

FELIPE FONSECA DE OLIVEIRA LIMA

**ESTUDO COMPARATIVO DA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DOS
AÇOS INOXIDÁVEIS 298 E 439**

São Paulo

2013

**ESTUDO COMPARATIVO DA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DOS
AÇOS INOXIDÁVEIS 298 E 439**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título de
Graduação em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo
2013

Resumo

O trabalho visa comparar a resistência à corrosão por pite de dois aços inoxidáveis distintos em meio contendo cloreto e sulfato, utilizando ensaios de polarização potenciodinâmica. O estudo foi realizado para os aços inoxidáveis austenítico 298 - 17Cr-6Mn-5Ni-1,6Cu e ferrítico 439 - 17Cr-Ti-Nb. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados em potenciostato PAR 273A, em eletrólitos contendo NaCl (0,1M, 0,2M, 0,4M e 0,6M) mais Na₂SO₄ em teor fixo de 0,1M. As curvas permitiram a determinação do potencial de pite. A morfologia de corrosão foi examinada em microscópio óptico após ensaio de polarização potenciodinâmica. Ambos os aços apresentam uma variação do potencial de pite decrescente em relação ao teor de cloreto, como esperado. Apesar dos aços estudados pertencerem a classes distintas, com significativa diferença de composição química e microestrutural, o comportamento dos aços foi similar nas soluções mais concentradas em cloreto; no entanto, a concentração de 0,1M NaCl apresentou uma diferença entre o potencial de pite dos aços, onde o aço 17Cr-Ti-Nb teve melhor desempenho. Além disso, a dispersão entre os valores de potenciais de pite, para esse material, foi menor que a dispersão encontrada para o aço 17Cr-6Mn-5Ni-1,6Cu. Em soluções com menores concentrações de cloreto é, portanto, esperado melhor desempenho do aço inoxidável ferrítico 17Cr-Ti-Nb, comparativamente ao austenítico, 17Cr-6Mn-5Ni-1,6Cu.

Palavras-chave: corrosão por pite; aço inoxidável cromo-manganês; aço inoxidável ferrítico contendo titânio e nióbio; cloreto; sulfato.

Abstract

This work aim to compare the pitting resistance corrosion of two different stainless steels in the presence of chloride and sulfate using the technique of potentiodynamic polarization. The study was made using samples of austenitic stainless steel 298 (17Cr-6Mn+5Ni-1,6Cu) and ferrítico 439 (17Cr-Ti-Nb). The tests of potentiodynamic polarization were made using the potentiostat PAR 273A and an electrolyte of NaCl (0,1M; 0,2M; 0,4M and 0,6M) and Na₂SO₄ fixed in 0,1M. The results allowed to determine the pitting potential of both stainless steels. The morphology of corrosion was studied in optical microcopy after potentiodynamic polarization assay. Both stainless steels presented a decreasing variation of pitting potential compared to the chloride content, with was expected. Even though the stainless steels belonged to two different classes, that mean different chemical composition and microstructure, they both behaviors similarly in high chloride content conditions, however in low chloride content (0,1M) the 17Cr-Ti-Ni showed a better performance. Furthermore the values of pitting potential presented a lower dispersion for 439 stainless steel when compared to the 298 stainless steel. In solution with low chloride content we can expect a better performance for the 17-Cr-Ti-Nb ferrítico stainless steel compared to the 17Cr-6Mn6Ni-1,6Cu austenitic stainless steel.

Key words: pitting corrosion; chrome-manganese stainless steel; ferritic stainless steel containing titanium and niobium; chloride; sulfate.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estabilidade da austenita a 1075°C para aços da série 200.(Charles 2010).....	18
Figura 2 – Mecanismo de crescimento de pite. (Fontana e Greene 1978)	20
Figura 3 – Curvas de polarização mostrando o efeito do teor do íon sulfato na corrosão por pite do aço 18Cr-8Ni em solução contendo teor fixo de 0.1M NaCl. (LECKIE e UHLIG 1966)	22
Figura 4 – Esquema da célula plana utilizada no presente trabalho. (Cordeiro 2001).....	25
Figura 5- Micrografias ópticas do aço 298 polido até pasta diamante 1 µm com aumento de 200x. É possível notar a presença de inclusões. A figura (a) mostra uma micrografia da face da chapa enquanto a figura (b) mostra a transversal da chapa. Nota-se que a quantidade de inclusões é maior na face da chapa.....	28
Figura 6 – Micrografia óptica do aço 298 após ataque eletrolítico em ácido oxálico (10%). Nota-se a presença de grãos recristalizados de austenita e a presença de maclas. Em (a), são encontradas inclusões, alinhadas no sentido da laminação. Em (b), nota-se que os contornos de grão estão livres de precipitados de carbonetos de cromo – estrutura tipo degrau.	30
Figura 7 – Micrografia óptica do aço 298 com aumento de 500x. Percebe-se que a seção transversal (b) possui maior fração de ferrita se comparado ao caso da face da chapa (a). Algumas ferritas estão indicadas pelos círculos tracejados.	31
Figura 8 – Imagens de elétrons retroespalhados do aço 298 na face (a) e na transversal (b). Percebe-se a grande diferença na quantidade de ferrita presente nos corpos de prova. Nota-se também o alinhamento na direção de laminação da ferrita no caso transversal.	33
Figura 9 - Micrografia obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura do aço 298 na face mostrando uma inclusão típica encontrada com sua respectiva espectroscopia.....	35
Figura 10 - Micrografia obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura do aço 298 na seção transversal onde se observa uma inclusão de sulfeto de Mn e a respectiva espectroscopia.	36
Figura 11 - Micrografias ópticas do aço 439 polido até pasta diamante 1 µm com aumento de 200x. É possível notar diversas inclusões.....	37
Figura 12 - Micrografia óptica do aço 439 após ataque eletrolítico em ácido oxálico (10%). Em (a), nota-se que a microestrutura é constituída por grãos de ferrita recristalizados. Em (b) nota-se que os contornos de grão estão livres da precipitação de carboneto de cromo, constituindo estrutura do tipo degraus. Notam-se diversos pites de ataque, que podem ser inclusões dissolvidas ou precipitados de outras fases.	39

Figura 13 – Exemplos de curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os aços 298 e 439 em dois dos eletrólitos testados: (0,2M NaCl + 0,1M Na ₂ SO ₄) e (0,6M NaCl + 0,1M Na ₂ SO ₄).....	40
Figura 14 – Variação do potencial de pite em função do teor de cloreto, num eletrólito com teor constante de sulfato (0,1M Na ₂ SO ₄), para os aços 298 e 439.	42
Figura 15 – Aspecto dos pites formados. Exame em microscópio óptico. Nota-se a superfície com riscos de lixa #600 e alguns pites formados.	43
Figura 16 - Potenciais de pite obtidos por (Calderón- Hernández 2012) mostrando que para baixos teores de sulfato a resistência à corrosão por pite é melhor para o aço 304L, enquanto que para maiores adições de sulfato, o aço 298 supera o aço 304L. (Calderón- Hernández 2012).....	45
Figura 17 - Potenciais de pite obtidos por Santos (2012) em solução contendo 0,6M NaCl com adição de 0,8M Na ₂ SO ₄ . Os resultados mostraram que o efeito inibidor do sulfato é mais pronunciado para o aço 298, chegando inclusive a tornar esse aço mais resistente à corrosão por pite do que o aço 304L.....	45

Lista de Tabelas

Tabela I - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis 439 (MatWeb 2013) e 304L (Sedriks 1996).....	17
Tabela II - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis 298 (Calderón-Hernández 2012) e 304L (Sedriks 1996)	18
Tabela III - <i>Composição química dos aços estudados, em % em massa.</i>	23
Tabela IV – Tabela mostrando o percentual de Cr encontrado através de análise por EDS no aço 298 para amostras da face e da seção transversal.	32
Tabela V – Composição química da matriz austenítica e da fase ferrita do aço 298 obtido através de análise por EDS; transversal da chapa.	34
Tabela VI - Composição química de uma inclusão típica encontrada no aço 298 (face).....	34
Tabela VII – Composição química da inclusão de sulfeto de Mn encontrada na seção transversal.....	37
Tabela VIII – Valores de E_p (mV,Ag/AgCl) para o aço 298 em 0,1M, 0,2M, 0,4M e 0,6M NaCl contendo 0,1M Na_2SO_4	41
Tabela IX – Valores de E_p (mV,Ag/AgCl) para o aço 439 em 0,1M, 0,2M, 0,4M e 0,6M NaCl contendo 0,1M Na_2SO_4	41

Lista de Abreviaturas

Ecorr: potencial de corrosão

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva

Ep: potencial de nucleação de pelo menos um pite

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

Sumário

1. Introdução e Justificativa	10
2. Objetivo.....	12
3. Revisão Bibliográfica	12
3.1. Aços Inoxidáveis – tipos e aplicações	12
3.1.1. Tipos de aços inoxidáveis	13
3.2. Aço Inoxidável Ferrítico 439	15
3.3. Aço Inoxidável Austenítico contendo Manganês	17
3.4. Corrosão por pite	19
3.4.1. Mecanismos de Nucleação e Crescimento	19
4. Materiais e Métodos	23
4.1. Materiais	23
4.2. Métodos	24
5. Resultados.....	27
5.1. Caracterização Microestrutural	27
5.2. Ensaio de Corrosão por Pite	40
5.3. Morfologia de corrosão	42
6. Discussão	44
7. Conclusão.....	46
8. Agradecimentos.....	47
9. Referências.....	47
APÊNDICE 1.....	51
APÊNDICE 2.....	54

1. Introdução e Justificativa

A resistência à corrosão é o que diferencia os aços inoxidáveis dos aços convencionais e dela que provém sua importância para a indústria. O presente trabalho pretende contribuir para ampliar os conhecimentos sobre a resistência à corrosão por pite de dois aços inoxidáveis ainda pouco estudados pela literatura: o aço 17Cr-Ti-Nb (um AISI 439 modificado), da família de inoxidáveis ferríticos e um aço 17Cr-6Mn-5Ni-1,6Cu (designado 298) da família dos inoxidáveis austeníticos.

Foi a adição de Cr ao aço carbono que ocasionou o aparecimento dos aços inoxidáveis ferríticos (Schweitzer 2007). O nome é devido a sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, a mesma do ferro em temperatura ambiente. Para obter-se propriedades desejadas quanto à resistência mecânica e à corrosão, algumas especificações podem conter Ti, Nb e Mo. Este é o caso do aço AISI 439 modificado, que contém Ti e Nb.

O Ni é o principal elemento estabilizador da fase austenítica dos aços inoxidáveis e seu histórico comercial é de fortes oscilações; o valor da tonelada oscilou entre 9.000 e 55.000 US \$ aproximadamente entre 2007 e 2013, segundo a bolsa de Londres, LME (*London Metal Exchang*) (LONDON METAL EXCHANGE 2013). Outro elemento com esta função é o Mn, que pode ser considerado como possível substituto do Ni. Essa substituição é de uma importância maior ainda para o Brasil, que está dentro do grupo dos cinco maiores produtores de Mn no mundo (INTERNATIONAL MANGANES INSTITUTE 2011). Os aços inoxidáveis austeníticos contendo Mn, como elemento austenitizante em substituição à parte do teor de Ni, são conhecidos como aços da série 200. Os aços dessa série foram desenvolvidos nos anos trinta, tornando-se conhecidos durante a guerra da Coreia, devido à escassez de Ni, sendo utilizados apenas com fins militares. A nova escassez do Ni, na década de 70, trouxe de volta a procura por estes aços. Com a tecnologia AOD (Argon Oxygen Decarburization), recém-inventada na época, a adição de

N, outro elemento austenitizante, foi facilitada e também mais lucrativa, comparativamente à adição de Mn. Entretanto, novamente com o fim da escassez de Ni, voltou-se a utilizar os aços da série 300. Durante os seguintes trinta anos o aço 304 se consolidou como o aço padrão da família dos aços inoxidáveis. Nos anos oitenta e noventa os aços da série 200 eram utilizados apenas em aplicações específicas onde era necessária a combinação de alta resistência (aproximadamente 30% maior que a do 304) e alta ductilidade. (Charles 2010), (Azevedo 2010),(Santos 2012) (Calderón- Hernández 2012)

Este trabalho está focado na avaliação da resistência à corrosão por pite, a qual consiste de uma forma de ataque localizado que após a 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. (Fontana e Greene 1978) Após nucleação do pite, seu crescimento ocorre por mecanismo auto-catalítico, onde a dissolução de íons de metal atrai íons cloreto que são hidrolisados pela água com consequente acidificação do eletrólito no interior do pite. (SEDRIKS 1996, p.102).

Assim, este trabalho pretende ampliar os conhecimentos do efeito de diferentes concentrações de cloreto sobre a resistência à corrosão por pite, dos aços inoxidáveis austenítico Cr-Mn-Ni-Cu, 298, e ferrítico Cr-Ti-Nb, 439 modificado.

2. Objetivo

Comparar a resistência à corrosão por pite em meio contendo cloreto e sulfato de dois aços inoxidáveis especiais: um austenítico contendo manganês, níquel e cobre, e outro ferrítico contendo titânio e nióbio, sendo ambos com 17%Cr.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Aços Inoxidáveis – tipos e aplicações

Aços inoxidáveis são aços conhecidos por sua resistência à corrosão, por isso são importantes em muitas indústrias como, por exemplo, a química, a petroquímica e de energia. (Sedriks 1996, p1)

As primeiras tentativas de adicionar cromo ao aço-carbono foram no começo dos anos de 1900, resultante da observação de que os aços contendo cromo eram mais resistentes à corrosão em ácido nítrico. Essa adição de cromo resultou no aparecimento dos aços inoxidáveis ferríticos. (Schweitzer 2007,p99)

Nos aços, a adição de carbono, nitrogênio, manganês e níquel estabilizam a fase austenítica enquanto o cromo, o molibdênio e o silício estabilizam a ferrita. (Talbot e Talbot 1997, p253)

3.1.1. Tipos de aços inoxidáveis

- Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são magnéticos e são menos dúcteis se comparados ao aço carbono. (Schweitzer 2007,101). Eles possuem entre 10% e 30% de cromo em sua composição o que lhes garante uma boa resistência à corrosão, porém acarreta uma perda em propriedades mecânicas. (Sedriks 1996, p37-38).

Os aços inoxidáveis ferríticos são ferromagnéticos e, em geral, são mais baratos que os outros tipos de aços inoxidáveis e são menos susceptíveis que os austeníticos à fratura por corrosão sob tensão e são dúcteis o suficiente para poderem ser laminados a frio em formas simples. São usados em ambientes onde a manutenção do brilho e da higiene são importantes. Algumas aplicações são: peças de automóveis e equipamentos domésticos. (Talbot e Talbot 1997, p279)

Os aços inoxidáveis ferríticos recebem este nome devido a sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que é a mesma do ferro em temperatura ambiente. Algumas especificações podem conter Ti, Nb e Mo para conferir propriedades particulares. Este é o caso do aço 439, que contém Ti e Nb, e que é um dos materiais estudados na presente pesquisa.

Existem três gerações de aços inoxidáveis ferríticos, separadas basicamente pelo teor de carbono, que está relacionado à tecnologia disponível na época em que estes aços foram desenvolvidos. A primeira geração possuía alto teor de carbono e nitrogênio, o que resulta em alto teor de cromo para estabilizar a estrutura ferrítica. A segunda geração possui teor médio de carbono e nitrogênio, além de elementos fixadores de carbono e nitrogênio, fazendo com que a estrutura seja completamente ferrítica. A terceira geração, chamada de aços superferríticos, possui teores baixos de carbono e nitrogênio e elementos estabilizadores como Ti e Nb, além de possuírem frequentemente Mo (Padilha 2002).

Os aços inoxidáveis ferríticos recebem tratamento térmico a diferentes temperaturas, conforme a composição, para se eliminar a sensitização. Porém devido à baixa solubilidade de intersticiais nestas ligas, o recozimento deve ser seguido de rápido resfriamento para minimizar a precipitação de carbonetos. (Honeycombe 1982)

-Aços Inoxidáveis Austeníticos

O aço inoxidável austenítico é o tipo de aço inoxidável mais usado e tem como características principais a adição do níquel, além do cromo. Não são magnéticos e não são endurecidos por tratamentos térmicos. São adequados para armazenar produtos alimentícios, componentes orgânicos e ácidos inorgânicos moderados e suportam a maioria das condições ambientais. (Schweitzer 2007, p102)

Existem ainda os aços inoxidáveis austeníticos conhecidos como aços da série 200, onde, em sua composição química, parte do Ni é substituída por Mn. (Sedriks 1996, p102-108). O aço 298, que é um dos materiais estudados neste trabalho, é um exemplo de aço inoxidável austenítico Cr-Mn.

-Aços Inoxidáveis Martensíticos

São aços com pelo menos 11,5% de cromo com estrutura austenítica em temperaturas elevadas que são endurecidos quando se transformam em martensita a partir do resfriamento adequado, que é a têmpera, e adquirem melhores propriedades de resistência mecânica aliada à tenacidade após tratamento de revenimento (Sedriks 1996, p53-54).

-Aços Inoxidáveis Duplex

São aços de baixo teor de carbono, derivados de ligas Cr-Mo ferríticas, e que têm sua composição balanceada de modo a se obter uma microestrutura mista de austenita e ferrita, resultando em aumento da resistência mecânica e de relativa alta resistência à corrosão.

- Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação

São aços endurecidos desenvolvidos pela demanda das indústrias aeronáutica, aeroespacial e militar que necessitavam de materiais com resistência à corrosão e dureza. (Sedriks 1996, p60). Podem ser endurecidos por tratamento térmico, tais como os martensíticos, os quais têm suas propriedades mecânicas melhoradas com a precipitação que ocorre durante o revenimento.

A seguir, estão apresentados detalhes dos aços empregados na presente pesquisa, que são os aços 439 (ferrítico contendo Ti e Nb) e 298 (austenítico contendo Cr-Mn-Ni-Cu).

3.2. Aço Inoxidável Ferrítico 439

O aço inoxidável ferrítico 439 se destaca pelas suas propriedades de resistência à corrosão e oxidação, sendo um material interessante para aplicação em sistemas de exaustão. Sua resistência à corrosão e oxidação é superior a do aço 409, daí sua aplicação em sistemas de exaustão de automóveis. A conformação mecânica do aço 439 também é superior a do 409: fato comprovado por ensaios de dobramento. A soldagem deste material requer cuidados especiais, para evitar fragilização: baixa entrada de calor na solda e aquecimentos antes da conformação mecânica são procedimentos para evitar a fragilização. (AKSteel 2007)

O aço inoxidável ferrítico 439 apresenta 18 a 20%Cr sendo resistente à corrosão sob tensão e apresenta resistência à corrosão por pite equivalente ao aço 304 e 316.(AKSteel 2007) Vale mencionar que os resultados, obtidos no presente trabalho, quando comparados com valores de potencial de pite desses aços, encontrados na literatura (Botton 2008), mostram que a resistência à corrosão por pite do aço 439 é inferior a dos aços 304 e 316 (o que é explicado pelo teor de Ni nesses aços e pela adição de Mo no aço 316).

A corrosão intergranular dos aços inoxidáveis ferríticos pode ser evitada através da adição de elementos de liga estabilizadores de C e N, tais como Ti e Nb. Esses elementos se combinam preferencialmente ao Cr, com o C e o N, precipitando carbonetos e nitretos de Ti e/ou Nb (Ogwu e Davies 1997).

A relação entre elementos intersticiais e elementos estabilizadores foi determinada experimentalmente para a liga 18%Cr–2%Mo, como sendo a seguinte equação (Lee 1986): $Ti \text{ ou } Nb = 0,2 + 4(C + N)$.

Lee (1986) determinou que o aço Fe-17%Cr estabilizado com Ti ou Nb é imune à corrosão intergranular quando apresenta uma relação entre Ti ou Nb e (C + N) maior que 9 (nove).

Tomari et al. (1982) determinaram os níveis de Ti necessários para estabilizar aços inoxidáveis ferríticos com teores entre 13% e 18% de Cr como sendo:

$Ti \geq 15(C + N)$, aço com 13%Cr e

$Ti \geq 15(C + N)$ e $Ti \geq 0,25\%$, aço com 18%Cr.

Esses valores são maiores do que os estequiometricamente necessários. Tomari et al. (1982) explicaram o resultado como sendo devido à dificuldade do Ti de se combinar com o C e o N durante resfriamentos rápidos a partir das altas temperaturas. Em condições de resfriamento lento (no forno), no intervalo de temperaturas onde ocorre a precipitação de TiC e TiN (1000°C a 900°C), o teor de Ti necessário é de $5,9(C + N)$.

A Tabela I mostra as propriedades mecânicas do aço 439 comparadas ao aço 304L. Nota-se que o aço 439 possui menor alongamento e limite de resistência e maior limite de alongamento quando comparado ao aço 304L.

Tabela I - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis 439(MatWeb 2013) e 304L(Sedriks 1996).

Propriedade	439	304L
Alongamento	22%	55%
Limite de resistência (MPa)	485	558
Limite de alongamento 0,2% (MPa)	275	269

3.3. Aço Inoxidável Austenítico contendo Manganês

Conforme mencionado anteriormente (item da Introdução), os aços inoxidáveis austeníticos contendo Mn como elemento austenitizante, em substituição à parte do teor de Ni, são conhecidos como aços da série 200. Foi desenvolvida nos anos trinta, tornando-se conhecida durante a guerra da Coréia devido a escassez de Ni que era utilizado apenas com fins militares. (Charles 2010).

O elevado consumo de aços inoxidáveis – provocado pela China – tem levado aos produtores e consumidores a procurar as alternativas mais baratas, uma delas é a série 200, que apresenta relativo baixo teor de Ni e Cr.(Charles 2010)

A possibilidade de substituição do Ni por Mn, de modo a se manter a estrutura austenítica, acaba por limitar o teor de Mn nesses aços. A Figura 1 mostra que baixas quantidades de níquel mesmo com altas quantidades de manganês reduzem o limite de solubilidade do cromo na fase austenítica. Entretanto a adição de manganês aumenta a solubilidade do nitrogênio na fase austenítica.(Charles 2010)

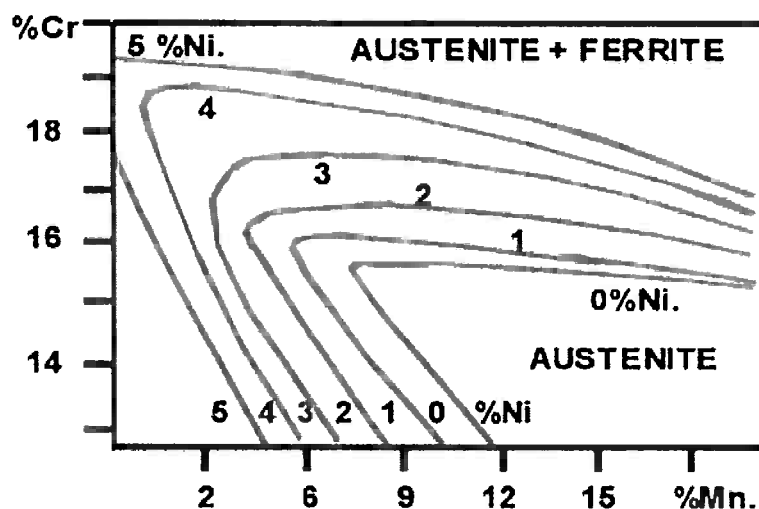


Figura 1 - Estabilidade da austenita a 1075°C para aços da série 200.(Charles 2010)

A Tabela II mostra as propriedades mecânicas do aço 298 comparadas ao aço 304L. Nota-se que o aço 298 possui propriedades mecânicas superiores quando comparadas às do aço 304L.

Tabela II - Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis 298 (Calderón-Hernández 2012) e 304L (Sedriks 1996)

Propriedade	298	304L
Alongamento	55%	55%
Limite de resistência (MPa)	650	558
Limite de alongamento 0,2% (MPa)	325	269

3.4. Corrosão por pite

A corrosão por pite é uma forma muito perigosa de corrosão, pois é difícil detectá-la e pode causar grandes danos aos equipamentos.

A corrosão por pite acontece na forma de ataque localizado quando a película passiva se rompe em um pequeno ponto e a partir disso o material passa a ser atacado mais rapidamente devido a diferença de potencial estabelecida na região, onde o metal se comporta como o anodo. (Schweitzer 2007, p.111)

3.4.1. Mecanismos de Nucleação e Crescimento

O pite se inicia quando se tem uma ruptura localizada na camada passiva e se estabelece ali uma célula galvânica: com um anodo ativo e um catodo passivo. A ruptura ocorre devido à adsorção de íons cloreto, presentes no eletrólito.

Na corrosão por pite forma-se uma cavidade, onde o eletrólito dentro do pite apresenta baixo pH, enquanto na região externa, tem-se pH praticamente neutro. Isso é consequência das reações anódicas e catódicas que regem a nucleação e crescimento do pite, originando condições autocatalíticas no interior do pite, de modo que, uma vez iniciado, torna-se muito difícil a repassivação do pite. A Figura 2 (Fontana e Greene 1978) representa um metal M sofrendo corrosão por pite em solução aerada de cloreto de sódio. Tem-se a dissolução dos metais no interior do pite, enquanto a redução do oxigênio ocorre nas superfícies vizinhas.

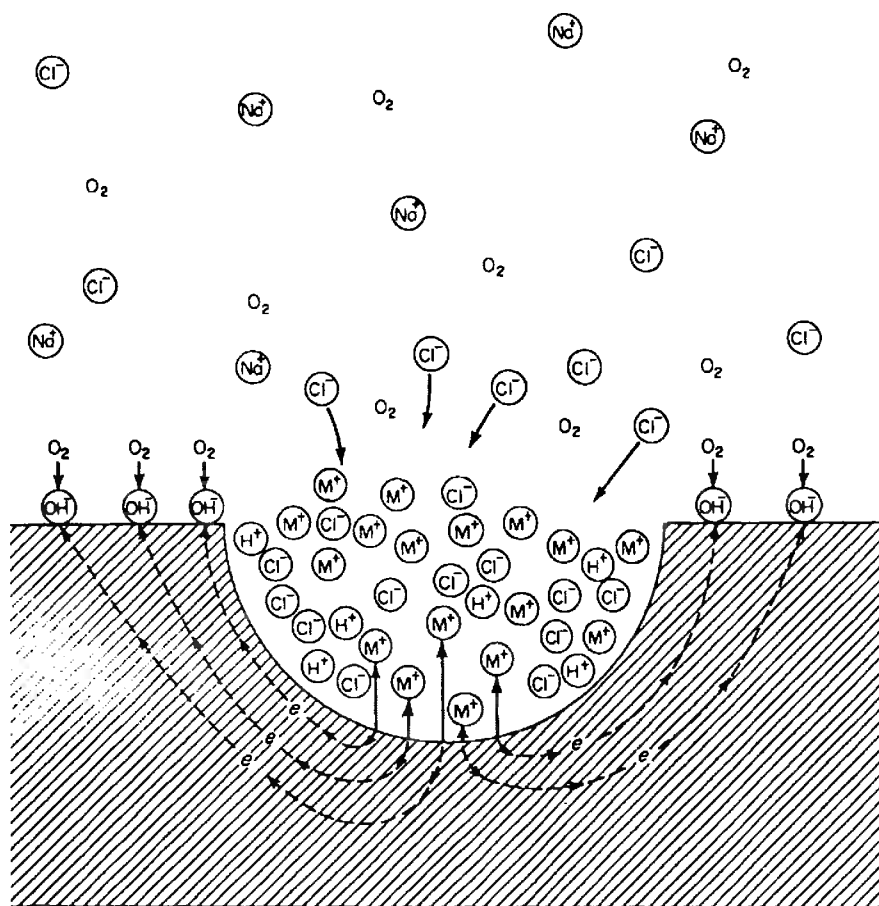


Figura 2 – Mecanismo de crescimento de pite. (Fontana e Greene 1978)

A rápida dissolução no interior do pite tende a produzir um excesso de cargas positivas nessa região, resultando na migração de íons cloreto para manter a neutralidade elétrica. No interior do pite há, então, uma alta concentração de MCl e, como resultado da hidrólise, uma alta concentração de íons H^+ . Os íons H^+ e Cl^- estimulam a dissolução da maioria dos metais e ligas, acelerando o processo com o tempo. Como a solubilidade de oxigênio é praticamente zero em soluções concentradas, não ocorre a redução do oxigênio, em meio ácido no interior dos pites. A redução catódica de oxigênio tende a ocorrer nas vizinhanças dos pites, que acabam protegendo catodicamente o resto da superfície metálica. (Fontana e Greene 1978)

Uma característica da corrosão por pite é a quebra da película passiva no potencial de pite (E_p). Esse potencial de eletrodo pode ser definido como: o potencial necessário para manter um filme de sal em um pequeno pite aberto; o

mínimo potencial onde pites instáveis (que nucleiam e se repassivam diversas vezes) são capazes de se tornar pites com crescimento contínuo, isto é, não tem mais condições de se repassivarem. (Szklańska-Smiałowska, Pitting and Crevice Corrosion 2005)

A influência de diversos fatores na formação de pites, como, por exemplo, composição química da liga e da solução, além de diferentes tratamentos térmicos, podem ser caracterizadas pela determinação do potencial de pite. Quanto maior o potencial de pite, em uma dada solução, maior é a resistência do material à nucleação de pites.

Existem substâncias que diminuem ou até cessam a corrosão por pite quando adicionados em quantidades adequadas, essas substâncias são chamadas de inibidores. Um desses inibidores é o íon SO_4^{2-} , que compete com o Cl^- para adsorver no material. Como o processo de iniciação do pite é dado a partir de concentração crítica de íons Cl^- , que provoca a quebra da película passiva, quando o sulfato adsorve no material, ele ocupa sítios que poderiam ser ocupados pelo cloreto, dificultando que se atinja a concentração crítica de cloreto.

O efeito inibidor do sulfato foi estudado por (LECKIE e UHLIG 1966) e é apresentado na Figura 3.

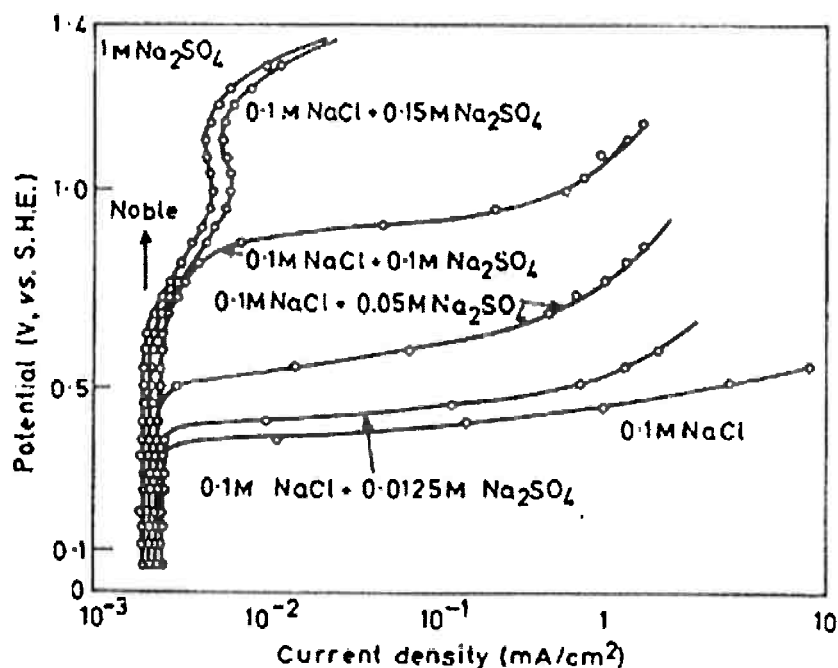


Figura 3 – Curvas de polarização mostrando o efeito do teor do íon sulfato na corrosão por pite do aço 18Cr-8Ni em solução contendo teor fixo de 0.1M NaCl. (LECKIE e UHLIG 1966)

Trabalhos recentes, realizados no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT/EPUSP), confirmaram o efeito benéfico do íon sulfato como inibidor de corrosão por pite do aço 298 (Calderón- Hernández 2012) e (Santos 2012).

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Foram utilizadas nesta pesquisa chapas de aços inoxidáveis identificadas por 298 (austenítico Cr-Mn-Ni-Cu) e 439 (ferrítico contendo Ti e Nb) produzidos e fornecidos pela *Aperam South America*.

No presente trabalho, os aços serão identificados como 298 e 439. O aço 298 é uma especificação particular da *Aperam South America*; já a especificação do aço 439 é uma especificação UNS ou AISI (AISI 439) e já consagrada comercialmente.

As amostras foram recebidas como doação na forma de chapas com dimensões de aproximadamente 30 cm de comprimento e 24 cm de largura para ambos os aços, e com espessura de 2,8 mm para o 298 e de 1 mm para o 439. As composições químicas estão apresentadas na Tabela III, sendo a análise química fornecida pela própria *Aperam South America*.

Tabela III - Composição química dos aços estudados, em % em massa.

Elemento	298	439
C	0,029	0,0156
Cr	17,17	17,056
Ni	4,64	0,16
Mn	5,82	0,1946
Si	0,32	0,1887
P	0,035	0,0317
S	0,002	0,0057
Nb	-	0,1543
Ti	0,0039	0,173
Cu	1,5640	0,0133
Co	0,047	0,0237
Mo	0,023	0,0098
N	0,0615	0,0146

4.2. Métodos

Preparação dos corpos-de-prova

Os materiais foram recebidos em chapas, que foram cortadas em tiras, com dimensões aproximadas de 200 mm x 50 mm. Cada tira foi lixada até lixa #600 para remoção dos defeitos superficiais e dos efeitos do acabamento superficial de fábrica.

Ensaio de polarização potenciodinâmica

O ensaio de polarização potenciodinâmica foi feito através de célula plana, que expõe ao eletrólito uma superfície de 1 cm² do corpo-de-prova. Como os corpos-de-prova tinham o formato de tiras, os ensaios foram feitos com espaçamentos de cerca de 2 cm de centro a centro da superfície circular ensaiada. Cada material (298 e 439) foi submetido a uma série de ensaios nas diferentes concentrações. Foram realizadas pelo menos cinco (05) repetições de cada condição, de modo a permitir a obtenção de valores médios e seus desvios-padrão.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula eletrolítica plana, conforme mostra a Figura 4.

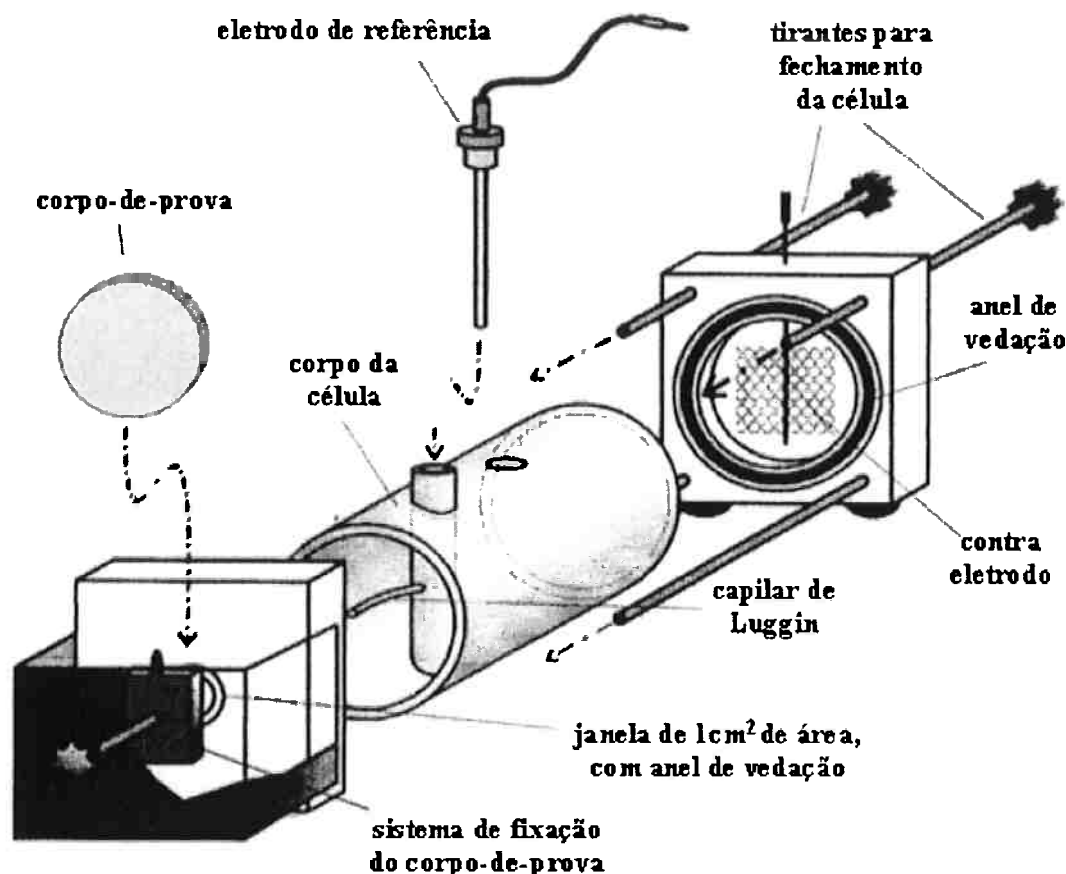


Figura 4 – Esquema da célula plana utilizada no presente trabalho.
(Cordeiro 2001)

A célula plana foi conectada a um potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A. O controle da polarização e a coleta dos dados foram realizados através de computador acoplado com o *software* do próprio equipamento: 352 *SoftCorr III*.

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de prata / cloreto de prata (Ag/AgCl) e como contra-eletródo foi empregada uma rede de platina, produzida com finos fios de platina de modo a originar significativa área para a reação gasosa. O eletrodo de trabalho era o próprio corpo-de-prova que foi fixado mecanicamente na célula. Por fim, a célula era preenchida com o eletrólito.

As condições de polarização foram: após 300s de imersão é iniciada a polarização anódica a partir do potencial de corrosão com velocidade de varredura constante de 1 mV/s até ser atingida uma densidade de corrente de aproximadamente 1 mA/cm². Nessa densidade de corrente tem-se pelo menos um pite crescendo continuamente. Com isso pode-se determinar o potencial de nucleação de pite (E_p) que é aquele onde a densidade de corrente aumenta bruscamente a partir de seus valores passivos.

Ao término do ensaio, o corpo-de-prova era retirado da célula, lavado com água corrente e álcool, seguido de secagem com jato de ar. Após esses procedimentos as amostras foram examinadas no microscópio óptico para a observação dos pites.

Eletrólitos utilizados

Foram utilizados quatro eletrólitos diferentes durante os ensaios, com concentrações de 0,1M, 0,2M, 0,4M, 0,6M de NaCl, todas com teor fixo de 0,1M de Na₂SO₄.

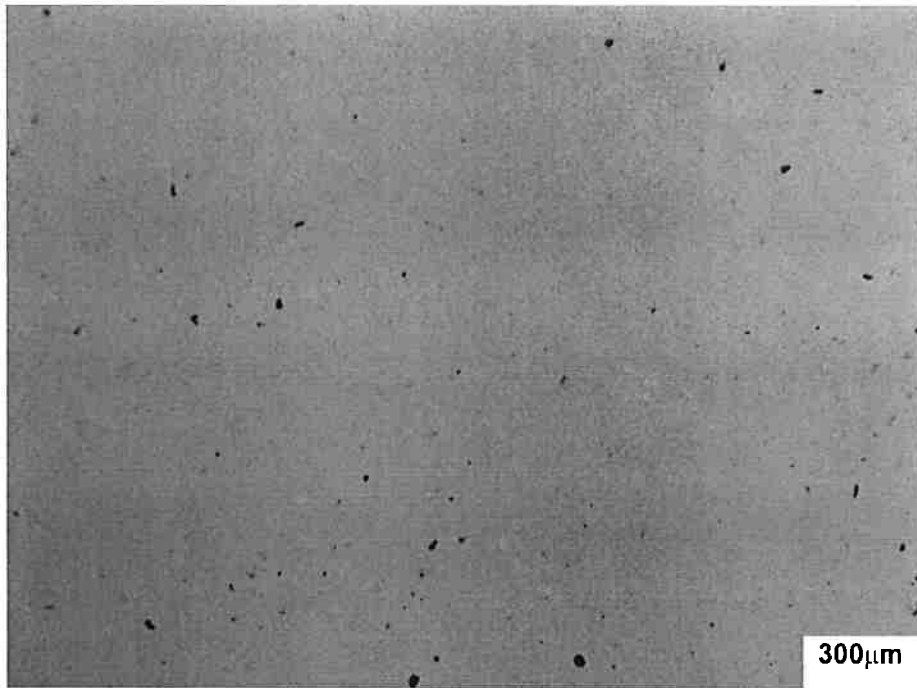
Para preparar as soluções, primeiro foi feita a separação dos materiais a serem utilizados (béquer, balão de fundo chato, reagentes P.A., vidro de relógio, entre outros). As vidrarias foram lavadas com água corrente e depois com água destilada e deionizada. Após a preparação do material foi feita a pesagem dos reagentes a fim de se conseguir a concentração desejada. A seguir foi colocado 1L de água destilada e deionizada no béquer e a adição dos reagentes em várias etapas com agitação constante, primeiro o NaCl e depois o Na₂SO₄, após a solução estar homogênea, esta foi transferida para um balão de fundo chato (de 2L) e seu conteúdo completado com água destilada e deionizada. Todas as soluções foram preparadas em quantidade de 2L. A célula era preenchida com 350 mL de solução; ao término de cada ensaio a solução era descartada.

5. Resultados

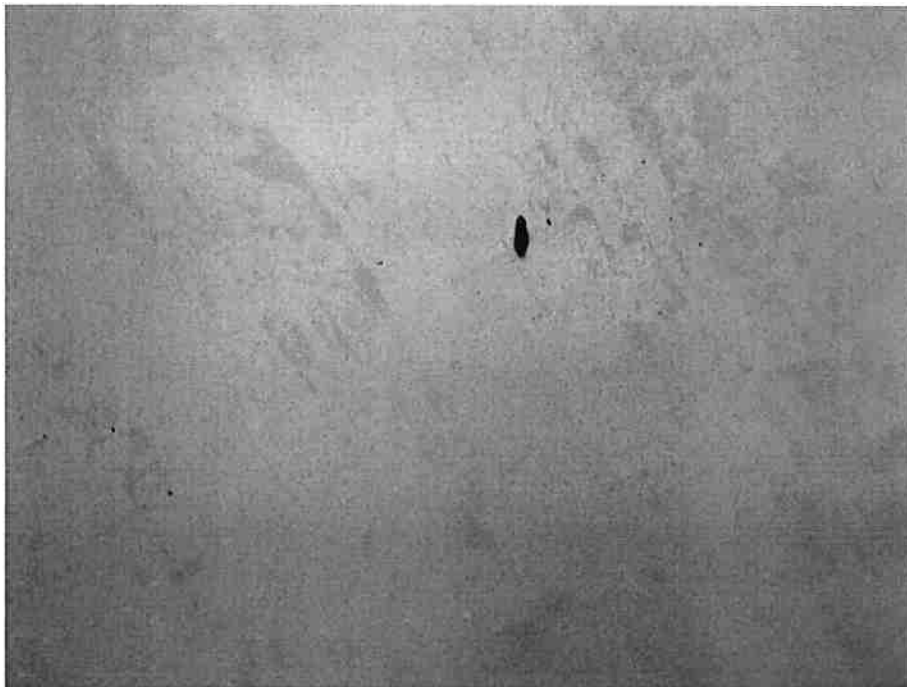
5.1. Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada tomando-se como base os procedimentos da Prática A da norma ASTM A262, que é um ataque eletrolítico em ácido oxálico 10%, com densidade de corrente de 1 A/cm^2 , por 90 segundos, numa superfície polida com pasta de diamante $1 \mu\text{m}$. (ASTM A262 2002)

A Figura 5 apresenta o aspecto da superfície do aço 298 polido até diamante $1 \mu\text{m}$, sem ataque. Nota-se a presença de inclusões.



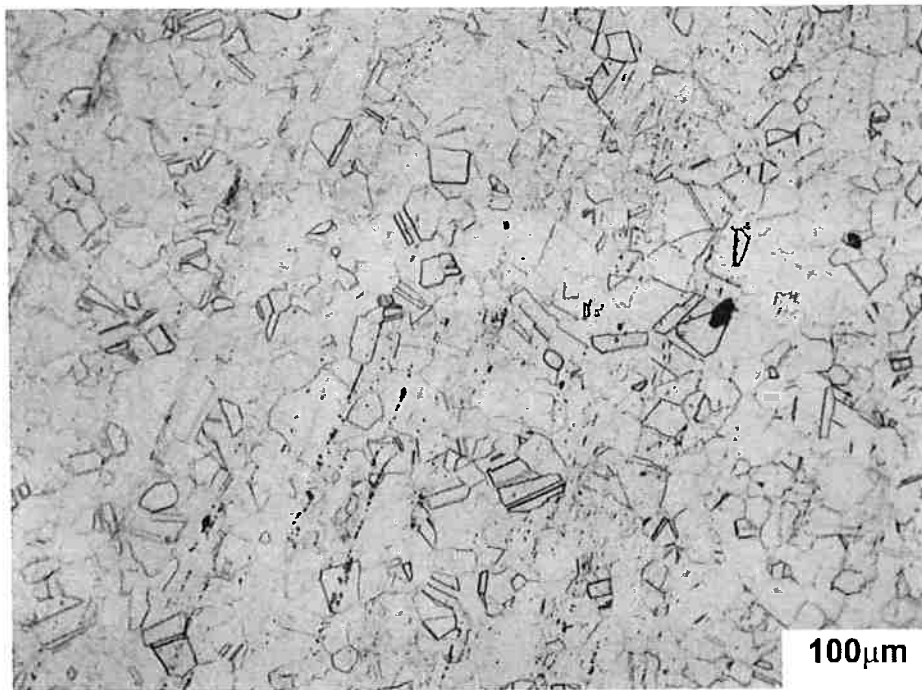
(a)



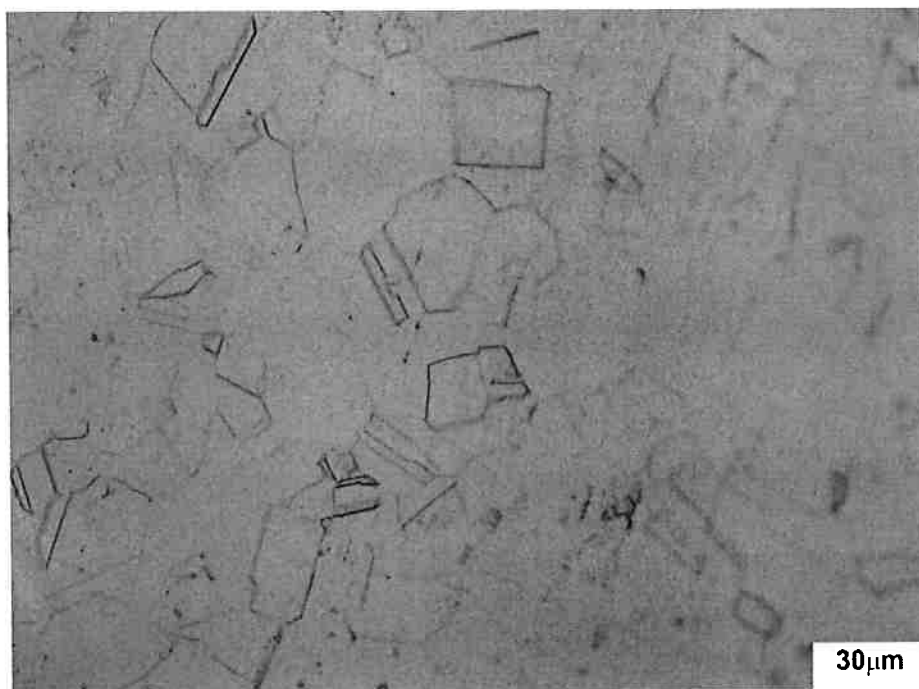
(b)

Figura 5- Micrografias ópticas do aço 298 polido até pasta diamante 1 μm com aumento de 200x. É possível notar a presença de inclusões. A figura (a) mostra uma micrografia da face da chapa enquanto a figura (b) mostra a transversal da chapa. Nota-se que a quantidade de inclusões é maior na face da chapa.

A Figura 6 apresenta os exames metalográficos do aço 298 após ataque eletrolítico com ácido oxálico. Nota-se que a microestrutura é constituída de grãos recristalizados de austenita, com presença de maclas. Também se observa a presença de inclusões alinhadas no sentido da laminação (Figura 6a). Na Figura 6b, observa-se que a estrutura é classificada pela norma ASTM A262 como estrutura tipo degrau, que mostra que não há precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, indicando que o material está livre de sensitização.



(a) 200x



(b) 500x

Figura 6 – Micrografia óptica do aço 298 após ataque eletrolítico em ácido oxálico (10%). Nota-se a presença de grãos recristalizados de austenita e a presença de maclas. Em (a), são encontradas inclusões, alinhadas no sentido da laminação. Em (b), nota-se que os contornos de grão estão livres de precipitados de carbonetos de cromo – estrutura tipo degrau.

Foi observada também, para o caso do aço 298, uma diferenciação entre os resultados obtidos nas micrografias da face da chapa e em sua transversal. Na Figura 7 é mostrada essa diferenciação.

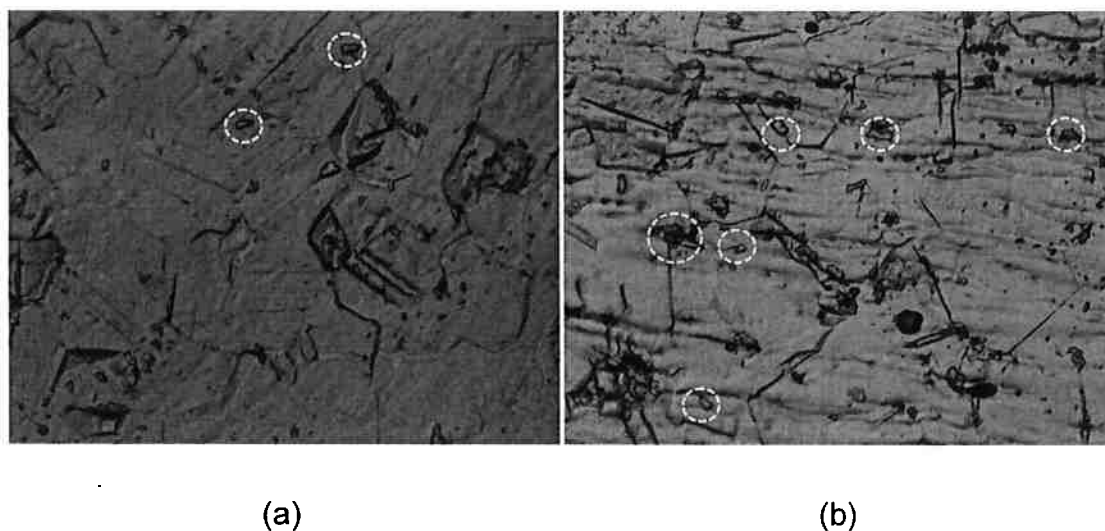


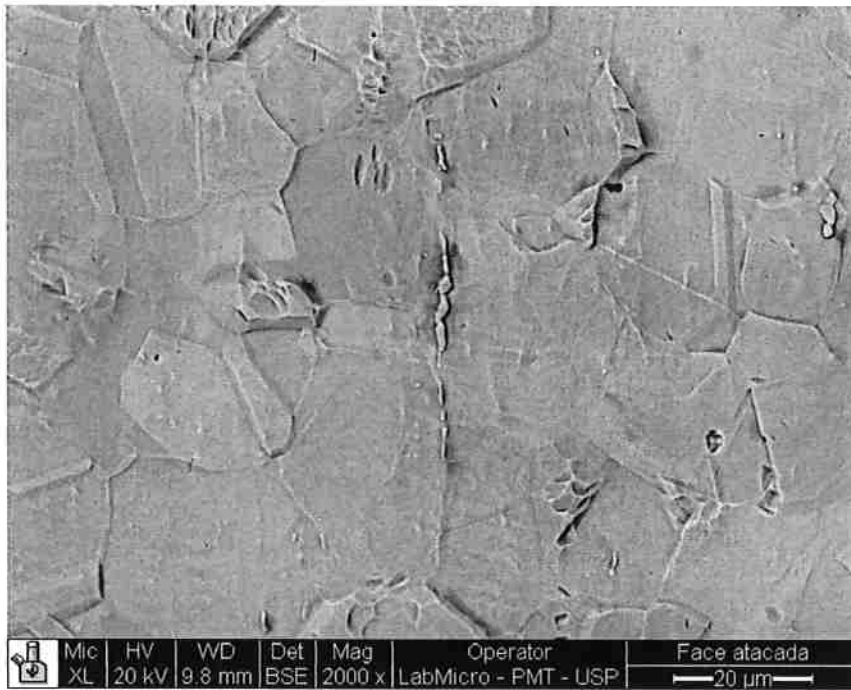
Figura 7 – Micrografia óptica do aço 298 com aumento de 500x. Percebe-se que a seção transversal (b) possui maior fração de ferrita se comparado ao caso da face da chapa (a). Algumas ferritas estão indicadas pelos círculos tracejados.

A ferrita é uma fase rica em Cr. Desse modo, pode-se esperar que o teor de Cr na matriz austenítica seja menor para a condição que apresenta maior fração de ferrita. Numa tentativa de se verificar se esse é o caso do aço 298 em estudo, as superfícies da transversal da chapa e sua face, do aço 298, foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e submetidas à análise por EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia). Os resultados estão indicados na Tabela IV, onde se observa que apesar da diferença na quantidade de ferrita, o teor de Cr na matriz austenítica é o mesmo para as duas posições.

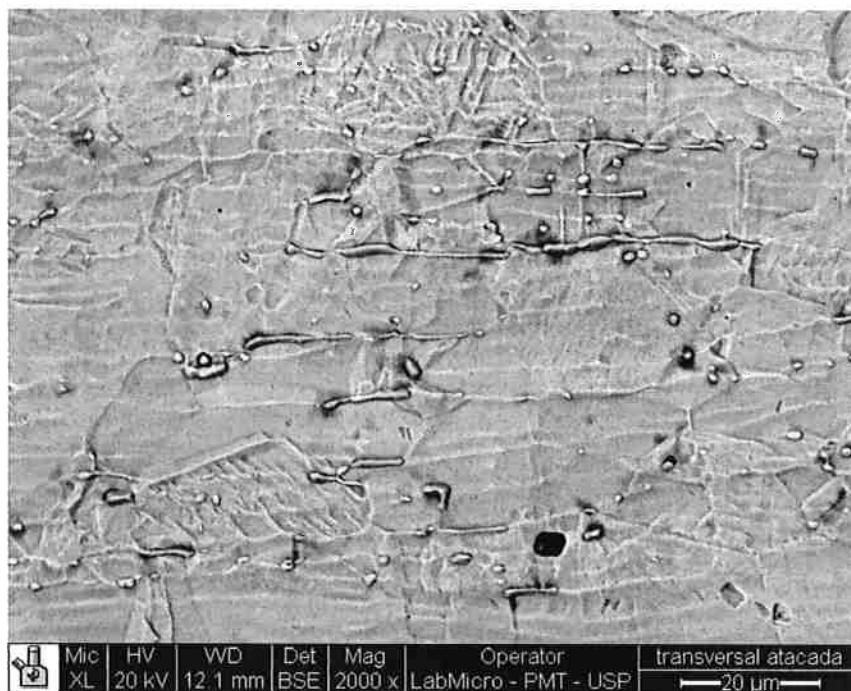
Tabela IV – Tabela mostrando o percentual de Cr encontrado através de análise por EDS no aço 298 para amostras da face e da seção transversal.

%Cr (massa)	Média	Desvio Padrão
Face	17,08	0,142
Transversal	17,07	0,057

Durante os exames no MEV percebeu-se que a distribuição da ferrita ao longo da face e seção transversal é heterogênea, como mostra a Figura 8. Apesar disso, ficou claro que a face da chapa possui menor fração de ferrita quando comparada a seção transversal.



(a)



(b)

Figura 8 – Imagens de elétrons retroespalhados do aço 298 na face (a) e na transversal (b). Percebe-se a grande diferença na quantidade de ferrita presente nos corpos de prova. Nota-se também o alinhamento na direção de laminação da ferrita no caso transversal.

Para a confirmação que as fases dispersas na matriz eram ferrita, foi feita a análise por EDS da mesma, os resultados são mostrados na Tabela V. Nota-se que a fase ferrita não contém Ni, o que comprova tratar-se de ferrita. Nota-se ainda que a composição química da matriz austenítica é praticamente a mesma da análise química do aço (Tabela III).

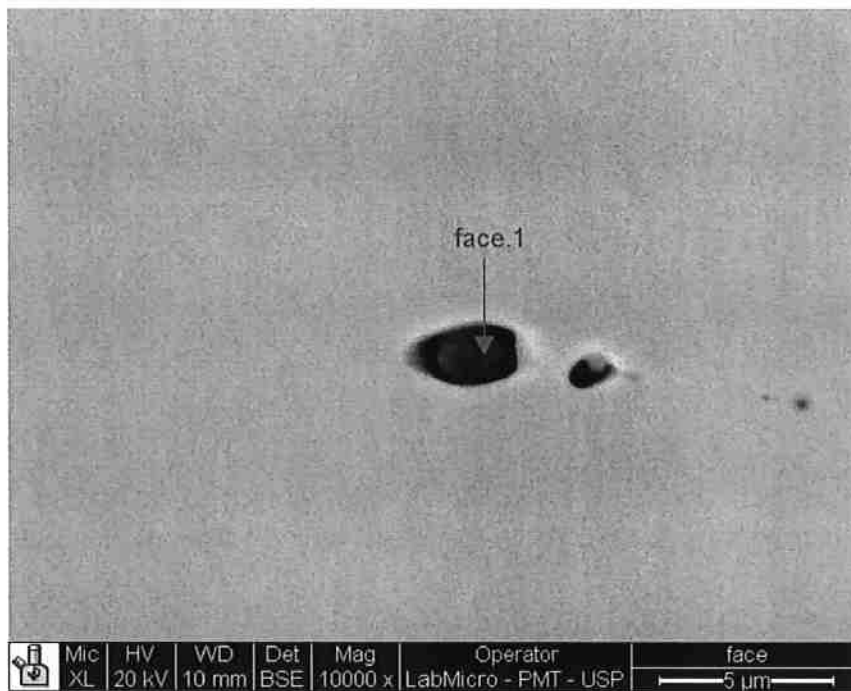
Tabela V – Composição química da matriz austenítica e da fase ferrita do aço 298 obtido através de análise por EDS; transversal da chapa.

Elemento	(% massa)	
	Matriz Austenita	Ferrita
Si	0,52	0,83
Cr	17,00	22,56
Mn	5,69	5,13
Fe	72,15	72,47
Ni	4,64	0,00

Durante a inspeção no MEV foram encontradas também inclusões de óxidos de Ti, Si, Mn e Al na face, mostrada na Figura 9 junto com seu espectro, a composição química em porcentagem de massa é mostrada na Tabela VI. Na seção transversal foram encontradas inclusões de sulfeto de Mn, conforme mostra a Figura 10 e sua composição química é indicada na Tabela VII.

Tabela VI - Composição química de uma inclusão típica encontrada no aço 298 (face).

Elemento	Porcentagem em massa
C	3,61
Al	6,29
Si	2,45
Ti	2,88
V	0,40
Mn	30,15
Fe	51,32
Ni	2,90



C:\imagens\Usuarios\Uocr2012\Incluaes\clen\cal\elpe_19122012\face.spc

Label A: face.1

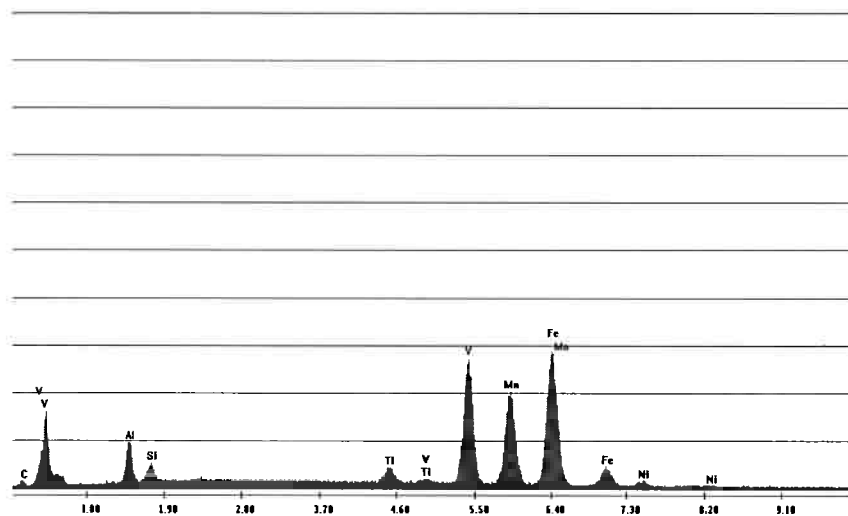


Figura 9 - Micrografia obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura do aço 298 na face mostrando uma inclusão típica encontrada com sua respectiva espectroscopia.



C:\imagens\Usuarios\User2012\Iniciacao deMica\Felipe_19122012\transversalInclusao.spc

Label A: transversalInclusao

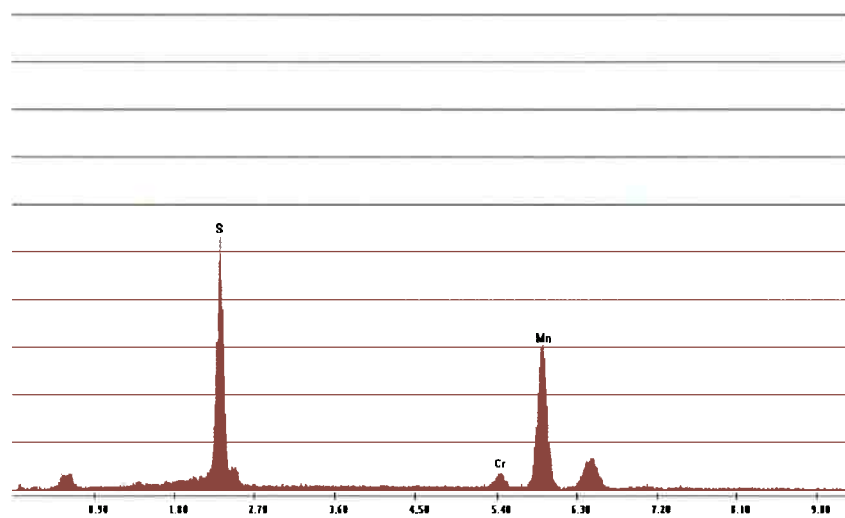


Figura 10 - Micrografia obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura do aço 298 na seção transversal onde se observa uma inclusão típica de sulfeto de Mn e a respectiva espectroscopia.

Tabela VII – Composição química da inclusão típica de sulfeto de Mn encontrada na seção transversal.

Elemento	Porcentagem em massa
Si	0,49
S	2,50
Cr	15,87
Mn	9,48
Fe	65,68
Ni	4,45
Cu	1,54

Analogamente ao realizado para o aço 298, as próximas figuras apresentam a caracterização microestrutural do aço 439. A Figura 11 apresenta a superfície do aço 439 após polimento até pasta de diamante 1 μm . Nota-se uma grande quantidade de inclusões.

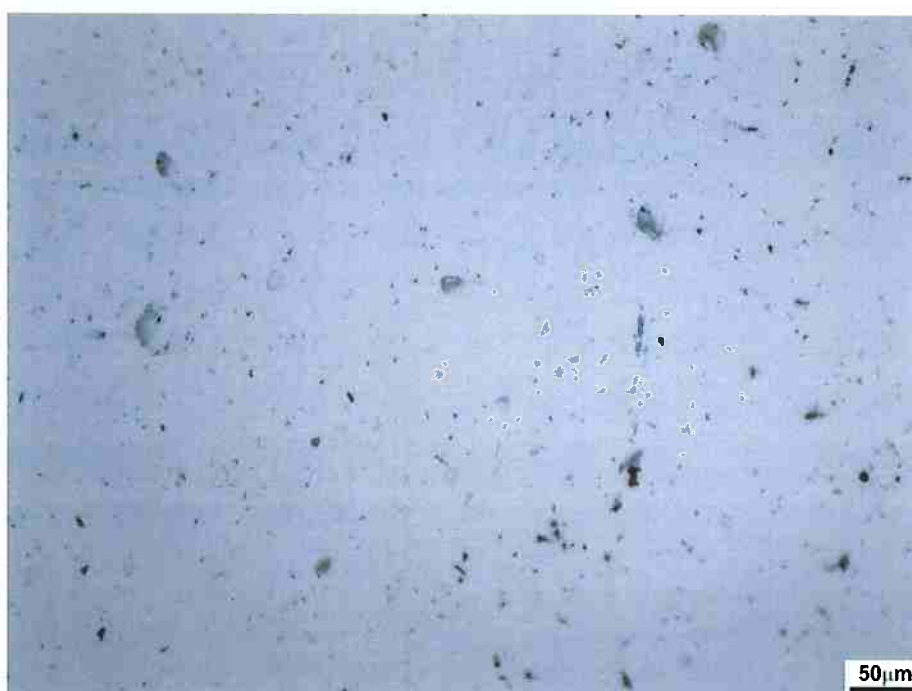
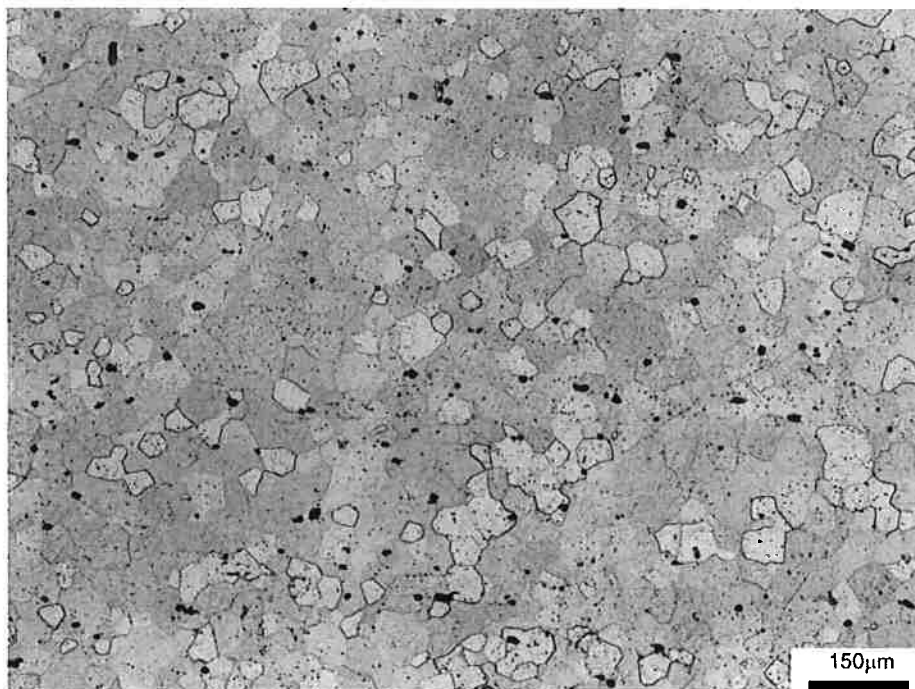
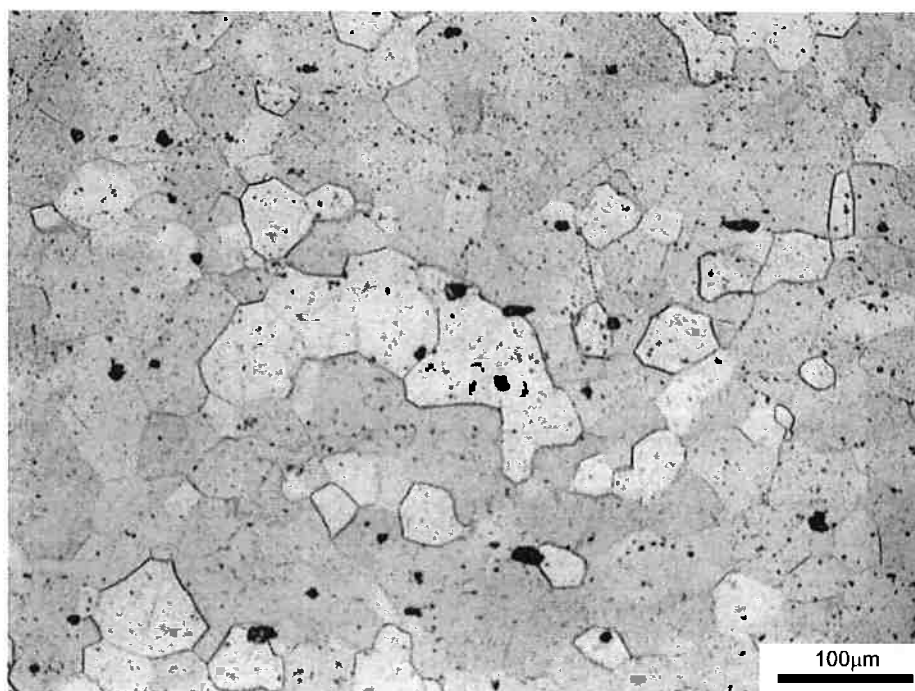


Figura 11 - Micrografia óptica do aço 439 polido até pasta diamante 1 μm com aumento de 200x. É possível notar diversas inclusões.

A Figura 12 apresenta a microestrutura do aço 439, após ataque baseado na Prática W (da norma ASTM A763) (ASTM A763 2004). A Prática W é indicada para aços inoxidáveis ferríticos e é idêntica à Prática A da norma ASTM A262, portanto, foi utilizado o mesmo ataque eletrolítico aplicado ao aço 298. Nota-se a presença de grãos de ferrita recristalizados (Figura 12a) e de estrutura do tipo degraus (Figura 12b), onde os contornos de grão de ferrita estão livres de precipitados. Há vários pites de ataque, que podem ter sido formados pela dissolução de inclusões ou outras fases precipitadas.



(a) 100x



(b) 200x

Figura 12 - Micrografias ópticas do aço 439 após ataque eletrolítico em ácido oxálico (10%). Em (a), nota-se que a microestrutura é constituída por grãos de ferrita recristalizados. Em (b) nota-se que os contornos de grão estão livres da precipitação de carboneto de cromo, constituindo estrutura do tipo degraus. Notam-se diversos pites de ataque, que podem ser inclusões dissolvidas ou precipitados de outras fases.

5.2. Ensaios de Corrosão por Pite

Foi estudado o comportamento dos aços 298 (austenítico) e 439 (ferrítico) em diferentes teores de NaCl (0,1M, 0,2M, 0,4M e 0,6M) com teor fixo de Na_2SO_4 (0,1M).

A Figura 13 ilustra a forma das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os aços 298 e 439 em dois dos eletrólitos testados neste trabalho: (0,2M NaCl + 0,1M Na_2SO_4) e (0,6M NaCl + 0,1M Na_2SO_4). Nota-se que as curvas apresentam boa definição do E_p , sendo que em alguns casos, ocorrem oscilações da densidade de corrente passiva nos potenciais próximos ao E_p , o que provavelmente indica a formação de pites instáveis.

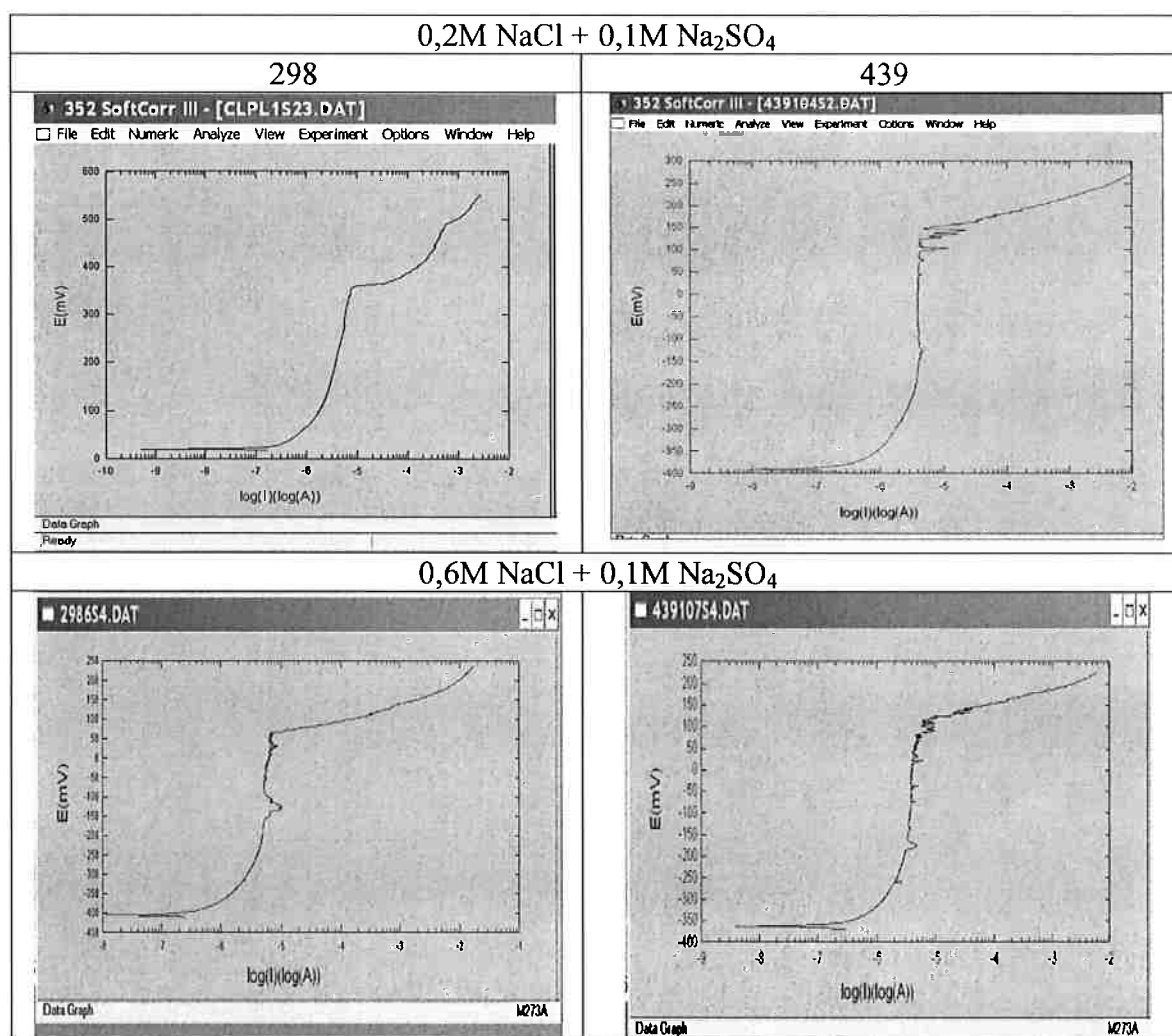


Figura 13 – Exemplos de curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os aços 298 e 439 em dois dos eletrólitos testados: (0,2M NaCl + 0,1M Na_2SO_4) e (0,6M NaCl + 0,1M Na_2SO_4).

Nas Tabelas

Tabela VIII e

Tabela IX estão apresentados os valores de potencial de pite (E_p) para os aços 298 e 439 nas diferentes concentrações de cloreto, assim como sua média e desvio-padrão.

Tabela VIII – Valores de E_p (mV,Ag/AgCl) para o aço 298 em 0,1M, 0,2M, 0,4M e 0,6M NaCl contendo 0,1M Na_2SO_4

Aço 298				
	0,1M NaCl	0,2M NaCl	0,4M NaCl	0,6M NaCl
	592	334	293	66,8
	635	427	201	40,4
	430	357	213	60
	813	304	200	89
	1080	392	167	149
	935	525	132	145
	991	304	260	
	753	341	253	
		291		
		303		
Média	779	358	215	92
Desvio Padrão	220	73	52	46

Tabela IX – Valores de E_p (mV,Ag/AgCl) para o aço 439 em 0,1M, 0,2M, 0,4M e 0,6M NaCl contendo 0,1M Na_2SO_4

Aço 439				
	0,1M NaCl	0,2M NaCl	0,4M NaCl	0,6M NaCl
	1170	329	219	126
	1220	306	216	156
	1150	317	273	136
	1090	258	213	122
	1200	294	258	155
			207	
Média	1166	301	231	139
Desvio Padrão	50	27	27	16

O gráfico da Figura 14 foi construído a partir dos dados das Tabelas

Tabela VIII e

Tabela IX, e mostra os valores de E_p em função da concentração de cloreto.

Como era esperado, o potencial de pite decresce quando o teor de cloreto aumenta para os dois materiais. Os dois aços apresentam comportamento muito semelhante, diferindo apenas na concentração mais baixa de NaCl (0,1M NaCl), onde o aço 439 apresentou melhor resistência à corrosão por pite.

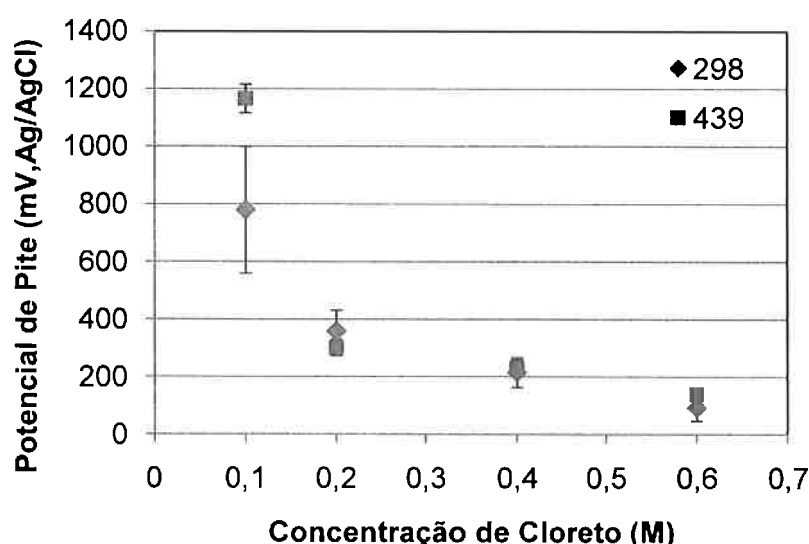


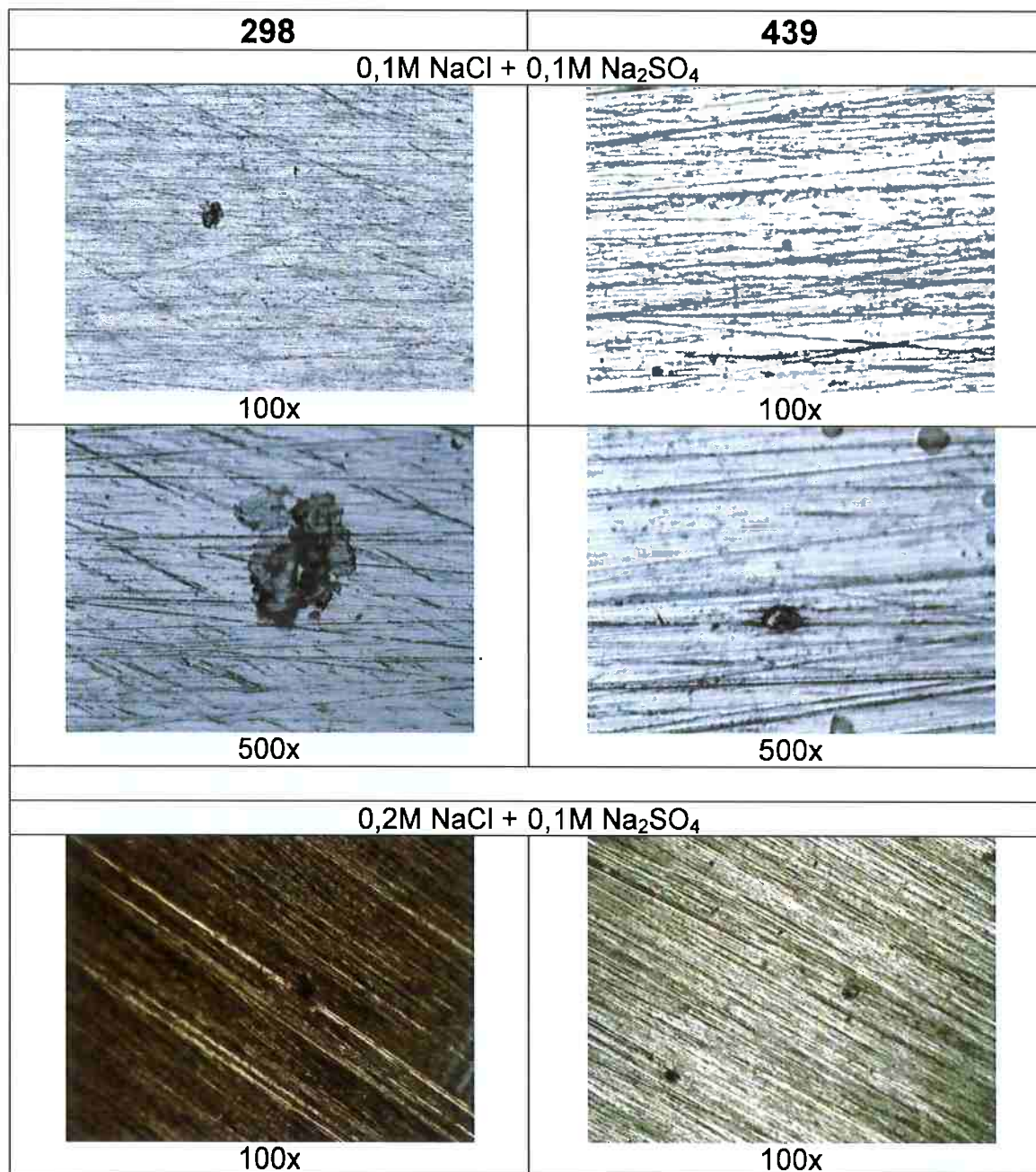
Figura 14 – Variação do potencial de pite em função do teor de cloreto, num eletrólito com teor constante de sulfato (0,1M Na_2SO_4), para os aços 298 e 439.

Para as concentrações de 0,1M foram encontrados potenciais com valores próximos a 1200mV para o aço 439. Em potenciais tão altos, quanto 1000mV, pode ocorrer a reação anódica do oxigênio. Nesses casos, pode-se ter que a densidade de corrente aumenta devido essa reação. A formação de pites também pode ocorrer juntamente com a reação anódica do oxigênio e, nesses casos, a densidade de corrente total é a soma dessas duas reações. No presente trabalho, as amostras nessa condição foram observadas em microscópio óptico após o levantamento das curvas de polarização e foram observados pites, comprovando que este potencial também corresponde ao potencial de nucleação de pite.

5.3. Morfologia de corrosão

Após o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica, os corpos-de-prova eram examinados em microscópio óptico, para verificação da ocorrência e formato dos pites. A

Figura 15 apresenta alguns pites formados. Nota-se que os pites tem aspecto aproximadamente circular.



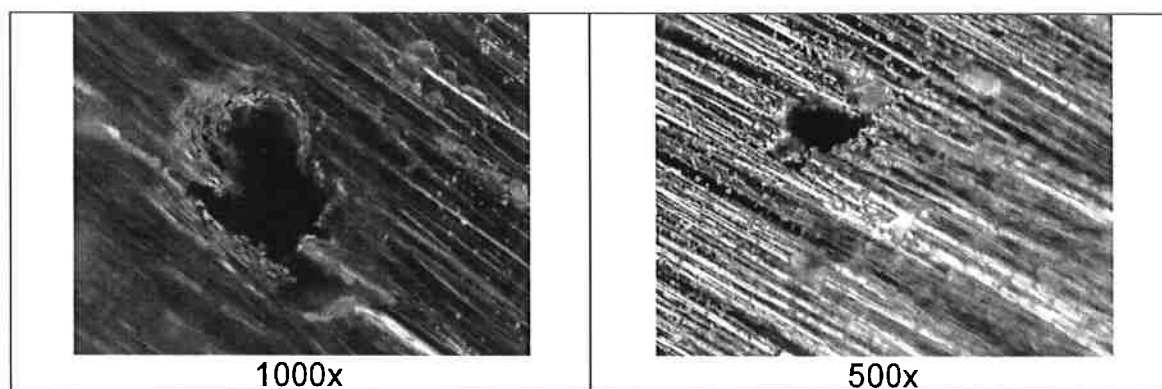


Figura 15 – Aspecto dos pites formados. Exame em microscópio óptico. Nota-se a superfície com riscos de lixa #600 e alguns pites formados.

6. Discussão

Em primeiro lugar, deve-se dizer que este trabalho compara dois aços inoxidáveis de famílias diferentes: um austenítico e outro ferrítico. Além disso, tanto o aço austenítico (298) como o ferrítico (439) são aços de especificações especiais, não sendo as mais comuns em suas respectivas famílias. O aço 298 caracteriza-se por conter parte do seu teor de Ni substituído por Mn; e o aço 439 caracteriza-se por ser um aço ferrítico estabilizado com Ti e Nb. Com tantas diferenças, esperava-se inicialmente, um comportamento de resistência à corrosão por pite muito diferente entre eles; no entanto, os resultados experimentais mostraram que o desempenho desses aços, na presença de cloreto e sulfato, é muito semelhante.

Uma característica comum aos dois aços é o teor de Cr (17%). Esse fato reforça a ideia de que a resistência à corrosão por pite é fortemente dependente do teor de Cr. Quando não há diferença no teor desse elemento, nem empobrecimentos localizados desse elemento na microestrutura, o desempenho quanto à resistência à corrosão por pite fica definido pelo teor desse elemento.

O principal aço inoxidável comercializado é o aço 304L. Pode-se a partir de informações da literatura, realizar uma comparação entre os resultados obtidos e o aço 304L, o qual é importante comercialmente.

As expectativas em relação ao aço 298 é que ele tenha menor resistência à corrosão do que o aço inoxidável austenítico 304L. Trabalhos anteriores ((Calderón- Hernández 2012) e (Santos 2012)) mostraram que isso de fato é verdade. No entanto, esses autores mostraram também que adições crescentes de sulfato podem tornar o aço 298 mais resistente à corrosão por pite que o aço 304L.

A Figura 16 apresenta o resultado obtido por Calderón-Hernández (2012) e a Figura 17 potenciais de pite obtidos por Santos (2012) em solução contendo 0,6M NaCl com adição de 0,8M Na₂SO₄. Os resultados mostraram que o efeito inibidor do sulfato é mais pronunciado para o aço 298, chegando inclusive a tornar esse aço mais resistente à corrosão por pite do que o aço 304L. (Santos 2012) o resultado de Santos (2012). Ambos utilizaram teor fixo de 0,6M NaCl.

Vale lembrar que, no presente estudo, foi fixado o teor de sulfato e foram feitas adições crescentes de cloreto.

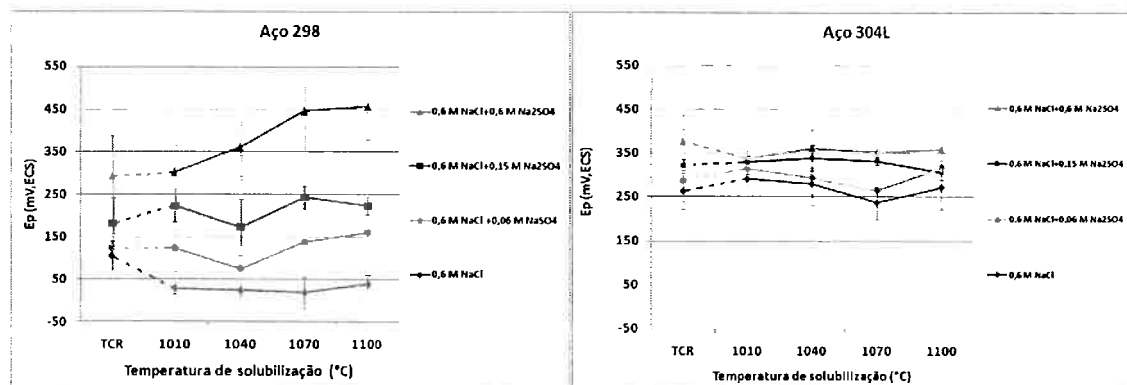


Figura 16 - Potenciais de pite obtidos por (Calderón- Hernández 2012) mostrando que para baixos teores de sulfato a resistência à corrosão por pite é melhor para o aço 304L, enquanto que para maiores adições de sulfato, o aço 298 supera o aço 304L. (Calderón- Hernández 2012)

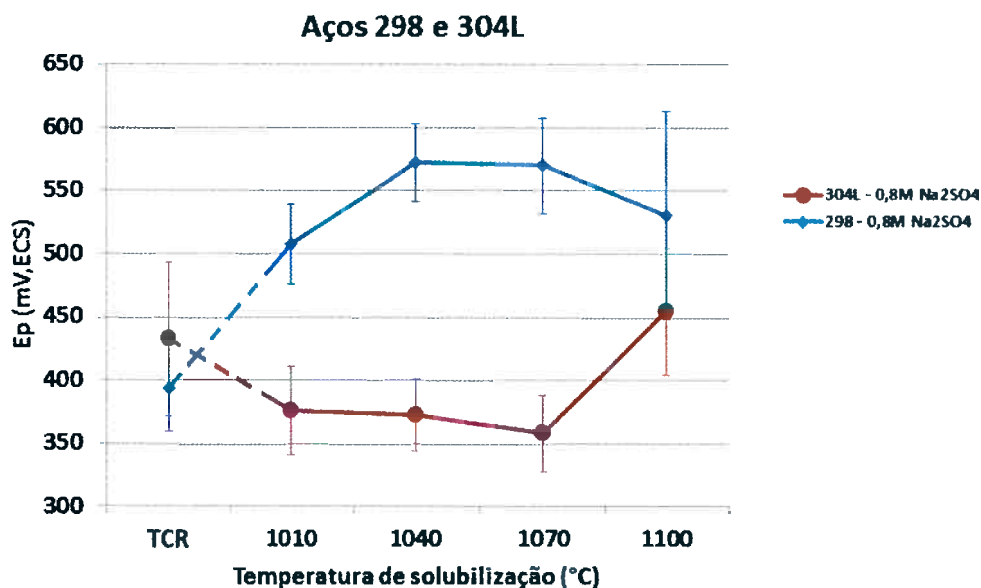


Figura 17 - Potenciais de pite obtidos por Santos (2012) em solução contendo 0,6M NaCl com adição de 0,8M Na₂SO₄. Os resultados mostraram que o efeito inibidor do sulfato é mais pronunciado para o aço 298, chegando inclusive a tornar esse aço mais resistente à corrosão por pite do que o aço 304L.

Os autores atribuíram o efeito benéfico pronunciado do sulfato, para o aço 298, à presença de Mn em solução sólida: como o aço 304L não contém adição de Mn, o efeito inibidor do sulfato fica limitado para esse aço.

Por sua vez, o presente trabalho mostrou que o desempenho do aço 439 é muito semelhante ao do aço 298, com uma diferença nos baixos teores de cloreto onde o aço 439 apresentou melhor resistência à corrosão por pite (Figura 14).

Nota-se, portanto, que o aço 439 pode substituir o aço 298 nos casos onde o teor de cloreto é baixo (0,1M NaCl com 0,1M Na₂SO₄).

A vantagem destes dois materiais (298 e 439) em relação ao 304L é o menor teor de Ni – no caso do 298 – e a ausência deste elemento no aço 439, o que diminui o custo. Tais condições podem ser lembradas no momento da especificação de aços inoxidáveis para trabalho em baixas concentrações de cloreto.

7. Conclusão

- ✓ Este estudo mostrou que os eletrólitos contendo NaCl e Na₂SO₄, nas concentrações de 0,1M a 0,6M NaCl, com teor fixo 0,1M Na₂SO₄, são eficientes na determinação dos potenciais de pite dos aços 298 (17Cr-6Mn-5Ni-1,6Cu) e 439 (17Cr-Ti-Nb), pois geram curvas de polarização com boa definição de potencial de pite.
- ✓ O aumento da concentração de NaCl diminuiu o potencial de pite dos aços 298 e 439. Esse comportamento era esperado devido ao efeito conhecido do íon cloreto; o presente trabalho quantificou este efeito, mostrando que a queda mais significativa do potencial de pite ocorre para o aço 439, entre 0,1 e 0,2 M NaCl.
- ✓ Apesar da composição química (aço 298 contendo Cr-Mn-Ni-Cu e aço 439 contendo Cr-Ti-Nb) e da estrutura cristalina dos dois aços serem diferentes (austenítica e ferrítica, respectivamente) a resistência à corrosão por pite é muito semelhante. Foi encontrada diferença de resistência à corrosão por pite, apenas para a concentração mais baixa de cloreto (0,1M NaCl + 0,1M Na₂SO₄), onde o aço 439 apresentou potencial de pite mais elevado do que o aço 298. A razão dos desempenhos próximos para os dois, nas demais concentrações de cloreto, se deve ao mesmo teor de Cr em ambos os materiais (17 %Cr).

8. Agradecimentos

À Aperam South America pela doação das amostras. À Pró-Reitoria de Graduação da USP, pela concessão de Bolsa de Iniciação Científica no Programa Ensinar com Pesquisa. Ao Mestre José Wilmar Calderón Hernández pela troca de informações. Ao Sr. Antonio Lívio da Silva Nunes e ao Mestre Alexander Hincapié Ramirez pela colaboração nos ensaios eletroquímicos e realização das micrografias. À Professora Doutora Neusa Alonso-Falleiros pelo apoio e amizade conferidos durante a minha graduação.

9. Referências

AKSteel. AK Steel Corporation. 2007. http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/ferritic/439_Data_Sheet.pdf (accessed 02 03, 2011).

ASTM A262. ASTM A262-02a. *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels*. Philadelphia: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2002.

ASTM A763. ASTM A763-04. *Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels*. Philadelphia: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2004.

Azevedo, D. F. "DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS CROMO-MANGANÊS." *Trabalho de Formatura - PMT/USP*. São Paulo, Dezembro 2010.

Botton, Tatiana. "ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO E EM MEIO CONTENDO CLORETO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS UNS S44400, UNS S30403 E UNS S31603, OBTIDOS POR LAMINAÇÃO A QUENTE." SÃO PAULO, 2008.

Charles, J. *The new 200-series: an alternative answer to Ni. Surcharge? Dream or Nightmare?* U & A, Arcelor, 2010.

Cordeiro, D. B. *Influência de tratamentos superficiais de nitretação e nitrocarbonetação, obtidos por plasma pulsado, sobre a resistência à corrosão do aço UNS G 10350*. São Paulo: Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da USP, 2001.

Fontana, M. G., and N. D. Greene. *Corrosion engineering*. 2. New York: McGraw-Hill, 1978.

Hernández, José Wilmar Calderón. "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." 2012.

Honeycombe, R. W. K. "Aços: Microestruturas e propriedades." 16–18. Fundação Calouste, 1982.

INTERNATIONAL MANGANES INSTITUTE. 2011. www.manganese.org/aboutmn/production (accessed 05 01, 2011).

Kaesche, Helmut. *Metallic Corrosion: principles of physical chemistry and current problems*. National Association of Corrosion Engineers, 1985.

LECKIE, H., and H. H. UHLIG. *J. ELECTROCHEM*, 1966: 1262.

Lee, J. B. "A new electrochemical potentiokinetic reactivation test for determining degree of sensitization in ferritic stainless steels." *Corrosion* 42 (February 1986): 106-110.

LONDON METAL EXCHANGE. *LME nickel price graph*. 01 27, 2010. www.lme.co.uk/nickel_graphs.asp (accessed 01 27, 2010).

Ogwu, A.A., and T.J. Davies. "Improving the sensitisation resistance of ferritic stainless steel." *Scripta Materialia* 37 (1997): 259-263.

Padilha, A.F. "Aços Inoxidáveis: Histórico e Desenvolvimento." In *Aços: perspectivas para os próximos 10 anos*, edited by Ivani Bott Editor, 129-138. Rio de Janeiro, 2002.

Santos, Laura Ramos dos. "INFLUÊNCIA DO SULFATO DE SÓDIO COMO INIBIDOR DA CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS." 2012.

Schweitzer, Philip A. *Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals*. CRC Press, 2007.

Sedriks, A. John. *Corrosion of Stainless Steel - Second Edition*. John Wiley & Sons, Inc., 1996.

SHREIR, L. L. *CORROSION*. 2^a. LONDON: NEWNES-BUTTERWORTHS, 1979.

Solar, Apricus. *Apricus Solar Co., Ltd.* 2006. <http://www.solarwaterworks.com/downloads/AS1.2.11.1439StainlessSteelOverview.pdf> (accessed 02 03, 2011).

Szklarska-Smialowska, Z. *Pitting and Crevice Corrosion*. Nace International, 2005.

—. *Pitting Corrosion of Metals*. National Association of Corrosion Engineers, 1986.

Talbot, David, and James Talbot. *Corrosion Science and Technology*. CRC Press, 1997.

Tomari, H., Fujiwara, K., Shimogori, K., Fukuzuka, T., Kanda, M. "Intergranular stress corrosion cracking of 13%Cr and 18%Cr ferritic stainless steels in high temperature high purity water." *Corrosion* 38 (May 1982): 283-294.

UHLIG, H.H. In *Pitting Corrosion of metals*, by Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA. 1986. APUD SHREIR, L. L. *CORROSION*, Newnes-Butterworths, London, Second Edition, 1979; p.1:155 – 1:156

UHLIG, H.H., and J.R. GILMAN. Vol. 27, chap. 6, p.223 in *Review of Literature on Pitting Corrosion Published Since 1960*, by SZKLARSKA-SMIALOWSKA. 1971.

TRABALHOS APRESENTADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESTA PESQUISA

Os resultados deste trabalho permitiram a apresentação de trabalho no 18°. SIICUSP e no 66°. Congresso Internacional da ABM.

Os detalhes dessas publicações estão apresentados nos Apêndices 1 e 2.

APÊNDICE 1

Participação no
18°. SIICUSP – Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP
Novembro/2010
São Paulo



18º SIICUSP – 16 a 19 de novembro de 2010



RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO Cr-Mn NA PRESENÇA DE CLORETO

F. F. de Oliveira Lima¹, J. W. Calderón Hernández¹, N. Alonso-Falleiros²¹EPUSP, São Paulo

1. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é estudar a resistência à corrosão por pite, em meios contendo diferentes concentrações de cloreto com concentração fixa de sulfato, do aço inoxidável austenítico contendo manganês, tipo 298.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de aço inoxidável austenítico Cr-Ni (298) foram lixadas até lixa #600 e submetidas a ensaios potenciostáticos, em potenciostato PAR 273A, em eletrólitos contendo NaCl (0,1M, 0,2M, 0,4M e 0,6M) mais Na₂SO₄ com teor fixo de 0,1M.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta uma das curvas obtidas nesta pesquisa. O potencial de pite (Ep) é aquele onde a densidade de corrente aumenta bruscamente, indicando que pelo menos um pite nucleou e cresce continuamente.

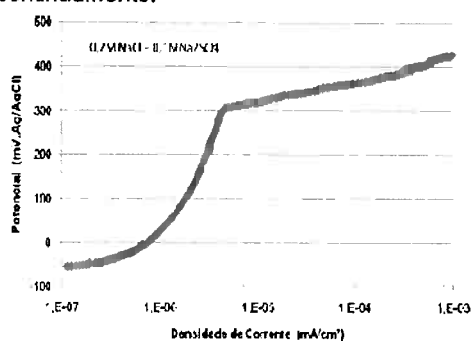
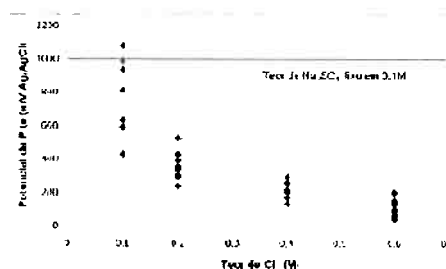


Figura 1- Curva de polarização potenciodinâmica típica.

A Figura 2 apresenta a variação de Ep em função do teor de Cl⁻. Nota-se que o Ep diminui para teores crescentes de Cl⁻; esse comportamento é bem conhecido na literatura (SZKLARSKA-SMIALOWSKA (2005)). Cada ponto corresponde a um ensaio. Nota-se que a dispersão de Ep diminui com o aumento do teor de Cl⁻. A nucleação de pite depende da adsorção de Cl⁻ em sítios ativos da superfície do metal (SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. (1986)). O aumento da concentração de Cl⁻ aumenta a probabilidade de sua adsorção, diminuindo a dispersão no valor de Ep.

Figura 2 – Variação do Ep em função do teor de Cl⁻.

Para complementar a caracterização do aço 298, foi realizada a Prática A (ASTM A262), que consta de um ataque eletrolítico em ácido oxálico. A Figura 3 mostra o resultado obtido, onde nota-se que o material apresenta estrutura de grãos austeníticos recristalizados, sem ataque preferencial em contorno de grão. Para a condição sem ataque (Figura 4), foram encontradas inclusões dispersas, que também podem contribuir para a dispersão nos valores de Ep.

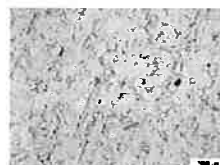


Figura 3 – Prática A



Figura 4 – Inclusões.

4. CONCLUSÕES

- Os eletrólitos permitiram a determinação do potencial de pite do aço Cr-Mn, 298.
- Quanto maior o teor de cloreto, menor o potencial de pite do aço 298.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting and crevice corrosion. Houston: NACE, 2005. p163.
- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting Corrosion of Metals. Houston: NACE, 1986. p377.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa Ensinar com Pesquisa da Pró-Reitoria de Graduação da USP. Ao Sr. Antonio Lívio da Silva Nunes (PMT) pela orientação nos experimentos.



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

O PRÓ-REITOR DE PESQUISA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
CERTIFICA QUE

FELIPE FONSECA DE OLIVEIRA LIMA

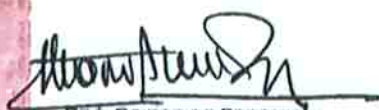
PARTICIPOU DO

**18º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE
INICIAÇÃO CIENTÍFICA**



COM O TRABALHO
"RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO
CR-MN NA PRESENÇA DE CLORETO" - ENGENHARIAS E EXATAS
SOB ORIENTAÇÃO DA PROFA. DRA. NEUSA ALONSO-FALLEIROS
E COLABORAÇÃO DE JOSÉ WILMAR CALDERÓN HERNÁNDEZ

SÃO PAULO, 19 DE NOVEMBRO DE 2010.


PRÓ-REITOR DE PESQUISA
MARCO ANTONIO ZAGO

USP


PRESIDENTE DA COMISSÃO
COORDENADORA DO PROGRAMA DE
INICIAÇÃO CIENTÍFICA
MARIA INES ROCHA MIRITELLO
SANTORO

APÊNDICE 2

Trabalho apresentado no
66°. Congresso Internacional da ABM – julho/2011
São Paulo

CORROSÃO POR PITE EM MEIO CONTENDO CLORETO E SULFATO: INOXIDÁVEIS 298 E 439¹

*Felipe Fonseca de Oliveira Lima²
José Wilmar Calderón Hernández³
Neusa Alonso-Falleiros⁴*

Resumo

O estudo foi realizado para os aços inoxidáveis austenítico 298 e ferrítico AISI 439, onde o primeiro se caracteriza por conter Mn e Cu, além de Ni, e o segundo pelas adições de Ti e Nb. Amostras de aço inoxidável austenítico Fe-17Cr-5,8Mn-4,6Ni-1,6Cu (298) e de ferrítico Fe-17Cr-0,17Ti-0,15Nb (AISI 439) foram submetidas a ensaios potenciodinâmicos, em eletrólitos contendo NaCl (0,1M, 0,2M, 0,4M e 0,6M) mais Na₂SO₄ em teor fixo de 0,1M. Ambos os aços apresentam uma variação do potencial de pite decrescente em relação ao teor de cloreto, como esperado. O comportamento dos aços foi similar nas soluções mais concentradas de cloreto; no entanto, na concentração de 0,1M NaCl, encontrou-se uma diferença entre o potencial de pite dos aços, onde o AISI 439 teve melhor desempenho. Além disso, a dispersão entre os valores de potenciais de pite, para o AISI 439, foi menor que a dispersão encontrada para o 298. Em soluções com menores concentrações de cloreto é, portanto, esperado melhor desempenho do aço AISI 439, comparativamente ao 298.

Palavras-chave: corrosão por pite; cloreto; sulfato; aço cromo-manganês; AISI 439.

PITTING CORROSION IN MEDIA CONTAINING CHLORIDE AND SULPHATE: 298 AND 439 STAINLESS

Abstract

The study was conducted for 298 austenitic stainless steels and AISI 439 ferritic, where the first is characterized by containing Mn, Cu, and Ni, and the second by the additions of Ti and Nb. Samples of austenitic stainless steel Fe-17Cr-5.8Mn-4.6Ni-1.6Cu (298) and ferritic Fe-17Cr-0.17Ti-0.15Nb (AISI 439) were tested by potentiodynamic polarization in electrolytes containing NaCl (0.1 M, 0.2 M, 0.4 M and 0.6 M) over Na₂SO₄ content fixed in 0.1 M. Both steels show a variation of pitting potential for decreasing the chloride content, as expected. The behavior of the steels was similar in the more concentrated solutions of chloride, however, the concentration of 0.1 M NaCl showed a difference between the pitting potential of steels, where the AISI 439 had better performance. Moreover, the dispersion between the values of pitting potential for the AISI 439, was lower than the dispersion found for the 298. In solutions with lower concentrations of chloride is therefore expected better performance of steel AISI 439, compared to 298.

¹ Contribuição técnica apresentada no 66º Congresso da ABM, julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Aluno de Graduação do Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

³ Aluno de Pós-Graduação do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais de EPUSP.

⁴ Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

Key words: Pitting corrosion; chloride; sulphate; chromium-manganese steel; AISI 439.

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são aços conhecidos por sua resistência à corrosão, por isso são tão importantes na indústria em geral. Este trabalho pretende contribuir para ampliar os conhecimentos sobre a resistência a corrosão por pite de dois aços inoxidáveis ainda pouco estudados pela literatura: o AISI 439, da família de inoxidáveis ferríticos e um aço Cr-Mn-Ni-Cu (designado 298) da família dos inoxidáveis austeníticos.

A adição de Cr ao aço carbono resultou no aparecimento dos aços inoxidáveis ferríticos⁽¹⁾. O nome é devido a sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que é a mesma do ferro em temperatura ambiente. Algumas especificações podem conter Ti, Nb e Mo para conferir propriedades particulares de resistência mecânica e à corrosão. Este é o caso do AISI 439, que contém Ti e Nb.

O Ni é o principal elemento estabilizador da fase austenítica dos aços inoxidáveis e tem tido um histórico comercial de fortes oscilações; 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*)⁽²⁾. No entanto, não é o único elemento com esta função. O Mn é um elemento que pode ser considerado como possível substituto do Ni, uma vez que este elemento também é austenitizante. Além disso, o Brasil está dentro do grupo dos cinco maiores produtores de Mn no mundo⁽³⁾, os aços inoxidáveis austeníticos contendo Mn como elemento austenitizante, em substituição à parte do teor de Ni, são conhecidos como aços da série 200. Foi desenvolvida nos anos trinta, tornando-se conhecida durante a guerra da Coreia devido a escassez de Ni, e era utilizado apenas com fins militares. A nova escassez do Ni, na década de 70, trouxe de volta a procura por estes aços. Com a tecnologia AOD, recém inventada na época, a adição de N, que é outro elemento austenitizante, foi facilitada e também mais lucrativa, comparativamente à adição de Mn. Entretanto, novamente com o fim da escassez de Ni, voltou-se a utilizar os aços da série 300. Durante os seguintes trinta anos o aço 304 se consolidou como o aço padrão da família dos aços inoxidáveis. Nos anos oitenta e noventa os aços da série 200 eram utilizados apenas em aplicações específicas onde era necessária a combinação de alta resistência (aproximadamente 30% maior que a do 304) e alta ductilidade.^(4,5)

Este trabalho está focado na avaliação da resistência à corrosão por pite, a qual consiste de uma forma de ataque localizado que, após a 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 autocatalítico, 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 adsorvida leva à definição do potencial de pite (E_p): potencial no qual pelo menos um pite nucleia e cresce estavelmente.⁽⁶⁾

Assim, este trabalho pretende ampliar os conhecimentos do efeito de diferentes concentrações de cloreto sobre a resistência à corrosão por pite, dos aços inoxidáveis austenítico Cr-Mn-Ni-Cu, 298, e ferrítico Cr-Ti-Nb, AISI 439.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas nesta pesquisa chapas laminadas a quente de aços inoxidáveis identificadas por 298 (austenítico Cr-Mn-Ni-Cu) e AISI 439 (ferrítico contendo Ti e Nb). As amostras tinham dimensões de aproximadamente 300mm de comprimento e 240 mm de largura. As composições químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos aços 298 e AISI 439

	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Nb	Ti	Cu	Co	Mo	N ₂
298	0,029	17,17	4,64	5,82	0,32	0,035	0,002	--	0,004	1,564	0,047	0,023	0,061
AISI 439	0,016	17,07	0,16	0,195	0,189	0,032	0,006	0,154	0,173	0,013	0,024	0,010	0,015

As amostras foram recortadas em tiras, com dimensões aproximadas de 200mm x 50mm. Cada tira foi lixada até lixa #600 para remoção dos defeitos superficiais e dos efeitos do acabamento superficial de fábrica.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula eletrolítica plana, conforme mostra a Figura 1.

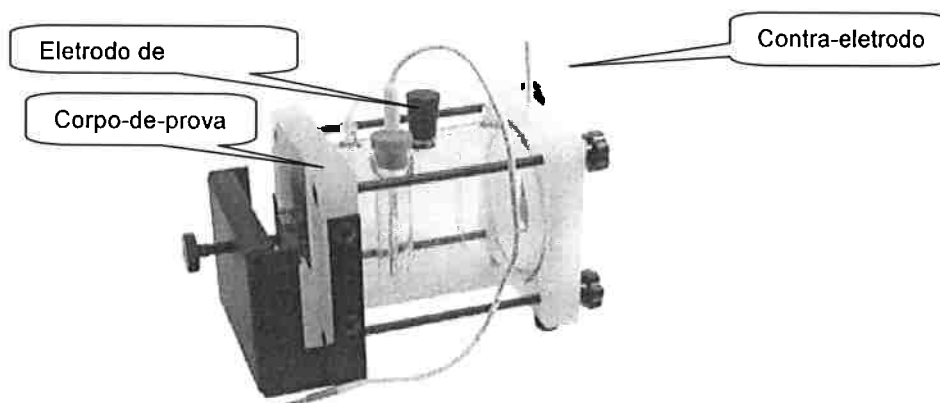


Figura 18. Célula eletrolítica plana utilizada no levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram levantadas em eletrólito contendo concentrações de 0,1M, 0,2M, 0,4M, 0,6M de NaCl, todas com teor fixo de 0,1M de Na₂SO₄. A adição de Na₂SO₄ teve o objetivo de tornar os eletrólitos um pouco menos agressivos, de modo a permitir uma boa distinção do efeito das adições de cloreto sobre o E_p . O Na₂SO₄ tem a capacidade de inibir a corrosão por pite em meio contendo cloreto.⁽⁸⁾ Os ensaios de

polarização potenciodinâmica foram feitos em célula plana, que expõe ao eletrólito uma superfície de 1cm^2 . Como os corpos-de-prova tinham o formato de tiras, os ensaios foram feitos com espaçamentos de cerca de 2 cm de centro a centro da superfície circular ensaiada. Cada material (298 e AISI 439) foi submetido a uma série de ensaios nas diferentes concentrações.

Foram realizadas pelo menos cinco (05) repetições de cada condição, de modo a permitir a obtenção de valores médios e seus desvios-padrão.

A célula plana foi conectada a um potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A. O controle da polarização e a coleta dos dados foram realizados através do *software* 352 *SoftCorr III*. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de prata / cloreto de prata (Ag/AgCl) e como contra-eletrodo foi empregada uma rede de platina, produzida com finos fios de platina de modo a originar significativa área para a reação gasosa, o eletrodo de trabalho foi o próprio corpo-de-prova que é fixado mecanicamente à célula a qual é preenchida com o eletrólito. As condições de polarização foram: após 300s de imersão é iniciada a polarização anódica a partir do potencial de corrosão com velocidade de varredura constante de 1mV.s^{-1} até ser atingida uma densidade de corrente de aproximadamente 1mA.cm^{-2} . Nessa densidade de corrente tem-se pelo menos um pite crescendo continuamente. Com isso pode-se determinar o potencial de nucleação de pite (E_p) que é aquele onde a densidade de corrente aumenta bruscamente a partir de seus valores passivos. Ao término do ensaio, o corpo-de-prova era retirado da célula, lavado com água corrente e álcool, seguido de secagem com jato de ar.

Para identificação da microestrutura dos aços, empregou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para identificação da microestrutura do aço austenítico 298 empregou-se a prática A da norma ASTM A262. A prática A consta de polimento com pasta de diamante até $1\mu\text{m}$ e ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com densidade de corrente de 1mA.cm^{-2} , por 90 segundos. Em princípio, a prática A revela a presença de carbonetos de Cr intergranulares, mas também é uma prática interessante para revelar a microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos ⁽⁷⁾.

Analogamente, a microestrutura do aço AISI 439 foi examinada, em MEV, após aplicação da prática W Norma ASTM A 763-93(2009), cujo procedimento é semelhante à da prática A. ⁽⁹⁾

3 RESULTADOS

Os exames microestruturais do aço 298 estão apresentados na Figura 2 e do aço AISI 439, na Figura 4.

A Figura 2 mostra que o aço 298 apresenta grãos recristalizados de austenita e maclas de recozimento, sem sinais de valas que indicariam a presença de carbonetos de Cr. Essa microestrutura é denominada de estrutura tipo “degraus” e indica que o material está livre de carbonetos de Cr inter e intragranulares.

A Figura 2 também mostra a presença de uma fase precipitada, na direção de laminação, que foi identificada como ferrita, através de difração de raios x (Figura 3).

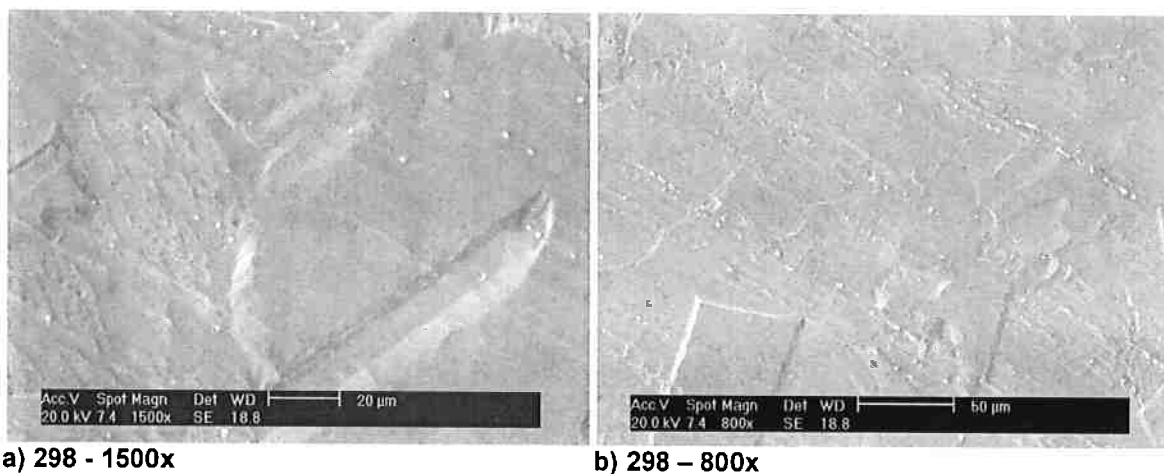


Figura 2. Imagens de elétrons secundários para o aço 298 após da prática A da norma ASTM A262. Nota-se a presença de grãos de austenita, com contornos de grão livres de precipitação (estrutura em degraus). Nota-se também a precipitação de uma fase alinhada na direção de laminação (em (b)), identificada como ferrita (Figura 3).

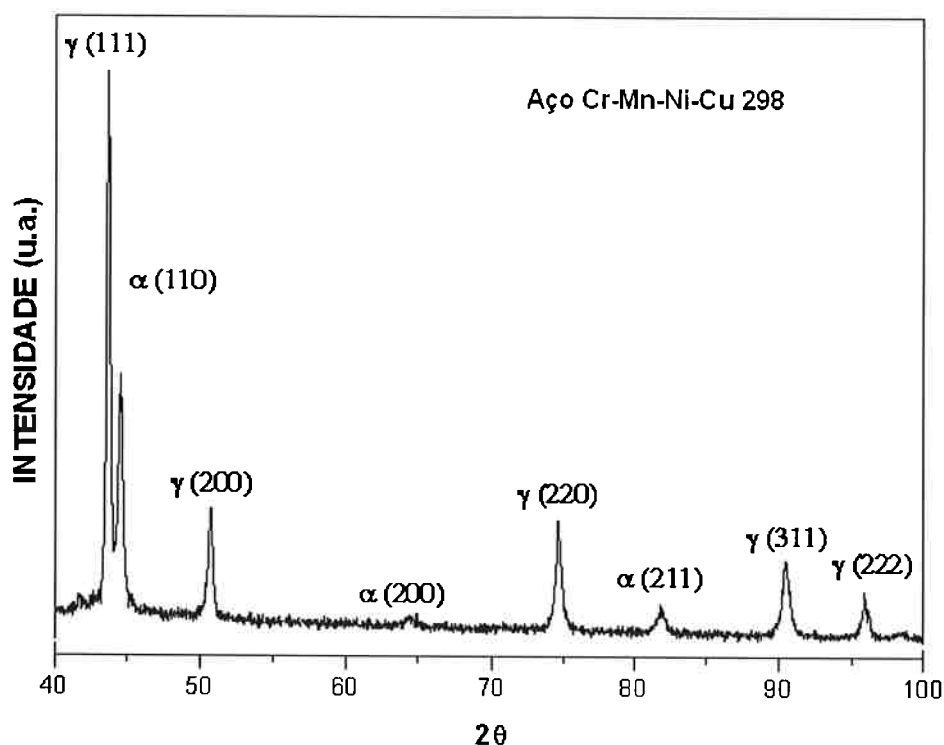
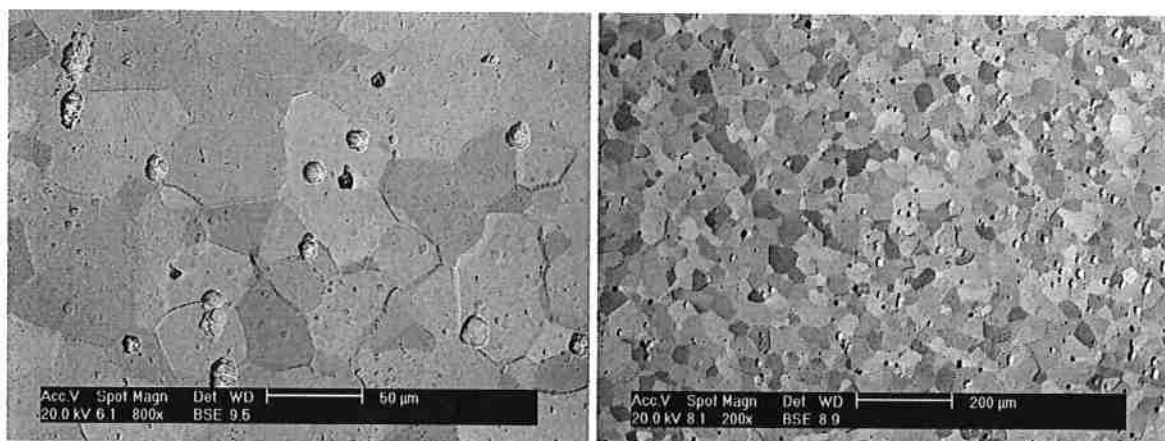


Figura 3. Difração de raios x para o aço 298. Nota-se a presença de austenita (γ) e ferrita (α).

A Figura 4 apresenta os exames microestruturais do aço AISI 439 após prática W da ASTM A763. Nota-se que a microestrutura é constituída por grãos de ferrita recristalizados e que o aço AISI 439 também está livre de precipitação de carbonetos de Cr nos contornos de grão, uma vez que estes apresentaram a forma de “degraus”. A micrografia apresenta ainda inúmeras cavidades, indicando remoção e/ou dissolução pelo ataque eletrolítico com ácido oxálico, de inclusões ou de outras fases precipitadas (eventualmente, carbonetos de Nb, Ti ou fases precipitadas com estes elementos, podendo ainda, embora pouco provável, uma parte ser constituída de carbonetos de Cr).



a) AISI 439 - 800x

b) AISI 439 - 200x

Figura 4. Imagens de elétrons retroespalhados para o aço AISI 439 após prática W da norma ASTM A763. Notam-se grãos de ferrita recristalizados e contornos de grão livres de precipitação (estrutura em degraus).

A forma típica das curvas de polarização potenciodinâmica está apresentada na Figura 5, para o eletrólito de (0,6M NaCl + 0,1M Na₂SO₄). Nota-se que as curvas apresentam boa definição do Ep, sendo que em alguns casos, ocorrem oscilações da densidade de corrente passiva nos potenciais próximos ao Ep, (aço AISI 439), o que provavelmente indica a formação de pites instáveis.

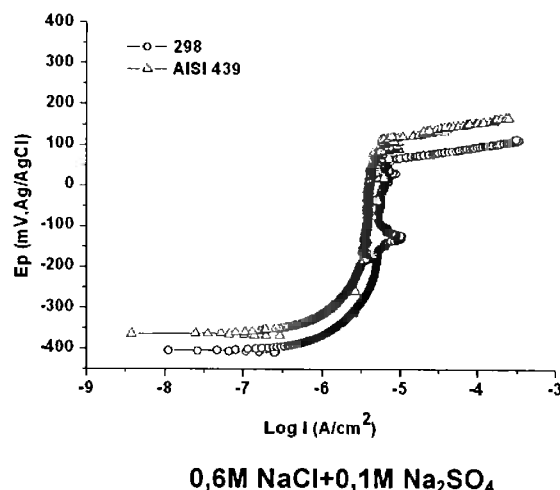


Figura 5. Exemplos de curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os aços 298 e AISI 439 em (0,6M NaCl + 0,1M Na₂SO₄).

A partir das curvas de polarização potenciodinâmica, foram obtidos os valores de Ep, determinados os valores médios e desvios-padrão e construído o gráfico da Figura 6. Nota-se que o Ep decresce quando o teor de cloreto aumenta para os dois aços e que o comportamento é muito semelhante entre eles, diferindo apenas na concentração mais baixa de cloreto (0,1M NaCl+0,1M Na₂SO₄), onde o aço AISI 439 apresentou melhor resistência à corrosão por pite.

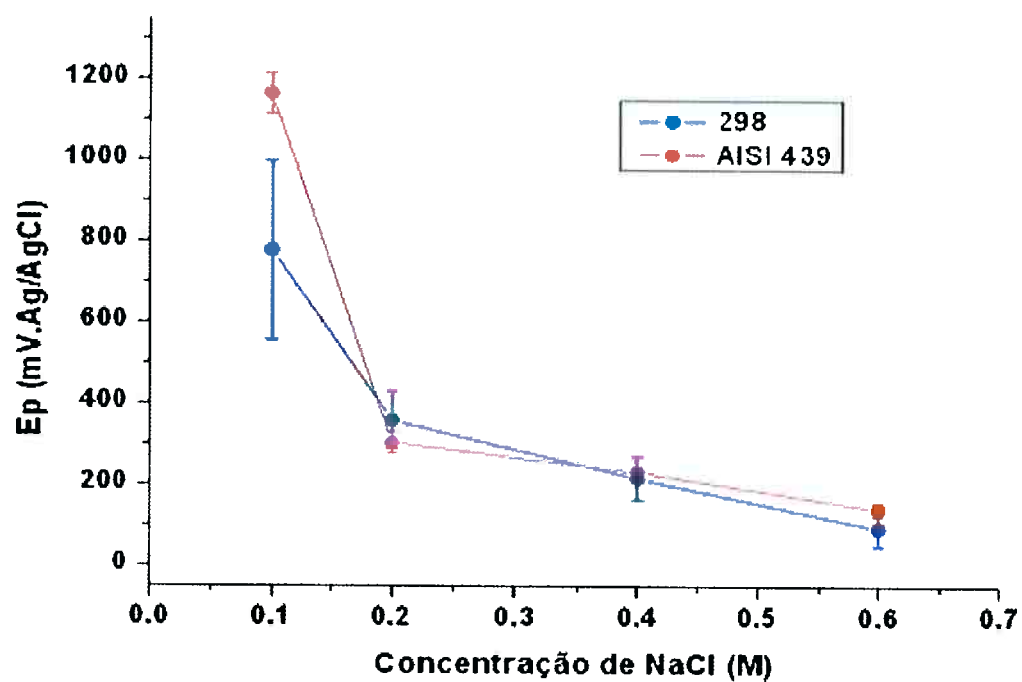


Figura 6. Variação do E_p em função do teor de cloreto, em eletrólitos com teor constante de sulfato ($0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$), para os aços 298 e AISI 439.

Os pites obtidos apresentaram a mesma morfologia para os dois aços em todas as condições: tinham aspecto circular e eram relativamente profundos. A Figura 7 apresenta exemplos da morfologia dos pites.

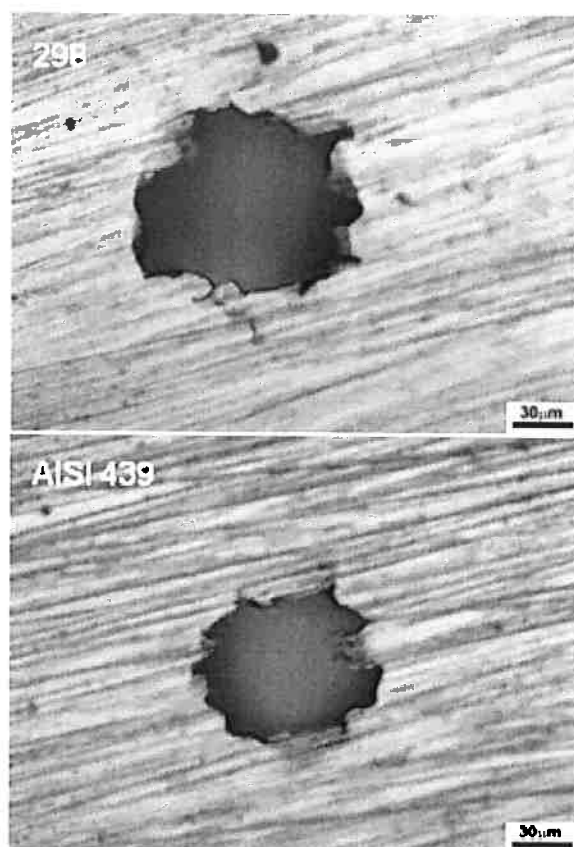


Figura 7. Morfologia dos pites para os aços 298 e AISI 439 testados em solução de (0,2M NaCl+0,1M Na₂SO₄); acabamento superficial de lixa #600. Microscopia óptica. Aumento: 500X.

4 DISCUSSÃO

Primeiramente, o aumento da concentração de cloreto diminuiu a resistência à corrosão por pite do aço inoxidável austenítico 298 e do inoxidável ferrítico AISI 439 (Figura 6). Este efeito já era esperado, uma vez que há na literatura várias menções acerca do efeito deletério da concentração de cloreto sobre a resistência à corrosão por pite, principalmente para o aço AISI 304.⁽⁶⁾

Por outro lado, considerando-se a composição química dos aços 298 e AISI 439 (Tabela 1) observa-se que o teor de Cr é praticamente o mesmo para os dois aços, e que o aço 298 apresenta maiores teores de Ni, Mn, Cu e N, do que o aço AISI 439.

O principal elemento que dá resistência à corrosão por pite aos aços inoxidáveis é o elemento Cr, formador da película passiva⁽¹⁰⁾; como a porcentagem desse elemento é a mesma nos dois aços, pode-se, inicialmente, desconsiderar o efeito desse elemento na discussão do comportamento observado. Por sua vez, os elementos Ni, Mn e N são mencionados na literatura⁽⁶⁾, como elementos que melhoram a resistência à corrosão por pite; já o elemento Cu é citado como elemento que não afeta a resistência à corrosão por pite em teores de 1,0 a 1,9%Cu para o aço AISI 301⁽⁶⁾, e que tem efeito benéfico em aços da série 200⁽⁴⁾. Além disso, o aço AISI 439 apresenta Ti e

Nb, que são citados como elementos deletérios da resistência à corrosão por pite de aços austeníticos⁽⁶⁾, podendo-se esperar comportamento semelhante para os ferríticos. Ou seja, através desta consulta à literatura^(6, 4), é de se esperar um melhor desempenho do aço 298 quanto à resistência à corrosão por pite, uma vez que em sua composição química estão ausentes os elementos deletérios (Ti e Nb) e estão presentes os elementos benéficos (Ni, Mn, Cu e N).

No entanto, os resultados deste trabalho mostraram que o aço 298 tem o mesmo desempenho quanto à corrosão por pite do que o aço AISI 439 e, em baixa concentração de cloreto, sobressai o aço AISI 439 com melhor desempenho.

Propõe-se para explicar tal comportamento, que a precipitação da fase ferrita no aço 298 seja a responsável por não se ter o melhor desempenho deste material. A fase ferrítica é rica em Cr. Sua precipitação pode gerar um empobrecimento da matriz austenítica, tornando o teor médio de Cr menor do que aquele da análise química do aço (Tabela 1). Estima-se que tal fato deve ter levado à formação de uma película passiva menos resistente à corrosão por pite do que àquela que pode ser realmente obtida com 17%Cr em solução sólida na matriz austenítica. Desse modo, o desempenho quanto à resistência à corrosão dos aços 298 e AISI 439 foi praticamente o mesmo.

CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que os eletrólitos contendo NaCl e Na₂SO₄, nas concentrações de 0,1M a 0,6M para NaCl, com 0,1M Na₂SO₄, são eficientes na determinação dos potenciais de pite dos aços 298 (Cr-Mn-Ni-Cu) e AISI 439 (Cr-Nb-Ti).

O aumento da concentração de NaCl diminuiu o potencial de pite dos aços 298 e AISI 439.

Apesar das composições químicas (aço 298 contendo Cr-Ni-Mn-Cu-N e aço AISI 439 contendo Cr com adição de Ti e Nb) e da estrutura cristalina dos dois aços serem diferentes (austenítico e ferrítico) a resistência à corrosão por pite é muito semelhante. Foi encontrada diferença de resistência à corrosão por pite, apenas para a concentração mais baixa de cloreto (0,1M NaCl + 0,1M Na₂SO₄), onde o aço 439 apresentou potencial de pite mais elevado do que o aço 298.

AGRADECIMENTOS

À ArcelorMittal Inox Brasil, à CAPES e ao Programa Ensinar com Pesquisa da USP.

REFERÊNCIAS

1. Schweitzer, Philip A. Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals. CRC Press, 2007. P 99.
2. LONDON METAL EXCHANGE. LME nickel price graph. Disponível em: www.lme.co.uk/nickel_graphs.asp acesso em 27/01/2010.
3. INTERNATIONAL MANGANES INSTITUTE. Disponível em www.manganese.org/aboutmn/production acesso em 01/05/2011
4. CHARLES, J. The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge?. In: QUINTO CONGRESSO DE CIENCIA 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.
5. Azevedo, D. F. "DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS CROMO-MANGANÊS." Trabalho de Formatura - PMT/USP. São Paulo, Dezembro de 2010.
6. SEDRIKS, A.J.; Corrosion of stainless steel. John Wiley: NY 2.ed., p. 102; p. 150; p. 120; p119. 1996.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A 262-02a Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, 2008.
8. SHREIR, L.L. "Corrosion". 2ª ed., London, Newnes - Butterworths, 1976, v.1. p 115.
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A763 - 93(2009) Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels, 2009.
10. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals. National Association of Corrosion Engineers, 1986. p 18.