

Eduardo Hideki Shimojo

**Resistência à corrosão de aço inoxidável
austenítico contendo manganês na
presença de cloreto**

São Paulo

2012

Eduardo Hideki Shimojo

**Resistência à corrosão de aço inoxidável
austenítico contendo manganês na
presença de cloreto**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Professora Dra. Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Shimojo, Eduardo Hideki

Resistência à corrosão de aço inoxidável austenítico contendo manganês na presença de cloro / E.H. Shimojo. -- São Paulo, 2012.

62 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aço inoxidável 2.Corrosão por pite 3.Inibidores de corrosão 4.Manganês 5.Cloro I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Agradecimentos

A meus pais, Kazutomo e Elena, que estão sempre me apoiando e incentivando com seus sábios conselhos.

A meus irmãos, André e Amanda, pelo companheirismo, amizade e suporte.

À minha família, que em momentos de dificuldade deu todo o apoio necessário.

À minha namorada Karen, pela paciência nos momentos em que precisei estudar e não estive presente.

À professora Dra. Neusa Alonso-Falleiros, pela orientação, conhecimento e compreensão.

Ao mestre José Wilmar Calderón Hernández pelo grande apoio técnico e teórico nos momentos em que trabalhei no laboratório.

Ao Sr. Antônio Lívio da Silva Nunes pela grande capacidade técnica e disponibilidade em ajudar sempre.

Aos meus companheiros de trabalho, que me incentivam e permitem que eu tenha um horário bastante flexível.

E a todos que me auxiliaram neste trabalho.

Resumo

O trabalho consiste em estudar a resistência à corrosão por pite do aço inoxidável austenítico identificado como aço 298 (especificação da Aperam South America; ex-ArcelorMittal Inox Brasil) e compará-lo com o aço inoxidável austenítico AISI 304L. É importante essa comparação porque o aço 298 apresenta como elemento austenitizante o manganês, que substitui parte do níquel, o qual é o elemento austenitizante do aço 304L. O níquel é mais caro que o manganês e teve grandes oscilações de preço ao longo dos anos. O objetivo é substituir o aço 304L pelo aço 298 quando possível.

A resistência à corrosão por pite dos materiais foi investigada através da polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ no material tal como recebido, e após tratamento de solubilização em diferentes temperaturas, 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C. Foram obtidos resultados para o aço 298 e aço 304L, em função do tratamento térmico de solubilização, sendo encontrados maiores potenciais de pite (valor médio) para as maiores temperaturas de solubilização (1070°C e 1100°C) no aço 298. O aço 304L apresentou, em todas as condições, maior potencial de pite do que o aço 298; por sua vez, para o aço 304L, as diferentes temperaturas de solubilização não causaram grandes diferenças no potencial de pite. A microestrutura dos aços 298 e 304L, após os diferentes tratamentos térmicos, foram caracterizadas com a aplicação da prática A, da norma ASTM A262, verificando-se a presença de grãos de austenita recristalizados, com a presença de estrutura em degraus, que indica a ausência de carbonetos de cromo.

Palavras-chave: aço inoxidável austenítico; corrosão por pite; polarização potenciodinâmica cíclica; 298; AISI 304L; aço Cr-Ni-Mn.

Lista de Figuras

Figura 1. Variação do preço do níquel nos últimos dois anos. Acessado em 30/05/2012. [4]	1
Figura 2. Estabilidade da austenita a 1075°C com diferentes teores de Mn [1]	6
Figura 3. Evolução da produção brasileira de minério de manganês. [13]	8
Figura 4. Curvas TTP (linhas 1 e 4) e TTS (linha 3) para o aço inoxidável austenítico AISI 304. Para temperaturas maiores do que T _c não há sensitização do aço. [19] .	15
Figura 5. Processo autocatalítico no interior de pites [6]	17
Figura 6. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica obtida por este autor.	21
Figura 7. Aspectos da superfície do aço 298 submetido a tratamento térmico em 1010°C antes dos ensaios de polarização. Acabamento superficial : lixa #600. Com aumentos de (a) 100x, (b) 200x e (c) 500x. Notam-se os riscos de lixa e alguns defeitos superficiais.....	25
Figura 8. Aspecto da amostra 2 do aço 298 na condição tal como recebido. Acabamento superficial: polimento em pasta de diamante 1 µm. Com aumentos de: (a)100x ; (b)200x	26
Figura 9. Microestrutura do aço 298 na condição tal como recebido resultante da prática A. Seção transversal da chapa. Aumento de 200x no microscópio óptico.	29
Figura 10. Microestrutura do aço 298 na condição de tratamento de solubilização em 1070°C resultante da prática A. Aumento de 200x no microscópio óptico.	29
Figura 11. Microestrutura do aço 298 na condição de tratamento de solubilização em 1100°C resultante da prática A. Aumento de 200x no microscópio óptico.	30
Figura 12. Microestrutura do aço 304L na condição tal como recebido resultante da prática A. Seção transversal da chapa. Aumento de 200x no microscópio óptico.	31
Figura 13. Microestrutura do aço 304L na condição de tratamento de solubilização em 1070°C resultante da prática A. Aumento de 200x no microscópio óptico.	31
Figura 14. Microestrutura do aço 304L na condição de tratamento de solubilização em 1100°C resultante da prática A. Aumento de 200x no microscópio óptico.	32

Figura 15. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição de temperatura de solubilização a 1010°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 4 em que não foi possível verificar o potencial de proteção.	33
Figura 16. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição tal como recebida. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 5.	34
Figura 17. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição temperatura de solubilização a 1010°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 10.	35
Figura 18. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição temperatura de solubilização a 1040°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 2.	36
Figura 19. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição temperatura de solubilização a 1070°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 4.	37
Figura 20. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição temperatura de solubilização a 1100°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 4.	38
Figura 21. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição tal como recebida. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 1.	40
Figura 22. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição temperatura de solubilização a 1010°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 1.	41
Figura 23. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição temperatura de solubilização a 1040°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 1.	42
Figura 24. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição temperatura de solubilização a 1070°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 2.	43

Figura 25. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄ na condição temperatura de solubilização a 1100°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 4.....	44
Figura 26. Potencial de pite (média de 10 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.....	45
Figura 27. Potencial de corrosão (média de 10 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.....	46
Figura 28. Potencial de proteção A (média de 10 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.....	46
Figura 29. Potencial de proteção B (média de 10 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.....	47
Figura 30. Variação da fração de ferrita delta para diferentes temperaturas em função do tempo [31].....	49
Figura 31. Potencial de pite (média de 5 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.....	50
Figura 32. Potencial de corrosão (média de 5 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.....	50
Figura 33. Potencial de proteção A (média de 5 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.....	51
Figura 34. Potencial de proteção B (média de 5 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.....	52
Figura 35. Potencial de pite dos aços 298 e 304L com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.....	53
Figura 36. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na ₂ SO ₄ do aço austenítico 298 visualizados com aumento de 100x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites e manchas devido ao escorrimento do eletrólito no interior dos pites formados.	54
Figura 37. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na ₂ SO ₄ do aço austenítico 298 visualizados com aumento de	

100x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites e manchas devido ao escorrimento do eletrólito no interior dos pites formados.54

Figura 38. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 298 visualizados com aumento de 200x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pite e manchas devido ao escorrimento do eletrólito no interior dos pites formados.55

Figura 39. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 304L visualizados com aumento de 100x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites sem escorrimento do eletrólito no interior dos pites formados.56

Figura 40. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 304L visualizados com aumento de 100x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites sem escorrimento do eletrólito no interior dos pites formados.56

Figura 41. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 304L visualizados com aumento de 200x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites sem escorrimento do eletrólito no interior dos pites formados.57

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição química (%massa) do aço 298 e do 201L (balanço ferro)	5
Tabela 2. Aparelhos para casa e escritório, incluindo linha branca.....	9
Tabela 3. Arquitetura, estruturas e construção civil.....	9
Tabela 4. Alimentos e bebidas	9
Tabela 5. Transporte	10
Tabela 6. Equipamentos e máquinas para a indústria	10
Tabela 7. Máquinas e equipamentos elétricos	10
Tabela 8. Atividades metalúrgicas.....	10
Tabela 9. Indústria automotiva	10
Tabela 10. Composição química (%massa) do aço 298 e do 304L (balanço ferro) ..	11
Tabela 11. Preços dos elementos Ni, Mn e Cu [2] [3]	11
Tabela 12. Diferença de custo do aço 304L e o aço 298, considerando somente os elementos Ni, Mn e Cu (US\$ / tonelada de aço).	11
Tabela 13. Variação da energia livre de Gibbs de formação nas condições padrão para elementos do aço inoxidável austenítico com sulfato ou cloreto [21].....	18
Tabela 14. Composição química (%massa) do aço 298 e do 304L (balanço ferro) ..	23
Tabela 15. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 como recebido da Usina (condição tal como recebida).....	34
Tabela 16. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 com temperatura de solubilização a 1010°C	35
Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 com temperatura de solubilização a 1040°C	36
Tabela 18. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 com temperatura de solubilização a 1070°C	37
Tabela 19. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 com temperatura de solubilização a 1100°C	38

Tabela 20. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L como recebido da Usina (condição tal como recebida)	40
Tabela 21. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L com temperatura de solubilização a 1010°C	41
Tabela 22. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L com temperatura de solubilização a 1040°C	42
Tabela 23. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L com temperatura de solubilização a 1070°C	43
Tabela 24. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L com temperatura de solubilização a 1100°C	44

Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	2
3. Revisão Bibliográfica.....	3
3.1 Aços Inoxidáveis.....	3
3.1.1 Aços Inoxidáveis da série 200	4
3.1.2 Aço inoxidável austenítico 298	5
3.2 Manganês.....	6
3.2.1 Reservas brasileiras	6
3.2.2 Produção de manganês.....	7
3.3 Aplicações dos aços 304L e da série 200	8
3.4 Custo da série 200.....	11
3.4.1 Custo da corrosão	12
3.5 Influência da composição química.....	13
3.5.1 Precipitação de carbonetos de cromo	14
3.5.2 Solubilização.....	15
3.6 Corrosão por pite	15
3.6.1 Fator inibitivo do íon sulfato	18
3.7 Mecanismos de crescimento do pite	19
3.7.1 Teoria da adsorção competitiva.....	19
3.7.2 Teoria da penetração.....	19
3.7.3 Teoria da quebra mecânica da película passiva.....	19
3.8 Determinação do potencial de pite (E_p) via método potenciodinâmico	20
3.8.1 Medidas de resistência à corrosão (MARC)	22
4. Materiais e métodos.....	23
4.1 Materiais	23
4.2 Preparação dos corpos de prova.....	23

4.3	Exames micrográficos.....	25
4.4	Polarização potenciodinâmica cíclica	27
5.	Resultados e discussão	29
5.1	Caracterização microestrutural do aço 298.....	29
5.2	Caracterização microestrutural do aço 304L	31
5.3	Parâmetros do aço 298 obtidos através da polarização potenciodinâmica cíclica	32
5.4	Parâmetros do aço 304L obtidos através da polarização potenciodinâmica cíclica ..	39
5.5	Análise dos parâmetros do aço 298 obtidos para os diferentes tratamentos térmicos 45	
5.6	Análise dos parâmetros do aço 304L obtidos para os diferentes tratamentos térmicos 48	
5.7	Comparação entre os aços 298 e 304L	52
5.8	Exame da morfologia de pite do aço 298	53
5.9	Exame da Morfologia de pite do aço 304L.....	55
6.	Conclusões	58
7.	Referências Bibliográficas.....	59

1. Introdução

Por mais de 50 anos a substituição de níquel pelo manganês em aços austeníticos vem sendo considerada [1]. A razão disso é o custo: uma tonelada de manganês era negociada em 30 de maio de 2012 a US\$3.075 [2], enquanto que uma tonelada de níquel era negociada a US\$16.390 [3]. Além disso, ao longo dos anos, o preço do níquel apresentou grandes oscilações, como se vê na Figura 1.

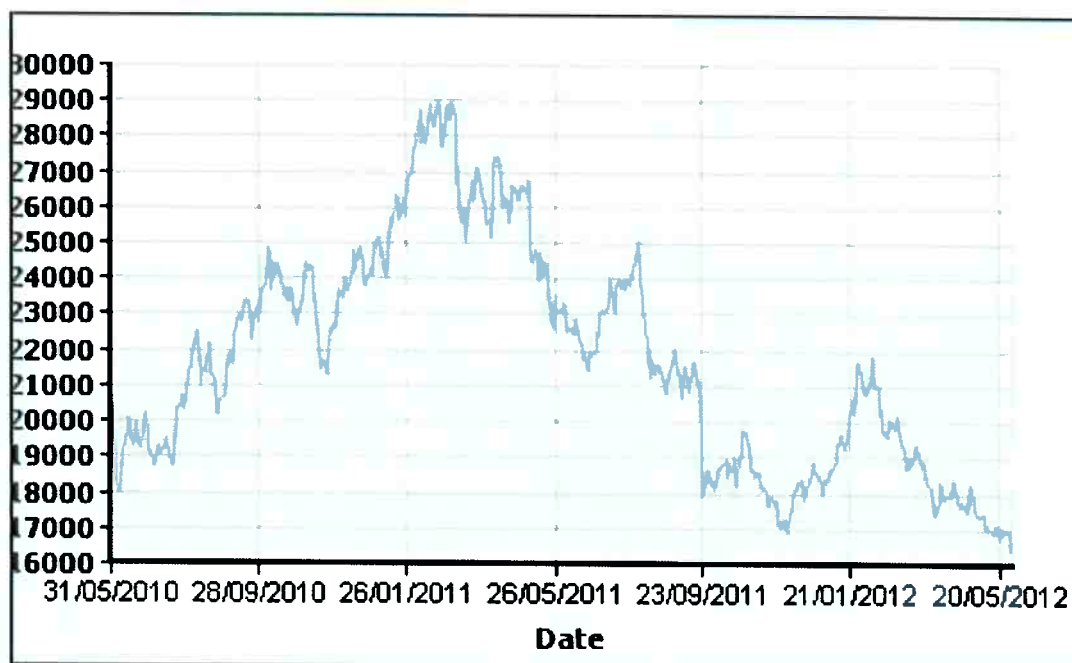


Figura 1. Variação do preço do níquel nos últimos dois anos. Acessado em 30/05/2012. [4]

Então, o mercado estuda a possibilidade de substituir, para determinadas aplicações, os aços da série 300, pelos aços da série 200, que possuem teores menores de níquel com a adição de manganês.

Este estudo visa comparar parâmetros da resistência à corrosão por pite em meio contendo cloreto, obtidos via polarização potenciodinâmica cíclica do aço 304L e do aço 298, após tratamento de solubilização em diferentes temperaturas.

2. Objetivos

Determinar a resistência à corrosão por pite, pelo método potenciodinâmico cíclico, em meio contendo cloreto mais sulfato, visando à comparação entre dois aços inoxidáveis austeníticos: AISI 304L e 298 (Fe-Cr-Ni-Mn-Cu).

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis correspondem a ligas de metal base-ferro contendo pelo menos 10,5% de Cr. Com o aumento do teor de cromo na liga e presença de níquel, manganês, molibdênio e outros elementos, aços inoxidáveis podem prover uma ótima resistência à corrosão [5]. A presença de cromo livre na liga permite a formação de uma película passiva contínua na superfície do material que impede o efeito da adsorção de espécies agressivas ao metal [6].

Há cinco famílias principais de aços inoxidáveis definidas por sua estrutura cristalina. Cada família apresenta diferentes propriedades mecânicas e tende a compartilhar resistência/susceptibilidade a diferentes formas de corrosão. São elas: [5]

- Aços inoxidáveis austeníticos: possuem uma quantidade significativa de cromo, apresentam microestrutura cúbica de face centrada (CFC), obtida devido à adição de elementos austenitizantes como níquel (mais comum), e também manganês e nitrogênio. Estes elementos estabilizam a microestrutura austenítica. São caracterizados como não magnéticos, possuem alta ductilidade, excelente tenacidade, alta resistência à tração e boa soldabilidade. Não são endurecíveis por tratamento térmico, endurecem somente por encruamento.
- Aços inoxidáveis ferríticos: é o aço inoxidável mais simples. Cromo, que é um estabilizante ferrítico, é seu principal elemento de liga. Apresentam uma estrutura cúbica de corpo centrado, são magnéticos, apresentam alto limite de escoamento, mas baixa ductilidade.
- Aços inoxidáveis martensíticos: possuem menor teor de cromo e relativamente altos teores de carbono, sendo possível obter austenita a altas temperaturas e, então, com um acelerado resfriamento, transformar austenita em martensita, tornando o aço mais duro. Apresentam estrutura tetragonal de corpo centrado.

- Aços inoxidáveis duplex: derivado de ligas Cr-Mo ferríticas. Apresentam uma microestrutura mista de austenita e ferrita e tem excelente tenacidade e resistência mecânica.
- Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação: podem ser endurecidos por tratamento térmico com elevação moderada da temperatura. O endurecimento é efetuado em temperaturas entre 480°C e 620°C. Após a precipitação, não se deve expor o material a altas temperaturas para não envelhecer os precipitados.

3.1.1 Aços Inoxidáveis da série 200

O início do desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos da série 200, datam de aproximadamente 1930. Apesar de a primeira análise química ser do aço tipo 205 (em torno de 1% de níquel, e estabilização da fase austenítica com adição simultânea de manganês e nitrogênio), os primeiros aços a receberem o rótulo AISI foram o 201 e o 202 (em torno de 4 a 6% de níquel, e percentual de nitrogênio menor do que 0,25%, com adição de manganês), no meio da década de 50. [7]

Estes aços ficaram mais populares durante a guerra da Coréia. Devido à escassez de níquel, este ficou restrito a aplicações militares, levando ao desenvolvimento de novos aços da série 200, que possuem menos níquel em sua composição química. Aços austeníticos Cr-Mn contendo Mo, para melhorar a resistência à corrosão, apareceram no meio dos anos 60 nos Estados Unidos e na Europa, devido à combinação de alta resistência a tração e ductilidade. [7]

O desenvolvimento de novos graus, contendo entre 4 e 6% de níquel e baixo teor de nitrogênio (<0,06%), permitiu que algumas propriedades do aço AISI 304 fossem alcançadas. No entanto, o fim da escassez do níquel e a queda do seu preço na década de 70, fizeram com que o aço AISI 304 tivesse uma relação custo/benefício melhor do que os da série 200. [7]

Entretanto, no início do século 21, o níquel passa por novo período de volatilidade, com preços bastante elevados. A China se tornou o maior consumidor dos aços inoxidáveis da série 200. [7]

Na Índia, devido às restrições de importação do níquel, os aços da série 200 são extensivamente utilizados desde a década de 80, propiciando o desenvolvimento destes aços no país. Como consequência, uma grande quantidade de dados em serviço destes aços Cr-Mn foi obtida, e surgiram muitas aplicações adequadas a este material. [8]

3.1.2 Aço inoxidável austenítico 298

Atualmente, ainda não se encontram muitos dados do aço 298 na literatura. Em compensação, é possível comparar ou utilizar o aço AISI 201L como referência, pois este possui composição química muito semelhante com a do aço 298, como consta na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (%massa) do aço 298 e do 201L (balanço ferro)

Aço	C	Mn	Cr	Ni	P	Si	S	Cu	N2
201L*	0,03 máx.	6,4- 7,0	16,4- 17,1	4,0- 4,6	0,045 máx.	0,7 máx.	0,025 máx.	0,6 máx.	0,165 máx.
298**	0,029	5,82	17,17	4,64	0,035	0,320	0,002	1,564	0,0615

* Especificação AISI

**Análise química de corrida, fornecidas pela Aperam South America

Adicionar níquel é o modo clássico de preservar a estrutura austenítica dos aços inoxidáveis. Entretanto, nos aços da série 200, diminui-se o teor de níquel e adiciona-se manganês, combinado com nitrogênio, para obter o mesmo efeito a um custo menor. Além disso, aços Cr-Ni-Mn como o AISI 201 possuem ótima ductilidade e melhores propriedades mecânicas do que a série AISI 304 (até 30% melhor). O contraponto é que reduzindo o teor de níquel, o teor máximo de cromo possível na liga, que ainda mantém a estrutura totalmente austenítica, também diminui e menos cromo significa menor resistência à corrosão [8]. A Figura 2 ilustra o compromisso entre os teores de Cr, Mn e Ni, para que se tenha o aço totalmente austenítico, em temperatura de 1075°C.

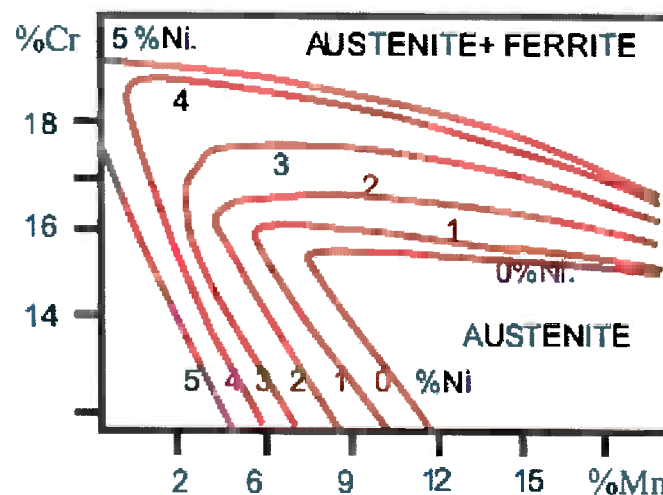


Figura 2. Estabilidade da austenita a 1075°C com diferentes teores de Mn [1]

3.2 Manganês

Embora esteja entre os 20 elementos mais abundantes na crosta terrestre, estimativas sugerem que apenas uma em cada 300 concentrações de manganês pode ser considerada depósito. As reservas mundiais de manganês (minério) são superiores a 5,0 bilhões de toneladas, sendo que as grandes reservas de minérios com alto teor estão localizadas em quatro países: África do Sul, Brasil, Austrália e Gabão. [9]

Em paralelo a estes fatos, a produção mundial cresceu 60% de 2003 a 2004 e 9% de 2004 a 2005. O rápido crescimento de demanda do metal de manganês como elemento de liga vem, principalmente, da indústria do alumínio, seguido da indústria do aço. [9] [10]

3.2.1 Reservas brasileiras

O Brasil se enquadra, atualmente, como o segundo maior produtor de manganês do mundo, cuja produção foi estimada em 2008 em 2,4 milhões de toneladas, quando representou 18% da produção mundial. A produção de 2008 representou um aumento de 28% em relação a 2007, atribuído ao retorno de operação da mina de Monte Azul, localizada em Carajás, no Pará. [9] [11]

O estado de Minas Gerais possui as maiores reservas nacional de manganês, com valor estimado em 511 milhões de toneladas, seguida pelas reservas do Mato Grosso do Sul – 38 milhões de toneladas – e o Pará – 25 milhões de toneladas. Já os estados que possuem os minérios com maiores teores de manganês são a Bahia (55,17%), Rondônia (53%) e Mato Grosso do Sul (51,49%). [10]

As principais jazidas dos minérios de manganês brasileiros estão situadas em locais muito distantes das empresas consumidoras, fazendo com que o valor do transporte destes minérios tenha grande importância na composição do custo de fabricação das ligas de manganês. Desta forma, a logística é um dos primeiros problemas a serem analisados perante a implantação de usina.

3.2.2 Produção de manganês

Segundo dados do ano 2000, a produção mundial anual de minério de manganês é de cerca de 20 Mt em peso bruto, provenientes de mais de 20 países. Os teores do minério variam de 20%, nos minérios da China, a 52% Mn, em Burkina Faso, de modo que a produção, em peso do metal é de 7,3 Mt. Dessa forma, o manganês é o quarto metal em volume de produção, vindo atrás de ferro, alumínio e cobre. [12]

O mesmo estudo afirma que o mercado de manganês é um oligopólio, sendo que 88% da produção mundial são oriundas de seis países: África do Sul, cuja produção corresponde a 22% da produção mundial em manganês metálico; Brasil e Ucrânia correspondendo a 13% da fatia do mercado; Gabão, China e Austrália 11% cada; e a Índia com 8%.

Na figura 3 mostra-se a evolução da produção nacional de manganês. Atualmente, o Brasil ainda se enquadra como segundo maior produtor mundial, com uma produção de concentrado de minério de aproximadamente 1,7 milhão de toneladas em 2010, correspondendo a 18% da produção mundial que é de 10 milhões de toneladas. Observa-se que houve uma queda abrupta na produção do minério concentrado brasileiro entre os anos de 2006 e 2007, fato atribuído à crise internacional.

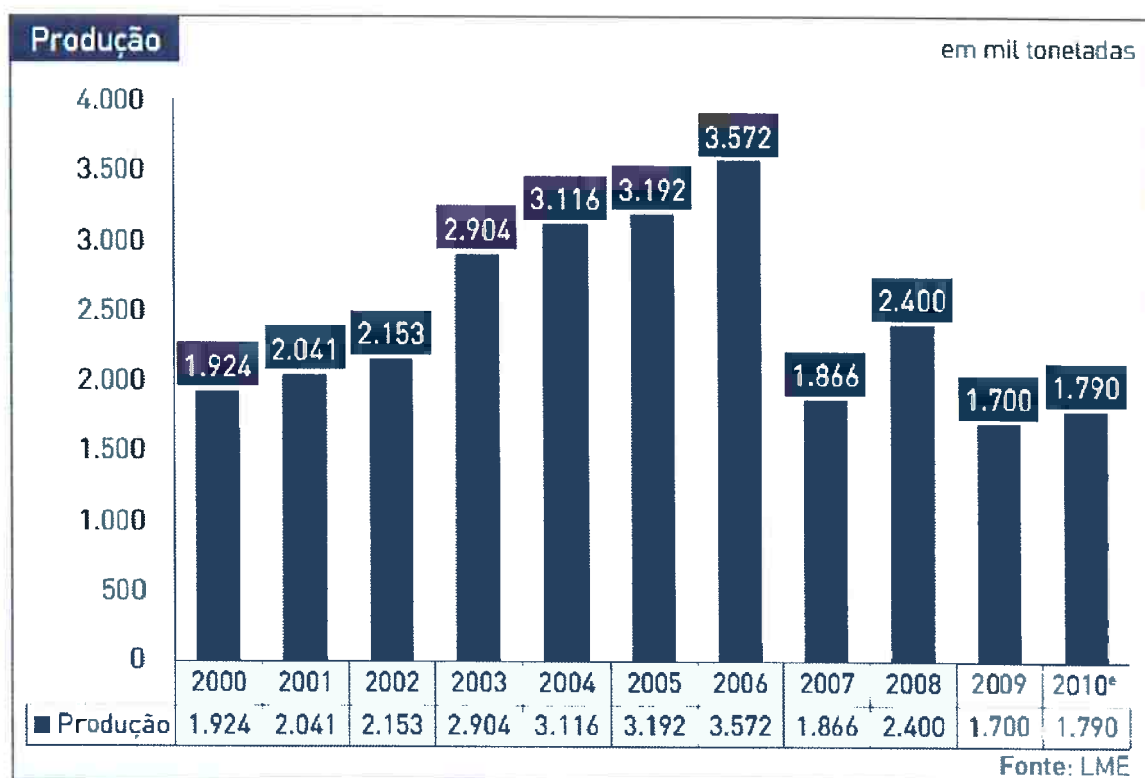


Figura 3. Evolução da produção brasileira de minério de manganês. [13]

3.3 Aplicações dos aços 304L e da série 200

Com o fim da escassez do níquel na década de 70, o aço inoxidável 304 tornou-se o aço inoxidável padrão, e até o início do século apresentou um crescimento anual em torno de 5 a 6%, principalmente por causa de suas ótimas características, relativas a: [8]

- Resistência à corrosão
- Tenacidade
- Conformação
- Soldagem
- Aparência
- Facilidade de limpeza decorrente da baixa rugosidade superficial

Devido a estas propriedades e a longa experiência adquirida desde os anos 70, o aço inoxidável 304 pode ser encontrado em uma grande diversidade de aplicações: em residências (talheres, panelas, bancadas, pias, eletrodomésticos e

outros), indústrias (química, naval, farmacêutica, têxtil, papel e celulose, válvulas, tubulações, tanques de fermentação, alimentícia, aeronáutica, ferroviária e outros), construção civil (estruturas, revestimento de elevadores e outros) e outras áreas. As tabelas 2 a 9 ilustram algumas das aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos da série 200. [8]

Tabela 2. Aparelhos para casa e escritório, incluindo linha branca.

Aplicações a seco	Experiência positiva
Linha branca	
• máquinas de lavar louças	Experiência limitada (risco de corrosão em fresta)
• máquinas de lavar	Experiência limitada
Talheres/panelas	
• talheres	Experiência positiva
• panelas	Experiência positiva
Tanque de água interno	Experiência positiva a 20°C

Tabela 3. Arquitetura, estruturas e construção civil.

Interior	Experiência positiva
Ao ar livre, não litorâneo.	Experiência positiva (aplicações não críticas)
Ao ar livre, ambiente industrial.	Algumas restrições e manutenções (4% Ni) Não recomendado para 1% Ni Porcentagem mínima de cromo: 17,5%
Ao ar livre (ambiente salino/litoral)	Não recomendado

Tabela 4. Alimentos e bebidas

Várias aplicações	Experiência positiva para 4% Ni Algumas restrições e manutenções quando 1% Ni Evitar pH menor do que 3
--------------------------	--

Tabela 5. Transporte

Estrutura, corpo do ônibus.	Experiência positiva para 4% Ni. Experiência limitada para 1% Ni
Decorativo, rodas	Algumas restrições e manutenções
Tanques	Não recomendado

Tabela 6. Equipamentos e máquinas para a indústria

Química	Experiência limitada para 4% Ni Não recomendado para 1% Ni
Química e ácidos fortes	Não recomendado
Óleos e gases, papel e celulose.	Não recomendado
Indústria nuclear	Não recomendado
Tratamento de água, sistemas de água.	Experiência limitada
Indústria do açúcar	Experiência positiva para 4% Ni Experiência limitada para 1% Ni

Tabela 7. Máquinas e equipamentos elétricos

Geral	Experiência limitada
-------	----------------------

Tabela 8. Atividades metalúrgicas

Geral	Experiência limitada para 4% Ni Alguma experiência positiva para 1% Ni (resistente a aplicações abrasivas)
-------	--

Tabela 9. Indústria automotiva

Sistemas de escape	Experiência limitada
Acessórios, decoração interior.	Experiência positiva
Acessórios, decoração exterior.	Algumas restrições e necessidade de manutenção
Estrutura	Algumas restrições e necessidade de manutenção

3.4 Custo da série 200

Observando a Tabela 10, verifica-se que os elementos que possuem concentração mais dispar entre eles são: Ni, Mn e Cu. Considerando que a diferença de custo dependa somente destes 3 elementos, e analisando o preço (tabela 11) e a concentração de cada um deles para a fabricação de uma tonelada de aço, estima-se a diferença de custo entre o aço 304L e o aço 298.

Tabela 10. Composição química (%massa) do aço 298 e do 304L (balanço ferro)

Aço	C	Mn	Cr	Ni	P	Si	S	Cu	N2
304L*	0,0170	1,540	18,530	8,030	0,0350	0,440	0,001	0,05	0,0483
298*	0,029	5,82	17,17	4,64	0,035	0,320	0,002	1,564	0,0615

*Análises químicas de corrida fornecidas pela Aperam South America.

Tabela 11. Preços dos elementos Ni, Mn e Cu [2] [3]

Preços (US\$ / tonelada)		
Ni	Mn	Cu
16390	3075	7545

Tabela 12. Diferença de custo do aço 304L e o aço 298, considerando somente os elementos Ni, Mn e Cu (US\$ / tonelada de aço).

Custo para produzir 1 tonelada de aço (US\$)					
---	Ni	Mn	Cu	TOTAL	Economia
304L	1.316,1	47,4	3,8	1.367,2	
298	760,5	179,0	118,0	1.057,5	309,7

Pelos cálculos efetuados na Tabela 12, a diferença de concentração dos elementos Ni, Mn e Cu presentes nos aços 298 e 304L, acarreta em uma diferença de US\$309,70 por tonelada de aço. Os números incentivam à troca do aço 304L pelo aço 298, quando as propriedades do aço 298 atenderem às necessidades da aplicação.

Contudo, é necessário tempo e muitas experiências a fim de verificar a capacidade do aço 298 em substituir o aço 304L. Este desenvolvimento é necessário para garantir a qualidade do produto e evitar que o aço inoxidável perca a confiança do mercado. Algumas falhas já ocorreram (plantas petroquímicas) e muitas aplicações ao ar livre apresentam uma aparência enferrujada, descaracterizando o aço inoxidável. [14]

3.4.1 Custo da corrosão

A deterioração causada pela corrosão nem sempre é notada. Por exemplo, corrosão por pite pode apresentar pequenos defeitos (“buracos”) em sua superfície, mas grandes perdas de material logo abaixo da abertura gerada pelo pite. Estima-se que a perda gerada pela corrosão ou manutenção de materiais, equipamentos e estruturas chegue a 3,5% do PIB do Brasil, aproximadamente R\$ 145 bilhões (segundo dados divulgados pelo IBGE, em 6 de março de 2012, o PIB do Brasil em 2011 foi de R\$ 4,143 trilhões). [15]

No valor acima estão inseridas as perdas geradas direta ou indiretamente pela corrosão. As perdas indiretas são aquelas em que o prejuízo não é causado pela corrosão em si, mas como consequência da corrosão, ou no investimento em equipamentos que sejam resistentes à corrosão, por exemplo: [16]

- Diminuição da produtividade: O reparo ou a troca de peças corroídas pode custar pouco, entretanto, enquanto o reparo é efetuado, o maquinário quase sempre precisa ficar parado. Se o período para troca da peça for longo, pode afetar toda a cadeia produtiva, diminuindo muito a produtividade.
- Redução da eficiência: Materiais utilizados para transferência de calor podem ter redução de sua eficiência causada pela diminuição da massa de material trocador de calor e diminuição da área de contato causada pela corrosão.
- Contaminação de produtos: Indústrias químicas ou de alimentos não podem tolerar contaminação de seus produtos por íons metálicos liberados devido à corrosão. Para que os equipamentos sejam resistentes à corrosão o capital investido nos equipamentos é consideravelmente maior.
- Manutenção ou duplicação de seções: Há empresas em que não pode haver falta de produtos para seções posteriores. Então, criam-se seções extras para que o processo não pare quando seja necessário trocar peças do

equipamento ou efetuar sua manutenção. Para isso também é necessário espaço e capital extra.

3.5 Influência da composição química

A resistência de aços inoxidáveis à corrosão por pite aumenta com o aumento dos teores de Cr, Ni, Mo e Si (na presença de Mo). Entretanto, na presença de Ti, S e C a resistência à corrosão por pite diminui. A resistência à corrosão poderá diminuir bruscamente se o teor de C for suficientemente grande para sensibilizar o material [17]

- **Cromo:** é o elemento essencial para a formação da camada passiva. Outros elementos podem influenciar na efetividade do cromo em formar e manter a película passiva, entretanto, nenhum outro consegue por si só criar as propriedades do aço inoxidável como o cromo. Teores de cromo de 10,5% (em massa) já são capazes de tornar o aço inoxidável, mas elevando o teor de cromo para algo em torno de 17 a 20% (em massa) nos aços austeníticos, aumenta a estabilidade da película passiva. O aumento do teor de cromo exageradamente pode prejudicar as propriedades mecânicas do metal, então, frequentemente modificam-se os teores de outros elementos para aumentar a resistência à corrosão. [5]
- **Níquel:** em suficientes quantidades, o níquel estabiliza a estrutura austenítica e isto melhora propriedades mecânicas e a facilidade em fabricar o componente metálico. O níquel ajuda a promover a repassivação da camada protetora. [5]
- **Manganês:** adicionado em moderadas quantidades pode efetuar funções do níquel, entretanto a substituição total do níquel pelo manganês não é possível. Manganês interage com enxofre dando origem a MnS que pode afetar a resistência à corrosão por pite. [5]
- **Molibdênio:** em combinação com cromo é muito efetivo em estabilizar a camada passiva na presença de cloretos. Molibdênio é

especialmente efetivo em aumentar a resistência ao início da formação do pite. [5]

- **Carbono:** é bastante utilizado e necessário para aumentar a temperabilidade dos aços e por tratamento térmico transformar a austenita em martensita. Entretanto, em aços inoxidáveis o carbono é prejudicial para a resistência à corrosão, pois pode reagir com o cromo e se transformar em carbonetos de cromo, o que pode sensibilizar o material. [5]
- **Nitrogênio:** é benéfico para aços inoxidáveis austeníticos e aumenta a resistência à corrosão por pite porque retarda a formação de fases ricas em Cr-Mo. [5]

3.5.1 Precipitação de carbonetos de cromo

A precipitação de carbonetos de cromo $(Fe,Cr)_{23}C_6$ ocorre com a exposição do aço inoxidável austenítico a temperaturas entre 425°C a 870°C. Essa precipitação ocorre nos contornos de grão, diminuindo o teor de cromo nas regiões adjacentes, facilitando assim, a ocorrência de corrosão intergranular [18].

Na Figura 4 visualizam-se as curvas TTP (Tempo Temperatura Precipitação de $M_{23}C$) e TTS (Tempo Temperatura Sensitização) para o aço inoxidável austenítico AISI 304. A região demarcada pelas linhas 1 e 4 indica as condições de tempo e temperatura necessárias para que haja precipitação de carboneto de cromo. Verifica-se que há regiões em que ocorre a precipitação de carbonetos de cromo, mas o aço não sensibiliza. Isso ocorre porque a região não atingiu níveis críticos de cromo, ou porque não houve tempo suficiente (numa determinada temperatura) para que quantidade de cromo precipitada sensibilizasse o aço, ou porque a taxa de difusão de cromo para a região empobrecida se equilibrou/superou a taxa de precipitação de carbonetos de cromo. [19]

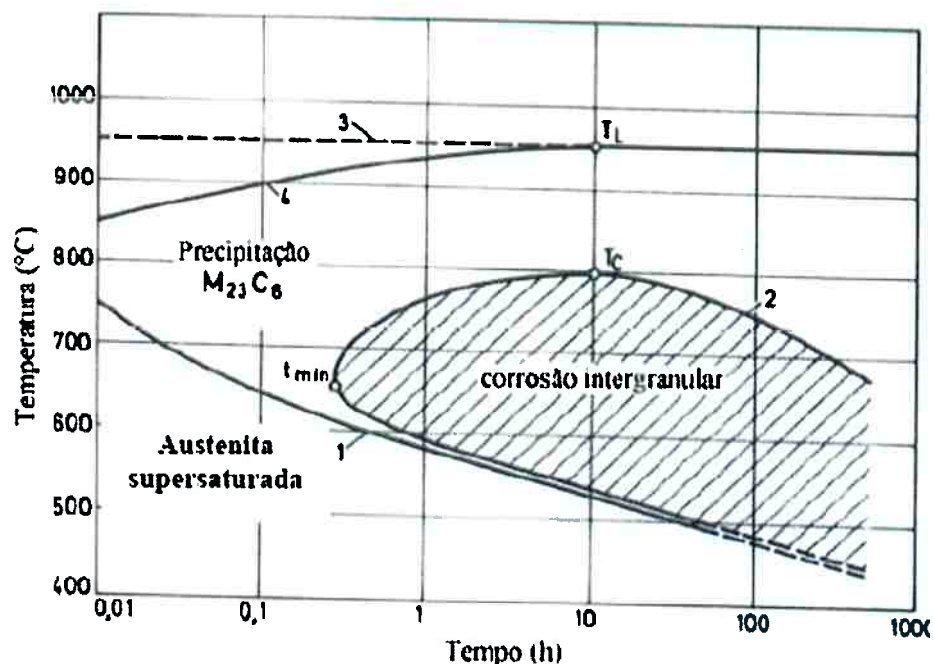


Figura 4. Curvas TTP (linhas 1 e 4) e TTS (linha 3) para o aço inoxidável austenítico AISI 304. Para temperaturas maiores do que T_c não há sensitização do aço. [19]

3.5.2 Solubilização

Tratamentos térmicos podem ser efetuados em aços inoxidáveis austeníticos para evitar ou diminuir a sensitização. Este tratamento consiste principalmente em dissolver os carbonetos de cromo. Para efetuar a correta solubilização de fases, é necessário que a temperatura de solubilização seja maior do que a temperatura em que ocorre a precipitação. Neste trabalho os tratamentos térmicos foram efetuados nas seguintes temperaturas: 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C.

3.6 Corrosão por pite

Corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada muito característica dos materiais metálicos formadores de películas passivas protetoras. A quebra da película passiva se dá geralmente, pela ação de agentes agressivos como o íon cloreto, e esta quebra localizada da película passiva, cria uma pequena região ativa que fica sob ação de uma corrosão intensa, criando cavidades na superfície do metal de pequena extensão e razoável profundidade. A superfície que não teve a

película passiva quebrada continua passivada e protegida, ficando praticamente sem ataque [5].

Normalmente é um ataque de profundidade elevada, em relação ao diâmetro. É uma das formas de corrosão mais destrutivas, causando falhas em equipamentos por perfuração, com pequena perda de massa. Sua detecção é dificultada por causa de suas dimensões reduzidas e porque frequentemente os pites estão cobertos com os produtos da corrosão [17].

Para a corrosão por pite ter início é necessário que a película passiva, uma fina camada de óxido enriquecido em cromo quando comparado à matriz, se quebre e a solução com íons cloreto fique em contato direto com o metal. É necessário que:

- Íon cloreto se adsorva na superfície da película passiva até atingir uma concentração crítica.
- Após o íon cloreto atingir uma concentração crítica, a película passiva é quebrada.
- Metal entre em contato direto com a solução.

A corrosão por pite é um processo que após iniciado fica cada vez mais difícil de ser parado, pois quanto mais o pite cresce, mais agressivo se torna o eletrólito no interior do mesmo, o que leva ao seu crescimento contínuo: processo autocatalítico (Figura 5).

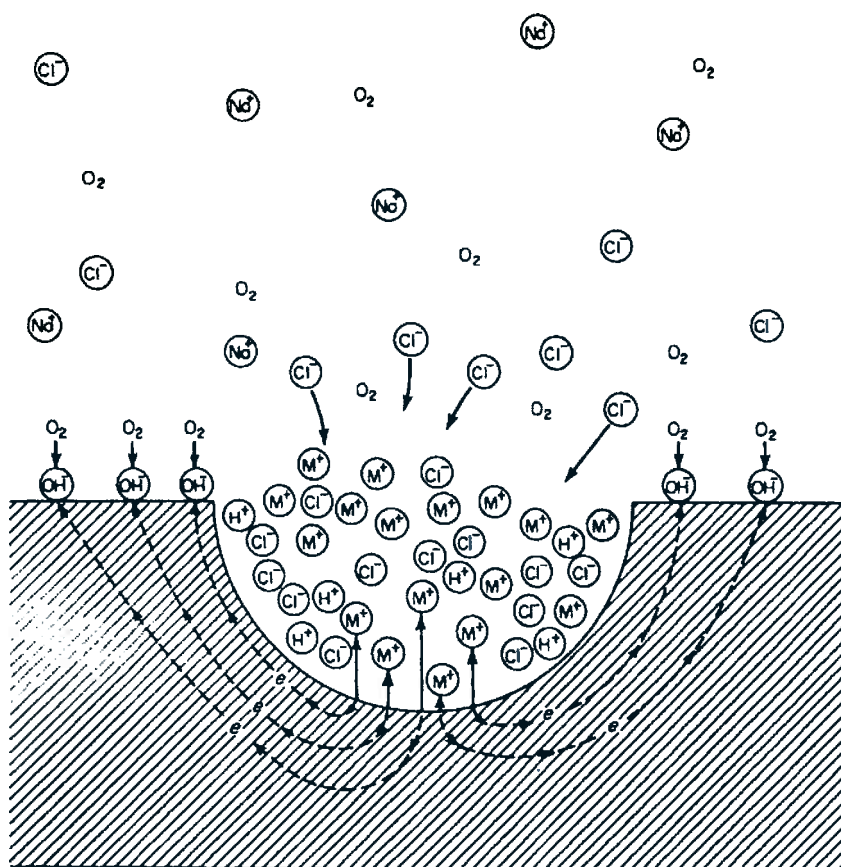
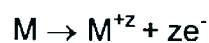
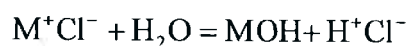


Figura 5. Processo autocatalítico no interior de pites [6]

A Figura 5 representa um metal M sofrendo corrosão por pite em solução aerada de cloreto de sódio. Após a nucleação do pite o metal entra em contato com a solução e sofre as seguintes reações:



Equação 1. Dissolução do metal quando em contato com a solução agressiva. [17]



Equação 2. Processo de hidrólise que ocorre no interior dos pites [17]

A dissolução dos metais causa um acúmulo de carga positiva dentro do pite e por atração eletrostática o íon cloreto é atraído para o interior do pite. Quanto mais o pite cresce, há mais dissolução do metal, e então, mais Cl^{-} é atraído para o interior

do pite. Paralelamente a isso, o sal (M^+Cl^-) é hidrolisado e libera H^+ no interior do pite. Com o passar do tempo, a solução fica cada vez mais agressiva devido ao aumento da concentração do íon cloreto, e mais ácida devido à liberação de H^+ na solução. O processo é cada vez mais acelerado e favorável, e por isso, se diz que ele é autocatalítico.

3.6.1 Fator inibitivo do íon sulfato

Como visto no item anterior, agentes agressivos como o íon cloreto auxiliam na quebra da película passiva formando sítios ativos. O íon sulfato age como um competidor, diminuindo o número de sítios ativos ocupados por cloreto. Além disso, o íon sulfato (SO_4^{2-}) é muito maior do que o ânion Cl^- , então quando o sulfato é adsorvido preferencialmente, cria-se uma barreira mecânica entre o cloreto e os sítios ativos. Na Tabela 13, visualiza-se a variação da energia livre de Gibbs de formação de alguns constituintes do aço com sulfato ou cloreto. [20]

Tabela 13. Variação da energia livre de Gibbs de formação nas condições padrão para elementos do aço inoxidável austenítico com sulfato ou cloreto [21]

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

Constata-se que o sulfato reage preferencialmente quando comparado com o cloreto, indicando que sulfato pode atuar como um inibidor de sítios ativos, aumentando a resistência à corrosão.

3.7 Mecanismos de crescimento do pite

3.7.1 Teoria da adsorção competitiva

Como o próprio nome diz, essa teoria baseia-se na competição entre o oxigênio e íons halogênios em adsorverem na superfície da película passiva. [20] A penetração do íon cloreto na película passiva (devido ao diâmetro do cloreto ser suficientemente pequeno) torna-a mais condutora. Isso torna a taxa de difusão de cátions (película para a solução) maior do que a taxa na qual as lacunas da película são difundidas para o metal. Essa diferença de difusão acarreta em acúmulo de vazios (lacunas) na película. Quando as cavidades crescem e atingem o tamanho crítico, a película passiva sofre um colapso, iniciando-se assim a etapa de crescimento do pite. [21]

3.7.2 Teoria da penetração

Este modelo indica que imperfeições existentes na película passiva e diferentes potenciais entre as interfaces matriz/óxido e óxido/eletrólito permitem a entrada de ânions agressivos até a superfície do metal. [22]

3.7.3 Teoria da quebra mecânica da película passiva

Diferentes mecanismos, de diferentes naturezas podem gerar tensões mecânicas na película passiva. O acúmulo de tensão pode acarretar em rompimento da película, permitindo que os ânions acessem a superfície metálica livremente, dando início a dissolução do metal. [23]

3.8 Determinação do potencial de pite (Ep) via método potenciodinâmico

Este método permite encontrar quatro potenciais críticos na corrosão de aços inoxidáveis:

- Ecorr: Potencial de corrosão. É o potencial de eletrodo após a imersão do corpo-de-prova na solução; no presente caso, é o valor estabelecido após 5 min de imersão.
- Ep: Potencial de nucleação de pite. É o potencial em que ao menos um pite foi nucleado e está ativo. Caracterizado pelo repentino aumento da densidade de corrente devido à entrada de ânions pela película passiva tornando-a mais condutora [26]. Quanto maior o valor de Ep, mais resistente à corrosão é o material.
- EppA: Potencial de Proteção A. Potencial no momento em que ocorre o cruzamento da reversão (densidade de corrente de aproximadamente 10^{-3}A/cm^2) com o trecho passivo. Os pites nucleados podem crescer na reversão.
- EppB: Potencial de Proteção B. Potencial do trecho de reversão em que a densidade de corrente é nula.

Abaixo do Potencial de Proteção os pites existentes se passivam ou estão inativos.

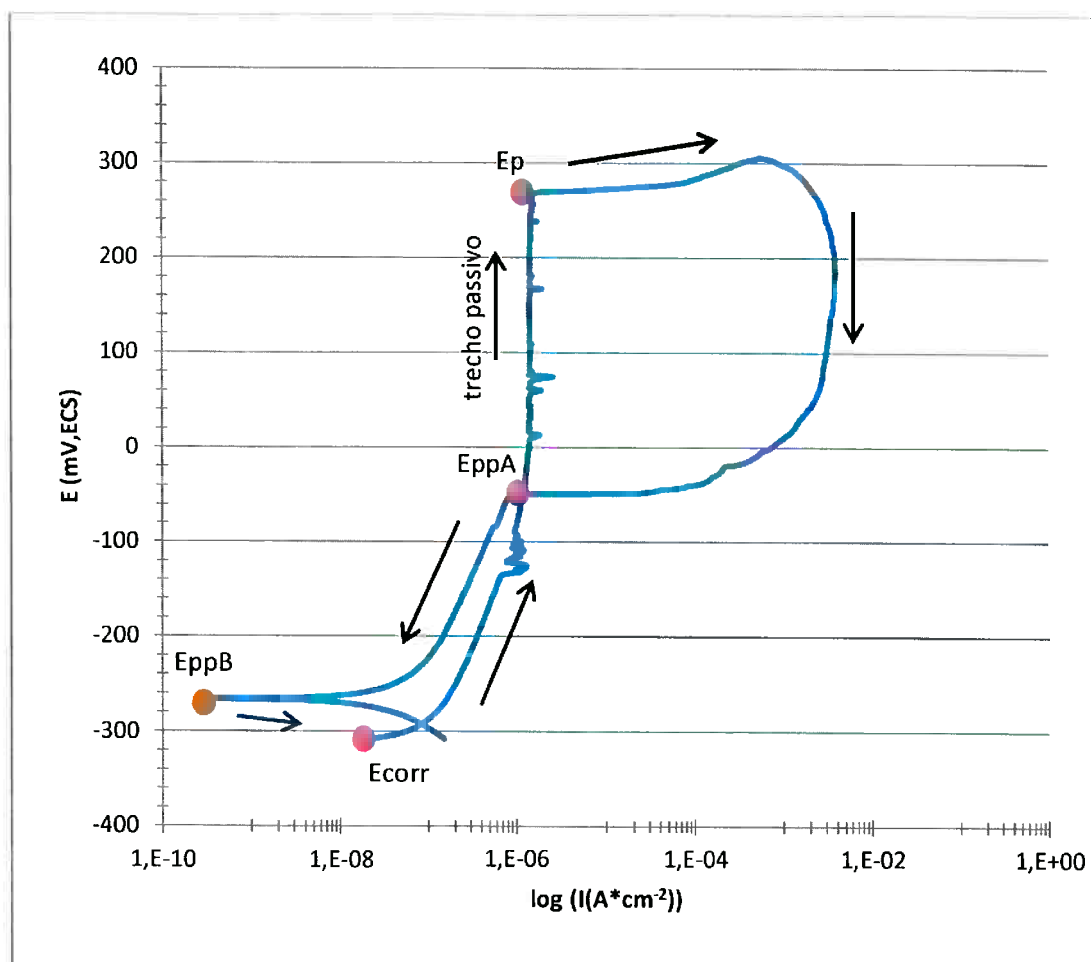


Figura 6. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica obtida por este autor.

- E_{corr} : Potencial de corrosão
- E_p : Potencial de pite
- E_{ppA} : Potencial de proteção A
- E_{ppB} : Potencial de proteção B
- As setas indicam o sentido da polarização.

3.8.1 Medidas de resistência à corrosão (MARC)

MARC ("Measure of Alloying for Resistance") é uma equação para determinar a tendência à corrosão de aços inoxidáveis contendo cromo, molibdênio, nitrogênio, carbono, manganês e níquel em solução aquosa contendo cloreto. [27]

$$MARC = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 20(\%N) + 20(\%C) - 0.5(\%Mn) - 0.25(\%Ni)$$

Equação de MARC desenvolvida por Speidel.

Nota-se que para um mesmo percentual em massa, o Mn apresenta tendência negativa duas vezes maior do que o Ni para a resistência à corrosão por pite. Colocando as porcentagens dos elementos dos aços inoxidáveis 298 e 304L mostrados na Tabela 10, o aço 304L apresenta valor de 17,21 e o valor encontrado no aço 298 é de 15, então, espera-se que nos experimentos a seguir, o aço 304L apresente maiores resistência à corrosão.

4. Materiais e métodos

4.1 Materiais

No presente trabalho, os materiais utilizados foram os aços inoxidáveis austenítico 298 e austenítico 304L, recebidos como doação da Aperam South America, ex-ArcelorMittal Inox Brasil, na forma de chapas quadradas, lisas. A chapa tinha dimensões de aproximadamente 2,8mm de espessura e 25 cm de lado.

Tabela 14. Composição química (%massa) do aço 298 e do 304L (balanço ferro)

Aço	C	Mn	Cr	Ni	P	Si	S	Cu	N2
304L*	0,0170	1,540	18,530	8,030	0,0350	0,440	0,001	0,05	0,0483
298*	0,029	5,82	17,17	4,64	0,035	0,320	0,002	1,564	0,0615

*Análises químicas de corrida, fornecidas pela doadora das amostras.

4.2 Preparação dos corpos de prova

A qualidade da superfície do material é um parâmetro muito importante que afeta a nucleação de pites metaestáveis e pites estáveis. Quanto mais homogênea for a superfície do material, tanto física como quimicamente, mais alto será o potencial de pite (E_p), menor será o número de pites nucleados por unidade de área e melhor será a resistência do metal à corrosão por pite. [25]

As chapas de aço foram ensaiadas em diferentes condições: tal como recebida (t.c.r), tratadas termicamente a 1010°C, 1040°C, 1070°C ou 1100°C, por 20 minutos com ambiente controlado para evitar contaminação com o oxigênio do ar (atmosfera de trabalho Argônio) e resfriadas em água com imediata agitação. Se o material for submetido a temperaturas entre 425 e 870°C durante tempos críticos, pode haver precipitação de carboneto de cromo ($Cr_{23}C_6$) nos contornos de grão tornando o aço sensibilizado [28]. Quando isso acontece, as regiões adjacentes ficam empobrecidas em cromo, e se a precipitação for contínua, o aço ficará susceptível à corrosão intergranular e terá sua resistência à corrosão diminuída. O tratamento térmico tem que ser efetuado a temperaturas maiores do que 870°C para que os carbonetos de cromo sejam solubilizados e, devem ter resfriamentos suficientemente rápidos para impedir a precipitação de carbonetos de cromo. A

sensitização pode ser prevenida ou atrasada utilizando aços com baixo teor de carbono ($< 0,03\%C$) que são designados pela letra L após os números que caracterizam o aço [5].

Em seguida, as amostras foram cortadas em uma máquina de corte a disco, na direção transversal da barra, mantendo uma forma quadrada com as seguintes dimensões: 1,25cm de lado e 0,28mm de espessura. Para que o material apresente bom acabamento e não ocorra corrosão em fresta, as amostras foram trabalhadas em lixadeira com lixas #200, #400 e #600 com uma ênfase maior para a face transversal que foi submetida ao ensaio potenciodinâmico. Na sequência, as amostras foram embutidas em baquelite a quente, numa pressão de aproximadamente 150 MPa durante aproximadamente 15 minutos.

Efetuada o embutimento das amostras, estas foram devidamente marcadas e nomeadas. Em seguida, foi feito o furo de rosca na baquelite até se atingir o metal base. Após o término da rosca, utiliza-se um multímetro para verificar se há condução de corrente com um condutor através do furo.

Obtido o sucesso na verificação com o multímetro, as amostras foram lixadas novamente com as seguintes lixas: #180, #320, #420 e #600. A cada troca de lixa, as amostras foram giradas em 90° e lixadas até que as marcas da lixa anterior desaparecessem. Nas lixas #420 e #600, a pressão exercida na lixadeira foi a menor possível, para evitar que fossem geradas deformações na superfície. Na sequência, as amostras foram visualizadas em microscópio óptico para constatar se estavam em boas condições. Após lixamento, as amostras observadas em microscópio óptico apresentaram superfície semelhante para as diferentes condições; a Figura 77 apresenta o aspecto da superfície lixada do aço 298, tratado a $1010^\circ C$.

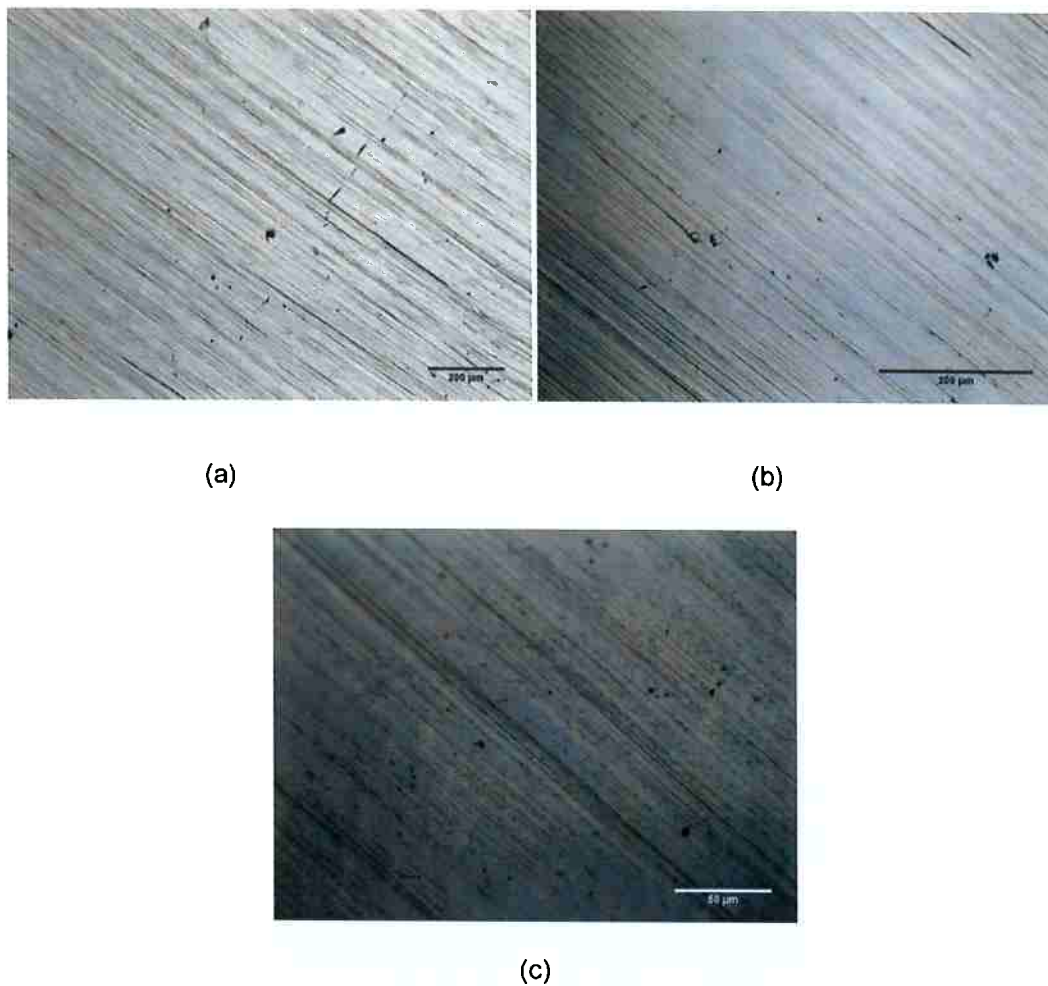


Figura 7. Aspectos da superfície do aço 298 submetido a tratamento térmico em 1010°C antes dos ensaios de polarização. Acabamento superficial : lixa #600. Com aumentos de (a) 100x, (b) 200x e (c) 500x. Notam-se os riscos de lixa e alguns defeitos superficiais.

4.3 Exames micrográficos

O procedimento utilizado para visualizar as micrografias dos aços inoxidáveis austeníticos foi a prática A, seguindo a norma ASTM A262 [29]. A prática A é utilizada para detectar a susceptibilidade ao ataque intergranular em aços inoxidáveis e corresponde a um ataque metalográfico eletrolítico com ácido oxálico 10% em massa.

O ataque em ácido oxálico permite localizar regiões com fases ricas em cromo, pois o ataque dissolve essas fases e cria valas nestes locais. Estas valas quando observadas em microscópio óptico, aparecem como regiões escuras.

Neste trabalho, o ataque metalográfico eletrolítico foi efetuado utilizando um potenciostato conectado a microcomputador, uma célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (corpo-de-prova), um eletrodo de referência (calomelano saturado), fio de platina em espiral (contra-eletrodo), e o capilar de Luggin (ponte salina). O corpo-de-prova foi trabalhado até a condição de acabamento superficial de polimento em pasta de diamante 1 μm . Para os aços 298 e 304L, a diferença de temperatura de solubilização não acarretou em diferenças observáveis em microscópio óptico após o polimento. Os aços 298 e 304L serão representados pela amostra tal como recebida nas figuras 8a e 8b.

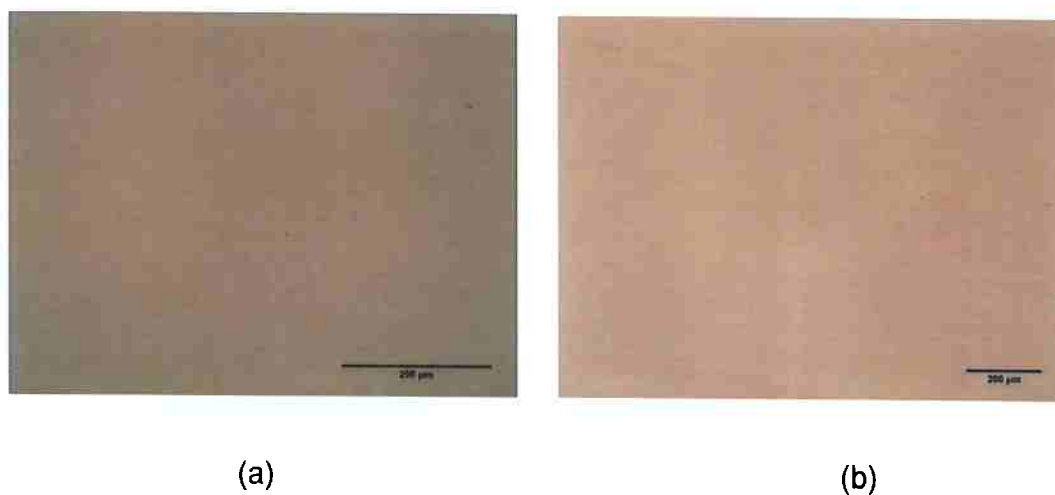


Figura 8. Aspecto da amostra 2 do aço 298 na condição tal como recebido. Acabamento superficial: polimento em pasta de diamante 1 μm . Com aumentos de: (a)100x ; (b)200x

Após a observação dos corpos-de-prova em microscópio óptico e constatado que o acabamento superficial está apto ao ataque, efetua-se a montagem de todo o aparato, preenche-se a célula eletroquímica com solução aquosa de ácido oxálico 10% em massa, insere-se o corpo-de-prova conectado a um condutor, e no microcomputador utiliza-se o *software* 352SoftcorrIII configurado da seguinte maneira: densidade de corrente em $1\text{A}/\text{cm}^2$ durante 90 segundos. Terminado o ensaio, o corpo-de-prova é lavado com água e álcool, e na sequência é utilizado um jato de ar quente para secar o material. Com o material devidamente limpo e seco, este é observado novamente no microscópio óptico.

4.4 Polarização potenciodinâmica cíclica

O eletrólito utilizado foi o de uma solução contendo água destilada e deionizada com os seguintes solutos: (35,07g NaCl + 21,3g Na₂SO₄)/L H₂O devidamente dissolvidos, de modo a se obter a solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄.

Na preparação da solução, seguem-se os seguintes procedimentos:

I) Pesagem do soluto

- Com a ajuda de uma espátula coloca-se o soluto, pouco a pouco, em um recipiente de vidro, sem deixar cair no prato da balança.
- Tenta-se obter um valor próximo ao pretendido.

II) Dissolução do soluto

- Insere-se cerca de 0,5L de água destilada e deionizada em béquer.
- Com o auxílio de um agitador, inserem-se os solutos no béquer, pouco a pouco, até a completa homogeneização da solução.
- A solução resultante é colocada em um balão volumétrico de 1L, que tem seu volume completado com água destilada e deionizada até 1L. O balão é vedado, para evitar contaminação.

Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente ($25^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$) com o potenciostato da Princeton Applied Research, modelo 273A, conectado a computador, uma célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho que é o próprio corpo-de-prova, o eletrodo de calomelano saturado (ECS) que é o eletrodo de referência, um fio de platina em espiral que é o contra-eletrodo e o capilar de Luggin que foi utilizado como ponte salina.

Para iniciar o ensaio, o corpo-de-prova é imerso no eletrólito durante 5 minutos. Após os 5 minutos de imersão, a polarização é iniciada a partir do potencial de corrosão estabelecido, e é alterado no sentido anódico com uma velocidade de varredura de 1mV/s. A polarização gera um trecho passivo seguida de aumento brusco da densidade de corrente, o que indica a nucleação e crescimento de pelo menos um pite (o potencial onde tem início o aumento da densidade de corrente é

denominado *potencial de pite*: E_p). Quando é atingida a densidade de corrente de 1 mA.cm^{-2} , inicia-se a reversão do potencial. O ensaio termina quando, na reversão, se atinge densidade de corrente nula ou quando se atinge o potencial de corrosão inicial. O *software* utilizado para registrar os dados dos ensaios foi o 352 SoftCorr III do mesmo fabricante do potenciostato.

Terminado o ensaio, o corpo-de-prova é retirado da célula eletroquímica, lavado com água e álcool e em seguida secado com um jato de ar quente. Então, a amostra é guardada com sua superfície selada em algodão para evitar riscos ou danos em sua superfície. Após estes procedimentos as amostras são observadas em microscópio óptico, para verificar a formação de pites.

Através do método de polarização cíclica em solução ($0,6\text{M NaCl} + 0,15\text{M Na}_2\text{SO}_4$) foram determinados parâmetros que medem a resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis austeníticos. Quatro potenciais importantes tiveram seus valores registrados (Figura 6). Com o intuito de obter os valores médios e o desvio padrão destes potenciais nos aços, foram realizadas no mínimo dez curvas para cada condição.

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização microestrutural do aço 298

As figuras 9, 10 e 11 apresentam o resultado da prática A para o aço 298. Nota-se que a microestrutura é constituída por grãos de austenita recristalizados, com presença de maclas.



Figura 9. Microestrutura do aço 298 na condição tal como recebido resultante da prática A. Seção transversal da chapa. Aumento de 200x no microscópio óptico.

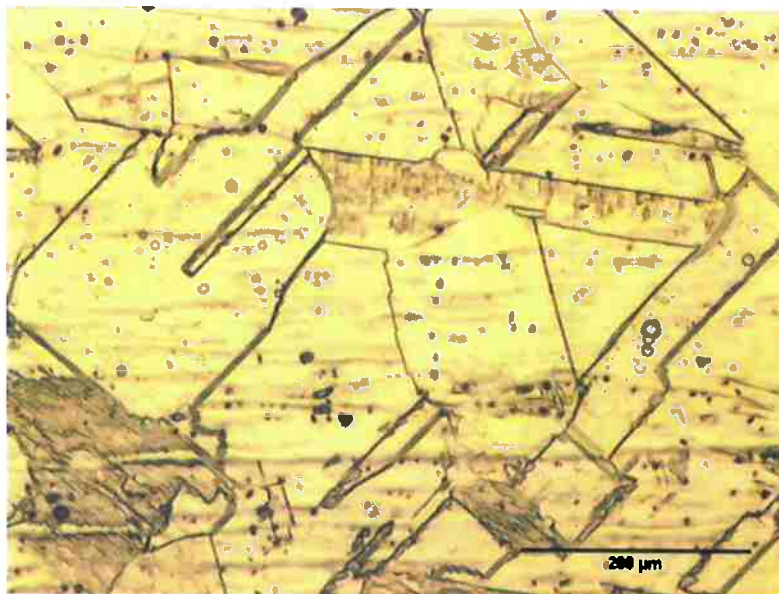


Figura 10. Microestrutura do aço 298 na condição de tratamento de solubilização em 1070°C resultante da prática A. Aumento de 200x no microscópio óptico.

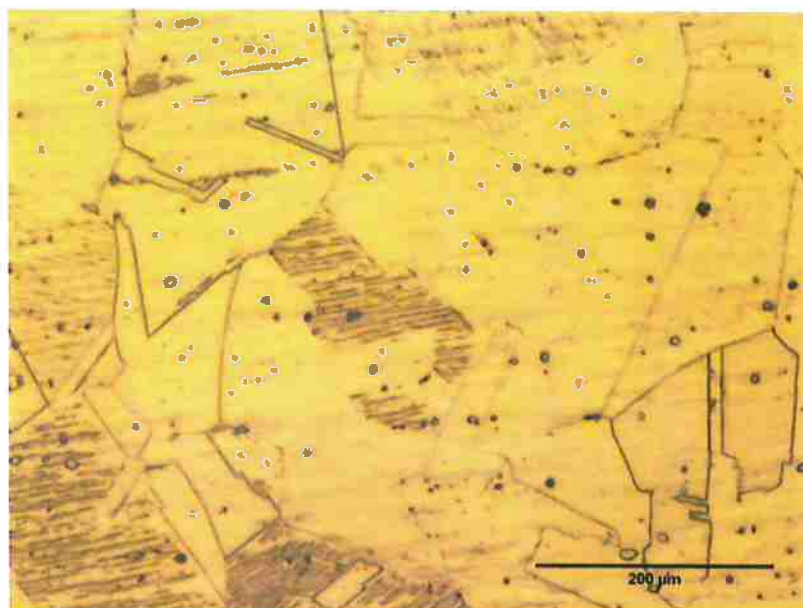


Figura 11. Microestrutura do aço 298 na condição de tratamento de solubilização em 1100°C resultante da prática A. Aumento de 200x no microscópio óptico.

Os carbonetos de cromo se formam preferencialmente em contornos de grão, e observando as figuras 9 a 11, verificou-se que o aço 298 não está sensitizado, pois os pontos escuros (locais em que fases ricas em cromo foram dissolvidas pela prática A) não estão localizados preferencialmente nos contornos de grão. Entretanto, é possível observar, em algumas regiões, uma precipitação de segunda fase, provavelmente ferrita (ferrita delta). Particularmente, quando testadas com imã, a amostra de condição de usina, foi atraída magneticamente, indicando a presença de ferrita. O magnetismo tornou-se imperceptível no caso das amostras solubilizadas.

Geralmente, a ferrita delta leva a efeitos prejudiciais como: promove o início de trincas de fadiga na superfície do material, [30] dificulta o trabalho a quente e diminui a resistência à corrosão. [31] Além disso, a presença da ferrita delta introduz uma característica ferromagnética, podendo restringir o uso do aço austenítico para algumas aplicações. [31]

5.2 Caracterização microestrutural do aço 304L

As figuras 12, 13 e 14 apresentam o resultado da prática A para o aço AISI 304L. Igualmente ao aço 298, visualiza-se que a microestrutura é constituída por grãos de austenita recristalizados, com presença de maclas.



Figura 12. Microestrutura do aço 304L na condição tal como recebido resultante da prática A. Seção transversal da chapa. Aumento de 200x no microscópio óptico.

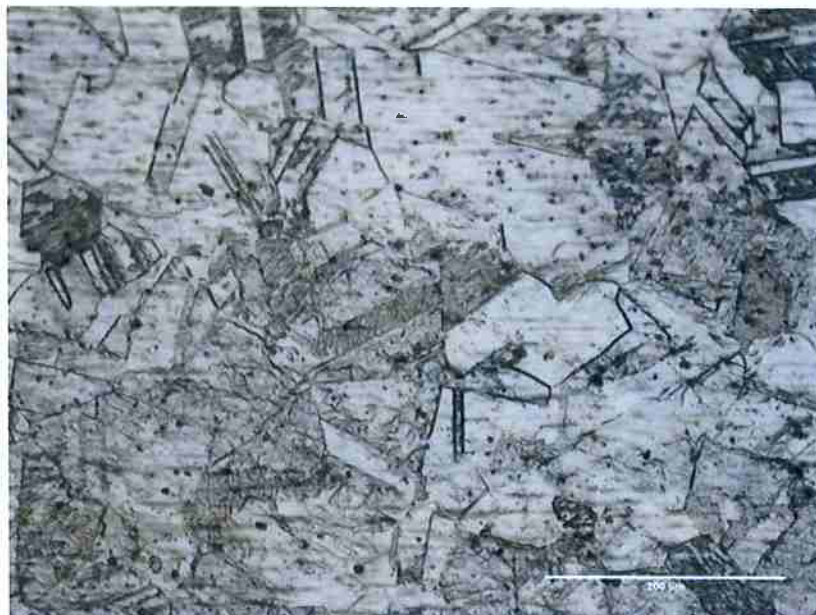


Figura 13. Microestrutura do aço 304L na condição de tratamento de solubilização em 1070°C resultante da prática A. Aumento de 200x no microscópio óptico.



Figura 14. Microestrutura do aço 304L na condição de tratamento de solubilização em 1100°C resultante da prática A. Aumento de 200x no microscópio óptico.

Assim como no aço 298, não há formação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, e o aço AISI 304L não está sensitizado. Há regiões que apresentam sinais de precipitação de segunda fase, provavelmente, ferrita delta. Igualmente, ao caso do aço 298, na condição tal como recebido, também o aço 304L na condição de usina, foi atraído magneticamente, indicando a presença de ferrita delta. Igualmente, as amostras solubilizadas foram insensíveis ao magnetismo.

5.3 Parâmetros do aço 298 obtidos através da polarização potenciodinâmica cíclica

Quando o EppA ou EppB apresenta valores menores que o Ecorr não é possível a obtenção desses parâmetros e esses valores foram simbolizados como (---) nas tabelas 15 a 24. A Figura 15 apresenta uma curva típica de polarização em que não foi possível verificar o potencial de proteção.

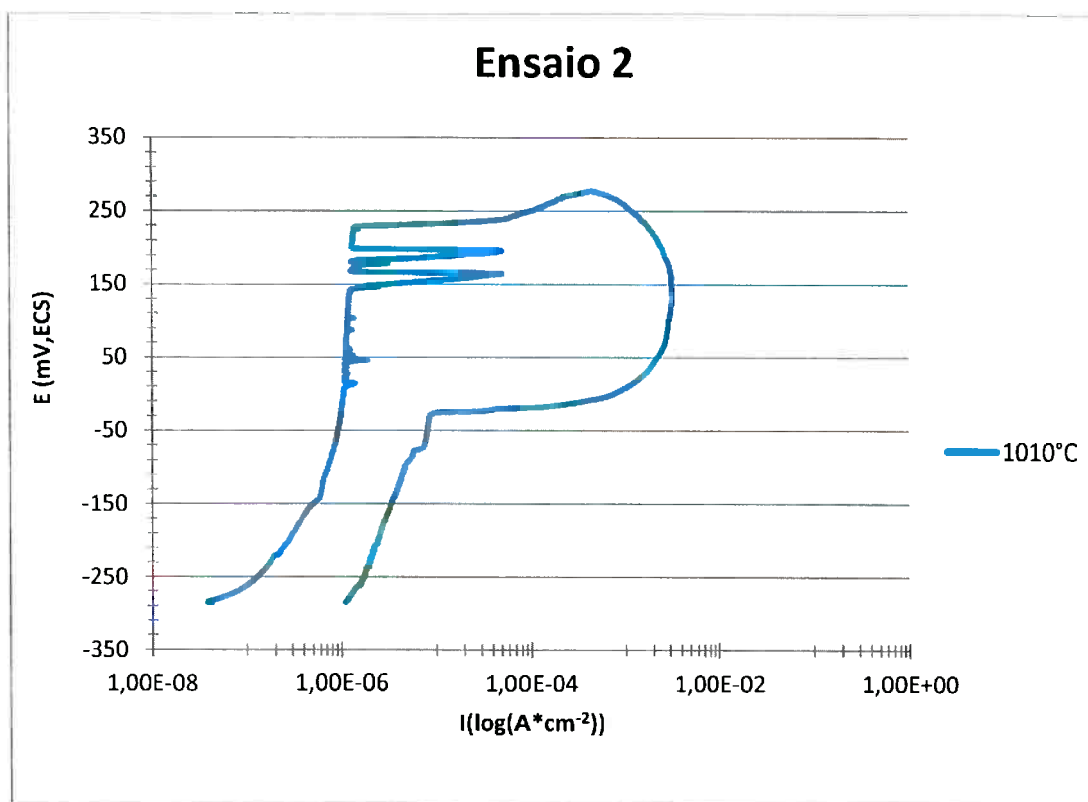


Figura 15. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição de temperatura de solubilização a 1010°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 4 em que não foi possível verificar o potencial de proteção.

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável austenítico 298 estão apresentados de forma genérica nas figuras 16 a 20. É apresentada, para cada temperatura, uma tabela com os valores obtidos nos ensaios, bem como, os valores médios e desvios padrão dos potenciais críticos em cada caso e uma curva típica obtida para cada condição.

Tabela 15. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 como recebido da Usina (condição tal como recebida).

t.c.r				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	158	-158	-264	-318
Ensaio 2	168	-51	-227	-308
Ensaio 3	91	-169	-251	-303
Ensaio 4	218	---	---	-320
Ensaio 5	206	-46	-277	-299
Ensaio 6	276	-213	-265	-317
Ensaio 7	153	-36	-144	-294
Ensaio 8	112	12	-129	-288
Ensaio 9	267	-50	-266	-309
Ensaio 10	163	-287	-293	-303
Média	181	-111	-235	-306
D.Padrão	61	100	59	11

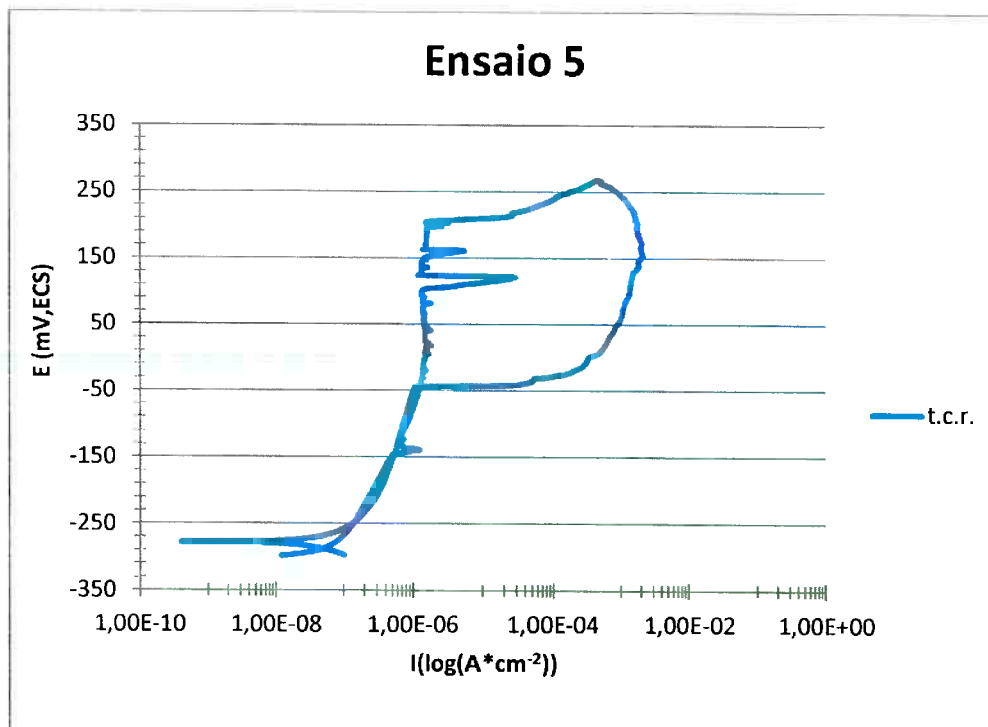


Figura 16. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição tal como recebida. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 5.

Tabela 16. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 com temperatura de solubilização a 1010°C

1010°C				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	242	-93	-195	-297
Ensaio 2	228	---	---	-285
Ensaio 3	141	-237	-257	-281
Ensaio 4	223	-90	-181	-335
Ensaio 5	251	-95	-180	-323
Ensaio 6	255	---	---	-275
Ensaio 7	225	---	---	-285
Ensaio 8	173	-36	-210	-313
Ensaio 9	268	-43	-181	-301
Ensaio 10	224	-86	-162	-299
Média	223	-97	-195	-299
D.Padrão	39	66	31	19

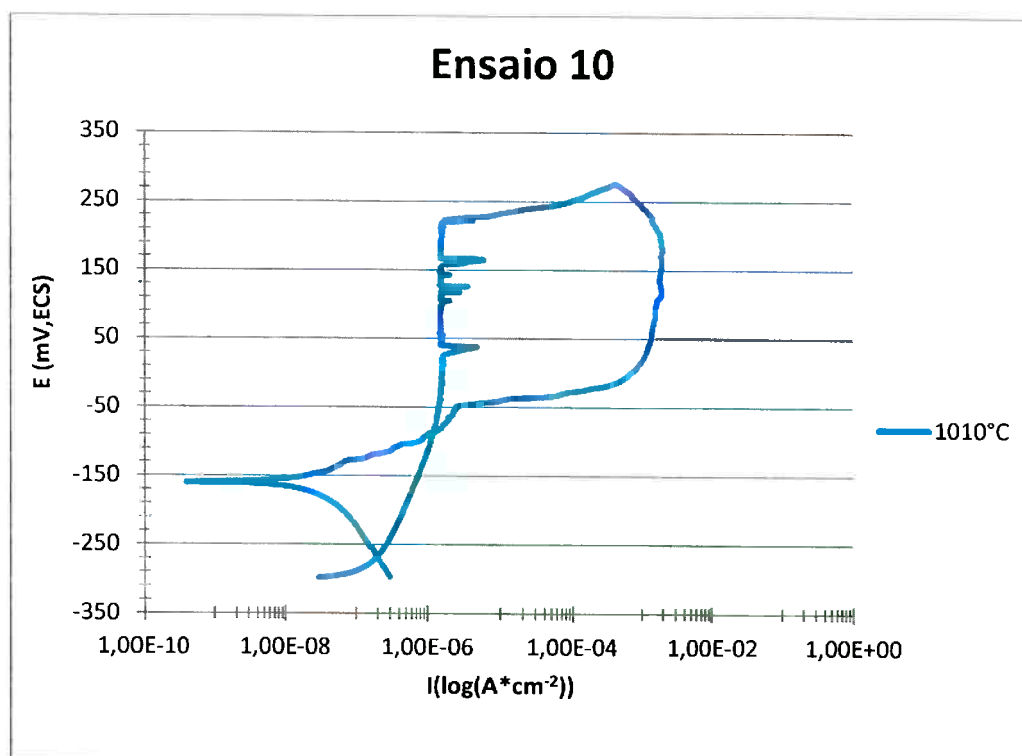


Figura 17. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição temperatura de solubilização a 1010°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 10.

Tabela 17. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 com temperatura de solubilização a 1040°C

1040°C				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	229	-183	-242	-300
Ensaio 2	167	-132	-228	-325
Ensaio 3	163	-110	-234	-329
Ensaio 4	83	-293	-311	-353
Ensaio 5	176	-111	-213	-348
Ensaio 6	53	-27	-153	-302
Ensaio 7	182	-129	-261	-305
Ensaio 8	175	-234	-305	-330
Ensaio 9	242	-229	-237	-300
Ensaio 10	263	-55	-270	-309
Média	173	-150	-245	-320
D.Padrão	66	84	46	20

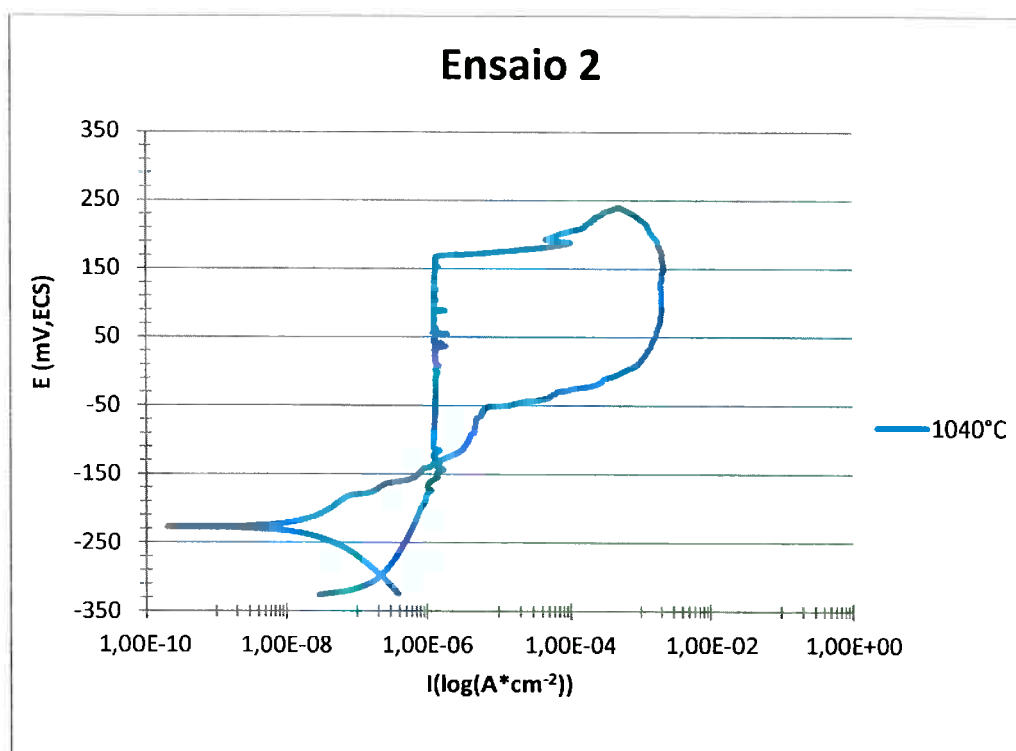


Figura 18. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição temperatura de solubilização a 1040°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 2.

Tabela 18. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 com temperatura de solubilização a 1070°C

1070°C				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	263	-95	-248	-320
Ensaio 2	231	-84	-224	-307
Ensaio 3	222	-205	-243	-311
Ensaio 4	252	-157	-239	-294
Ensaio 5	272	-225	-255	-318
Ensaio 6	277	-52	-231	-298
Ensaio 7	206	-40	-192	-311
Ensaio 8	260	-140	-234	-301
Ensaio 9	240	-91	-245	-301
Ensaio 10	205	-15	-234	-308
Média	243	-110	-235	-307
D.Padrão	26	70	17	8

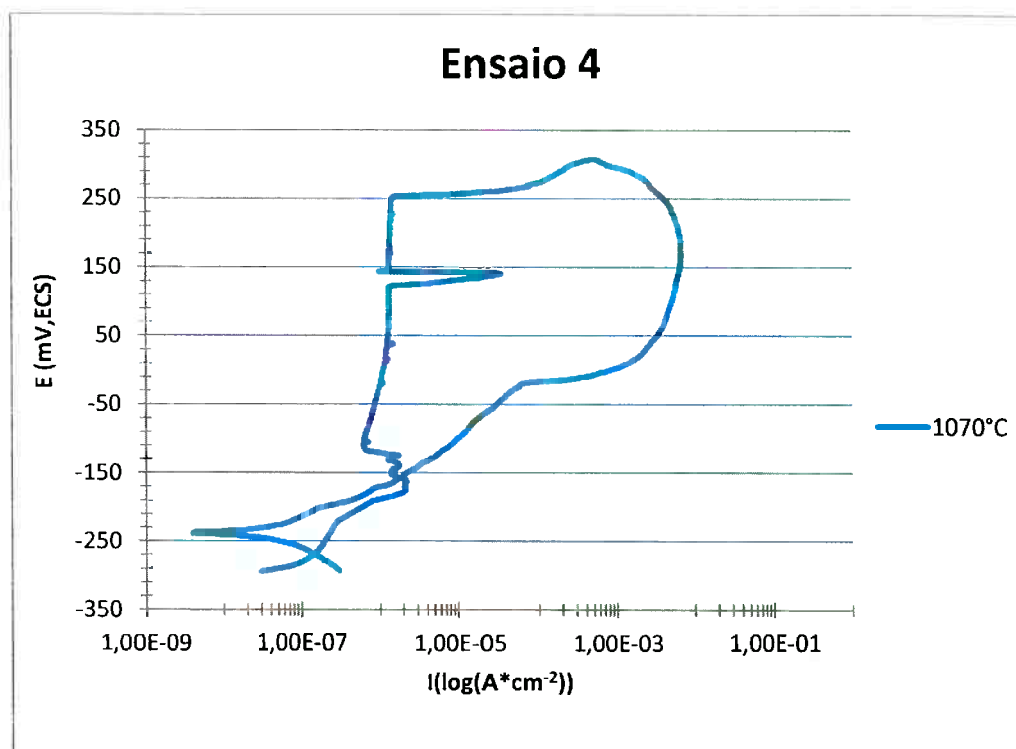


Figura 19. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição temperatura de solubilização a 1070°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 4.

Tabela 19. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 298 com temperatura de solubilização a 1100°C

1100°C				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	188	-27	-273	-302
Ensaio 2	249	-50	-211	-317
Ensaio 3	233	-90	-227	-304
Ensaio 4	244	-100	-250	-306
Ensaio 5	205	-125	-233	-311
Ensaio 6	206	-64	-236	-316
Ensaio 7	232	---	---	-297
Ensaio 8	214	-17	-224	-307
Ensaio 9	246	-123	-265	-306
Ensaio 10	215	-6	-218	-296
Média	223	-67	-237	-306
D.Padrão	21	45	21	7

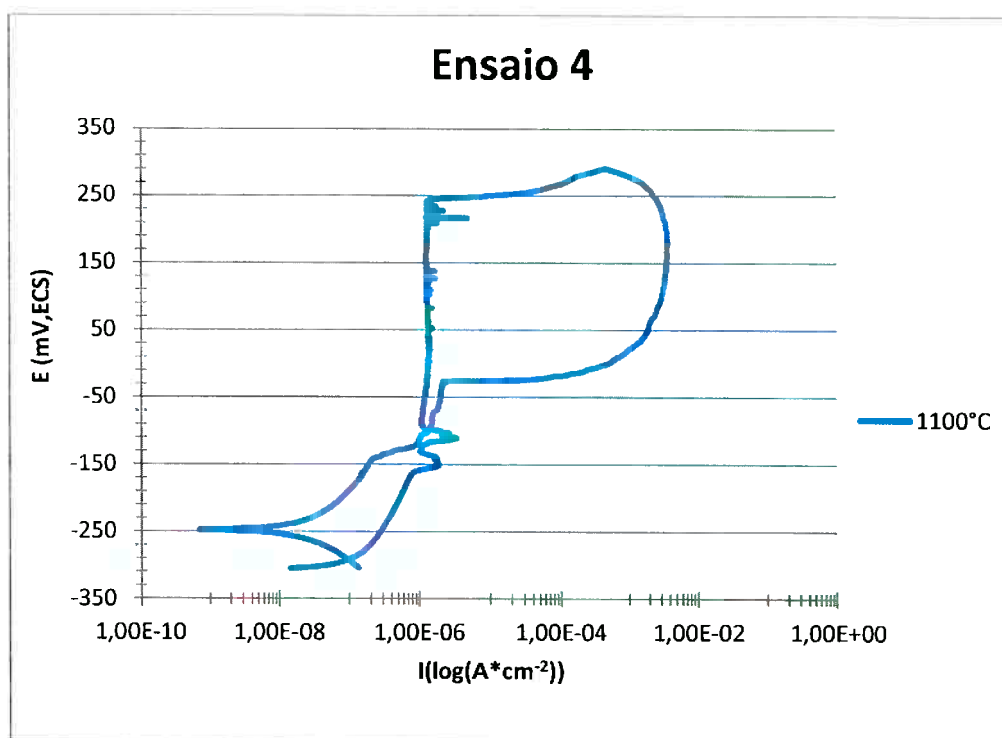


Figura 20. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição temperatura de solubilização a 1100°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 4.

5.4 Parâmetros do aço 304L obtidos através da polarização potenciodinâmica cíclica

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica cíclica do aço inoxidável austenítico 304L estão apresentados de forma genérica nas figuras 21 a 25. Da mesma forma que o apresentado para o aço 298, estão apresentados, para cada temperatura, uma tabela com os valores obtidos nos ensaios, bem como, os valores médios e desvios padrão dos potenciais críticos em cada caso e uma curva típica obtida para cada condição. No caso do aço 298 foram realizados pelo menos 10 ensaios para cada condição. Já para o aço 304L, como o desvio padrão foi menor que o aço 298, optou-se pela realização de apenas 5 ensaios para cada condição.

Tabela 20. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L como recebido da Usina (condição tal como recebida).

t.c.r				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	305	-6	-9	-323
Ensaio 2	324	10	-149	-345
Ensaio 3	327	-16	-234	-333
Ensaio 4	323	25	-206	-363
Ensaio 5	297	-16	-213	-337
Média	315	-1	-162	-340
Desvio Padrão	13	18	91	15

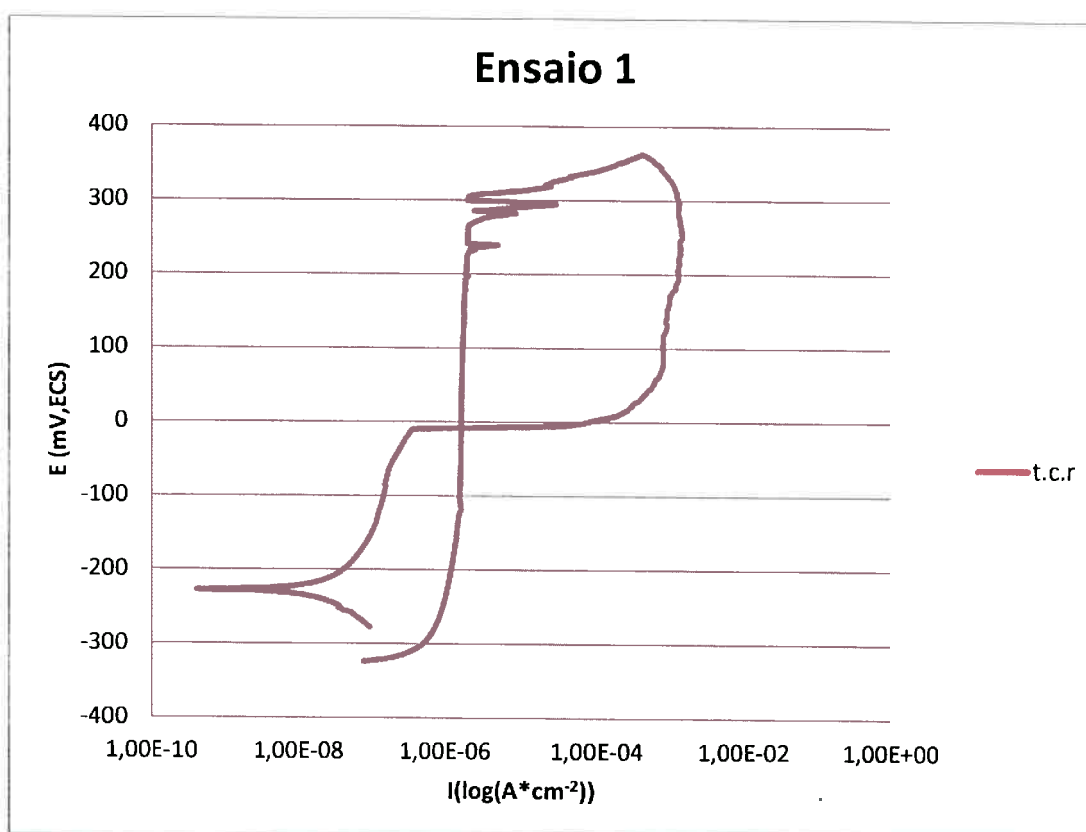


Figura 21. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição tal como recebida. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 1.

Tabela 21. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L com temperatura de solubilização a 1010°C

1010°C				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	320	-1	-180	-227
Ensaio 2	309	46	-277	-336
Ensaio 3	302	-235	-287	-329
Ensaio 4	321	-114	-172	-337
Ensaio 5	328	-119	-166	-347
Média	316	-85	-216	-315
Desvio Padrão	10	110	60	50

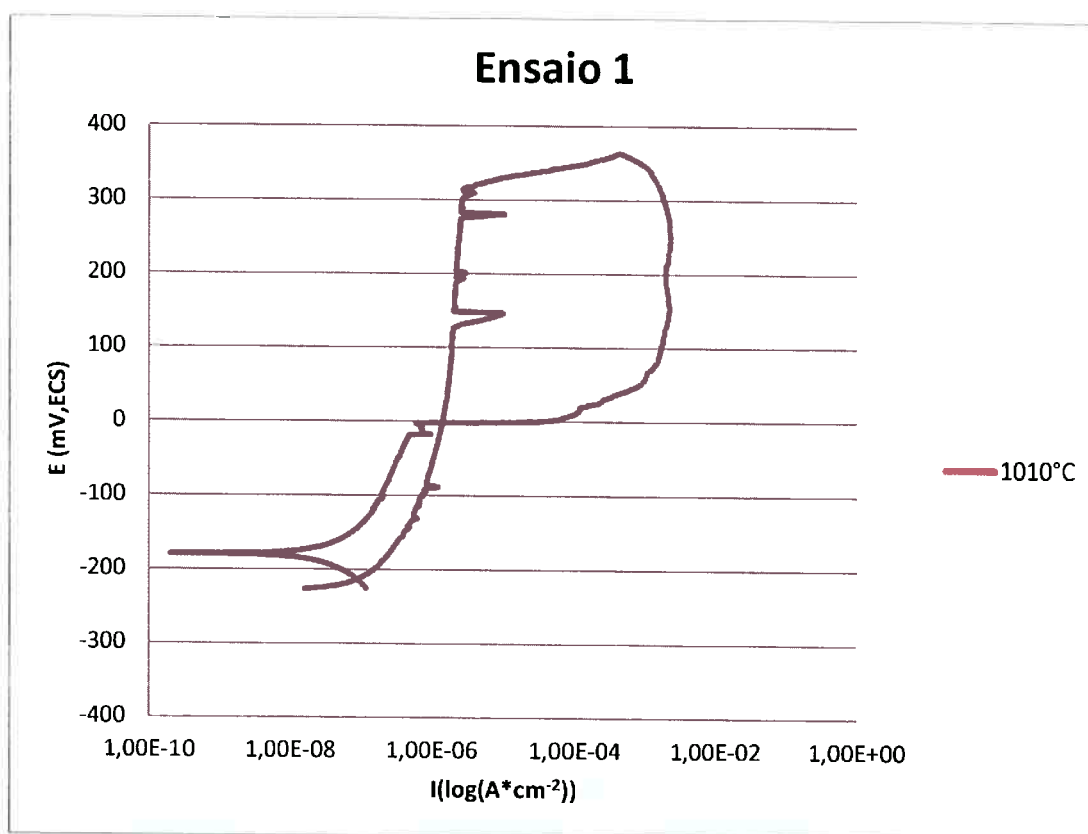


Figura 22. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição temperatura de solubilização a 1010°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 1.

Tabela 22. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L com temperatura de solubilização a 1040°C

1040°C				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	322	-141	-183	-289
Ensaio 2	396	-103	-216	-297
Ensaio 3	370	-139	-200	-280
Ensaio 4	322	-136	-275	-275
Ensaio 5	339	-236	-261	-267
Média	350	-151	-227	-282
Desvio Padrão	32	50	40	12

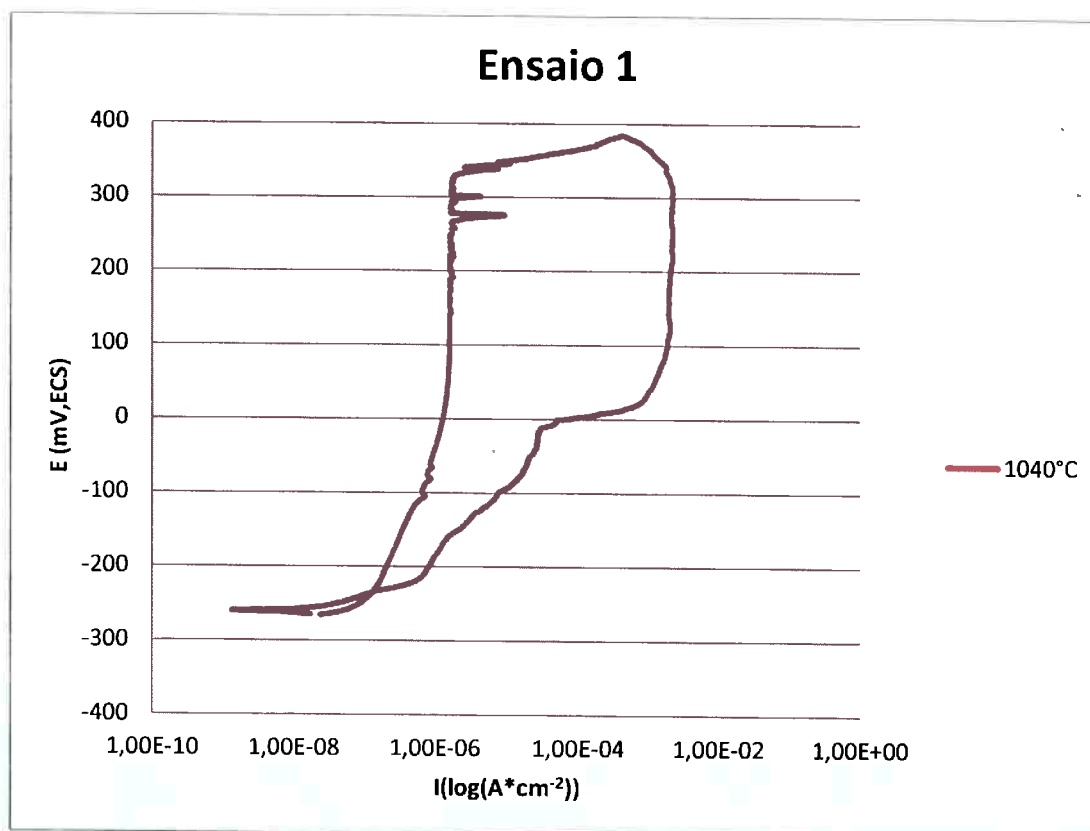


Figura 23. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição temperatura de solubilização a 1040°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 1.

Tabela 23. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L com temperatura de solubilização a 1070°C

1070°C				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	330	-9	-169	-292
Ensaio 2	330	-2	-4	-272
Ensaio 3	320	36	-146	-287
Ensaio 4	341	-148	-211	-273
Ensaio 5	313	-90	-183	-269
Média	327	-43	-143	-279
Desvio Padrão	11	75	81	10

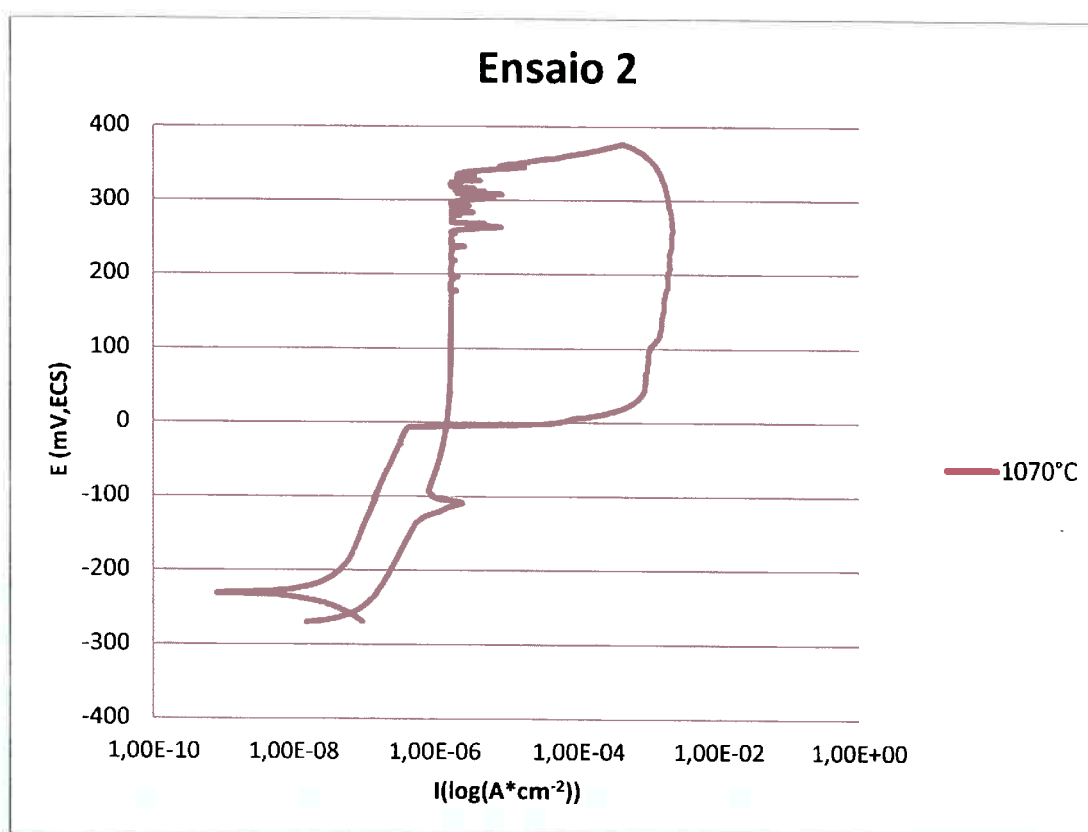


Figura 24. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição temperatura de solubilização a 1070°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 2.

Tabela 24. Parâmetros obtidos a partir de polarização cíclica para o aço inoxidável 304L com temperatura de solubilização a 1100°C

1100°C				
Potenciais	Pite (mV)	Proteção A (mV)	Proteção B (mV)	Corrosão (mV)
Ensaio 1	296	-95	-233	-307
Ensaio 2	302	13	-214	-282
Ensaio 3	320	-156	-219	-275
Ensaio 4	317	-12	-196	-261
Ensaio 5	320	-142	-279	-295
Média	311	-78	-228	-284
Desvio Padrão	11	76	31	18

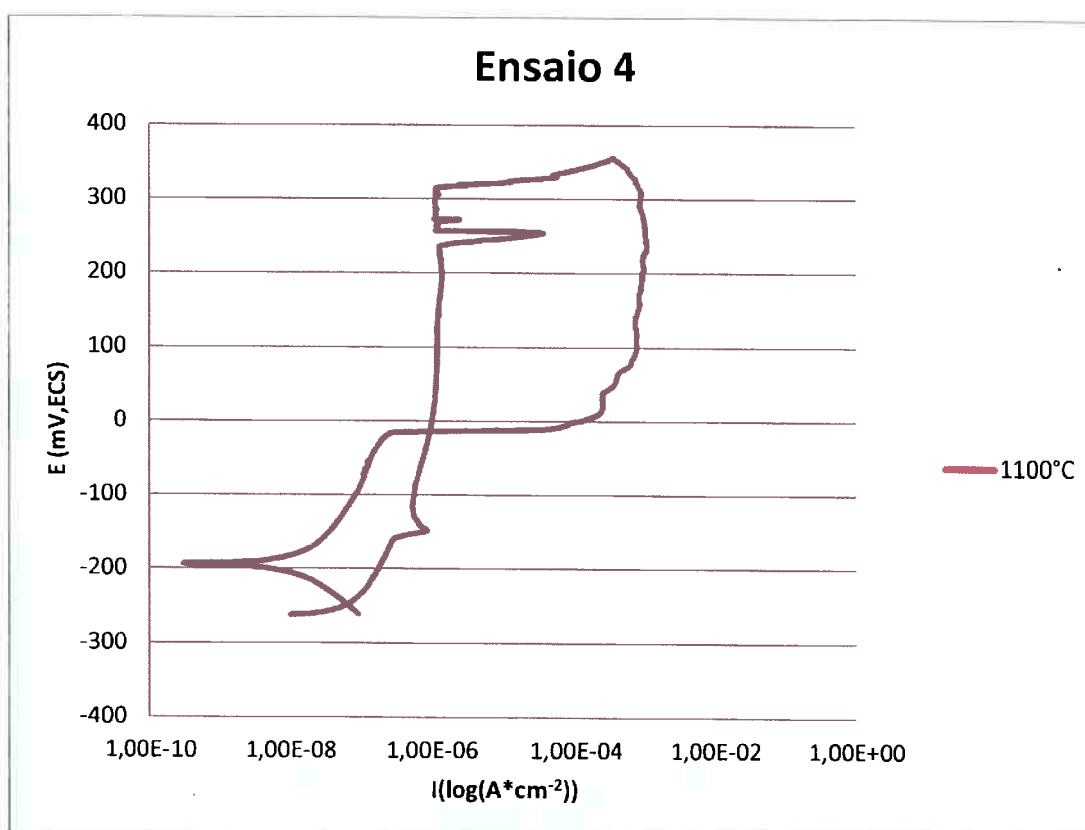


Figura 25. Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄ na condição temperatura de solubilização a 1100°C. Acabamento superficial: lixa #600, Ensaio 4.

5.5 Análise dos parâmetros do aço 298 obtidos para os diferentes tratamentos térmicos

A Figura 26 mostra que o potencial de pite médio é levemente dependente da temperatura de solubilização.

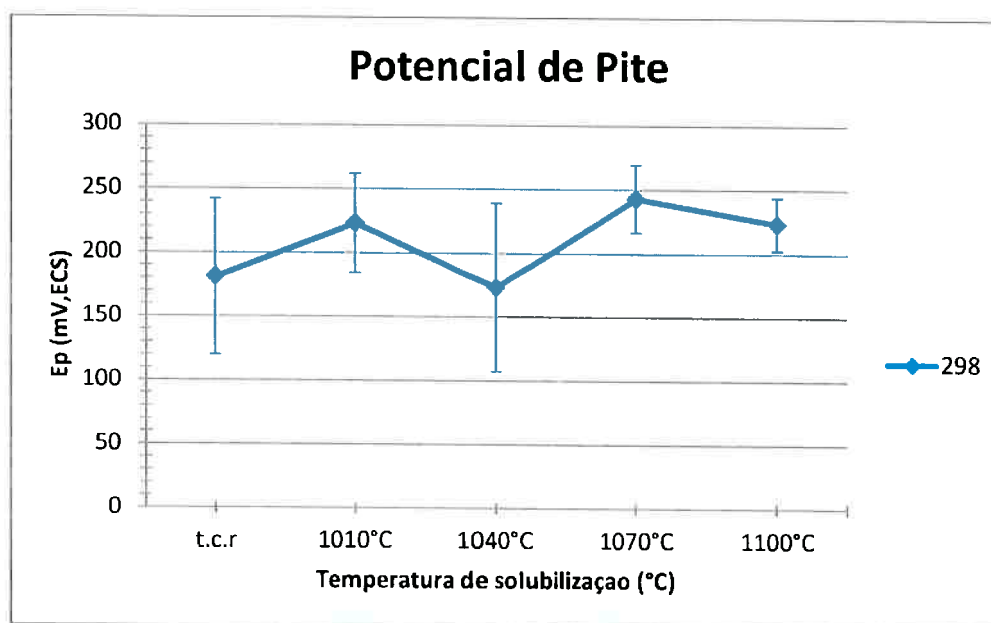


Figura 26. Potencial de pite (média de 10 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.

As temperaturas de solubilização mais baixas (1010°C e 1040°C) apresentaram desvio padrão elevados, colocando a resistência à corrosão por pite, na mesma posição do material t.c.r.

Por sua vez, os tratamentos a 1070°C e 1100°C originaram potenciais de pite médios mais altos e com menor desvio padrão. Sabe-se que os aços Cr-Ni-Mn podem apresentar estrutura de austenita-ferrita, que afeta a resistência à corrosão de aços inoxidáveis austeníticos 304L [31]

As Figuras 27 a 29 mostram que o potencial médio de corrosão, o potencial médio de proteção A e B, não são afetados pela temperatura de solubilização do aço 298.

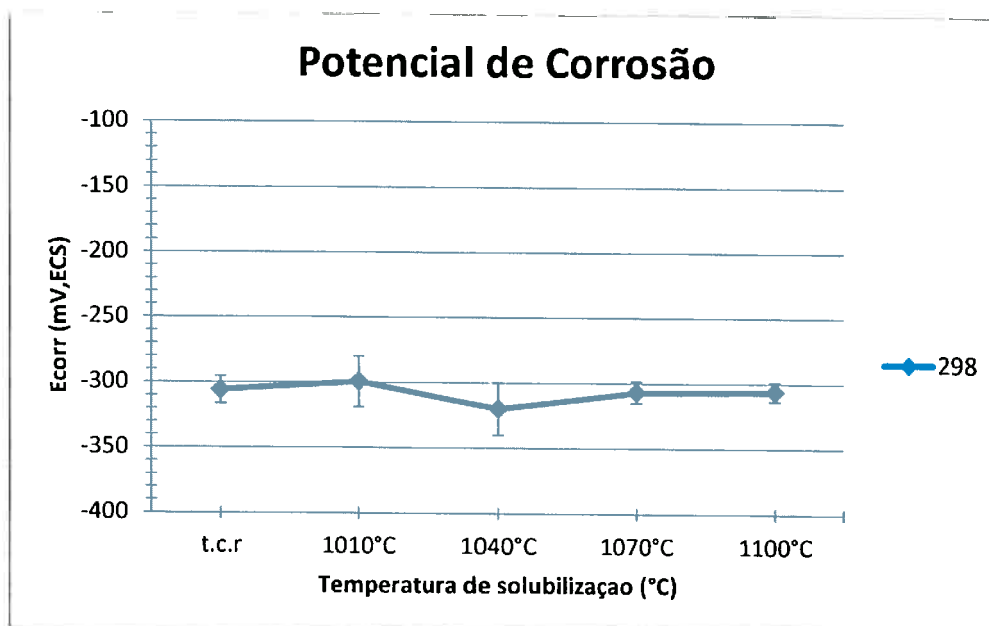


Figura 27. Potencial de corrosão (média de 10 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.

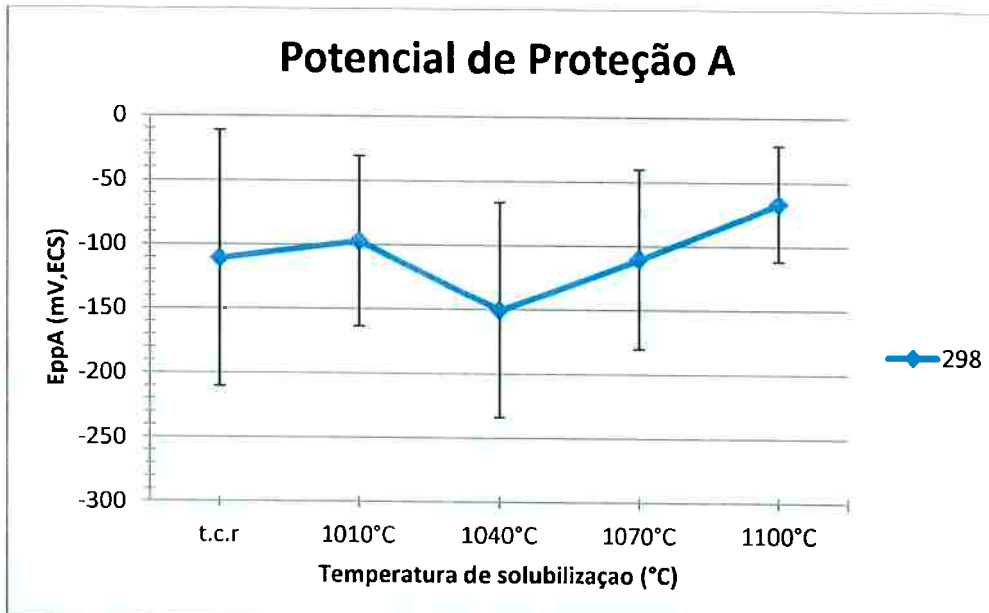


Figura 28. Potencial de proteção A (média de 10 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.

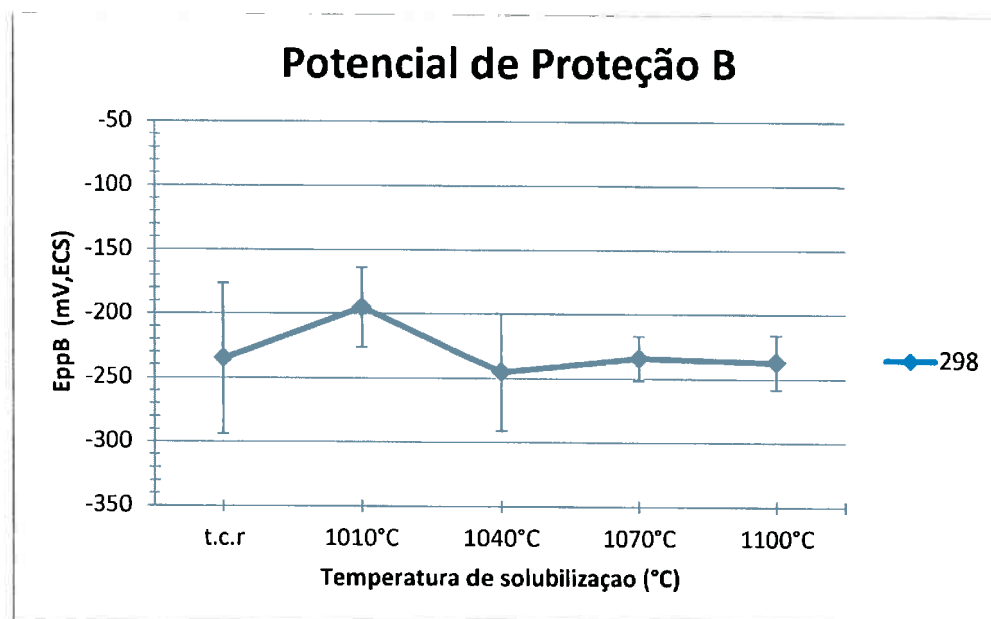


Figura 29. Potencial de proteção B (média de 10 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.

O potencial de corrosão manteve-se constante com a temperatura de solubilização; os valores médios ficaram entre -350 a -300 mV,ECS.

O potencial de proteção A apresentou alto desvio padrão, no entanto, é possível notar que as temperaturas de solubilização mais altas, levaram à diminuição do desvio padrão e ao aumento no valor médio do potencial de proteção A.

Inicialmente, poder-se-ia pensar que isso é uma melhora no desempenho da resistência à corrosão por pite. Infelizmente, o potencial de proteção B não confirma esse comportamento. Através da Figura 12, observa-se que o potencial de proteção B apresentou comportamento praticamente constante (valores médios entre -250 a -200 mV,ECS), com a temperatura de solubilização, sendo a única diferença, a diminuição do desvio padrão, que foi menor para as temperaturas mais elevadas denotando talvez, uma maior homogeneização do material quando solubilizado em temperaturas mais elevadas.

O potencial de proteção é importante, pois é um fator de segurança em que é possível saber se haverá a nucleação ou crescimento de pites. Abaixo do potencial de proteção, um pite novo não surge e pites que já existem não crescem. Entretanto,

nota-se que EppA apresenta desvios padrão muito elevados, o que não o torna um bom fator de segurança. O EppB apresenta desvios padrão menores e seu potencial foi sempre menor que o EppA, por isso é mais seguro utilizar o EppB como fator de segurança.

5.6 Análise dos parâmetros do aço 304L obtidos para os diferentes tratamentos térmicos

A figura 31 mostra que o potencial médio de pite do 304L é ainda menos afetado, pela temperatura de solubilização, do que o aço 298. Observa-se que o potencial de pite se mantém em um valor aproximadamente constante, com desvio padrão pequeno. A exceção foi o valor obtido para temperatura de solubilização de 1040°C, em que o valor medido foi levemente superior, com desvio padrão elevado.

A figura 32 indica que o potencial de corrosão é alterado com as diferentes temperaturas de solubilização. Apresenta valores mais baixos para as condições tal como recebido e temperatura de solubilização de 1010°C. Com o aumento da temperatura de solubilização, 1040°C, 1070°C e 1100°C, houve um aumento do potencial de corrosão, mantendo o desvio padrão pequeno.

O aumento da temperatura de solubilização aumenta a velocidade de dissolução da ferrita delta [31] (figura 30), sendo obtidas menores frações volumétricas de ferrita. Portanto, pode-se esperar que para temperaturas de solubilização mais elevadas, a proporção de ferrita delta no material diminui. De fato, utilizando-se um ímã, pela simples atração magnética, foi possível verificar que as condições solubilizadas apresentaram menor magnetismo, portanto, menores quantidades de ferrita. Presume-se que a presença de ferrita delta pode acarretar diferenças no potencial de pite. Uma hipótese é que a matriz sem precipitação de ferrita delta é uma matriz austenítica mais rica em cromo e, por isso, mais resistente à corrosão por pite. No caso do aço 304L não foi observada variação do potencial de pite, mas para o aço 298, foi notado um pequeno aumento do potencial de pite para os tratamentos nas temperaturas mais altas (potencial de pite médio levemente mais

alto). Provavelmente, a diminuição do teor de ferrita delta explique esse comportamento.

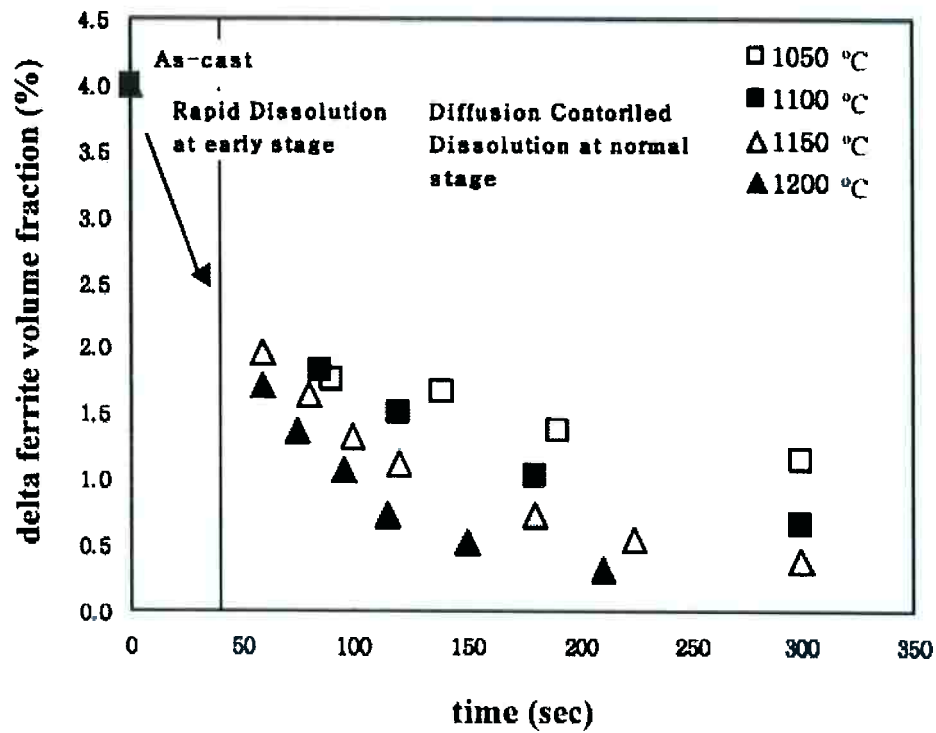


Figura 30. Variação da fração de ferrita delta para diferentes temperaturas em função do tempo [31]

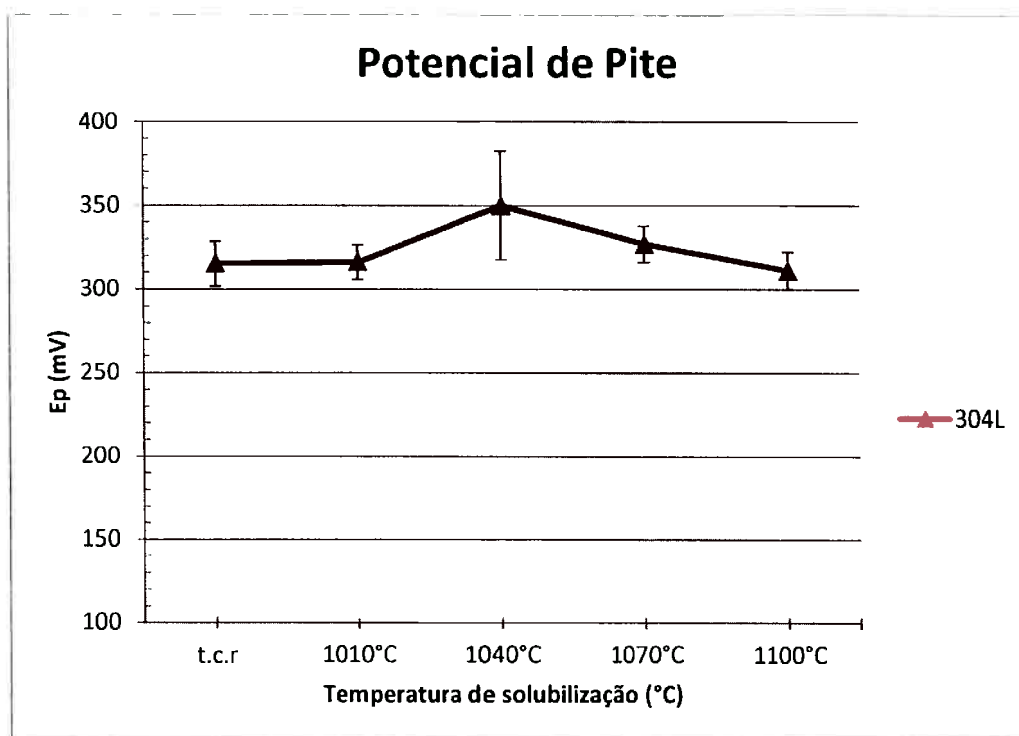


Figura 31. Potencial de pite (média de 5 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.

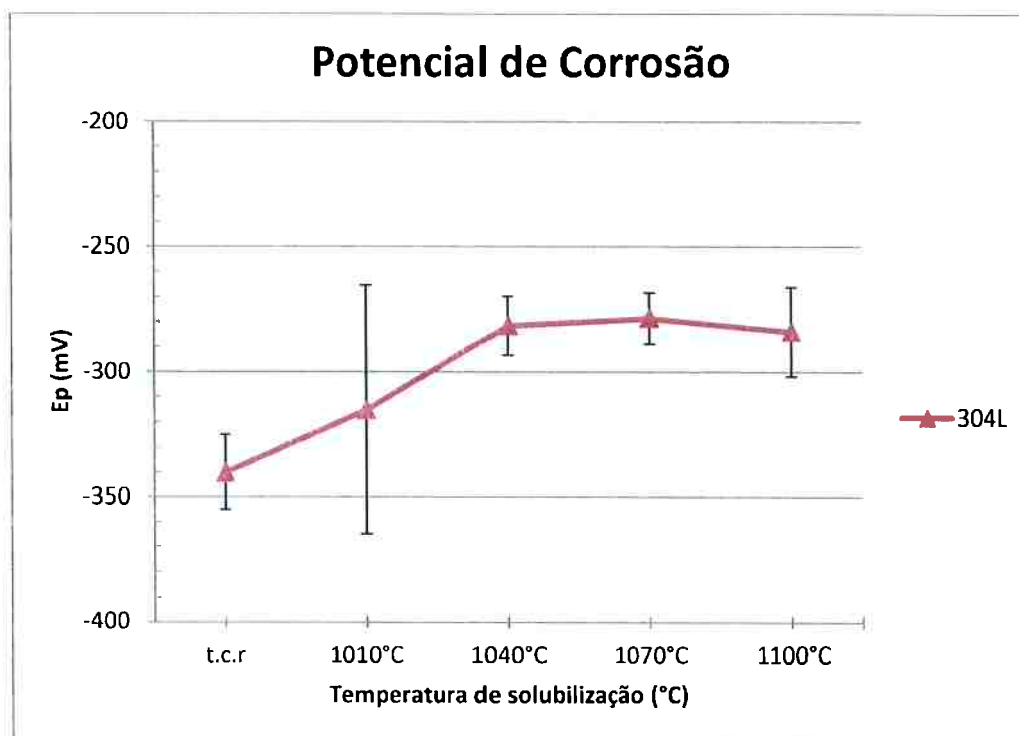


Figura 32. Potencial de corrosão (média de 5 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.

As figuras 33 e 34 mostram o potencial de proteção A e B do material. O aço apresentou alto desvio padrão e, com exceção do dado obtido na condição tal como recebido da usina, houve melhoras nas temperaturas de solubilização mais elevadas (1070°C e 1100°C). O fato de os valores obtidos após a solubilização do material e na condição tal como recebido serem semelhantes, pode indicar que o aço 304L apresenta uma maior homogeneidade, na condição tal como recebido, do que o aço 298.

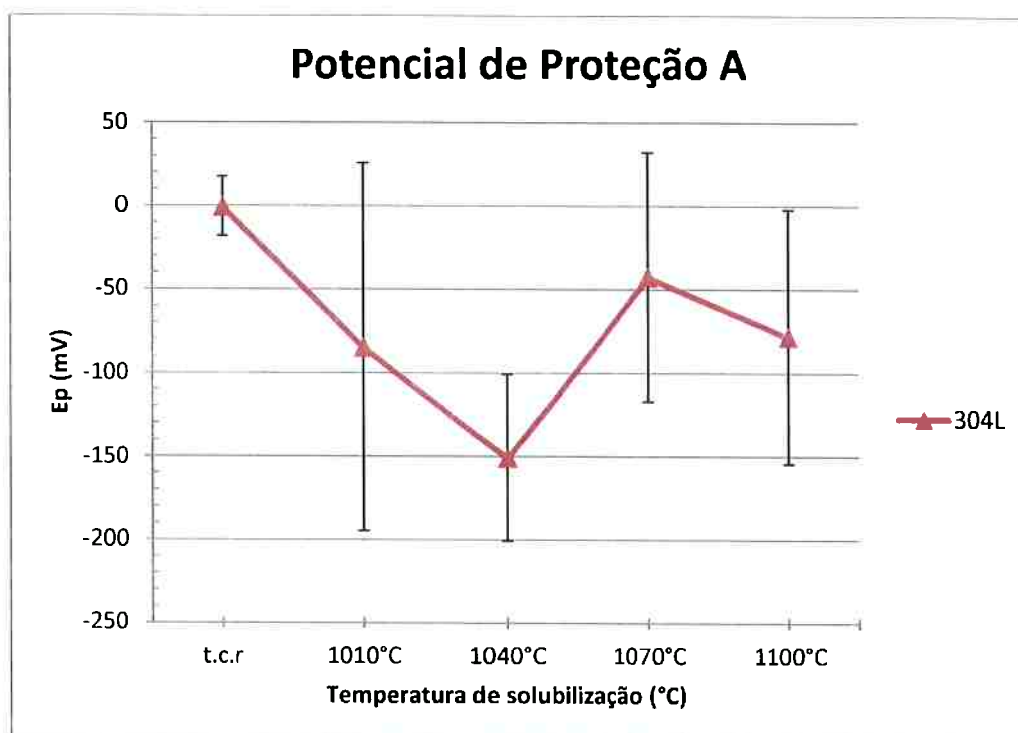


Figura 33. Potencial de proteção A (média de 5 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.

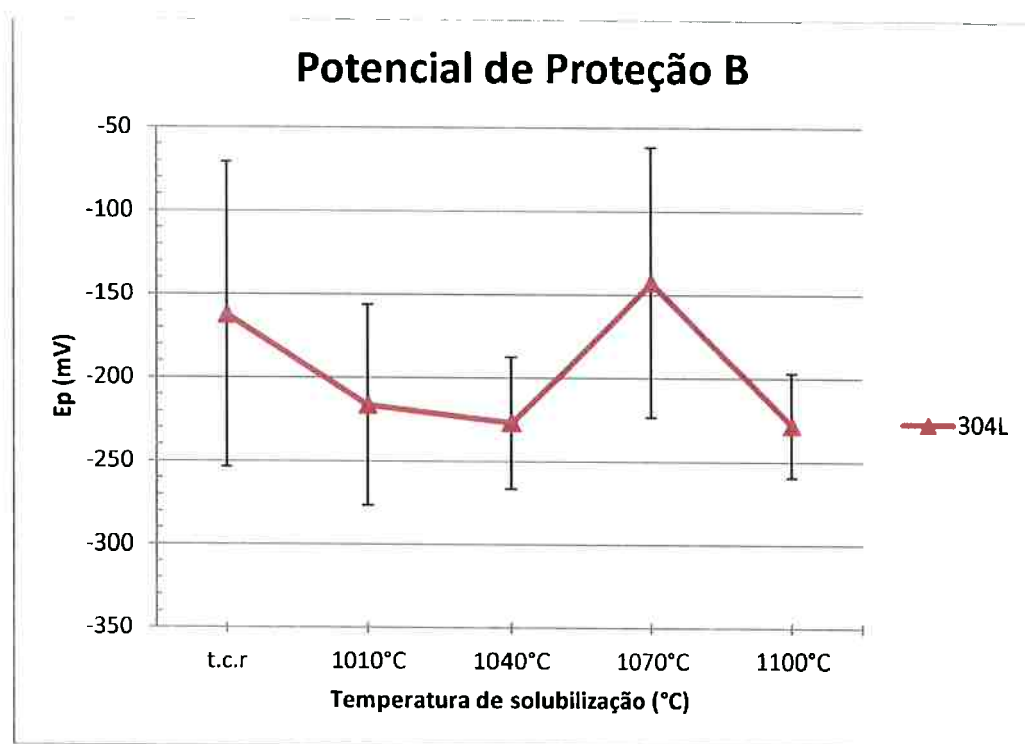


Figura 34. Potencial de proteção B (média de 5 ensaios) com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.

5.7 Comparação entre os aços 298 e 304L

A figura 35 evidencia que nas condições testadas (eletrólito com 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄), o aço 304L é mais resistente à corrosão por pite, do que o aço 298, pois apresenta potencial de pite mais elevado e desvio padrão menor. Devido a isso, o aço 298 pode substituir o aço 304L somente em ambientes menos agressivos.

O melhor desempenho observado para o aço 304L, comparativamente ao 298, está relacionado à composição química destes materiais. A substituição de parte do Ni por Mn no aço 298 deve ser a principal razão da diminuição da resistência à corrosão observada. A adição de Ni tem a finalidade de garantir uma estrutura austenítica e também contribui para melhorar a resistência à corrosão por pite [6]; no entanto, sua adição em conjunto com a adição do Mn no aço 298 não foi suficiente para alcançar o efeito benéfico do Ni presente no aço 304L.

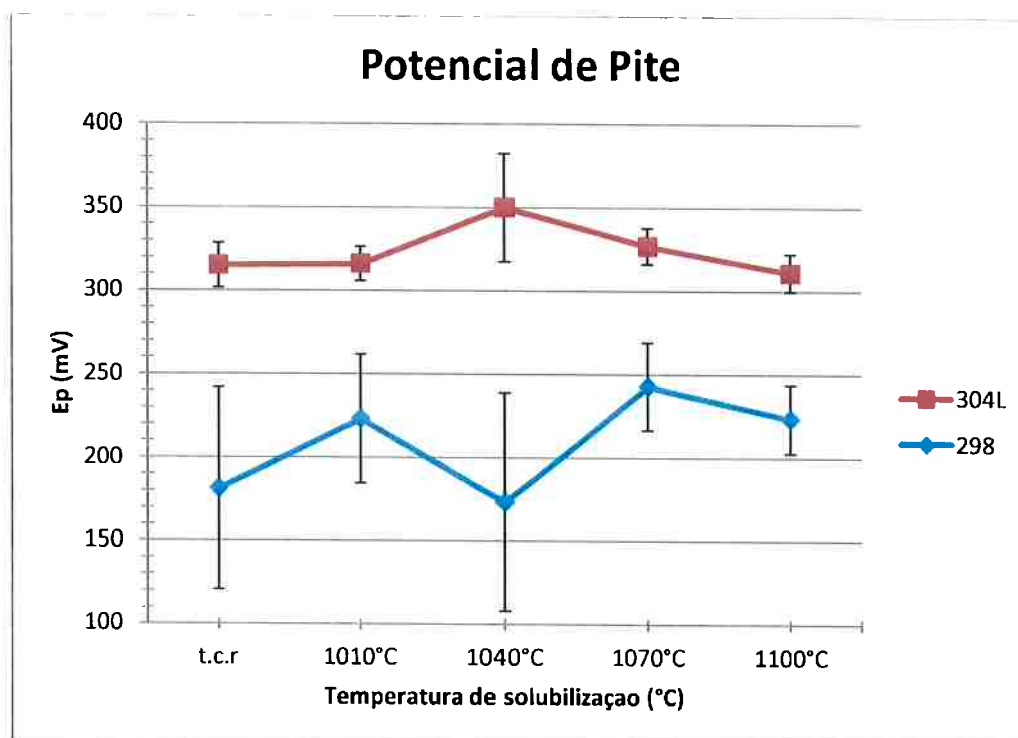


Figura 35. Potencial de pite dos aços 298 e 304L com seus respectivos desvios padrão em função da temperatura de solubilização.

5.8 Exame da morfologia de pite do aço 298

Nas figuras 36 a 38, observam-se aglomerações de pites. Neste caso, notam-se partes mais escuras, manchadas, logo abaixo dos pites. Isso se deve ao escorrimento do líquido carregado em íons cloreto, e de pH baixo depois de permanecer certo tempo dentro do pite superior. Este líquido quebra a camada passiva e favorece a formação de outros pites logo abaixo do primeiro.

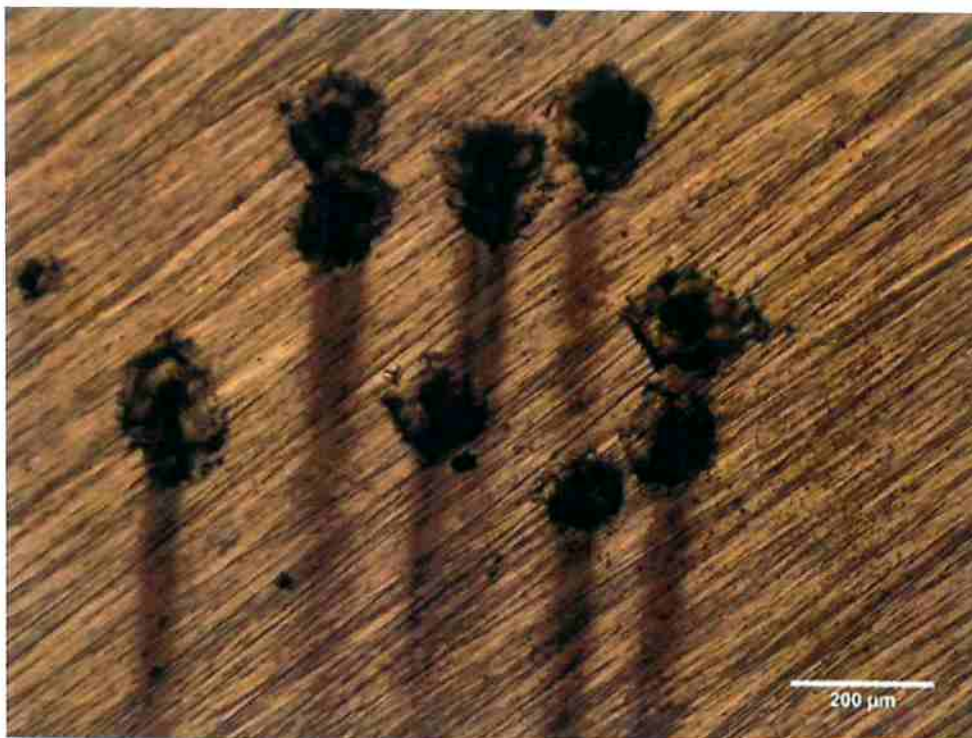


Figura 36. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 298 visualizados com aumento de 100x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites e manchas devido ao escoamento do eletrólito no interior dos pites formados.

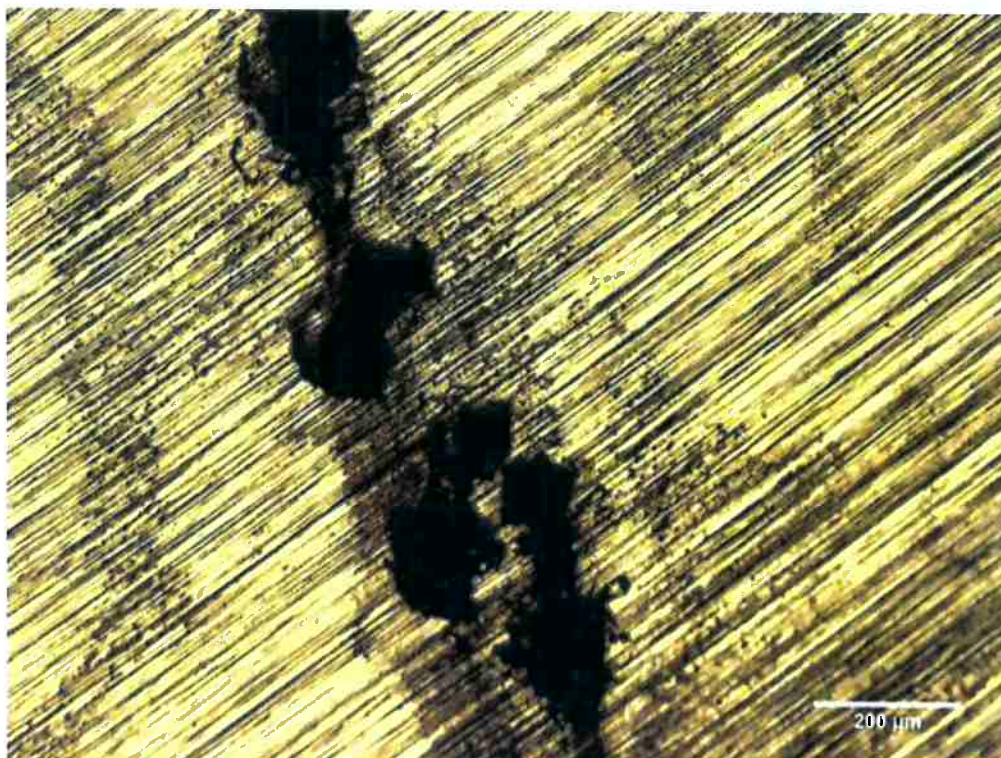


Figura 37. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 298 visualizados com aumento de 100x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites e manchas devido ao escoamento do eletrólito no interior dos pites formados.

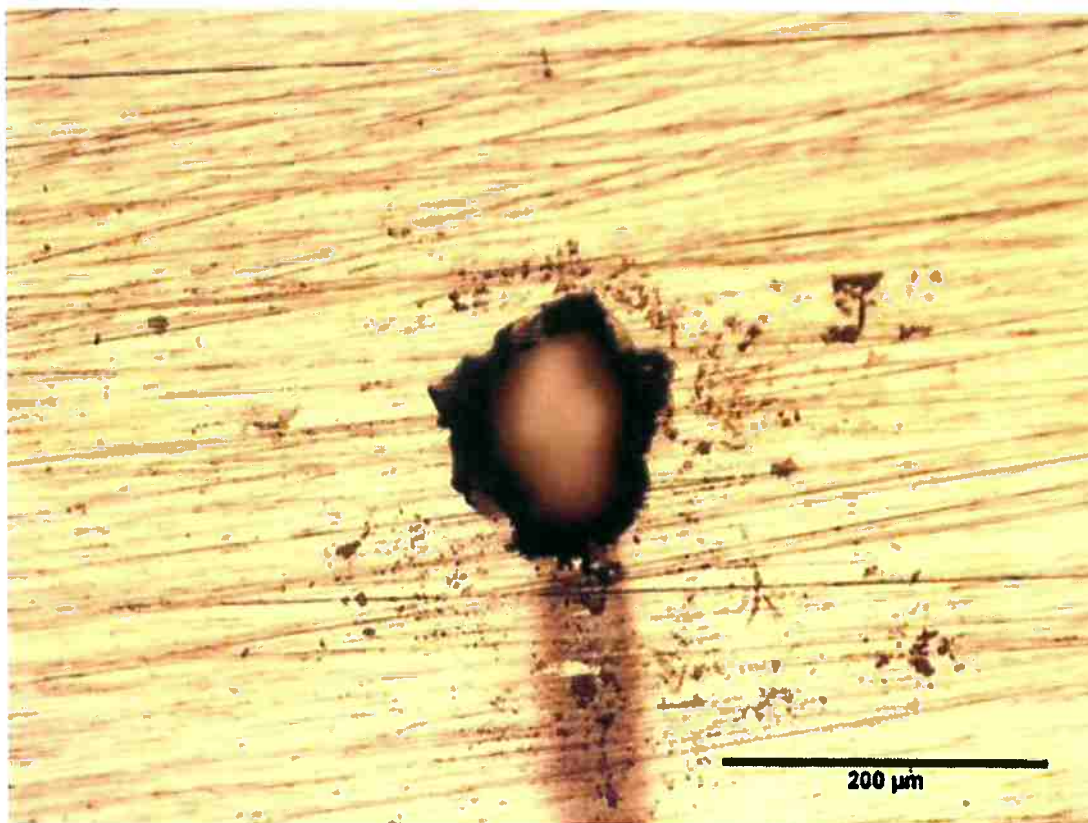


Figura 38. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 298 visualizados com aumento de 200x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pite e manchas devido ao escoamento do eletrólito no interior dos pites formados.

5.9 Exame da Morfologia de pite do aço 304L

Nas figuras 39 a 41, observa-se a formação de pites resultantes da polarização potenciodinâmica cíclica. Os pites aparentam ser menores e menos profundos do que no aço 298. Não se visualizou escoamento do eletrólito do interior dos pites, e estes se apresentaram de forma mais distribuída, não ficando concentrado numa determinada área.

O fato dos pites serem menores e menos profundos indica que nessas mesmas condições, a velocidade de crescimento dos pites é menor no 304L. Estes pites, mais rasos, não acarretaram em manchas oriundas do escoamento do eletrólito como visto no aço 298.



Figura 39. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 304L visualizados com aumento de 100x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites sem escoamento do eletrólito no interior dos pites formados.



Figura 40. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 304L visualizados com aumento de 100x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites sem escoamento do eletrólito no interior dos pites formados.



Figura 41. Pites formados após polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,6M NaCl + 0,15 Na₂SO₄ do aço austenítico 304L visualizados com aumento de 200x. Acabamento superficial: lixa #600. Notam-se pites sem escoamento do eletrólito no interior dos pites formados.

6. Conclusões

A partir do presente trabalho, conclui-se que as temperaturas de solubilização mais altas (1070°C e 1100°C) aumentaram (levemente) o potencial de pite do aço 298, comparativamente à condição tal como recebida da usina (t.c.r) e dos tratamentos de solubilização realizados a 1010°C e 1040°C. Para o aço 304L, não foram encontradas diferenças significativas do potencial de pite em função da temperatura de solubilização.

A comparação entre os aços revelou que o aço 304L apresenta melhor resistência à corrosão por pite, em 0,6M NaCl + 0,15M Na₂SO₄, do que o aço Cr-Ni-Mn (298). Entretanto, para condições corrosivas não tão agressivas, o aço 298 é um forte candidato a substituir o aço 304L devido as melhores propriedades mecânicas e a economia no material utilizado para a fabricação destes aços.

.

7. Referências Bibliográficas

- [1] ISFF, "A New European 200 Series Standard to substitute 304 austenitics?".
- [2] MineralPrices, [Online]. Available: <http://www.mineralprices.com>. [Acesso em 30 Maio 2012].
- [3] London Metal Exchange, [Online]. Available: <http://www.lme.com/nickel.asp>. [Acesso em 30 Maio 2012].
- [4] London Metal Exchange Graph, [Online]. Available: http://www.lme.com/nickel_graphs.asp. [Acesso em 30 Maio 2012].
- [5] Metals Handbook, "Corrosion," Ninth Edition ed., vol. 13, ASM Handbook, 1989, pp. 547-554.
- [6] Sedricks, A.J., "Corrosion of stainless steels," Segunda ed., Cidade ou Editora, 1996, p. 1.
- [7] Euro Inox, "Austenitic Chromium Manganese Stainless Steels - A European Approach," Brussels, 2010.
- [8] ISFF, "New 200-series steels: An opportunity or a threat to the image of stainless steel?," 2005.
- [9] Santana, André Luiz, "Relatório Anual," 2009.
- [10] Braga, Ricardo Silveira, "Auto-redução de minérios brasileiros de manganês. Tese de Doutorado apresentada a EPUSP," São Paulo, 2005.

- [11] Sampaio, João Alves, et al., "Rochas Minerais Industriais: Parte 2 - Usos e Especificações," CETEM.
- [12] Harben, P. W., "The Industrial Minerals Handybook: A guide to markets, specifications & prices," 2002.
- [13] IBRAM, "Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira," 2010.
- [14] Jacques Charles, "The New 200-series: An alternative answer to Ni surcharge? Dream or Nightmare?," 2005.
- [15] Nunes, Laerce de Paula, "Fundamentos de Resistência à Corrosão," Rio de Janeiro, Interciência, 2007, p. 4.
- [16] L.L.Sheir, "Economic Aspects of Corrosion," vol. 3, pp. 3-7.
- [17] Fontana, M.G., "Corrosion Engineering," Mc Graw Hill, Greene, 1978, pp. 51-54.
- [18] Lewis M.H, 1965 apud Hernández, J.W.C, "Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos," São Paulo, 2012, p. 115.
- [19] Folckhard, E. 1988 apud Hernández, J.W.C, "Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos," São Paulo, 2012, p. 115.
- [20] José Wilmar Calderón Hernández, Tese de Mestrado, "Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos," São Paulo, 2012.

- [21] Weast,R., 1988 apud Hernández, J.W.C, “Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos,” São Paulo, 2012.
- [22] Szlarska-Smialowska, 1986 apud Hernández, J.W.C, em *Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos*, São Paulo, 2012.
- [23] Chao,C.Y; Lin, L.F and Macdonal, D.D.,J. 1981 apud Hernández, J.W.C, “Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos,” São Paulo, 2012.
- [24] Marcus, P., 2002 apud Hernández, J.W.C, “Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos,” São Paulo, 2012.
- [25] Szklarska Smialowska. Z., “Pitting and Crevice Corrosion,” NACE, 2005.
- [26] T.Hoar, “The relationship between anodic passivity, brigtening and pitting v.5,” pp. 279-289.
- [27] Speidel, M.,2006 apud Hernández, J.W.C, “Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos,” São Paulo, 2012.
- [28] ASM Handbook V13.A, “Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection,” 1989, p. 237.
- [29] American Society for Testing and Materials, “Standard Practices for Detecting Suscepibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.,” ASTM A262,

West Conshohocken, Pennsylvania - USA, 2010.

- [30] Byung. S, R et al, "The effect of delta ferrite on fatigue cracks in 304L steels," Elsevier, South Korea, 2000.
- [31] G.Brouwer et al, "Dissolution kinetics of delta ferrite in AISI304 stainless steels produced by strip casting process.," South Korea, 2003.