre elas, estão as propriedades em serviço, que são semelhantes àsquelas do aço 304L. (CHARLES, 2005). O propósito deste trabalho é apresentar as propriedades de resistência à corrosão por pite de um tipo de aço da série 200 denominado pela usina Aperam South America (ex-ArcelorMittal Inox Brasil), como 298, comparativamente ao aço 304L.

Nota-se através das Tabelas 3.2 e 3.3 que o aço 298 é similar ao aço normalizado UNS S20103. O aço 298 apresenta maior teor de Cu e menor teor de N e S do que o aço normalizado 201L, o que determina a diferença entre os aços normalizados da série 200 e o aço do presente estudo.

Tabela 3.2. Composição química de vários aços normalizados da série 200.

SERIE 200										
UNS S	Nome	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S	N	Mo
20100	201	16-18	2.5-5.5	0.15	5.5-7.5	1.0	0.060	0.030	0.25	--
20103	201L	16.4-17.1	4.0-4.6	0.03	6.4-7.0	0.7	0.045	0.025	0.165	--
20200	202	17-19	4-6	0.15	7.5-10	1.0	0.060	0.030	0.25	--
20300	203EZ	16-18	5.0-6.5	0.08	5.0-6.5	1.0	0.040	0.35	--	0.5
20500	205	16.5-18	1-1.75	0.25	14-15.5	1.0	0.060	0.030	0.40	--
20910	22-13-5	20.5-23.5	11.5-13.5	0.06	4-6	1.0	0.040	0.030	0.2-0.4	1.5-3
20980	22-10-5	20.5-24	9.5-12.0	0.05	4-7	0.9	0.030	0.1-0.3	1.5-3	Cu 0.75
21400	Tenelon	17-18.5	0.75	0.12	14.5-16	1.0	0.045	0.030	0.35	--
21600	216	17.5-22	5-7	0.08	7.5-9	1.0	0.045	0.030	0.25-0.50	2-3
21603	216L	17.5-22	5-7	0.03	7.5-9	1.0	0.045	0.030	0.25-0.50	2-3

¹ Por exemplo: Jindal Stainless; ThyssenKrupp; Arcelor; Acesita S.A; Shanghai Krupp Stainless (SKS).

Tabela 3.3. Composição química do aço 298. Nota-se a similaridade com o aço normalizado 201L .

Aço	C	Mn	Cr	Ni	P	Si	S	Cu	N
298	0,029	5,82	17,17	4,64	0,035	0,320	0,002	1,564	0,0615

3.2.1.6 Informações técnicas de alguns aços normalizados da serie 200

O tipo 201L, com baixo carbono é o grau criogênico que tem sido usado em recipientes de gás natural líquido e nitrogênio líquido. O tipo 201 modificado com alto silício (3-4 % Si), designado como S20161 e conhecido comercialmente como “Gall tough” (desgaste abrasivo) possui resistência superior à descamação e ao desgaste metal-metal. O tipo 203EZ, com enxofre na faixa de 0,18-0,35% é o grau equivalente ao 303. O aço S20910 (designado 22-13-5, Tabela 3.2), é também conhecido como “Nitronic 50,” “Carpenter 22Cr-13Ni-5Mn,” “Aquament 22,” e “XM-19.” Quando este material é produzido com o máximo teor de molibdênio e nitrogênio especificado (3%Mo, 0,4%N) apresenta maior resistência à corrosão por pite e em fresta do que o aço 316 e é usado numa ampla variedade de aplicações na indústria química, petroquímica e marinha. O aço inoxidável S20980 (designado como 22-10-5, Tabela 3.2) é o material de aporte para soldagem do aço 22-13-5. O aço Tenelon (S21400) é para todos os efeitos práticos uma liga similar ao aço tipo 205, e o Tenelon criogênico contém alto teor de níquel (5% - 6%) com a finalidade de melhorar a tenacidade em altas temperaturas. (SEDRIKS, 1996)

Os tipos 216 e 216L contêm níveis de molibdênio comparáveis com aqueles dos aços 316 e 316L, mas seu maior teor de nitrogênio fornece uma significativa maior resistência à corrosão por pite e fresta (KEARNS et al, 1987).

3.2.1.7 Estabilidade da fase austenítica em termos do Cr-Ni-Mn

A Figura 3.8 mostra que baixos teores de níquel, necessitam altos teores de manganês para a estabilização da austenita; no entanto, a partir de certo teor de manganês, o aço precipita ferrita, tornando-se um aço autenítico-ferrítico; o mesmo acontece se o teor de manganês for inferior a certo teor mínimo de manganês; em resumo, é necessário obedecer à determinada faixa de teor de manganês para se garantir a estrutura completamente austenítica.

Figura 3.8. Estabilidade da austenita a 1075°C. (CHARLES, 2005)

A Figura 3.9 apresenta o limite de solubilidade do nitrogênio em função do teor de Cr e Mn, em aços que contenham 14% de níquel. A função do nitrogênio é estabilizar a austenita evitando a formação de ferrita em elevadas temperaturas e a formação de martensita em baixas temperaturas. (McHENRY, 1987 apud SEDRIKS, 1996)

O nitrogênio também aumenta a resistência mecânica por solução sólida e pela diminuição do tamanho de grão em material recristalizado. (WALLEN, 1992)

Quase uma substituição completa do níquel é possível por meio da combinação de manganês e adições de nitrogênio e carbono. Baixas adições de níquel requerem mais manganês e nitrogênio para estabilizar a fase austenítica. Concluindo, aços inoxidáveis austeníticos ao manganês com um teor de níquel menor do que 1% requerem acima de 10% manganês e mais do que 0,25% de nitrogênio para estabilizar a fase austenítica.

Figura 3.9. Efeito do cromo e manganês sobre a solubilidade do nitrogênio em aço contendo 14% de níquel (McHENRY, 1987 apud SEDRICKS, 1996).

3.2.1.8 Propriedades mecânicas

A resistência mecânica num aço inoxidável devida ao alto teor de nitrogênio pode ser até 30% maior do que a do aço 304. Melhores propriedades de estampabilidade podem ser obtidas com baixas adições de nitrogênio, mas o teor de cromo tem que ser reduzido abaixo de 14-15% com o fim de preservar a estabilidade da fase austenítica (comprometendo as propriedades de resistência à corrosão). (CHARLES, 2005)

3.3 CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

A corrosão pode afetar os metais de várias formas, que dependem da sua natureza e das condições ambientais. Shreir (1976) classifica a degradação por corrosão em cinco categorias, a seguir.

i) *Corrosão uniforme ou quase uniforme*: toda área do material é corroído na mesma (ou similar) taxa, alguns exemplos deste fenômeno são: dissolução ativa em ácidos; oxidação anódica e passivação; polimento químico e eletroquímico; corrosão atmosférica em certos casos.

ii) *Dissolução seletiva*: um componente de uma liga (normalmente o mais ativo) pode ser removido da liga, alguns exemplos são, dezincificação; dealuminificação; grafitização.

iii) *Ação conjunta de corrosão e fator mecânico*: Ataque localizado ou fratura devido à ação sinérgica de um fator mecânico e a corrosão, alguns exemplos são, erosão-corrosão, corrosão de atrito acelerada por vibrações diferenciais na zona interfacial, falhas por cavitação, corrosão sob tensão, corrosão por fadiga.

iv) *Corrosão localizada*: certas áreas da superfície corroem a taxas maiores que outras devido às heterogeneidades no metal, ao ambiente ou à geometria. Alguns exemplos são: corrosão em fresta; corrosão filiforme; corrosão bimetálica; corrosão intergranular.

v) *Corrosão por pite*: ataque altamente localizado em áreas específicas, resultando em pequenas cavidades (pites) que penetram no metal e podem levar à perfuração. Pites ocorrem em metais passivos como aços inoxidáveis e ligas de alumínio, quando em presença de íons de Cl^- .

Assim um aço inoxidável 18Cr-8Ni corroerá uniformemente durante polimento eletrolítico, dissolução ativa ou passivação, mas pode corroer localizadamente durante ataque intergranular, corrosão em fresta ou pite. Em certas circunstâncias o ataque seletivo ao longo de um “caminho ativo” em conjunto com tensão de tração pode levar à fratura. (SHREIR, 1976)

No presente trabalho a ênfase será sobre a resistência à corrosão por pite de aço inoxidável austenítico.

A corrosão por pite é um ataque altamente localizado caracterizado por pequenas cavidades que são formadas na superfície do material. Começa após a quebra da película passiva (película de óxido formada na superfície dos aços inoxidáveis) em presença de um ambiente contendo ânions halogênicos (como cloreto e brometo). Após a nucleação, o crescimento do pite torna-se autocatalítico devido a que as condições dentro do pite promovem o aumento progressivo no seu tamanho. Os mecanismos de nucleação e crescimento de pite serão explicados com maior detalhe nos sub-itens 3.3.2. e 3.3.3.

3.3.1 Passivação

No caso do aço inoxidável o cromo é o elemento principal que reage com o oxigênio do ambiente, formando uma película de óxido na superfície. Isso é amplamente aceito pela comunidade científica que em geral concorda com que a película passiva atua como uma capa protetora reduzindo drasticamente a transferência de cátions do metal para o meio ambiente (evitando a perda de massa de metal). Mesmo que este filme seja rompido, ele pode se regenerar em atmosferas oxidantes mantendo assim a propriedade protetora do material. (SATO, 1982)

A qualidade, resistência e espessura da película passiva assim como a consequente resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é função da composição química, tratamento térmico, condições superficiais, e processos de fabricação. (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986)

Okamoto (1973) realizou estudos da passividade do aço inoxidável 18Cr-8Ni, passivado em solução desaerada de 0,5 M H_2SO_4 . O autor examinou a estrutura, composição e espessura por meio de espectroscopia infravermelha, técnica de traçado (com água tritiada), elipsometria, e espectroscopia foto-eletrônica de raios X, as quais são técnicas especialmente desenhadas para detectar pequenas mudanças em filmes muito finos. Okamoto (1973) detectou a presença de dois tipos de filmes em função do potencial de formação, concluindo que o parâmetro mais importante do filme passivo para controlar a resistência à corrosão por pite, é a natureza amorfa do filme a qual inclui moléculas de água, portanto o filme passivo é composto por alguns elementos especiais como cromo, mas principalmente é composto por óxidos e hidróxidos, e o número de ligações de água se altera com parâmetros como por

exemplo: voltagem e tempo de exposição na solução. A estrutura proposta está esquematizada na Figura 3.11.

Figura 3.11. Modelo de estrutura de película passiva proposto por Okamoto (1973).

3.3.2 Nucleação do pite

O mecanismo de crescimento de pite é bem definido e descrito na literatura atual, mas os processos que conduzem à quebra da película passiva ainda são objeto de controvérsia. Nos últimos 50 anos têm sido propostos numerosos mecanismos, alguns dos mais importantes estão listados no trabalho de Szklarska-Smialowska (2005):

- Adsorção competitiva entre OH^- e Cl^- .
- Adsorção de Cl^- sobre uma vacância de oxigênio na superfície.
- Formação de ilhas de cloreto na superfície.
- Penetração de cloreto através da película passiva sob campo eletrostático.
- Penetração de Cl^- junto com O^{2-} , desgastando a película passiva mediante a formação de cloretos metálicos ou complexos de transição, e enfraquecimento da película por tensões mecânicas.

Bonhi (1987) e Szklarska-Smialowska (2005) colocam os mais importantes em três categorias:

- Adsorção e adsorção-induzida, onde a adsorção dos ânions agressivos desempenha papel importante na iniciação do pite.
- Migração de íon agressivo ou modelo da penetração.
- Teorias da ruptura mecânica da película: processo de início do pite mecanicamente induzido, quebra da película passiva devido a tensões de tração.

Estes mecanismos estão descritos a seguir:

Teoria da adsorção competitiva

Esta teoria está fundamentada na adsorção competitiva entre oxigênio e íons halogênios, e no potencial de eletrodo onde ocorre a nucleação, que é aquele onde a adsorção de ânions agressivos atinge uma concentração crítica. (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1986)

Após a adsorção do íon cloreto, a qual ocorre de forma localizada, sua penetração na película de óxido é facilitada pelo seu diâmetro suficientemente pequeno, ocorrendo aí uma mudança nas características da película passiva, tornando-a mais condutora. Segundo Chao; Lin e Macdonal (1981) a consequência deste mecanismo de difusão de cátions de metal a partir da interface metal/película (m/p) para interface película/solução (p/s), é que lacunas de metal são criadas na interface m/p. Estas lacunas tendem a submergir na matriz do metal e desaparecer. No entanto se a taxa de difusão de cátions é maior que a taxa na qual as lacunas da interface m/p desaparecem na matriz do metal, cavidades serão formadas na interface m/p, sendo este o processo de incubação de pite. Quando as cavidades crescem e atingem o tamanho crítico a película passiva sofre um colapso o qual marca o fim do período de incubação, subseqüentemente o sítio colapsado é dissolvido muito mais rápido do que qualquer outro sítio na superfície, iniciando assim a etapa de crescimento do pite.

Modelo de penetração

Este modelo contempla a penetração de íons cloreto através das imperfeições no filme de óxido e foi proposto por Evans (1927) que sugeriu que o pequeno diâmetro do íon Cl^- permite sua permeabilidade através do filme de óxido protetor.

Marcus (2002) descreve este mecanismo como uma penetração de ânions agressivos através do filme de óxido à superfície do metal, onde eles começam a sua ação específica. Devido à diferença de potencial existente entre a interface matriz/óxido e a interface óxido/eletrolito, um campo elétrico é formado, o qual exerce uma força sobre os íons agressivos (no sentido do aumento do potencial), facilitando a penetração destes ânions através de imperfeições existentes na camada protetora (Figura 3.12.).

Figura 3.12. Representação esquemática do mecanismo de penetração (MARCUS, 2002). Modificado.

Teoria da quebra mecânica da película passiva

Segundo Szklarska-Smialowska (2005) a quebra mecânica da película pode ocorrer por diferentes mecanismos, isto é: a ruptura ocorre por aplicação de tensão mecânica, no entanto, a fonte que origina esta tensão pode ter diferentes naturezas. Uma vez quebrada a película passiva, a superfície do metal é descoberta, podendo ou não conduzir à nucleação do pite.

Hoar (1947) propôs que uma película passiva formada ao ar ao entrar em contato com um eletrólito agressivo, torna-se mecanicamente tensionada na superfície e danificada mediante poros e falhas que atuam como concentradores de tensão.

Yuan Xu; Minghua e Pikering (1993) baseados em observações feitas mediante microscopia de varredura por tunelamento, encontraram que uma superfície de ferro contendo rugosidades microscópicas na faixa de dez a dezenas de nanômetros, apresenta um campo elétrico variando através da espessura da película de óxido entre as regiões côncavas e convexas. O modelo matemático indica que o filme passivo sobre regiões côncavas da superfície está sujeita a uma maior pressão eletrostática compressiva (o que induz o aumento da velocidade de adsorção de íons agressivos nesse sítio) durante imersão num eletrólito, sendo assim um sítio preferencial para ruptura do filme passivo e consequente formação de micro-pite.

Marcus (2002) apresenta uma definição simplificada que agrupa vários dos modelos postulados nos últimos anos; a mudança repentina no potencial do eletrodo gera tensões internas dentro da película passiva, o que pode levar à formação de trincas. As trincas formadas na película passiva permitem que exista um contato direto de pequenas partes da superfície do metal como o eletrólito, e desta forma tem início a dissolução do metal, como mostra a Figura 3.13.

Figura 3.13. Representação esquemática do mecanismo de quebra do filme (MARCUS, 2002).
Modificado

3.3.3 Crescimento do pite

A corrosão por pite é um processo autocatalítico, já que, no interior do pite, são criadas condições que estimulam a atividade contínua para o crescimento. A Figura 3.14 mostra a natureza autocatalítica de um pite crescendo na presença de cloreto de sódio.

No interior do pite o metal é dissolvido criando cátions M^+ , os quais liberam elétrons ($M \rightarrow M^{+n} + ne$) que são consumidos numa reação de redução pelo oxigênio na superfície adjacente ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$). A rápida dissolução de cátions metálicos produz um excesso de carga positiva (M^+) no interior do pite atraindo íons cloreto para manter a eletro-neutralidade, isso gera alta concentração de MCl que em presença de H_2O produz a hidrólise ($M^+Cl^- + H_2O \rightarrow M^+OH^- + H^+Cl^-$) gerando uma alta quantidade de H^+ , levando à diminuição do pH no interior do pite e novamente realimentando o processo. (FONTANA, 1987).

O pite atua como uma pequena área anódica ligada a uma superfície catódica maior, o que gera um efeito galvânico que ajuda a acelerar o seu crescimento.

Figura 3.14. Processo autocatalítico ocorrendo na corrosão por pite. As setas tracejadas indicam o transporte de elétrons. (FONTANA, 1987)

3.3.4 Técnica potenciodinâmica cíclica

A Figura 3.15 mostra um esquema de curva de polarização potenciodinâmica cíclica, onde se mostram os três potenciais críticos que podem ser fornecidos pela técnica de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC).

Na técnica de PPC efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio na direção anódica, a partir de certo potencial (normalmente desde o potencial de corrosão (E_{corr})) e com uma velocidade de varredura padronizada (na presente pesquisa, 1mV/s). Por se tratar de metal passivo, a densidade de corrente é inicialmente bastante pequena (da ordem 10^{-6} A/cm²) e a mesma varia muito pouco com o aumento de potencial. Até atingir o potencial de pite (E_p), o qual é normalmente considerado como sendo a interseção da reta definida pela curva antes do aumento brusco de densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento. O potenciostato é programado para que quando a densidade de corrente atinja um determinado valor (nesta pesquisa 10^{-3} A/cm²), o varrimento do potencial seja revertido, com isso, a densidade de corrente em geral volta a diminuir e o varrimento na direção catódica é continuado

até que a curva descendente cruza com a curva ascendente (obtida durante o varrimento inicial na direção anódica), ou até passar a assumir valores negativos (Figura 3.15). (WOLYNEC, 2003)

Figura 3.15. Esquema da curva de polarização potenciodinâmica cíclica, realizada sobre aço UNS S30403 em solução 0,6 M NaCl. (Curva obtida no presente trabalho.)

Os potenciais críticos da Figura 3.15 podem ser representados e descritos da seguinte maneira:

Ep. Potencial de pite o qual indica o potencial, a partir do qual, pelo menos um pite nucleia e cresce continuamente.

Epp. Potencial de repassivação ou de proteção, o qual indica o valor de potencial abaixo do qual o material é imune à corrosão por pite, alguns autores utilizam o Epp_a enquanto que outros utilizam o Epp_b, neste trabalho será utilizado o Epp_b como potencial de repassivação. Além disso, potenciais entre Epp e Ep não permitem a nucleação de novos pites com crescimento contínuo, mas, se o material já apresentar um pite, este volta a crescer continuamente.

Ecorr. Potencial de corrosão o qual indica o valor de potencial onde a polarização muda da condição de polarização catódica à condição de polarização anódica.

Pite instável. Antes que se forme um pite estável, inúmeros outros pites nucleiam, mas são repassivados imediatamente. Esse comportamento é caracterizado pelas oscilações de densidade de corrente entre os potenciais E_{pp} e E_p .

3.3.5 Corrosão por pite em aços Cr-Ni-Mn

Os poucos trabalhos publicados sobre a corrosão por pite de aços Cr-Ni-Mn são da década de 70; um destes foi publicado por Lunarska, Smialowska e Czachor, (1975). Estes pesquisadores estudaram o comportamento anódico de aços 18Cr-5Ni contendo 0,03 a 15%Mn (baixos teores de nitrogênio) em solução 0,1N H_2SO_4 com adições de 0,01 a 0,1N NaCl. A Tabela 3.5 mostra a composição química dos aços testados por Lunarska; Smialowzka e Czaschor (1975).

Tabela 3.5. Composição química dos aços 18Cr-5Ni-Mn testados por Lunarzka; Smialowzka e Czachor (1975).

Aço	Mn	C	Si	P	S	Cr	Ni	N
A	0,03	0,0075	0,23	0,034	0,014	17,2	5,51	0,066
b	5,7	0,0190	0,27	0,029	0,014	17,4	5,47	0,061
c	9,6	0,013	0,57	0,031	0,014	17,6	5,52	0,049
d	11,7	0,015	0,23	0,030	0,018	17,6	5,48	0,065
e	15,1	0,0015	0,50	0,030	0,018	17,6	5,44	0,086
f	10,0	n.d.	0,50	0,027	0,017	17,5	5,69	0,019

O aço designado com a letra (b) tem composição similar ao aço do estudo do presente trabalho (298). Com a exceção de que o 298 contém 1,56%Cu. O trabalho de Lunarska; Smialowzka e Czaschor (1975) relata que as adições de 5,7 a 15% Mn nos aços 18Cr-5Ni modificam a curva de polarização anódica em 0,1N H_2SO_4 + 0,01N NaCl: o aço sem adição de Mn é totalmente passivo, isto é, o potencial de corrosão já se encontra na região passiva do aço; já qualquer uma das adições de Mn (5,7% a 15%) faz com que o material apresente o trecho de dissolução ativa antes da passivação (Figura 3.16). Desse modo, pode-se dizer que a adição de Mn diminui a capacidade de passivação do aço inoxidável austenítico. Lunarska; Smialowzka e Czaschor (1975) também relatam que a resistência à corrosão por pite fica prejudicada nos aços contendo Mn, uma vez que curvas de polarização em

eletrólito com maiores teores de NaCl, apresentaram maiores densidades de corrente passiva (Figura 3.17).

Figura 3.16. Curvas de polarização anódica em 0,1N H₂SO₄ + 0,01N NaCl, para aços Cr-Ni-Mn, com diferentes concentrações de Mn. (LUNARZKA; SMIALOWZKA; CZASCHOR, 1975)

Figura 3.17. Efeito do tratamento térmico sobre a polarização anódica do aço 18Cr-5Ni-10Mn em 0,1N H₂SO₄ + 0,05N NaCl. (LUNARZKA; SMIALOWZKA; CZASCHOR, 1975).

Murgulesco e Radovici (1960) estudaram o comportamento anódico de aços com 17% a 19%Cr, 5% a 7%Ni, e 4,4% a 7,7%Mn, em soluções de H_2SO_4 e $H_2SO_4+Na_2SO_4$ e encontraram um efeito deletério sobre a capacidade de passivação com aumento do teor de Mn. Por outro lado, Knyazheva, et al (1965) apud Lunarzka; Smialowzka e Czaschor (1975) observaram que adições de até 10% de Mn em aços 18Cr-5Ni não afetam a taxa de dissolução passiva em solução de ácido sulfúrico, mas incrementa a densidade de corrente crítica e o potencial crítico de passivação.

Condylis; Bayon e Desestret (1970) compararam a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis 304L e 316L com seus substitutos da série 200, os aços 204L e 216L, contendo ao redor 6%Ni, 10%Mn e 0,2%N. Os aços da série 200 tiveram comportamento semelhante àqueles da série 300. Uma diferença importante foi em ácido nítrico: nesta solução os aços Cr-Ni-Mn (204L e 216L) tiveram menor resistência à corrosão. Em soluções de cloreto, a resistência ao pite de aços contendo manganês foi maior do que os aços 304L e 316L.

De acordo com Shams et al. (1973), que investigaram o comportamento anódico de aços 17Cr-5Ni contendo de 0,03 a 13,9%Mn, o comportamento à corrosão da liga 17Cr-5Ni-5,6Mn foi similar ao aço 18Cr-8Ni. No entanto, um forte incremento no teor de Mn diminuiu a capacidade de passivação dos dois aços. Em um artigo seguinte Shams et al. (1973) argumentam que a adição de Mn a ligas 17Cr-5Ni afeta adversamente sua resistência ao pite. Contrariamente os resultados experimentais de Troselius (1971) sugerem que adições de Mn nos aços Cr-Ni têm influência benéfica sobre a resistência à corrosão. Segundo Lunarzka; Smialowzka e Czaschor (1975) quando se considera o efeito do Mn sobre a resistência à corrosão de aços inoxidáveis, deve-se levar em conta que a mudança na composição química pode ser acompanhada por uma mudança da composição das fases da liga. Esta mudança pode afetar significativamente as propriedades mecânicas e químicas. Nesta ordem de ideias, impurezas e elementos residuais (C, N, P) têm um papel tão importante quanto o Cr, Ni e Mn sobre o desempenho do aço.

3.3.6 Aplicação de expressões de PRE (Pitting Equivalent Resistance) para aços inoxidáveis austeníticos

O PRE (Pitting Resistance Equivalent) é um valor utilizado para comparar a tendência à corrosão por pite entre aços inoxidáveis austeníticos. Há algumas fórmulas propostas que incluem os três elementos de liga mais importantes para a resistência à corrosão por pite: cromo, molibdênio, e nitrogênio. A Tabela 3.6 apresenta fórmulas de PRE encontradas na literatura.

Tabela 3.6. Equações para PRE (Pitting Resistance Equivalent) encontradas no trabalho de ALFONSSON, E. e QVAFORT, R. ACOM, Avesta Corrosion Management, Avesta, 1-1992, p.1-6. ISSN 1101-0681. As referências listadas foram encontradas nessa obra.

$PRE = Cr + 3.0Mo + 12.8N$	Renner, et al (1986)
$PRE = Cr + 3.3Mo + 13N$	Suutala e Kurtela, (1984)
$PRE = Cr + 3.3Mo + 16N$	Truman, (1987)
$PRE = Cr + 3.0Mo + 27N$	Kitada, et al (1987)
$PRE = Cr + 3.3Mo + 30N$	Herbsleb, (1982)
$PRE = Cr + 3.3Mo + XN$	Gumpeland, (1986)

Nessas estimativas tradicionais de resistência à corrosão (Tabela 3.6), não são levados em conta outros elementos presentes nos aços 304L e 298, tais como níquel e/ou manganês os quais existem em quantidades consideráveis.

Speidel (2006) apresenta uma equação (MARC, “*Measure of Alloying for Resistance to Corrosion*”) para determinar a tendência à corrosão de aços inoxidáveis em solução aquosa contendo cloreto, não somente contendo cromo, molibdênio e nitrogênio, mas também, envolvendo carbono, manganês e níquel, sendo esta equação mais conveniente na presente pesquisa. Nota-se que, pela relação MARC, o Mn tem um coeficiente negativo, indicando o efeito deletério do Mn sobre a resistência à corrosão por pite.

$$MARC = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 20(\%N) + 20(\%C) - 0,5(\%Mn) - 0,25(\%Ni)$$

A Tabela 3.7 apresenta valores de tendência à corrosão por pite, calculados com a equação “MARC” de Speidel (2006) para alguns dos aços das pesquisas referenciadas no item anterior (3.3.5.).

As pesquisas até a década de 70 foram realizadas principalmente em meio ácido, mostrando que na medida em que o teor de Mn aumenta, a capacidade de passivação diminui. Por sua vez, o número MARC classifica os aços quanto ao seu desempenho em meio contendo cloreto. Por exemplo, Shams et al (1973), fizeram testes eletroquímicos em soluções contendo H_2SO_4 e encontraram que o aumento de Mn no aço Cr-Ni tem efeito deletério sobre as características de resistência à corrosão, e nos valores obtidos através da equação MARC (Tabela 3.7) observa-se que a tendência ao pite nestes aços também aumentou com o teor de Mn. Igualmente na pesquisa de Lunarska; Smialowska e Czachor (1975) que trabalharam com soluções contendo H_2SO_4+NaCl , reportaram que a adição de Mn diminui a habilidade de passivação do aço inoxidável austenítico, além de relatarem que a resistência à corrosão por pite fica prejudicada nos aços contendo Mn. A Tabela 3.7 mostra que a tendência ao detrimento progressivo da resistência à corrosão com o aumento de Mn (valor MARC) é mantido nos aços de Lunarska; Smialowzka e Czachor (1975).

Por outro lado, Condylis; Bayon e Desestret (1970) compararam a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis 304L e 316L com seus substitutos da série 200, os aços 204L e 216L (composição química na Tabela 3.7) em soluções de cloreto ($NaCl$ e $CaCl_2$ em câmara salina), encontrando melhor resistência à corrosão por pite para os aços da série 200 comparativamente aos aços 304L e 316L. O melhor desempenho do aço 204L comparativamente ao aço 304L foi devido à adição de 0,2%N no aço 204L, sendo que este resultado está de acordo com os respectivos valores de PRE (Tabela 3.7). Por sua vez, o melhor desempenho do aço 216L comparativamente ao aço 316L foi devido à adição de 0,19%N e 2,1%Cu no aço 216L. Essa diferença de desempenho não foi notada nos valores de PRE (Tabela 3.7), cujos valores são praticamente iguais. A razão disso é que a equação MARC não inclui o efeito do Cu sobre o PRE.

Tabela 3.7. Valores de MARC (*Measure of Alloying for Resistance to Corrosion*) comparando os aços da presente pesquisa, com aços das pesquisas mencionadas no item anterior (3.3.5)

Aço	Mn	C	Mo	Si	P	S	Cr	Ni	N	Outros	MARC
Presente pesquisa											
298	5,82	0,029	0,023	0,32	0,035	0,002	17,17	4,64	0,0615	Cu 1,56	15
304L	1,54	0,017	0,047	0,44	0,035	0,001	18,53	8,03	0,0483	--	17,21
Murgulesco e Radovici, (1960)											
I	4,9	0,09	--	--	--	--	17,6	7,13	--	Ti 0,56	15,17
II	5,28	0,14	--	--	--	--	19,3	6,06	--	Ti 0,68	17,95
III	7,65	0,10	--	--	--	--	19,6	4,87	--	Ti 0,37	16,56
Condylis; Bayon e Desestret (1970)											
216L	9,2	0,019	1,44	0,3	--	--	18	6,8	0,19	Cu 2,1	20,63
204L	9,8	0,012	--	0,36	--	--	17,8	6,4	0,2	--	15,54
316L	1,6	0,02	2,55	0,68	--	--	16,7	13,9	--	--	21,44
304L	0,49	0,01	--	0,36	--	--	17,4	11,4	--	--	14,51
Shams, et al (1973)											
A	5,6	0,05	--	--	--	--	17,2	5,3	--	--	14,08
B	9,8	0,04	--	--	--	--	17,2	5,3	--	--	11,78
C	13,9	0,04	--	--	--	--	17,3	5,3	--	--	9,83
D	--	0,11	--	--	--	--	17,9	8,8	--	--	17,9
E	0,3	0,03	--	--	--	--	17,4	5,2	0,1	--	18,55
Lunarska e Smialowska, (1975)											
A	0,03	0,0075	--	0,23	0,034	0,014	17,2	5,51	0,066	--	17,27
B	5,7	0,019	--	0,27	0,029	0,014	17,4	5,47	0,061	--	14,78
C	9,6	0,013	--	0,57	0,031	0,014	17,6	5,52	0,049	--	12,66
D	11,7	0,015	--	0,23	0,03	0,018	17,6	5,48	0,065	--	11,98
E	15,1	0,0015	--	0,5	0,03	0,018	17,6	5,44	0,086	--	10,44
F	10	n.d.	--	0,5	0,027	0,017	17,5	5,69	0,019	--	11,45

3.3.7 Sulfato como inibidor de corrosão por pite

Leckie e Uhlig (1972) mostraram curvas de polarização (Figura 3.18) realizadas para aço inoxidável 18Cr-8Ni em 0,1M NaCl, contendo diferentes teores de íons SO_4^{2-} . Observa-se (Figura 3.18) que em todas as soluções contendo menos de 0,15M Na_2SO_4 há a definição do E_p , o qual se torna cada vez mais positivo com o aumento do teor íons de SO_4^{2-} . Nota-se que praticamente não há diferença entre as curvas para 0,1M NaCl + 0,15M Na_2SO_4 e 1M Na_2SO_4 puro, onde em ambos os casos, o E_p ocorreu no mesmo valor (alto) de potencial; isso pode ser explicado pela reação anódica de oxigênio, que ocorre em altos potenciais contribuindo para o aumento da densidade de corrente, sem, no entanto, necessariamente estar relacionado à nucleação de pite. Portanto, por uma limitação do ensaio, não é possível saber se o efeito benéfico do Na_2SO_4 continua atuando quando em teores mais elevados.

Na presente pesquisa foi utilizado um teor máximo de 0,6M Na_2SO_4 para o teor fixo de 0,6M NaCl, ou seja relação 1:1 entre as composições dos eletrólitos. Este valor máximo foi escolhido baseado nos trabalhos de Leckie e Uhlig (1966); Uhlig e Gilman (1964) e (Bönhi e Uhlig (1969) apud Slzklarska-Smialowska (1971)) que determinaram a atividade iônica do Cl^- mínima para evitar a nucleação de pite num aço inoxidável 18Cr-8Ni utilizando adições de várias substâncias que atuam como inibidores de corrosão por pite (hidróxido, nitrato, sulfato, perclorato e acetato).

As equações obtidas para o aço inoxidável 18Cr-8Ni, após construção de curvas de polarização, por método potencioestático (aplicação de patamares de sobretensão de 50mV, por períodos de tempo de 5 minutos), mostram que o efeito inibidor decresce na seguinte ordem: $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{Ac}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$. As equações estão apresentadas a seguir.

- $\text{Log} [\text{Cl}^-] = 1,62 \log [\text{OH}^-] + 1,84$
- $\text{Log} [\text{Cl}^-] = 1,88 \log [\text{NO}_3^-] + 1,18$
- $\text{Log} [\text{Cl}^-] = 1,13 \log [\text{acetato}^-] + 0,06$
- $\text{Log} [\text{Cl}^-] = 0,85 \log [\text{SO}_4^{2-}] - 0,05$
- $\text{Log} [\text{Cl}^-] = 0,83 \log [\text{ClO}_4^-] - 0,44$

Figura 3.18. Curvas de polarização anódica do aço inoxidável 18Cr-8Ni em 0,1M NaCl com várias concentrações de íons SO_4^{2-} . (LECKIE E UHLIG, 1972)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e procedimentos experimentais para o estudo da resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos Cr-Mn-Ni (298) e UNS S30403 (304L).

4.1 MATERIAL DE ESTUDO

Através de doação da Aperam South America, ex-ArcelorMittal Inox Brasil, dispunha-se, para o trabalho, de amostras de aço inoxidável austenítico Cr-Mn-Ni (298) e aço inoxidável austenítico UNS S30403 (304L). A Tabela 4.1 apresenta a composição química das amostras. O material foi recebido em forma de chapas laminadas a quente, com espessuras de 2,8mm, para o aço 298, e 4,0mm, para o aço 304L.

Tabela 4.1. Composição química dos aços estudados. (Porcentagem em massa).

Elemento	304L	298
C	0,017	0,029
Mn	1,54	5,82
Cr	18,53	17,17
Ni	8,03	4,64
P	0,035	0,035
Si	0,44	0,32
S	0,001	0,002
Al	0,003	--
V	0,046	--
Nb	0,007	--
Ti	0,001	0,004
Mo	0,047	0,023
N (ppm)	483	615
Cu	0,05	1,56
Sn	0,004	--
Co	0,10	0,047

Nota-se que a grande diferença entre estes aços está nos teores de manganês, níquel e cobre.

4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os corpos-de-prova foram cortados em pequenas peças quadradas de 10mm de lado, e passaram por tratamentos térmicos de solubilização (durante 20 minutos, seguido de resfriamento em água) nas temperaturas de 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C. Os tratamentos foram conduzidos em forno tubular (variação máxima de temperatura de 2°C) e atmosfera de argônio durante o tratamento (Figura 4.1).

Figura 4.1. Forno tubular utilizado para o tratamento térmico de solubilização (variação máxima de temperatura de 2°C) e atmosfera de argônio.

4.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Posteriormente aos tratamentos térmicos, todas as faces das amostras foram lixadas até grana 600 e embutidas em resina de cura a quente (baquelite), de modo que a face exposta do material para a realização dos ensaios fosse a face transversal (perpendicular ao sentido de laminação) (Figura 4.2). A área exposta tinha aproximadamente 0,4 cm² e foi lixada novamente garantindo a retirada de mais de dois milímetros da espessura do corpo de prova para evitar algum efeito de superfície após tratamento térmico. Igualmente, foram preparados, de cada aço, corpos-de-prova da condição TCR (tal como recebido) da usina, para servir de referência.

a) Material tal como recebido

b) Após tratamento térmico

c) Após lixamento em lixa #600

d) Embutido em baquelite

Figura 4.2. Etapas da preparação dos corpos-de-prova. a) chapas de aço tal como recebidas, b) aço cortado em pedaços de 10 mm de lado e tratados termicamente, c) amostras lixadas até lixa #600 prontas para serem embutidas, d) amostras embutidas prontas para serem testadas eletroquimicamente.

4.3.1 Ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica cíclica

No item 3.3.4, foram apresentadas as principais características das curvas de polarização cíclica, utilizadas na determinação dos potenciais críticos de pite. Basicamente, faz-se o levantamento da curva de polarização utilizando-se uma velocidade de varredura de potencial, no sentido anódico, sendo que o sentido é revertido quando se atinge uma determinada densidade de corrente.

A aplicação e registro dos dados foram feitos com potenciostato da PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A, através do software 352 SoftCorr III (Figura 4.3). A

célula eletroquímica utilizada foi tipo balão volumétrico, empregando-se eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo na forma de um fio de platina com diâmetro de 1mm e comprimento de 20cm, enrolado na forma de espiral.

A polarização era iniciada após de 5 minutos de imersão, partindo-se do potencial de corrosão, realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de 1mV/s, revertendo o sentido de varredura quando a densidade de corrente anódica atingia 10^{-3} A/cm^2 . Este procedimento da polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) permite determinar o potencial de pite (E_p), o potencial de proteção ou repassivação de pite (E_{pp}) e o potencial de corrosão (E_{corr}). Ao final da polarização, os corpos-de-prova eram lavados com água destilada e deionizada, sendo então secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação em microscópio ótico (MO) e eletrônico de varredura (MEV). Os ensaios foram repetidos no mínimo 10 vezes por sistema condição de tratamento térmico/eletrólito, para garantir reprodutibilidade estatística dos resultados. A temperatura foi mantida em $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Figura 4.3. Configuração dos equipamentos utilizados nos ensaios eletroquímicos.

4.3.2 Preparação das soluções eletrolíticas

Para os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica foram utilizados os seguintes eletrólitos: 0,6M NaCl; 0,6M NaCl + 0,06M Na₂SO₄; 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄; 0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄.

A presença de sulfato, em eletrólitos contendo cloreto, tem um efeito inibidor da corrosão por pite de aços 18Cr-8Ni (LECKIE e UHLIG 1966; e UHLIG e GILMAN 1964). Com o objetivo de se explorar uma maior gama de condições de formação de pites no aço 298, foram escolhidos eletrólitos com teor fixo de cloreto (0,6M NaCl) e foram feitas adições de sulfato de sódio, com o objetivo de diminuir a agressividade do eletrólito.

Todas as soluções foram preparadas com reagente padrão analítico e água destilada e deionizada, e foram utilizadas na condição naturalmente aerada (sem aeração forçada). Após no máximo cinco ensaios as soluções eram descartadas, para evitar contaminação.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para identificação da microestrutura foi utilizado ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%. Os exames microestruturais foram realizados em Microscópio Ótico (MO) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Também foram realizadas análises por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), quantificação de fase magnética com Ferritoscópio e análise de imagens com programa ImageJ.

4.4.1 Microscopia Ótica

Todas as etapas da pesquisa foram acompanhadas por exames de microscopia ótica, registrando-se as observações de microconstituintes e de morfologia de corrosão (pites) através de imagens com aumentos entre 50 a 1000X. O microscópio utilizado foi um OLYMPUS BX60M disponível no Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert PMT/EPUSP. As amostras foram polidas com pasta de diamante, até 1 μ m e, em seguida, com suspensão de sílica (0,05 μ m), e atacadas (eletroliticamente – empregando-se uma fonte de tensão) com ácido oxálico 10%, com aproximadamente 3V de tensão, por tempos variáveis entre 30 a 90 segundos.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização microestrutural, foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados e de elétrons secundários das amostras com o mesmo ataque

anterior, sendo que o polimento foi realizado até 1 μm , e foram realizadas análises semi-quantitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das fases e inclusões encontradas.

Após os ensaios eletroquímicos foram obtidas imagens de elétrons secundários e retroespalhados, utilizando-se o mesmo equipamento, com o objetivo de se verificar a morfologia de corrosão.

4.4.3 Difração de raios-X

Para uma melhor identificação dos microconstituintes obtidos após tratamentos térmicos, foram realizadas análises por difratometria de raios-X. As condições analisadas foram a TCR, a condição após solubilização a 1010°C e 1100°C, de cada aço (298 e 304L) com radiação Cu-K α , num difratômetro PHILIPS X'PERT (pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo PMI/EPUSP).

4.4.4 Quantificação de fase ferrítica

A fase ferrítica foi quantificada utilizando-se um ferritoscópio FISHER MP3 com sonda GAB1.3Dfe, calibrado para medida direta de fração volumétrica entre 0 e 100% de ferrita. Foram feitas 25 medições na seção transversal das chapas. Os valores destas medições foram comparados com resultados de determinações de áreas, com auxílio de programa para análise de imagem ImageJ.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos. Inicialmente apresenta-se a caracterização metalográfica (MO) antes dos ensaios eletroquímicos, seguido pelos resultados de resistência à corrosão por pite que envolvem, principalmente, os resultados de potencial de pite (E_p) e potencial de proteção (E_{pp}). Em seguida são apresentados resultados de exames de análises em MEV (e EDS), difração de raios X, quantificação da fase ferrita (Ferritoscópio e análises por ImageJ), e, por último, a determinação da natureza das inclusões.

5.1 Caracterização Metalográfica

Inicialmente procurou-se caracterizar metalograficamente as microestruturas dos aços 298 e 304L. As Figuras 5.1 a 5.8 mostram imagens de microscopia ótica dos aços 298 e 304L na condição TCR e na condição de solubilização a 1100°C, polidas e atacadas conforme item 4.4.1.

Nota-se que a microestrutura é constituída por grãos de austenita recristalizados, com presença de maclas, em todas as condições. Observa-se ainda que, o tratamento de solubilização levou ao aumento do tamanho de grão. Além disso, nas Figuras 5.2 (aço 298) e 5.6 (aço 304L) de maiores aumentos, fica nítida a presença de uma segunda fase na microestrutura dos aços 298 e 304L, na condição TCR. Já nas imagens que apresentam os aços na condição de solubilização a 1100°C esta fase foi ou menos parcialmente diminuída (imagens dos materiais solubilizados a 1010, 1040 e 1070°C não foram mostradas já que apresentam as mesmas características das imagens dos aços solubilizados a 1100°C).

Figura 5.1. Imagem de microscopia ótica do aço 298 TCR (ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, aumento de 200X). Região central do corpo-de-prova.

Figura 5.2. Detalhe da figura anterior, mostrando a presença de segunda fase. Aumento de 500X

Figura 5.3. Imagem de microscopia ótica do aço 298 solubilizado a 1100°C (ataque eletrolítico com ácido oxálico, 200X). Região central do corpo-de-prova.

Figura 5.4. Detalhe da figura anterior. Aumento: 500X.

Figura 5.5. Imagem de microscopia ótica do aço 304L TCR (ataque eletrolítico com ácido 10%, 200X). Região central do corpo-de-prova.

Figura 5.6. Detalhe da figura anterior, mostrando a presença de segunda fase. Aumento:500X

Figura 5.7. Imagem de microscopia ótica do aço 304L solubilizado a 1100°C (ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, 200X). Região central do corpo-de-prova.

14

Figura 5.8. Detalhe da figura anterior. Aumento: 500X.

5.2 Resistência à Corrosão por Pite

5.2.1 Curvas de polarização

A seguir estão apresentadas as curvas de polarização, obtidas pelo método de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC), para cada condição aço/eletrólito (Figuras 5.9 a 5.16).

As Figuras 5.9 a 5.16 apresentam curvas típicas dos sistemas eletrolíticos analisados utilizando solução de 0,6M NaCl (sem adição de sulfato). Nota-se que as curvas apresentam trecho passivo e potencial de pite bem definidos. Nos potenciais próximos do potencial de pite ocorrem oscilações de densidade de corrente, o que pode estar relacionado com a ocorrência de pites instáveis (pites que nucleiam e se passivam, sem apresentar crescimento contínuo). Também nota-se que todas as condições apresentaram área de histerese, isto é, após ser atingido 10^{-3} A/cm^2 , o potencial aplicado é revertido, levando à possível repassivação dos pites nucleados, na medida em que potenciais mais baixos são aplicados.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam os resultados para a solução 0,6M NaCl, nota-se claramente que os potenciais de pite do aço 304L estão acima do aço 298. Em particular, a Figura 5.10 mostra que o aço 298 na condição TCR é a que apresenta melhor desempenho em 0,6M NaCl.

Figura 5.9. Curvas de PPC obtidas para o aço 304L em 0,6M NaCl.

Figura 5.10. Curvas de PPC obtidas para o aço 298 em 0,6M NaCl.

As Figuras 5.11 e 5.12 apresentam os resultados para (0,6M NaCl + 0,06M Na₂SO₄). São válidos aqui, os mesmos comentários anteriores. Em primeiro lugar, observa-se que o aço 304L, continua apresentando maior resistência à corrosão por pite do que o aço 298. Por sua vez, a Figura 5.12 (298 em 0,6M NaCl+0,06M Na₂SO₄) mostra que a condição TCR não tem o destaque apresentado na condição de 0,6M NaCl (Figura 5.10), isto é, a condição TCR, do aço 298, não foi a que apresentou o maior valor de potencial de pite para esta condição.

Figura 5.11. Curvas de PPC obtidas para o aço 304L em 0,6M NaCl + 0,06M Na₂SO₄.

Figura 5.12. Curvas de PPC obtidas para o aço 298 em 0,6M NaCl + 0,06M Na₂SO₄.

Nas Figuras 5.13 e 5.14 tem-se as curvas de polarização para a solução de (0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄)². Nota-se que o aço 304L ainda possui os maiores valores de potencial de pite. Já nas Figuras 5.15 e 5.16 (curvas para a solução de (0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄)), observa-se um aumento significativo de potencial de pite para o aço 298, inclusive, em algumas condições, ultrapassando o potencial de pite do aço 304L. Esse resultado está discutido, mais adiante, com base nas alterações microestruturais causadas pelo tratamento de solubilização. Os resultados aqui apresentados mostram que a inibição da corrosão por pite por sulfato é mais eficiente no caso do aço 298 do que para o aço 304L.

² Estes resultados fazem parte da Iniciação Científica de Eduardo Hideki Shimojo, bolsista PIBIC/CNPq, 2011.

Figura 5.13. Curvas de PPC obtidas para o aço 304L em 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄.

Figura 5.14. Curvas de PPC obtidas para o aço 298 em 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄.

Figura 5.15. Curvas de PPC obtidas para o aço 304L em 0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄.

Figura 5.16. Curvas de PPC obtidas para o aço 298 em 0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄.

5.2.2 Morfologia dos pites

Após o levantamento das curvas de polarização, os corpos-de-prova foram examinados em MO, com o objetivo de visualizar a morfologia dos pites formados durante a polarização. A Figura 5.17 mostra uma seleção das imagens obtidas com 200 vezes de aumento. A morfologia dos pites observados foi similar em todas as condições de ambos os aços: forma circular com diâmetro e profundidade relativamente grandes.

Figura 5.17. Morfologia dos pites. Testes em 0,6M NaCl. Aumento: 200X.

5.2.3 Potencial de pite (E_p)

A partir das curvas de polarização foram obtidos os potenciais de pite, cujos valores médios e respectivos desvios padrão estão apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2 e nas Figuras 5.18 e 5.19.

Tabela 5.1. Ep e desvio padrão (mV,ECS) do aço 304L.

Condição	304L							
	0,6M NaCl		0,6M NaCl + 0,06M Na ₂ SO ₄		0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄		0,6M NaCl + 0,6M Na ₂ SO ₄	
	Ep	Desvio padrão	Ep	Desvio padrão	Ep	Desvio padrão	Ep	Desvio padrão
TCR	263	41	288	30	322	13	377	60
1010°C	291	22	316	22	329	15	339	37
1040°C	280	50	294	17	339	29	361	44
1070°C	236	36	265	33	332	8	352	29
1100°C	272	49	316	18	306	16	359	59

Tabela 5.2. Ep e desvio padrão (mV,ECS) do aço 298.

Condição	298							
	0,6M NaCl		0,6M NaCl + 0,06M Na ₂ SO ₄		0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄		0,6M NaCl + 0,6M Na ₂ SO ₄	
	Ep	Desvio padrão	Ep	Desvio padrão	Ep	Desvio Padrão	Ep	Desvio padrão
TCR	105	35	125	33	181	61	294	93
1010°C	29	15	124	55	223	39	302	66
1040°C	24	15	76	55	173	66	361	76
1070°C	19	36	138	67	243	26	445	88
1100°C	39	21	161	34	223	21	456	74

As Figuras 5.18 e 5.19 representam os potenciais de pite (E_p) para o aço 298 e 304L, respectivamente, em todas as condições testadas.

Figura 5.18. Representação do potencial de pite (E_p) para o aço 298.

Na Figura 5.18 vê-se claramente que na medida em que o teor de Na_2SO_4 é aumentado o E_p cresce consideravelmente, revelando que o sulfato de sódio inibe a corrosão por pite no aço 298 em soluções contendo cloreto. Nota-se que, independente do tratamento térmico, os eletrólitos ($0,6\text{M NaCl} + 0,06\text{M Na}_2\text{SO}_4$) e ($0,6\text{M NaCl} + 0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$) não levam a mudanças significativas dos valores dos E_p (apenas a 1040°C , há uma pequena queda do valor médio de E_p para estas concentrações). Por outro lado, observa-se que para o maior teor de sulfato ($0,6\text{M NaCl} + 0,6\text{M Na}_2\text{SO}_4$) o E_p aumenta significativamente com o aumento da temperatura de solubilização; já a condição eletrolítica sem sulfato ($0,6\text{M NaCl}$) apresenta comportamento contrário, isto é, após os tratamentos térmicos de solubilização a resistência à corrosão por pite diminui. Em princípio, esperava-se que o tratamento de solubilização originasse um aumento da resistência à corrosão por pite em todos os casos – com ou sem sulfato –, uma vez que tratamento térmico tem por objetivo solubilizar possíveis fases secundárias precipitadas durante o processo de produção do aço, além de melhorar a homogeneização dos elementos de liga. Esse comportamento adverso está discutido mais adiante.

Analogamente, a Figura 5.19 apresenta o E_p em função dos tratamentos térmicos para o aço 304L. Observa-se que, para um mesmo eletrólito, os tratamentos térmicos não melhoraram nem prejudicaram a resistência à corrosão por pite, comparativamente à condição TCR. Por sua vez, na medida em que a concentração de Na_2SO_4 aumenta, também aumenta o valor do E_p , mas este incremento é muito menor do que o apresentado pelo aço 298. Além disso, voltando-se às Tabelas 5.1 e 5.2, observa-se ainda que os desvios padrão para o aço 304L, na presença de sulfato, são menores do que aqueles para o aço 298 nas mesmas condições.

Figura 5.19. Representação do potencial de pite (E_p) para o aço 304L em todas as condições testadas.

A Figura 5.20 apresenta as Figuras 5.18 e 5.19 sobrepostas, isso com o objetivo de apreciar claramente os valores de E_p (médios) obtidos em todas as condições. Nota-se, conforme já mencionado, que a resistência à corrosão de ambos os aços aumentou ao adicionar Na_2SO_4 , mas o aço 298 apresenta maior sensibilidade a estes aumentos de concentração de Na_2SO_4 . Essa sensibilidade do aço 298 pode ser devida ao mecanismo de nucleação de pite, o qual deve envolver etapas de adsorção e, portanto, este comportamento pode estar relacionado com a capacidade de adsorção preferencial do íon sulfato comparativamente a do íon cloreto. Este

ponto também está discutido mais adiante em função das modificações microestruturais encontradas no aço 298 após os tratamentos térmicos.

Na Figura 5.20 nota-se que, na maioria dos casos (para cada solução em separado) o aço 304L teve melhor desempenho do que o 298, exceto nas condições de maior teor de Na_2SO_4 onde, para as temperaturas de 1070°C e 1100°C , o aço 298 apresentou os maiores valores de E_p .

Figura 5.20. Potenciais de pite médios (E_p) dos aços 298 e 304L.

5.2.4 Potencial de Proteção (E_{pp})

As Figuras 5.21 e 5.22 apresentam os valores de E_{pp} encontrados em todas as condições testadas para os aços 298 e 304L, respectivamente. Apesar da dispersão dos dados, na Figura 5.23 nota-se que os valores de E_{pp} , para ambos os aços, estão na mesma faixa, ao redor de -250 a -150mV,ECS (exceção para as temperaturas de 1040°C e 1070°C na solução $0,6\text{M NaCl} + 0,6\text{M Na}_2\text{SO}_4$).

Figura 5.21. Epp para o aço298. Destaque para os desvios padrão.

Figura 5.22. Epp para o aço 304L. Destaque para os desvios padrão.

Figura 5.23. Valores de Epp médios, para os aços 298 e 304L.

Levando em conta que os valores de potencial de pite (Ep) do aço 304L geralmente são maiores, e que os valores de Epp geralmente são similares entre o 298 e o 304L, pode-se inferir que frequentemente o aço 298 tem menor área de histerese (área do circuito da curva de PPC compreendida entre o Epp e o Ep) do que o aço 304L (Figura 5.24).

Figura 5.24. Esquemas de curva de polarização. a) Mostrando um exemplo da área formada pela histerese na reversão da curva PPC. b) Curvas representativas, comparando as áreas de histerese entre o aço 304L e o 298 TCR.

Os valores relativos desta área representam, em certa medida, a capacidade de repassivação do um aço inoxidável comparativamente a outro. Áreas menores representariam maior capacidade de repassivação. Portanto o aço 298 teria maior capacidade de repassivação do que o aço 304L.

5.3 Análise microestrutural

Exames microestruturais foram realizados por meio de imagens de elétrons secundários e retroespalhados acompanhadas com análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Além disso, foram realizadas análises por difração de raios X, quantificação da ferrita através de uso do ferritoscópio e, por último, quantificação da ferrita através de processamento de imagens utilizando software de análise de imagens ImageJ”.

5.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

Os exames em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram realizados após polimento com pasta de diamante até 1 μ m e ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, conforme já mencionado anteriormente. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.25 a 5.30.

As Figuras 5.25 a 5.30 confirmam os comentários já apresentados no item 5.1, na caracterização metalográfica (Figuras 5.1 a 5.8), que foram: os dois aços são constituídos por grãos de austenita recristalizados, com presença de maclas e os tratamentos térmicos levaram ao aumento do tamanho de grão comparativamente à condição TCR. Além disso, também foi verificado, através das Figuras 5.1 a 5.8, que existe uma segunda fase distribuída pela matriz e que esta foi dissolvida pelos tratamentos de solubilização. Por sua vez, os exames em MEV permitiram confirmar e determinar a composição química dessa segunda fase e, também, constatar que a solubilização não foi completa. Esta segunda fase, aparece nas Figuras 5.31 a 5.33. Então, iniciou-se a partir daqui, uma sistemática de identificação da natureza e quantidade deste precipitado, através de: análise por EDS, difração de raios X, utilização de ferritoscópio e tratamento de imagens.

Figura 5.25. Imagem de elétrons secundários do aço 298 TCR após ataque eletrolítico com ácido oxálico.

Figura 5.26. Imagem de elétrons secundários do aço 298 tratado a 1070°C, após ataque eletrolítico com ácido oxálico.

Figura 5.27. Imagem de elétrons secundários do aço 298 tratado a 1100°C, após ataque eletrolítico com ácido oxálico.

Figura 5.28. Imagem de elétrons secundários do aço 304L TCR após ataque eletrolítico com ácido oxálico.

Figura 5.29. Imagem de elétrons secundários do aço 304L tratado a 1010°C, após ataque eletrolítico com ácido oxálico.

Figura 5.30. Imagem de elétrons secundários do aço 304L tratado a 1100°C, após ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.³

³ As Figuras 5.28 a 5.30 foram obtidas no MEV do CTMSP.

5.3.2 Análises por EDS

A Figura 5.31 apresenta a imagem de elétrons retroespalhados do aço 298, tratado a 1100°C, polido e atacado eletroliticamente com ácido oxálico 10%. São visíveis os precipitados de segunda fase distribuídos na matriz austenítica (Figura 5.31 (a)), e em detalhe (Figura 5.31 (b)). Na mesma Figura 5.31 estão apresentados os espectros obtidos por análise de EDS que indicam que estes precipitados contém maior teor de Cr do que a matriz (Figura 5.31 (c) e (d)).

Aços inoxidáveis austeníticos podem apresentar ferrita precipitada na matriz austenítica, dependendo da composição química e das etapas de processo de produção do aço. A fase ferrítica é estável em temperaturas mais altas (Figura 3.4). No caso particular do aço 298, existe um compromisso entre os teores de Cr, Mn e Ni para que seja obtida a estrutura totalmente austenítica (conforme se observa no gráfico da Figura 3.8). Isso somado ao fato de que as análises por EDS indicaram que estes precipitados têm maior teor de Cr do que a matriz austenítica (Figura 5.31), supõe-se que os precipitados encontrados são de ferrita.

Além da natureza ferrítica do precipitado, as observações em MEV permitiram visualizar uma tendência de globulização dos precipitados, que na condição TCR apareciam como precipitados alongados. Isso pode ser observado nas Figuras 5.32 e 5.33, que apresentam a microestrutura e análise por EDS em linha para o aço 298 TCR e 298 após tratamento a 1040°C. O mesmo comportamento foi encontrado para o aço 304L. Nota-se ainda que a análise por EDS mostra que a segunda fase detectada é rica apenas em cromo, ou seja, não há presença de elementos tais como manganês, cobre ou níquel (que são os elementos que o diferenciam do aço 304L). Concluindo: não houve interferência por parte do manganês nesta segunda fase.

Figura 5.31. (a) e (b): Imagens de elétrons retroespalhados mostrando a presença de precipitados dispersos encontrados em todas as condições estudadas para ambos os aços (imagem do aço 298 solubilizado a 1100°C). (c): Análise por EDS da matriz. (d): Análise por EDS realizada sobre o precipitado.

Figura 5.32. Imagem de elétrons secundários mostrando a morfologia e análise por EDS em linha da ferrita no aço 298 TCR. Esta morfologia foi similar no aço 304L na condição TCR.

Figura 5.33. Imagem de elétrons secundários mostrando a morfologia e análise por EDS em linha da fase rica em Cr encontrada no aço 298 tratado a 1040°C. Esta morfologia foi similar no aço 304L nas condições tratadas termicamente.

Para confirmação da natureza da fase ferrítica procedeu-se às análises por difração de raios X.

5.3.3 Análises por difração de raios X

Constatou-se por análises por difração de raios X (Figuras 5.34 a 5.39) a presença de fase ferrítica (picos 110, 220, 211) tanto no aço 298 quanto no 304L. Convém ressaltar, que todas as condições de tratamento térmico, inclusive a TCR, apresentaram precipitação de ferrita.

Figura 5.34. Espectro de difração de raios X para a amostra de aço 298 TCR.

Figura 5.35. Espectro de difração de raios X para a amostra de aço 298 solubilizada a 1010°C.

Figura 5.36. Espectro de difração de raios X para a amostra de aço 298 solubilizada a 1100°C.

Figura 5.37. Espectro de difração de raios X para a amostra de aço 304L TCR.

Figura 5.38. Espectro de difração de raios-X para a amostra de aço 304L solubilizada a 1010°C.

Figura 5.39. Espectro de difração de raios-X para a amostra de aço 304L solubilizada a 1100°C.

Estes resultados, juntamente com aqueles das análises de EDS, confirmam que os precipitados encontrados nos aços 298 e 304L são de ferrita. Além disso, pelas Figuras 5.1 a 5.8 (MO) e Figuras 5.25 a 5.30 (MEV) encontram-se evidências de solubilização desta fase. No entanto, apenas os exames de MO (Figuras 5.1 a 5.8) não permitem apreciar se a segunda fase foi dissolvida total ou parcialmente, já os exames de MEV mostraram uma possível redução parcial (ou simplesmente uma mudança na morfologia da segunda fase precipitada) após tratamentos de solubilização. Visualmente não é percebida a quantidade de ferrita contida antes e depois dos tratamentos. Dessa forma, houve a necessidade de quantificá-la nas diferentes condições de tratamento térmico, já que a quantidade de ferrita pode ser, de alguma forma, a responsável pelo comportamento encontrado do potencial de pite (Ep) em função do tratamento térmico e da composição química do eletrólito.

5.3.4 Análise quantitativa da fração volumétrica de ferrita

A Figura 5.40 apresenta os resultados das medições com o ferritoscópio. Conforme dito no item de materiais e métodos, foi quantificada a ferrita (para todas as condições de ambos os aços) por meio de medições magnéticas com ferritoscópio FISHER MP3, calibrado para medida direta de fração volumétrica entre 0 e 100% de ferrita. Foram realizadas 25 medições para cada condição, sempre na seção transversal das chapas.

Figura 5.40. Fração volumétrica de ferrita medida através de ferritoscópio em ambos os aços em todas as condições de tratamento térmico.

Os valores encontrados com o ferritoscópio mostraram que, após os tratamentos térmicos, a fase magnética diminuiu aproximadamente em 2/3 do seu valor inicial.

Para confirmação desse comportamento, optou-se por determinar as frações de área de ferrita usando o programa ImageJ (assumiu-se, aqui, que a fração de área corresponde à fração volumétrica de ferrita). O procedimento geral foi primeiramente a obtenção das imagens de elétrons retroespalhados da seção transversal das chapas, após polimento até 1 μm e ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%. Em seguida, as imagens foram analisadas em programa ImageJ, o qual fornece a fração de área das fases presentes.

Igualmente ao caso das medidas com ferritoscópio constatou-se a diminuição da fração volumétrica de ferrita em função da temperatura de solubilização. As imagens das Figuras 5.41 a 5.48 ilustram estes resultados. Também é possível observar que houve mudança de forma: a ferrita apresentou-se mais dispersa e globulizada do que aquela da condição tal como recebida.

Figura 5.41. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-TCR (b): Imagem processada com ImageJ.

Figura 5.42. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-Solubilizado a 1010°C (b): Imagem processada com ImageJ.

Figura 5.43. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-Solubilizado a 1040°C (b): Imagem processada com ImageJ.

298-Solubilizado a 1070°C
(a)

1,0% Volumétrica de ferrita
(b)

Figura 5.44. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-Solubilizado a 1070°C (b): Imagem processada com ImageJ.

298-solubilizado a 1100°C
(a)

0,8% Volumétrica de ferrita
(b)

Figura 5.45. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 298-Solubilizado a 1100°C (b): Imagem processada com ImageJ.

304L-TCR

(a)

4,6% Volumétrica de ferrita
(b)

Figura 5.46. (a): Imagem de elétrons retroespalhados do aço 304L-TCR (b): Imagem processada com ImageJ.

Figura 5.47 Imagem de elétrons retroespalhados do aço 304L- Solubilizado a 1010°C(b): Imagem processada com ImageJ.

Figura 5.48 Imagem de elétrons retroespalhados do aço 304L- Solubilizado a 1100°C(b): Imagem processada com ImageJ.

A Figura 5.49 apresenta os resultados da Figura 5.40 (ferritoscópio) juntamente com os resultados da análise com ImageJ, para comparação.

a)

b)

Figura 5.49. Comparação entre dados obtidos com ferritoscópio e análise de imagens; a) análise com ferritoscópio; b) análise de imagens com IMAGEJ.

Nota-se que as análises de imagens confirmaram a tendência obtida com o uso do ferritoscópio. No entanto, os valores apresentaram diferenças. Deve-se lembrar de que os resultados obtidos com o ferritoscópio são valores médios de 25 medidas e que a sonda utilizada quantifica o magnetismo a partir de uma seção circular de diâmetro aproximado de 3mm. E, nas análises de programa ImageJ tem-se apenas uma imagem de cada condição, que com aumento de 1200x, corresponde a uma área circular de aproximadamente 0,23mm de diâmetro. Portanto, o valor obtido pelas análises de imagens fica comprometido devido a não homogeneidade na distribuição da ferrita nos aços: encontram-se maiores frações volumétricas de ferrita na região central das chapas laminadas, comparativamente às regiões das bordas. Desse modo, considera-se que o procedimento de análise por ImageJ foi significativo por apresentar a mesma tendência entre porcentagem de ferrita e temperatura de solubilização, no entanto, os valores obtidos com o uso do

ferritoscópio são mais representativos da quantidade de ferrita nos aços. No capítulo de discussão dos resultados serão considerados os valores obtidos com o uso do ferritoscópio.

Levando-se em conta que grande parte da ferrita encontrada no aço 298 TCR foi dissolvida após os tratamentos térmicos de solubilização, esperava-se o enriquecimento em cromo da matriz, com consequente aumento (ou pelo menos a estabilidade) dos valores de E_p , para cada condição eletrolítica. No entanto, os resultados obtidos para o aço 298 na solução sem sulfato (0,6M NaCl) foram contrários ao esperado, isto é, após os tratamentos térmicos o E_p diminuiu. Esse resultado já foi apresentado anteriormente na Figura 5.18 e, repete-se aqui através da Figura 5.50.

Figura 5.50. E_p do aço 298 em função da temperatura de solubilização para a solução de 0,6M NaCl.

Nota-se que a dissolução da ferrita, que é uma fase rica em cromo, por si só, não é suficiente para explicar os resultados obtidos. Desse modo, retomou-se neste ponto, a análise microestrutural em MEV, através da identificação das inclusões, por EDS, visando encontrar possíveis evidências para tal comportamento.

5.3.5 Identificação de inclusões

Em princípio, os exames foram realizados com o objetivo de caracterizar inclusões. No entanto, entre os precipitados encontrados, estavam inclusões de sulfeto, inclusões de óxidos e precipitados que, aparentemente, não se encontram em nenhuma dessas categorias e, também, não correspondem à fase ferrita encontrada nas primeiras análises (Figura 5.31).

Foram encontradas inclusões do tipo MnS na matriz do aço 298 tanto na condição TCR quanto nas condições de tratamento térmico de solubilização. Tais inclusões também foram encontradas no aço 304L. As Figuras 5.51 e 5.52 apresentam um exemplo dessa inclusão para o aço 298 TCR.

Figura 5.51. Inclusão de sulfeto de manganês encontrada no aço 298 TCR. Estes sulfetos foram encontrados em ambos os aços, 298 e 304L tanto na condição TCR quanto nas condições de tratamento térmico. A análise por EDS está apresentada na Figura 5.52.

Figura 5.52. Análise por EDS da inclusão de sulfeto de manganês da Figura 5.51.

Por sua vez, as Figuras 5.53 e 5.54 apresentam um microconstituente que pode ser uma inclusão ou uma fase. A análise por EDS revelou tratar-se de um

microconstituente rico em Mn, Cr, Ti e Al. Tal microconstituente foi encontrado no aço 298 na condição TCR.

Figura 5.53. Inclusão (ou fase) rica em (Al, Ti, Cr e Mn) encontrada no aço 298 TCR.

Figura 5.54. Análise por EDS da inclusão (ou fase) mostrada na Figura 5.53.

Um tipo de inclusão similar ao mostrado na Figura 5.53 (para o aço 298 TCR) foi encontrado no aço 298 tratado termicamente, mas observou-se que os níveis de

manganês eram menores (EDS, Figura 5.56), o que indica uma possível solubilização de manganês, após os tratamentos térmicos. A Figura 5.55 mostra um exemplo desta fase encontrada no aço 298 solubilizado a 1100°C.

Figura 5.55. Inclusão (ou fase) rica em (Al, Ti, Cr e Mn) encontrada no aço 298 solubilizado a 1100°C.

Figura 5.56. Análise por EDS da inclusão (ou fase) mostrada na Figura 5.55.

Por fim, foram encontrados precipitados de uma fase rica em Mn (Figura 5.57 e 5.58).

Figura 5.57. Precipitado rico em Mn encontrado com frequência no aço 298 TCR. Estes precipitados não foram encontrados nos aços 298 tratados termicamente.

Figura 5.58. Análise por EDS do precipitado apresentado na Figura 5.57.

As dimensões deste precipitado (Figura 5.57) não permitem a análise quantitativa, por EDS, dos elementos presentes, mas é uma evidência de fase enriquecida em Mn. Tal precipitado foi encontrado somente nas amostras do aço 298 TCR. O fato de

não se encontrar estes precipitados nas amostras tratadas termicamente, indicam que ocorreu sua solubilização.

Tais fatos serão utilizados no capítulo da discussão, para argumentar sobre os resultados obtidos de resistência à corrosão por pite.

6 DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidas as questões mais importantes geradas durante a pesquisa. A discussão é desenvolvida na seguinte ordem:

- Inicialmente é discutido o fato de que o aço 304L, em geral, apresenta valores de E_p acima dos apresentados pelo o aço 298, e o fato de que os valores de E_{pp} são relativamente similares na maioria das condições de ambos os aços.
- Em segundo lugar, discutem-se as razões pelas quais o íon sulfato atua como inibidor de corrosão em aços inoxidáveis austeníticos e porque na presente pesquisa o E_p do aço 298 mostrou maior sensibilidade aos aumentos da concentração do íon sulfato do que o aço 304L.
- Em seguida é discutido o comportamento do aço 298 na condição de maior teor de sulfato (Figuras 5.18 e 5.20). Ou seja, porque na maior concentração de sulfato (0,6M Na_2SO_4), os valores obtidos de E_p para o aço 298 atingem os valores de E_p do aço 304L, e inclusive são maiores para as condições de tratamento térmico de solubilização de 1070°C e 1100°C.
- Finalmente, é discutido porque para o aço 298 na condição sem sulfato (0,6M NaCl) há uma queda do E_p após tratamentos térmicos, sendo que era esperado um comportamento contrário.

Parte destas questões é explicada termodinamicamente a partir da variação de energia livre de Gibbs de formação em condições padrão (ΔG°). Por isso, a Tabela 6.1 apresenta os valores da ΔG° de algumas substâncias que envolvem os principais elementos de liga dos aços da presente pesquisa (Fe, Ni, Cr, Cu e Mn) e os íons do eletrólito (sulfato e cloreto).

Tabela 6.1. Variação da energia livre de Gibbs de formação nas condições padrão (ΔG°) de substâncias constituídas pelos principais elementos do substrato (Fe, Ni, Cr, Cu e Mn) e íons do eletrólito (sulfato e cloreto). (WEAST, 1988)

COMPOSTOS	ΔG° [kcal/mol]
Manganês	
MnSO ₄	-232,5
MnCl ₂	-117,3
Níquel	
NiSO ₄	-188,9
NiCl ₂	-61,92
Cobre	
CuSO ₄	-158,2
CuCl ₂	-42,0
Ferro	
FeSO ₄	-196,82
FeCl ₂	-71,59
FeCl ₃	-95,2
Cromo	
Cr ₂ [SO ₄] ₃	n.e
CrCl ₂	-85,1

n.e.: não encontrado

Comparação dos Ep e Epp dos aços 304L e 298

Os resultados de potencial de pite estão consignados nas Figuras 5.18 a 5.20 onde se observa que, em geral, o aço 304L apresenta melhor desempenho. Isso pode ser devido a parte do níquel no aço 298 ser substituída por manganês (composição química, Tabela 4.1). Em pesquisas anteriores, Lunarska; Smialowzka e Czachor (1975); Murgulesco e Radovici (1960); Knyazheva et al (1965); Shams et al (1973)) reportaram que o manganês exerce um efeito deletério sobre a resistência à corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos. Esses autores trabalharam com soluções contendo H₂SO₄, e encontraram que adições de manganês ao aço diminuem a capacidade de passivação. Além disso, a equação desenvolvida por Speidel (2006), para meios contendo cloreto, ($MARC = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 20(\%N) + 20(\%C) - 0,5(\%Mn) - 0,25(\%Ni)$) apresenta coeficientes que demonstram o efeito deletério do manganês sobre a resistência à corrosão por pite. Vale notar que a equação de Speidel (2006) indica que o manganês é duas vezes mais deletério do que o níquel.

A Tabela 3.7 mostra os valores obtidos de tendência à corrosão por pite (segundo a equação MARC) dos aços utilizados na presente pesquisa e nas pesquisas de (Lunarzka; Smialowska e Czachor (1975); Murgulesco e Radovici (1960); Shams et al (1973) e Condylis; Bayon e Desestret (1970)). Observa-se que a tendência à corrosão por pite aumenta na medida em que aumenta o teor de manganês.

Apesar de a literatura apresentar tais resultados, não foram encontradas explicações sobre o mecanismo pelo qual o manganês diminui a resistência à corrosão por pite. A explicação pode estar relacionada com a afinidade química que o cloreto apresenta com o manganês, comparativamente ao níquel (Tabela 6.1). As etapas que envolvem a corrosão por pite dependem em alguma medida do mecanismo de adsorção competitiva, a qual está relacionada diretamente com os valores de potencial termodinâmico para a reação de formação do MnCl_2 ($\Delta G^\circ = -117,3 \text{ kcal/mol}$) que é maior⁴ do que aquele da reação do NiCl_2 ($\Delta G^\circ = -61,92 \text{ kcal/mol}$). Valores mais negativos de ΔG° indicam maior potencial termodinâmico para uma dada transformação.

Nota-se que casualmente os valores da Tabela 6.1 concordam com a equação MARC. O valor de ΔG° da reação de formação de MnCl_2 possui praticamente duas vezes o valor da reação de formação de NiCl_2 e, na equação de Speidel (2006) o manganês é apresentado como um elemento duas vezes mais prejudicial do que o níquel.

O manganês tem maior afinidade com o íon cloreto, conseqüentemente o aço 304L contendo 1,54% Mn e 8,03% Ni é mais resistente à corrosão por pite do que o aço 298, que contém 5,6% Mn e 4,64% Ni.

Por sua vez, os valores de Epp, na sua maioria, estão relativamente dentro de uma mesma faixa, -250 a -150 mV,ECS (Figura 5.23). O valor de Epp depende da capacidade de regeneração da película passiva no interior dos pites formados, e isso depende, principalmente, do teor de cromo dos aços, portanto os valores de Epp são próximos, possivelmente, devido ao teor de cromo ser similar em ambos os

⁴ Potencial termodinâmico é uma grandeza medida em módulo, ou seja, é o valor absoluto de ΔG° .

aços (Tabela 4.1), 18,53% Cr para o aço 304L e 17,17%Cr para o aço 298. Nem o teor de sulfato nem os tratamentos térmicos foram determinantes do valor deste parâmetro, apenas o teor de cromo dos aços.

Íon sulfato como inibidor

Novamente, a Tabela 6.1 pode ser referenciada para explicar o efeito inibidor do íon sulfato. Nota-se nessa tabela, que os sulfatos de ferro, níquel, manganês e cobre são termodinamicamente mais estáveis do que seus respectivos cloretos. Isso explica porque o Na_2SO_4 é um inibidor de corrosão para aços inoxidáveis austeníticos em soluções contendo cloreto. Considerando-se, aproximadamente, a massa dos elementos, enxofre (32), oxigênio (16×4) e cloro (35,5), tem-se que o tamanho do íon SO_4^{2-} é muito maior do que o do íon Cl^- , então quando o sulfato é adsorvido preferencialmente, cria-se uma barreira mecânica que diminui o número de sítios ativos que podem ser ocupados pelo cloreto (inclusive, independentemente do tamanho, a adsorção de SO_4^{2-} leva à diminuição do número de sítios ativos ocupados pelo íon cloreto).

Os valores de ΔG° apresentados na Tabela 6.1 indicam que os elementos manganês, níquel, cobre e ferro, possuem maior afinidade para reagir quimicamente com o sulfato do que com o cloreto. Portanto, o aço 298 é mais sensível aos aumentos da concentração de Na_2SO_4 do que o aço 304L, já que, ambos os aços possuem basicamente o mesmo teor de ferro e de cromo (nesses dois elementos os aços ficam em igualdade de adsorção preferencial de sulfato), mas o 298 possui maior teor de manganês e de cobre, assim, na medida em que a concentração de Na_2SO_4 aumenta, o seu efeito benéfico é mais pronunciado no aço 298 do que no aço 304L.

Aço 298: influência da concentração de sulfato e da temperatura de solubilização

Os eletrólitos utilizados no presente trabalho possuem concentrações de 0,6M NaCl (fixo) mais adições de Na_2SO_4 em concentrações de 0,6M; 0,15M; 0,06M e sem adição, o que resulta em proporções *sulfato:cloreto* de 1:1, 1:4, 1:10 e sem sulfato. Observa-se na Figura 5.18 que com maiores teores de sulfato (1:1) o E_p não apenas aumentou, mas apresentou dependência com a temperatura de solubilização.

Conforme apresentado no item 5. RESULTADOS, o aumento da temperatura do tratamento térmico solubilizou a fase ferrita e os precipitados ricos em manganês encontrados no aço 298 TCR (Figura 5.57). Considerando-se que o enriquecimento da matriz em cromo devido à solubilização da ferrita é do mesmo nível para os dois aços (já que os teores de ferrita são praticamente iguais entre os dois aços Figura 5.40), tem-se que a melhoria de desempenho do aço 298 não pode ser atribuída a esse maior teor de cromo. Por outro lado, tem-se o aumento da concentração de manganês na matriz, devido a solubilização das fases ricas em manganês. Conclui-se que o enriquecimento em manganês foi o que potencializou o efeito benéfico do sulfato (devido ao alto potencial termodinâmico da reação entre manganês e sulfato, comparativamente aos outros elementos de liga, Tabela 6.1) quando este foi adicionado na concentração de 1:1. Uma vez que o aço 304L não possui as fases ricas em manganês, este efeito não pode ocorrer (Figura 5.19).

Outro ponto a ser notado é que para a relação 1:1, o efeito inibidor do sulfato foi mais pronunciado para as temperaturas de 1070°C e 1100°C. Nas temperaturas de 1010°C e 1040°C provavelmente a solubilização das fases ricas em manganês foi menor do que aquela nas temperaturas mais elevadas, levando a um menor teor de manganês na matriz e suas consequências sobre a inibição por sulfato.

Nas outras proporções de *sulfato/cloreto* (1:4 e 1:10) registrou-se o efeito inibidor, mas não foi registrado o mesmo aumento progressivo de E_p com a temperatura. Possivelmente, o mecanismo de adsorção competitiva tem uma dependência com as concentrações de sulfato e cloreto onde a concentração de cloreto é ponderada por um fator maior, levando à necessidade de maiores concentrações de sulfato para que o seu efeito inibidor seja notado. Pode-se aqui, fazer uma analogia com a adsorção de Langmuir-Hinshelwood (ATKINS, 1998), onde a cinética de uma reação que depende da adsorção de duas espécies (e o produto final ocorre através da reação das espécies adsorvidas) tem uma equação de velocidade dada por:

$$r = \frac{k' \cdot c_A \cdot c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2}$$

Onde:

r = velocidade da reação $A + B \rightarrow \text{Produtos}$

k' = constante de velocidade (efeito da temperatura)

K_A = constante de equilíbrio da reação de adsorção de A

K_B = constante de equilíbrio da reação de adsorção de B

c_A = concentração de A

c_B = concentração de B

A partir desse modelo, tem-se que, quando a reação depende apenas de uma das espécies adsorvidas, a equação cinética torna-se:

$$r = \frac{k' \cdot c_B}{(1 + K_A c_A + K_B c_B)^2}$$

Por exemplo, no caso de soluções com baixa concentração de sulfato a reação depende basicamente de uma das espécies (neste caso cloreto), se c_B é a concentração de cloreto e c_A é a concentração de sulfato, o aumento da concentração de sulfato diminui a cinética da reação, mas seu efeito pode ser pouco pronunciado em função do valor da concentração c_A , e dos valores de K_A e K_B .

Aço 298: efeito do tratamento térmico sobre o Ep em meio de 0,6M NaCl

Os resultados obtidos no item 5.3.4, quantificação da fração volumétrica da fase ferrítica, mostraram que houve diminuição no teor desta fase rica em cromo após tratamentos térmicos, solubilizando aproximadamente 2/3 da fração volumétrica em ambos os aços, 298 e 304L. A partir disso, supõe-se que o Ep deveria apresentar maiores valores para as condições tratadas termicamente já que a matriz do aço torna-se mais rica em cromo do que aquela do material na condição TCR (ou pelo menos manter o valor do Ep estável, assim como apresentado pelo aço 304L na Figura 5.19). Além disso, os tratamentos de solubilização fornecem maior homogeneidade na matriz, o que também deveria beneficiar a resistência à corrosão por pite. No entanto, os resultados obtidos para o aço 298 na condição eletrolítica sem sulfato (Figuras 5.18 e 5.50) foram adversos. Procuraram-se, então, novas evidências experimentais, através da identificação das inclusões, em ambos os aços (304L e 298) quando foram encontradas inclusões de MnS e fases ricas em manganês (Figuras 5.51 e 5.57) que apresentaram dissolução durante a solubilização. Portanto após os tratamentos térmicos de solubilização, a matriz é enriquecida em cromo devido à solubilização de parte da ferrita, mas também há enriquecimento em manganês devido à solubilização dos precipitados ricos em manganês. Conclui-se que a diminuição do Ep em 0,6M NaCl (Figura 5.50) é devida ao enriquecimento da matriz austenítica em manganês que segundo a equação

desenvolvida por Speidel (2006) e os trabalhos realizados por (Lunarska; Smialowzka e Czachor (1975), Murgulesco e Radovici (1960), Knyazheva et al (1965), Shams et al (1973), exerce um efeito deletério na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos. E, conforme já mencionado, esse efeito deletério do manganês é corroborado pelas energias de formação do cloreto de manganês e cloreto de cromo ($\text{MnCl}_2 = -117,3 \text{ kcal/mol}$ e $\text{CrCl}_2 = -85,1 \text{ kcal/mol}$), isto é, na condição de maior concentração de manganês dissolvido na matriz, termodinamicamente é mais favorável a adsorção de cloreto, levando à corrosão por pite em menores potenciais de eletrodo.

7 CONCLUSÕES

Tanto o aço UNS S30403 quanto o aço 298 (17Cr-6Mn-5Ni) apresentam ferrita na matriz austenítica na condição de chapa tal como recebida da usina. Os tratamentos de solubilização a 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C diminuem em até 2/3 a porcentagem volumétrica da fase ferrita nesses aços.

O aço 298 apresenta na condição tal como recebida de usina, além da ferrita, precipitados que contém manganês. Tais precipitados foram (pelo menos parcialmente) dissolvidos durante os tratamentos de solubilização a 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C.

Adições de Na₂SO₄ em solução aquosa contendo 0,6M NaCl melhoram a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos 298 e UNS S30403.

Em geral, o aço UNS S30403 apresenta melhor resistência à corrosão por pite do que o aço 298, exceto para as condições de solubilização a 1070°C e 1100°C, em solução aquosa contendo 0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄, onde o aço 298 apresenta maior potencial de pite do que o aço UNS S30403.

A resistência à corrosão por pite do aço UNS S30403, na condição tal como recebida de usina, praticamente não foi alterada com os tratamentos térmicos de solubilização a 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C, quando considerada a mesma composição química de eletrólito.

A resistência à corrosão por pite do aço 298, na condição tal como recebida de usina, foi alterada significativamente após os tratamentos térmicos de solubilização nas temperaturas de 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C, particularmente para duas das soluções estudadas: solução aquosa contendo 0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄, onde o potencial de pite aumentou com o aumento da temperatura de solubilização; e solução aquosa contendo 0,6M NaCl (sem sulfato), onde o potencial de pite apresentou comportamento contrário, diminuindo seu valor após os tratamentos térmicos. Tais comportamentos, foram atribuídos ao aumento do teor de manganês em solução sólida, que em presença de cloreto (0,6M NaCl) diminui a resistência a corrosão por pite, e em presença de cloreto e sulfato (0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄),

acentua o efeito inibidor do íon sulfato. Dado que as energias de formação do cloreto de manganês e do sulfato de manganês são, em módulo, maiores do que as de formação de cloreto de cromo e sulfato de cromo, inferiu-se que a adsorção de cloreto e sulfato são facilitadas na presença de maior teor de manganês em solução sólida; as consequências são a diminuição da resistência à corrosão por pite na ausência de sulfato e seu aumento na presença desse íon.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos, apresentam-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

1. Estudo do efeito de relações maiores do que 1:1 entre os íons cloreto e sulfato sobre a inibição da corrosão por pite dos aços 298 e 304L.
2. Estudo do efeito da aeração do eletrólito sobre a resistência à corrosão por pite dos aços 298 e 304L em presença de íons cloreto e sulfato.
3. Estudo da relação entre o potencial de pite e a área da curva de histerese nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica.
4. Estudo por Microscopia Eletrônica de Transmissão para identificação dos precipitados ricos em manganês presentes no aço 298.
5. Estudo de adsorção de íons cloreto e sulfato sobre os aços inoxidáveis 298 e 304L usando técnicas de impedância eletroquímica.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P.W. Physical Chemistry, 6.ed, 1998, Oxford University Press, capítulo 28, "Processes at Solid Surfaces", p.866

AUSTRALIAN STAINLESS STEEL DEVELOPMENT ASSOCIATION. ASSDA. 200 SERIES STAINLESS STEEL CrMn GRADES, 2006. Disponível em: <<http://www.assda.asn.au/technical-info/200-series-stainless-steel:-crmn-grades>> Acesso em: 03 dec 2011.

BÖHNI, H.; Localized corrosion. Corrosion mechanisms. New York, Marcel Dekker, In. 1987. Cap 6; p. 285-323.

BÖHNI, H; ULHIG, H. H. Environment factors affecting the critical pitting potencial of aluminium. Journal of the electrochemical society. Vol 116, p. 906, 1969.

CHARLES, J. The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge? Dream or nightmare?. In: quinto congresso de ciência e mercado de aços inoxidáveis, 2005, Sevilla. Disponível em: <http://www.euro-inox.org/pdf/map/paper/TheNew200-series_EN.pdf> Acesso em: 30 nov. 2010.

CONDYLIS, A; BAYON, F and DESESTRET, A. Aciers inoxydables austénitiques au chrome-manganèse-azote. Revue de Metallurgie, Vol.67. 1970.

CHAO, C. Y; LIN, L.F and MACDONAL, D.D., J. A Point Defect Model for Anodic Passive Films. Journal of the electrochemical society. Vol. 128, p. 1187, 1981.

DAVOSI, F. BERARGER, G. BAROUX, B. Thermodynamique et structure des surfaces et des interfaces. Corrosion Localisée. p.43-47, 1994.

EVANS, U. R. Chemical Society. The passivity of metals. Part I. The isolation of the protective film. Chemical Society. London. p. 1020. 1927.

FOLCKHARD, E. Welding Metallurgy of Stainless Steel. Springer-Verlag Wien New York. 1988. p. 103-110.

FONTANA, M.G. Corrosion Engineering. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1987. P.63-73.

GUMPEL, P; MICHAEL, E. ThyssenEdelst. TechnBer. (1986) 12(2), PP. 181-189 apud ALFONSSON, E. e QVAFORT, R. Investigation of the applicability of some PRE expressions for austenitic stainless steels. ACOM, Avesta Corrosion Management, Avesta, 1-1992, p.1-6. ISSN 1101-0681.

HERBSLEB, G. Werskt. U. korros. (1982) 33, PP.334-40 apud ALFONSSON, E. e QVAFORT, R. Investigation of the applicability of some PRE expressions for austenitic stainless steels. ACOM, Avesta Corrosion Management, Avesta, 1-1992, p.1-6. ISSN 1101-0681.

HOAR, T.P. The breakdown and repair of oxide films on iron. Transaction faraday society. Vol. 45, p. 683, 1947.

INTERNATIONAL MANGANES INSTITUTE. Total production manganese world. Disponível em: <www.manganese.org/aboutmn/production> acesso em 01/05/2011.

IRON & STEEL. Disponível em: <www.metalbulletin.com>. Acesso em: 10/01/2009

KEARNS, J. R.; JOHNSON, M.J.; PUVLIK, P.J. and BARKOWSKI, L. R. "Corrosion and appearance of stainless steel in the atmosphere," paper presented at NACE/Corrosion 87, Preprint No. 418, 1987.

KITADA, T; KOBAYASHI, Y; TSUJI, M; TAIRA, T; UME, K; ITO, M. NipponKokanTechnicalReport, Overseas No. 51 (1987), PP 37-45 apud ALFONSSON, E. e QVAFORT, R. Investigation of the applicability of some PRE expressions for austenitic stainless steels. ACOM, Avesta Corrosion Management, Avesta, 1-1992, p.1-6. ISSN 1101-0681.

KLEUH, R. L; MAZIASZ, P. J and LEE, E. H. Manganese as an austenite stabilizer in Fe-Cr-Mn steels. Materials science and engineering A, 102, 115-124, 1988.

KNYAZHEVA, V.M; VEDENEESA, M. A; ESSELDIN-HALIL, S and KOLOTYRKIN, YA. Zashchita Metallov., Vol. 1, p. 465, 1965.

KOCH, G.H; BRONGERS, M.P.H; THOMPSON, N.G; VIRMANI, Y.P. and PRAYER, J. H. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States, Report No. FHWA-RD-01-156, CC Technical Laboratories, Inc.: Dublin, OH, 2001.

LECKIE, H. P and UHLIG, H. H. Environmental factors affecting critical potential for pitting in 18-8 stainless steel. Journal of the electrochemical society. Vol. 113, p. 1262, 1966.

LEWIS M.H and HATTERSLEY B. Precipitation of $M_{23}C_6$ in austenitic steels. ActaMetall13, p. 1159–1168, 1965.

LONDON METAL EXCHANGE. LME nickel price graph. Disponível em: <www.lme.co.uk/nickel_graphs.asp>. Acesso em: 27/01/2010.

LUNARSKA, E.Z.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA; JANIK-CZACHOR, M. Susceptibility of Cr-Ni-Mn Stainless steel to Pitting In Chloride Solution. Corrosion, Vol. 31, No. 7, p. 231, 1975.

MARCUS, P. Corrosion Mechanism in Theory and Practice. New York: Marcel Dekker, 2002.

McHENRY H. I. ONR Far East Scientific Bulletin, vol. 10, No. 2, p. 122, 1985, reporting Nippon Steel Company data.

METALLURGY AND PROPERTIES OF WROUGHT STAINLESS STEEL. In: ASM SPECIALTY HANDBOOK: Stainless Steel. Materials park, ASM international, 1994. P.13-24.

MURGULESCU, J.G and RADOVICI, Z. O. Über die anodische Passivierung einiger Chrom-Nickel-Mangan-Stähle bei konstantem strom. Phys. Chem., Vol. 214, p. 288, 1960.

NUNES, LAERCE DE PAULA. Fundamentos de Resistência à Corrosão. Interciência. Rio de Janeiro. p.4, 2007.

OKAMOTO G. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function,. Corrosion Science, 1973, vol. 13, n° 6, p. 471-489, 1973.

PADILHA, A.F.; PLAUT, R.L.; RIOS, P.R. Stainless steel heat treatment: metalurgy and tecnologies. In: Totten, George. E (ed) steel heat treatment handbook.Boca Raton, Taylor e Francis, p. 723-708, 2007.

PAYER J.H.: Direct Costs of Corrosion in the United States, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, p. 959–967, 2003.

PICKERING, F.B. Physical metallurgical development of stainless steels.International Metals Reviews, p. 227-268, 1976

PHULL, B. Evaluating Intergranular Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, Vol 13A, *ASM Handbook*, ASM International, 2003, p 568–571

RAINOR, G. V. RIVLIN, V. G. Phase equilibria in iron ternary alloys. The institute of metals: London 1988 p. 288-331

RENNER, M., HUEBNER, U, ROCKEL, M.U., WALLIS, E.Werkst. u. Korros. (1986), apud ALFONSSON, E. e QVAFORT, R. Investigation of the applicability of some PRE expressions for austenitic stainless steels. ACOM, Avesta Corrosion Management, Avesta, 1-1992, p.1-6. ISSN 1101-0681.

SATO, N. Anodic Breakdown of Passive Films on Metals. Journal of The Electrochemical Society, v. 129, p. 255-260, 1982.

SEDRIKS, A.J. Corrosion of stainless steel. 2.ed. New York, John Wiley. 1996. p 25-34.

SHAMS EL DIM, A. M; MADRAN, M. M, and KHALIL, S. E. Corrosion behavior of Manganese-Containig stainless steel. I. Galvanostatic Measurement in H₂SO₄ Soplution. Werks.u.korros., Vol. 24, p. 576. 1973

SHREIR, L.L. Corrosion, metal/environment reaction. Vol 1. London, Newnest-Butterworths. Vol. 1, p. 1:114 (1976).

SPEIDEL, M. O. Nitrogen Containig Austenitic Stainless steel. Mat-wiss. U. Werkstofftech. 37, N_o10, p 877 (2006)

SUUTALA, N, KURTELA, M. Proc. Stainless Steel -84, Gothenburg, Sep. 3-4, p 240-247 (1984) apud ALFONSSON, E. e QVAFORT, R. Investigation of the applicability of some PRE expressions for austenitic stainless steels. ACOM, Avesta Corrosion Management, Avesta, 1-1992, p.1-6. ISSN 1101-0681.

SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting Corrosion of Metals Houston. National Association of Corrosion Engineers, 1986, p.143-200.

SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting Corrosion of Metals Houston. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 2005. p.147-152., 570, 572.

TROSELIUS, L. Polarization performance of stainless steel in H₂SO₄ e HCL. Corrosion Sci., Vol. 11, p. 473, 1971.

TRUMAN, J. E. Proc. U.K Corrosion -87, Brighton, Oct 26-28, PP. 111-29 apud ALFONSSON, E. e QVAFORT, R. Investigation of the applicability of some PRE expressions for austenitic stainless steels. ACOM, Avesta Corrosion Management, Avesta, 1-1992, p.1-6. ISSN 1101-0681.

UHLIG, H. H.; GILMAN, J.R. Z. Phys. Chem. 226. 127 (1964). Apud SZKLARSKA-SMIALOWSKA. Review of literature on pitting corrosion published since 1960. Vol 27, N_o 6, p.223, 1971.

UHLIG, H.H. Corrosion and Corrosion Control. Wiley & Sons. NY. USA. 103 (1972).

WALLEN, B. LILJAS, M, e STENVALL, P. A new high nitrogen superaustenitic stainless steel for use in bleach plant washers and other aggressive chloride environments. Paper presented at NACE/Corrosion 92, Preprint No. 322, 1992.

WEAST, R. Handbook of chemistry and physics 1st student edition. Florida, CRC. 1988. pp. D-60, D-58, D-48, D-55.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão São Paulo. EDUSP. pp. 75-93, 2003.

Yuan Xu, Minghua Wang, and H. W. Pickering. On Electric Field Induced Breakdown of Passive Films and the Mechanism of Pitting Corrosion. J. Electrochem. Soc., Volume 140, Issue 12, pp. 3448-3457, 1993.