

IARA BEATRIZ BRAGA LUZ

INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NA CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Trabalho de Formatura
apresentado a Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de
Engenheira Metalurgista.

São Paulo

2012

IARA BEATRIZ BRAGA LUZ

INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NA CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Trabalho de Formatura apresentado a
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do título
de Engenheira Metalurgista.

Orientadora: Professora Dra. Neusa
Alonso-Falleiros

São Paulo

2012

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Hernani de Medeiros Luz e Maria Candida Santos Braga Medeiros Luz, e irmãos Leila Carina Braga Luz D'Aprile e Victor Eduardo Braga Luz.

À Professora Dra. Neusa Alonso-Faleiros por toda dedicação, apoio, incentivo.

Ao Antônio Lívio da Silva Nunes, pelo apoio técnico, disposição e boa vontade.

Ao José Wilmar Calderon Hernandez pelo apoio e dedicação.

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

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente usados devido as suas excelentes propriedades mecânicas combinadas com a alta resistência à corrosão. Sendo o níquel o principal elemento austenitizante e considerando a alta do preço do níquel justifica-se desta forma o estudo dos aços da série 200.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do oxigênio na corrosão por pite nos aços: 17Ni-6Mn-5Ni (designado como aço 298, não normalizado) e UNS30403 (304L). Para isto, foram estudadas três condições de soluções 3,5%NaCl: desaerada, naturalmente aerada e aerada artificialmente.

Os potenciais de corrosão e de pite foram determinados através de ensaios eletroquímicos utilizando potenciostato PAR 273A. Após todos os ensaios eletroquímicos as amostras foram examinadas em microscópio ótico para confirmar a existência de pites.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios, analisaram-se as curvas obtidas retirando das mesmas os valores do potencial de corrosão e potencial de pite. Com a média e desvio padrão dos mesmos, pode-se afirmar que o oxigênio influenciou em dois parâmetros do ensaio: potencial de pite e potencial de corrosão.

Os potenciais de pite mostraram que o aço da série 200 é menos resistente à corrosão por pite que o aço 304L nas três condições de aeração. O potencial de corrosão do aço da série 200 também foi menor que o aço 304L.

O aço da série 200 não apresentaram alteração do potencial de pite para o eletrólito: desaerado e naturalmente aerado. Por sua vez, ambos os aços apresentaram seus maiores potenciais de pite para o eletrólito com aeração forçada.

Já o potencial de corrosão do aço 298 foi pouco afetado pelas diferentes situações de oxigenação. O aço 304L apresentou maior potencial de corrosão na condição aerada.

Palavras chave: corrosão por pite, aço inoxidável austenítico, cloreto de sódio, aeração, desaeração.

ABSTRACT

The austenitic stainless steel is widely used because of his excellent mechanical properties, combined with his high corrosion resistance, within the nickel being his main austenitic element. Considering the high value of nickel, it is justified the study on the Series 200 steel.

The main objective of this work is study the influence of oxygen in the pitting corrosion of the steel: 17Ni-6Mn-5Ni (known as 298 Steel, not normalized) and the UNS30403 (304L). The study was made In three different scenarios of 3.5%NaCl solution: deaerated, naturally aerated e artificially aerated.

The corrosion potential and pitting potential were done within electrochemical test with potentiostat PAR 273A. After the electrochemical tests, the samples were examined with a optical microscope to confirm the existence of pitting.

With the statistical curves derived from the samples results, the corrosion value of potential and pitting potential were analyzed. With the mean and the standard deviation of the results it is asserted that the oxygen influenced in two parameters of this test: pitting potential and corrosion potential.

The pitting potential showed that Series 200 steel is less resistant in pitting corrosion than the 304L steel in the three different aerated condition. The pitting potential of the Series 200 steel was also lower than the 304L steel.

The Series 200 steel types in this test does not show any changes of pitting potential for the electrolytes deaerated and naturally aerated. Although, the both materials showed their higher pitting potentials for the electrolyte with aerated forced.

The 298 Steel was less affected by the different situations of oxygenation. The 304L steel showed the higher corrosion potential in the aerated condition.

Key words: pitting corrosion, austenitic stainless steel, sodium chloride, aerated, deaerated.

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama de Schaeffler (bssa.org.uk)(KHATAK,2002).....	13
Figura 2 – Diagrama ternário Fe-Cr-Ni para 1000C. O aço inoxidável 304L está indicado no diagrama. (RAYNOR, 1988) Modificado	14
Figura 3 – Algumas morfologias de pites (KHATAK,2002).....	16
Figura 4 – Representação do mecanismo de penetração (MARCUS,2005) Modificado.....	17
Figura 5 – Mecanismo autocatalítico da corrosão por pite (FOTANA,1987).....	18
Figura 6 – Curva de polarização obtida neste trabalho pelo ensaio 304L.....	19
Figura 7 – Amostras dos aços 298 e 304L embutidas.....	24
Figura 8 – Célula eletroquímica com uma amostra de aço 304L, enquanto era inserido oxigênio.....	25
Figura 9 – Foto de uma amostra do 304L dentro do balão , enquanto era inserido oxigênio.....	26
Figura 10 - Microscopia óptica do aço 298. Seção transversal da chapa. Microestrutura constituída por grãos de austenita recristalizada, apresentando maclas; nota-se ainda a presença de algumas cavidades que correspondem à ferrita dissolvida pelo ataque. Ataque: Eletrolítico em 10% ácido oxálico; 3V; 30 segundos. Aumento: 500x.....	28
Figura 11 – Corresponde a imagem anterior, porém com aumento de 1000 vezes.....	30
Figura 12 - Microscopia óptica do aço 304L. Seção transversal da chapa. Microestrutura constituída por grãos de austenita recristalizada, apresentando maclas; também nota-se a presença de ferrita delta. Ataque: Eletrolítico em 10% ácido oxálico; 3V; 30 segundos. Aumento: 500 vezes.....	31
Figura 13 - Corresponde a imagem anterior, porém com aumento de 1000 vezes.....	32
Figura 14 - - Gráfico com os ensaios do aço 304L nas condições naturalmente aerada, desaerada e artificialmente aerada.....	33

Figura 15 – Gráfico com os ensaios do aço 304L nas condições naturalmente aerada, desaerada e artificialmente aerada.....	34
Figura 16 – Corresponde a morfologia do pite. Ensaio com o aço 298 e solução naturalmente aerada.....	36
Figura 17 – Morfologia do pite. Ensaio do aço 304L naturalmente aerado.....	37
Figura 18 – Gráfico do potencial de pite.....	38
Figura 19 – Gráfico das médias do potencial de corrosão e respectivo desvio padrão para cada uma das condições da soluções para os aços 298 e 304L.....	39
Figura 20 – Potencial de corrosão para cada solução.....	41

Lista de Tabelas

Tabela 1- Propriedades mecânicas dos aços 298(certificado da usina doadora do aço- Aperam South American, ex-Arcelor Mital de Brasil) e 304L (SEDRIKS,1996).....	15
Tabela 2 – Composição química dos aços 298 e 304L.....	24
Tabela 3 – Epíte e Ecorr e desvio padrão (mV, ECS) dos aços 298 e 304L.....	34

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Revisão Bibliográfica	13
2.1. Aços inoxidáveis	13
2.1.A. Aços inoxidáveis austeníticos	14
2.1.B. Aços inoxidáveis da série 200	15
2.2. Corrosão por pite	16
2.2.A. Nucleação do pite	17
2.2.B. Crescimento do pite	19
2.3. Potencial do pite	21
3. Justificativa	23
4. Objetivo	24
5. Materiais e Métodos	25
5.1. Materiais	25
5.2. Métodos	27
5.2.A. Ensaio eletroquímico	27
5.2.B. Análise microscopia	29
6. Resultado e Discussão	30
6.1. Caracterização Microestrutural	30
6.2. Resultados dos ensaios eletroquímicos	33
7. Conclusão	42
8. Sugestão para trabalhos futuros	43
9. Bibliografia	44

1. Introdução

Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados devido as suas ótimas propriedades mecânicas combinadas com alta resistência à corrosão. O níquel é o principal elemento de liga austenitizante.

O níquel tem sofrido grandes variações no preço, em função disto justifica-se o estudo dos aços da série 200, conhecidos como “Cr-Mn-Ni”, que possuem o manganês como elemento austenitizante, substituindo parte do níquel.(London Metal Exchange)

Segundo o IMI (Internacional Manganese Institute) o Brasil é um dos maiores produtores de manganês do mundo, justificando assim o estudo dos aços da série 200.

1. Revisão Bibliográfica

2.1. Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são as ligas metálicas: Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, mas podem conter outros elementos de liga que modificam as propriedades e/ou microestrutura. A presença do cromo em teor igual ou superior a 11% garante ao aço inoxidabilidade através da formação de uma película passiva. Na superfície do material o que ocorre é a reação entre o cromo e oxigênio formando um filme de óxido de cromo. Esta película, extremamente fina dos aços inoxidáveis, é estável e fortemente aderente ao aço o que impede o oxigênio e outras espécies ataquem o material.

Os aços inoxidáveis são classificados geralmente segundo a microestrutura: martensítico, austenítico, ferrítico, endurecidos por precipitação ou duplex (austenítico e ferrítico). O diagrama de Schaeffler descreve, em termos gerais, as fases que resultam das diferentes composições de Ni e Cr. Pode-se observar através desse diagrama (Figura 1) a microestrutura bruta de solidificação de aços inoxidáveis a partir dos teores desses elementos equivalentes (KHATAK,2002).

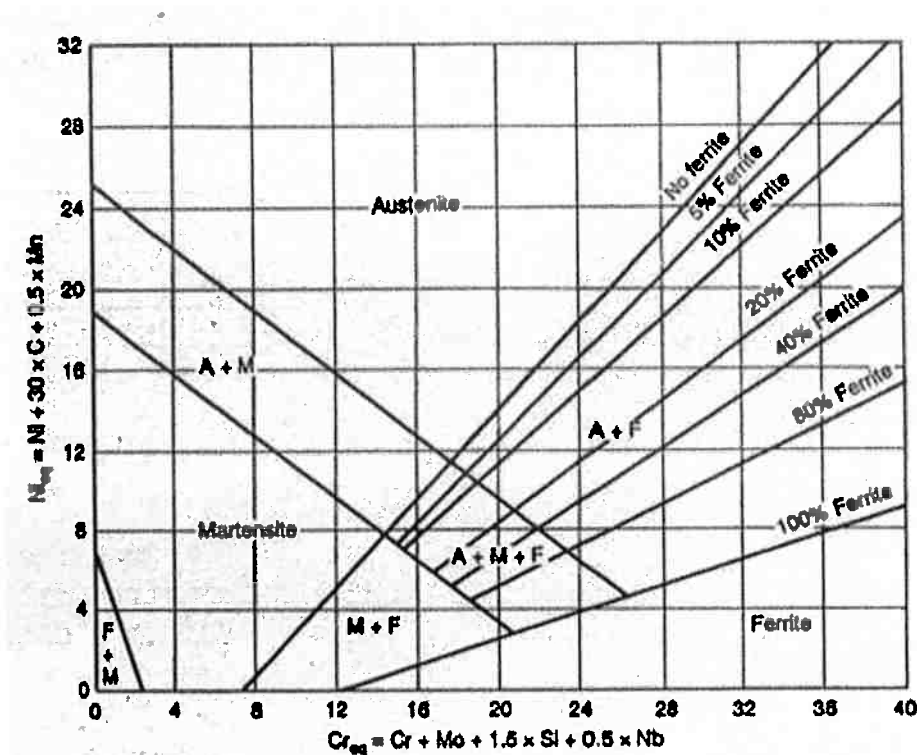


Figura 1 - Diagrama de Schaeffler (bssa.org.uk)(KHATAK,2002)

A. Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços austeníticos possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC). Esta estrutura em questão forma-se principalmente devido ao níquel, pois a composição básica destes aços é Fe-Cr-Ni. Outros elementos como carbono e cobre em altas temperaturas ajudam a promover a austenitização destes aços. Entretanto o manganês também austenitiza o aço porém em baixas temperaturas facilitando também a solubilização do nitrogênio; obtendo-se desta forma um aço com altos teores de nitrogênio e manganês e baixo teor de níquel. Estes aços possuem importantes características criogênicas e boas propriedades a altas temperaturas.

Os referidos aços são utilizados na indústria farmacêutica, química, petroquímica, alimentícia e outras, pois, devido à sua composição química apresentam excelente ductilidade e resistência à corrosão.

Elementos de ligas devem ser adicionados às ligas com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão. São utilizados nas ligas Mo, ou Mo e N para

que se obtenha maior resistência à corrosão por pite (que será explicada mais adiante). Para elevar a resistência mecânica do material e sua resistência à oxidação em altas temperaturas, adicionam-se Cr e Ni (Sedriks, 1996).

Através do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni (Figura 2) pode-se obter um melhor entendimento sobre os microconstituintes dos aços inoxidáveis austeníticos, pois são principais elementos que compõem esses aços.

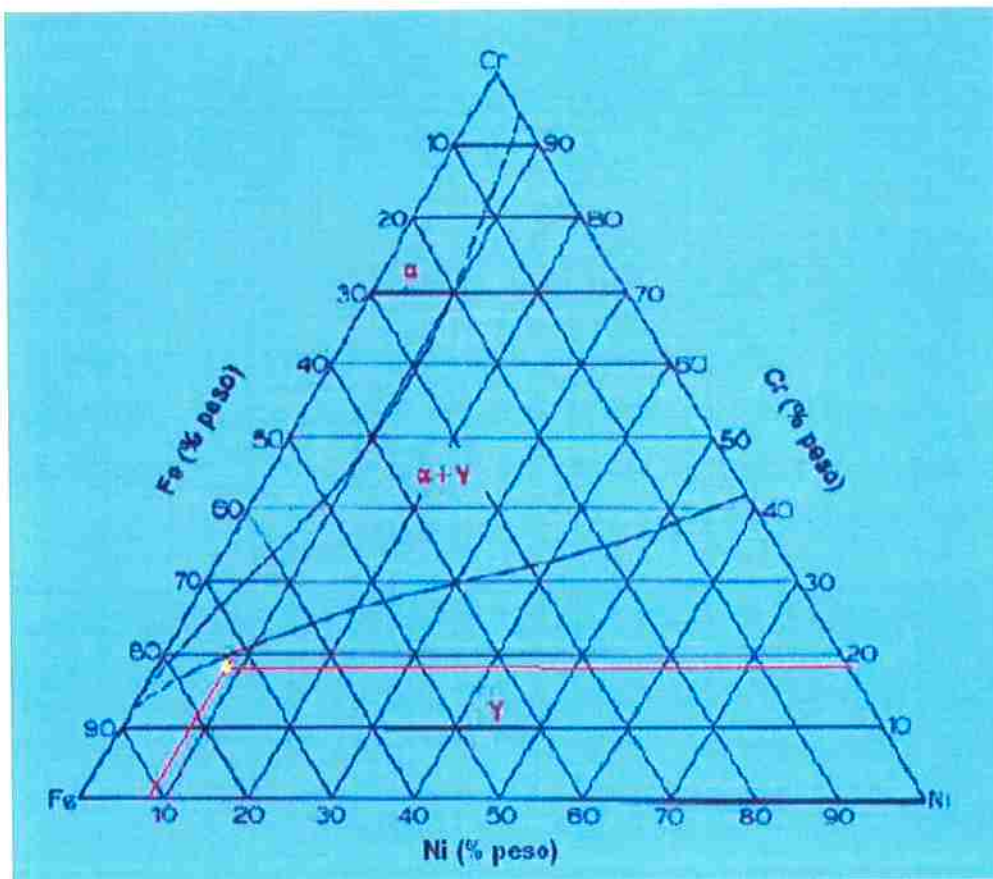


Figura 2 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni para 1000 °C. O aço inoxidável 304L está indicado no diagrama. (RAYNOR, 1988)
Modificado

B. Aços inoxidáveis da série 200

Devido a grande variação do preço do níquel alguns países asiáticos, como China e Índia, buscaram aços alternativos com menor teor de níquel no início deste século.

Como alternativa utilizaram em larga escala, na Índia, aços chamados de série 200. Devido a demanda econômica, aços da série 200 saíram das usinas

com altos teores de enxofre e carbono, influenciando de forma negativa suas propriedades e consequentemente sendo prejudicial para a imagem destes aços. Entretanto segundo John Sedriks verifica-se que aços da série 200 possuem propriedades semelhantes as aço 304L . Porém os aços da série 200 possuem estampabilidade limitada (CHARLES, 2005).

A tabela 1 apresenta as propriedades mecânicas: do aço da série 200 estudada neste trabalho (os dados extraídos do certificado da usina usina doadora – Aperam South American, ex- Arcelor Mittal) e do aço 304L.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas dos aços 298(certificado da usina doadora do aço- Aperam South American, ex- Arcelor Mital de Brasil) e 304L (SEDRICKS,1996)

Aço	Limite de resistência (MPa)	Limite de escoamento 2% (Mpa)	Alongamento	Dureza (RB)
298	650	325	55%	83
304L	558	269	55%	79

É possível observar através da tabela 1 que os aços estudados neste trabalho (298 e 304) possuem alongamento e dureza semelhantes. Porém os limites de resistência e escoamento para o aço 298 são maiores que para o 304L.

1.2. Corrosão por pite

Os materiais podem ser afetados de diferentes maneiras pela corrosão. A degradação por corrosão foi classificada por Shreir (1976) em cinco categorias: corrosão uniforme ou quase uniforme, dissolução seletiva, ação conjunta de corrosão e fator mecânico, corrosão localizada e corrosão por pite. (Este trabalho estuda a resistência à corrosão por pite, portanto será abordado apenas este tipo de degradação).

A corrosão por pite pode ser definida como um ataque a pequenas regiões da superfície metálica, após o desaparecimento da película passiva, que está submetida a um meio agressivo. A corrosão na maioria das vezes possui maior profundidade do que largura. Portanto muitas vezes é difícil de identificar esta corrosão. (SEDRICKS,1996)

A corrosão por pite é dificilmente mensurada quantitativamente, pois não há um padrão de tamanhos e formas; diâmetro e profundidade, e ainda algumas vezes o pite é preenchido por produtos de corrosão. Algumas morfologias de pite estão apresentadas na Figura 3. (KHATAK,2002)

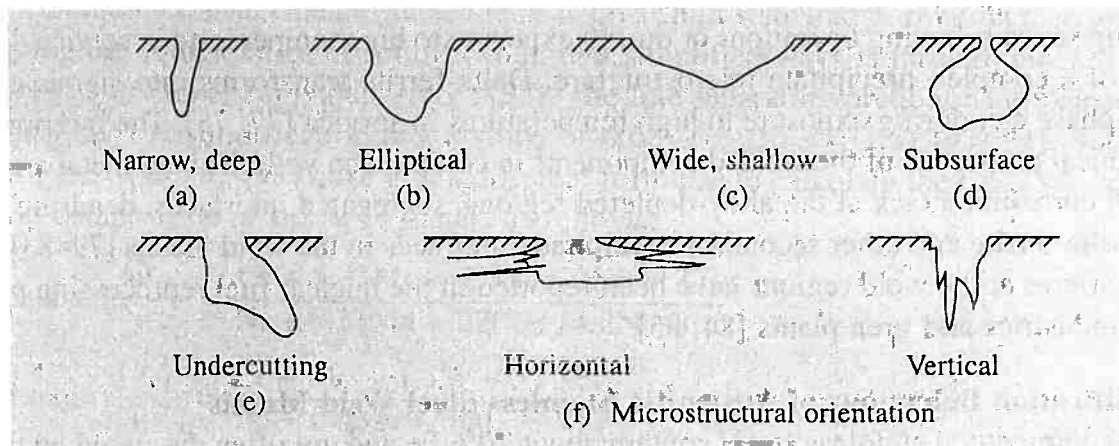


Figura 3 -Algumas morfologias de pites (KHATAK,2002)

A. Nucleação do pite

A película passiva consiste em uma camada de dezenas de ângströms de óxidos hidratados. No material em questão há uma matriz e superficialmente há filmes enriquecidos com cromo, níquel e molibidênio. Normalmente os filmes são virtualmente livres de poros, mas podem ser enfraquecidos e destruídos em certas condições o que gera a quebra da película passiva (PECKNER,1977).

Há três possíveis mecanismos de nucleação de pite discutidos pelos principais autores (MARCUS,1995; PECKNER,1977; SZKLARSKA-SMIALOWSKA,2005). Os métodos são: penetração, quebra do filme e adsorção que serão explicados a seguir (MARCUS,1995).

Mecanismo de penetração: ocorre pela transferência de íons agressivos pelo filme passivo. Isto pode ocorrer devido: a imperfeições na camada passiva e a alta força sobre os íons da película passiva (esta força é decorrente do campo elétrico formado pelas interfaces: óxido/metal e óxido/eletrólito). A película apresentando imperfeições permite a difusão dos íons cloreto (que possui

pequeno diâmetro), através do filme de óxido, para a superfície do metal, onde eles iniciam sua ação específica (MARCUS,1995).

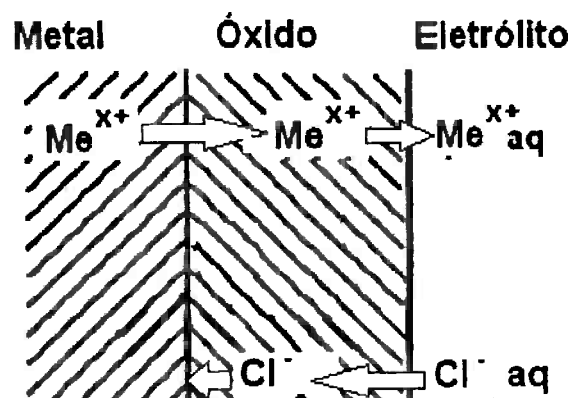


Figura 4 -Representação do mecanismo de penetração (MARCUS,2005)Modificado

Mecanismo de quebra do filme: ocorre pela ruptura mecânica da película. Esta quebra permite o acesso direto dos ânions para a superfície do metal. A presença de fissuras através da película passiva pode ocorrer devido a uma mudança repentina no potencial de eletrodo, o que causa tensões dentro da película passiva. Podem ocorrer também mudanças químicas e eletroquímicas que explicam razoavelmente este mecanismo, especialmente para um estado não-estacionário da película(MARCUS,1995).

Mecanismo de adsorção: inicia com a adsorção dos ânions agressivos na superfície do óxido, os quais levam à formação de cátions complexos nesta superfície. A reação de adsorção do ânion agressivo ocorre em uma etapa muito rápida, pois requer uma baixa energia de ativação, não sendo, então, a etapa controladora do processo. A transferência do cátion complexo da camada de óxido para o eletrólito é a reação mais lenta, portanto a que controla a velocidade do processo. Se para determinadas condições sua cinética é muito lenta a dissolução não irá ocorrer, entretanto se a cinética for favorável, haverá a transferência catalítica dos cátions do óxido para o eletrólito levando a uma diminuição da espessura da película passiva, com a possibilidade de remoção total da película(MARCUS,1995).

B. Crescimento do pite

O crescimento do pite corresponde a um processo autocatalítico. Neste processo um metal é corroído por uma solução de NaCl com um certo teor de oxigênio dissolvido.

A FIGURA 5 apresenta um esquema do mecanismo de crescimento de pite.

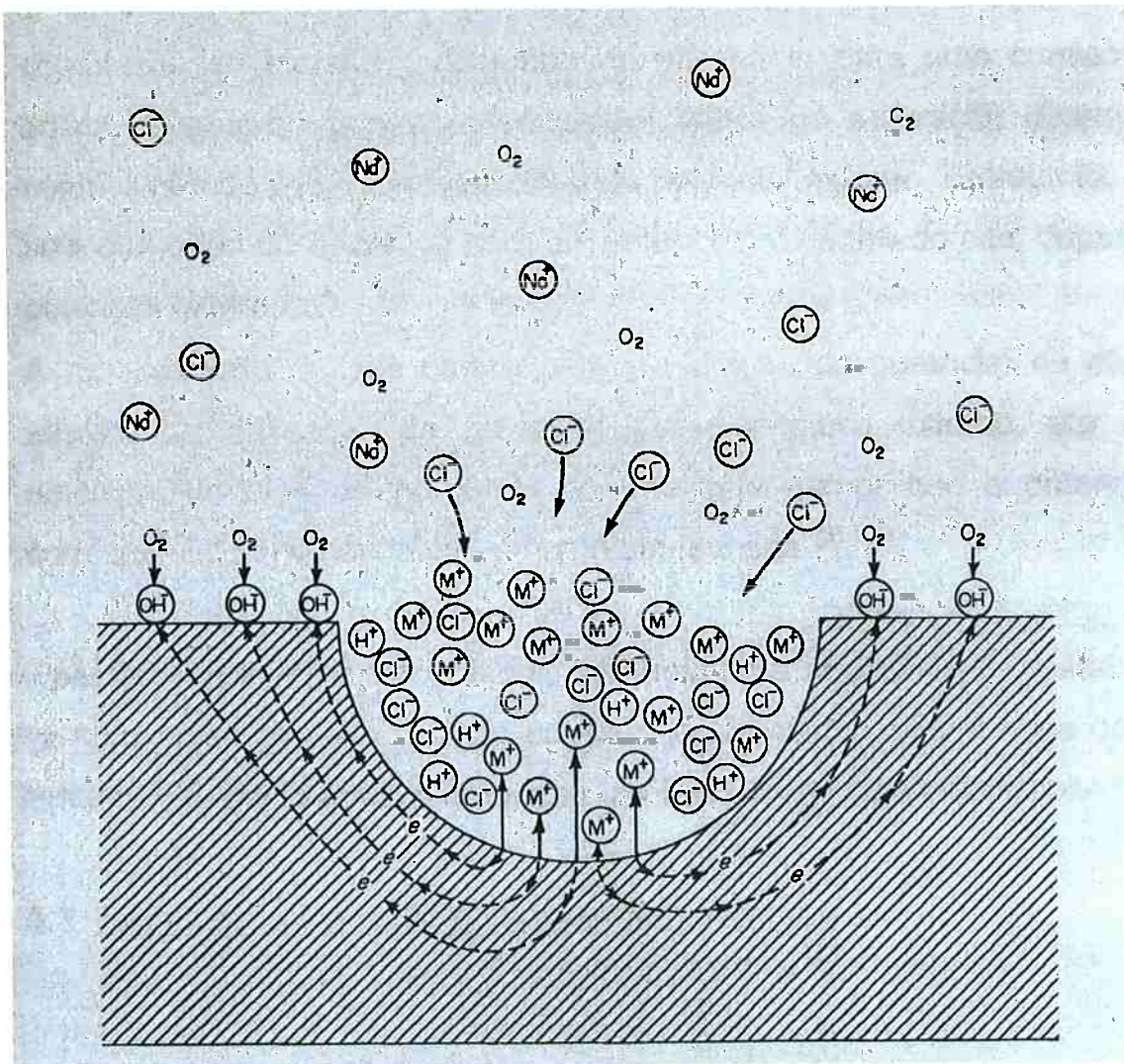


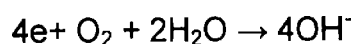
Figura 5 - Mecanismo autocatalítico da corrosão por pite.(FONTANA, 1987)

O Crescimento do pite ocorre pela seguintes etapas:

- 1) A região desprotegida (que não possui película passiva) do metal sofre dissolução com liberação de elétrons conforme a reação:

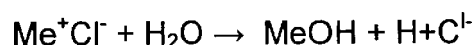


- 2) Os elétrons, produto da reação de dissolução do metal, são rapidamente consumidos pelo oxigênio, próximo às áreas catódicas, através da reação:



- 3) Na região interior do pite inicia-se um acúmulo de cargas positivas, devido a reação de dissolução do metal. Em função deste acúmulo de cargas positivas o íon Cl^- é atraído para o interior do pite para neutralizar essa carga positiva. Forma-se portanto no interior do pite um sal dissolvido (MeCl).

- 4) O sal formado no interior do pite sofre hidrólise, conforme a reação:



- 5) Devido a reação de hidrólise o pH diminui, corroendo o material metálico, originando mais íons de metais, com carga positiva, consequentemente atraindo mais íons Cl^- . Desse modo, a reação de hidrólise volta a ocorrer, reiniciando o processo, tornando o crescimento do pite um processo autocatalítico.

Observa-se que o mecanismo só se completa com o consumo dos elétrons formados na etapa de dissolução dos íons. O agente catódico, em soluções de

NaCl, é o O_2 dissolvido. Nota-se, portanto, que na ausência de O_2 o crescimento do pite fica impossível.

1.3. Potencial de pite

A figura 6 apresenta um exemplo de curva de polarização, onde estão indicados dois potenciais críticos que serão abordados neste trabalho: o potencial de corrosão (E_{corr}) e o potencial de pite (E_{pite}).

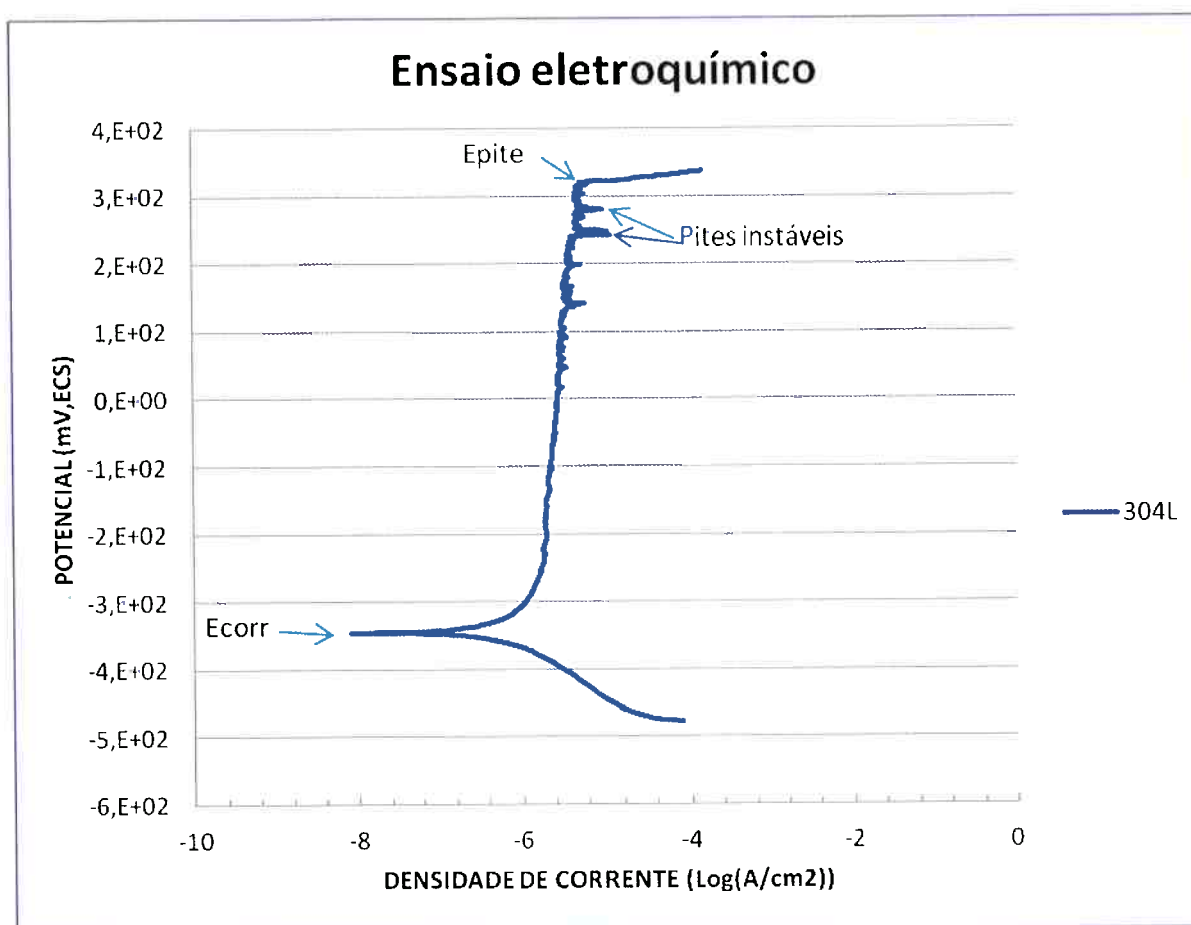


Figura 6 - Curva de polarização obtida neste trabalho pelo ensaio 304L.

Esta curva da figura 6 corresponde a um ensaio eletroquímico realizado neste trabalho. Pode-se separar a curva em dois trechos: o anódico e o catódico. O ponto que separa estes dois trechos da curva é o potencial de corrosão (E_{corr}). A polarização teve início com uma sobretensão catódica de 250mV, e o potencial foi alterado no sentido anódico, com velocidade de varredura de 1mV/s. Desse

modo, a densidade de corrente vai diminuindo até que atinja o potencial de corrosão e a partir deste ponto inicia-se o trecho anódico. Considerando que: os metais em questão são inoxidáveis, a densidade de corrente anódica varia muito pouco com o aumento do potencial até ocorrer a nucleação e crescimento do pite (Epite). Algumas vezes é possível observar na curva algumas oscilações da densidade de corrente, que correspondem à nucleação de pite, porém com rápida repassivação, que são algumas mudanças de direção apresentadas na curva. O potencial de pite é caracterizado pelo aumento brusco da densidade de corrente o qual é apresentado pela abrupta mudança de direção da curva da figura 6 (WOLYNEC,2003).

O efeito da aplicação de potencial de eletrodo cada vez mais elevado é o de aumentar a concentração de cloreto adsorvido na superfície do material passivo. Ao ser atingida a concentração crítica de cloreto, ocorre a dissolução localizada da película passiva, nucleando o pite e, em seguida, tem-se seu rápido crescimento. Os mecanismos de nucleação e crescimento já foram abordados anteriormente neste texto.

3. Justificativa

A nucleação e o crescimento do pite podem gerar problemas quando ocorrem em máquinas em operação. Desta forma a determinação de potenciais de corrosão por pite auxiliam na seleção de materiais que serão utilizados na construção dos componentes de máquinas. Portanto o principal estudo deste trabalho é a resistência à nucleação de pite. Isto será feito pela determinação do potencial de pite.

Segundo a revisão bibliográfica, nota-se que a molécula de oxigênio está presente tanto no mecanismo de nucleação quanto no mecanismo de crescimento de pite: na formação da película passiva (a qual é responsável pela formação do óxido de cromo, portanto com um efeito benéfico sobre a resistência à nucleação de pite) e no crescimento do pite (onde atua como agente catódico). Por isto justifica-se o estudo do teor do oxigênio dissolvido nos meios aquosos sobre a resistência à corrosão por pite.

4. Objetivo

O objetivo deste trabalho é a determinação da influência da oxigenação do eletrólito aquoso sobre a resistência à nucleação de pite de aços inoxidáveis austeníticos (304L e um aço Cr-Mn-Ni).

5. Materiais e Métodos

Neste tópico serão abordados: os materiais e os procedimentos experimentais.

5.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados aço inoxidável austenítico Cr-Mn-Ni (298) e o aço inoxidável UNS S30403 (304L) com composição química apresentada na tabela 2. Os aços foram obtidos a partir de doações da empresa Aperam South America, antiga ACELORMITTAL Inox Brasil.

Tabela 2 - Composição química dos aços 298 e 304L

Elementos	298	304L
C(%)	0,029	0,017
Mn(%)	5,82	1,540
Cr(%)	17,17	18,530
Ni(%)	4,64	8,030
P(%)	0,035	0,035
Si(%)	0,32	0,440
S(%)	0,002	0,001
Al(%)	---	0,003
V(%)	---	0,046
Nb(%)	---	0,007
Ti(%)	0,004	0,001
Mo(%)	0,023	0,047
N(ppm)	615	483
Cu(%)	1,56	0,050
Sn(%)	---	0,004
Co(%)	0,047	0,100

Como é possível observar, os aços possuem uma composição química semelhante, porém com grandes diferenças nas porcentagem de manganês, níquel e cobre.

As amostras foram cortadas para que obtivessem aproximadamente um centímetro de comprimento lateral. Posteriormente as amostras foram lixadas com lixa grana 600, limpadas e secadas com jato de ar quente.

As amostras devidamente lixadas e limpas foram embutidas em baquelite de maneira que a face perpendicular a laminação ficasse exposta: aproximadamente 0,38cm². Sempre após o embutimento as amostras foram identificadas.



Figura 7- Amostra dos aço 298 e 304L embutidas.

Para o preparo das soluções foi utilizada água destilada e deionizada, reagente NaCl PA, gás O₂ de alta pureza e N₂ também de alta pureza, o primeiro proveniente de cilindro de O₂ e o segundo de um reservatório de armazenamento de N₂ líquido. O potenciostato utilizado para os experimentos foi o modelo 273A da PAR (Princeton Applied Research) e o como Software utilizou-se o Softcorr III, do mesmo fabricante. Foram realizados pelo menos oito levantamentos de curvas de polarização, de modo a permitir o cálculo da média e desvio-padrão dos potenciais críticos do ensaio (potencial de pite e potencial de corrosão).

Para os exames microestruturais e de morfologia dos pites foi utilizado microscópio óptico (BX600M – Olympus) disponível no Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert.

5.2. Métodos

A. Ensaio eletroquímico

Foram preparadas soluções contendo 3,5% NaCl e os ensaios foram realizados em três condições: normalmente aerada (sem aeração ou desaeração forçada), introduzindo-se oxigênio (solução aerada) ou introduzindo-se nitrogênio (solução desaerada) , de acordo com a figura 8 e figura 9.



Figura 8 – Célula eletroquímica com uma amostra 304L enquanto era inserido oxigênio.



Figura 9 - Foto de uma amostra do 304L dentro do balão, enquanto era inserido oxigênio.

As amostras presas a uma haste metálica foram introduzidas no balão volumétrico que continha solução. Utilizou-se também no balão: um fio de platina (contra-eletródo) com diâmetro de 1mm e 20cm de comprimento, enrolado em espiral para dar área de superfície de reação e o eletródo de referência de calomelano saturado (ECS).

Nos experimentos em que se aerava ou se desaerava a solução, inseria-se no balão, respectivamente oxigênio e nitrogênio durante uma hora, já com o corpo de prova e eletródo de referência instalados. Para a maximização da introdução de gás era necessário verificar se os balões estavam vedados. Após o tempo de injeção de gás, o sistema permanecia 5 minutos em condição estagnada, sem realizar nenhuma coleta de dado, e a partir daí era iniciada a polarização. A polarização era iniciada com uma sobretensão catódica de -250mV, com uma velocidade de varredura de potencial de 1 mV.s⁻¹. A polarização prosseguia até que, para determinado potencial, ocorria o aumento brusco da densidade da

densidade de corrente. Neste potencial tem-se a nucleação e crescimento de pelo menos um pite, e é denominado potencial de pite (E_{pite}).

Após cada ensaio eletroquímico, o corpo de prova retirado da célula era lavado com água e álcool e secado com jato de ar quente. Após esses procedimentos os corpos de prova foram examinados em microscópio óptico para a observação dos pites.

B. Análise microscópica

Para esta análise os corpos de prova foram lixados até a lixa de grana 600, posteriormente polidas com pasta de diamante de 1µm. Após isto as amostras foram atacadas (eletroliticamente) com ácido oxálico 10%, com tensão aproximadamente 3V, por tempo de trinta segundos.

6. Resultado e Discussão

Neste capítulo serão abordados os seguintes tópicos: características microestruturais e resultados dos ensaios eletroquímicos.

a. Caracterização Microestrutural

As figuras 10 e 11 apresentam a micrografia dos aços 298 e 304L. As amostras analisadas foram preparadas conforme a descrição no item métodos deste trabalho.

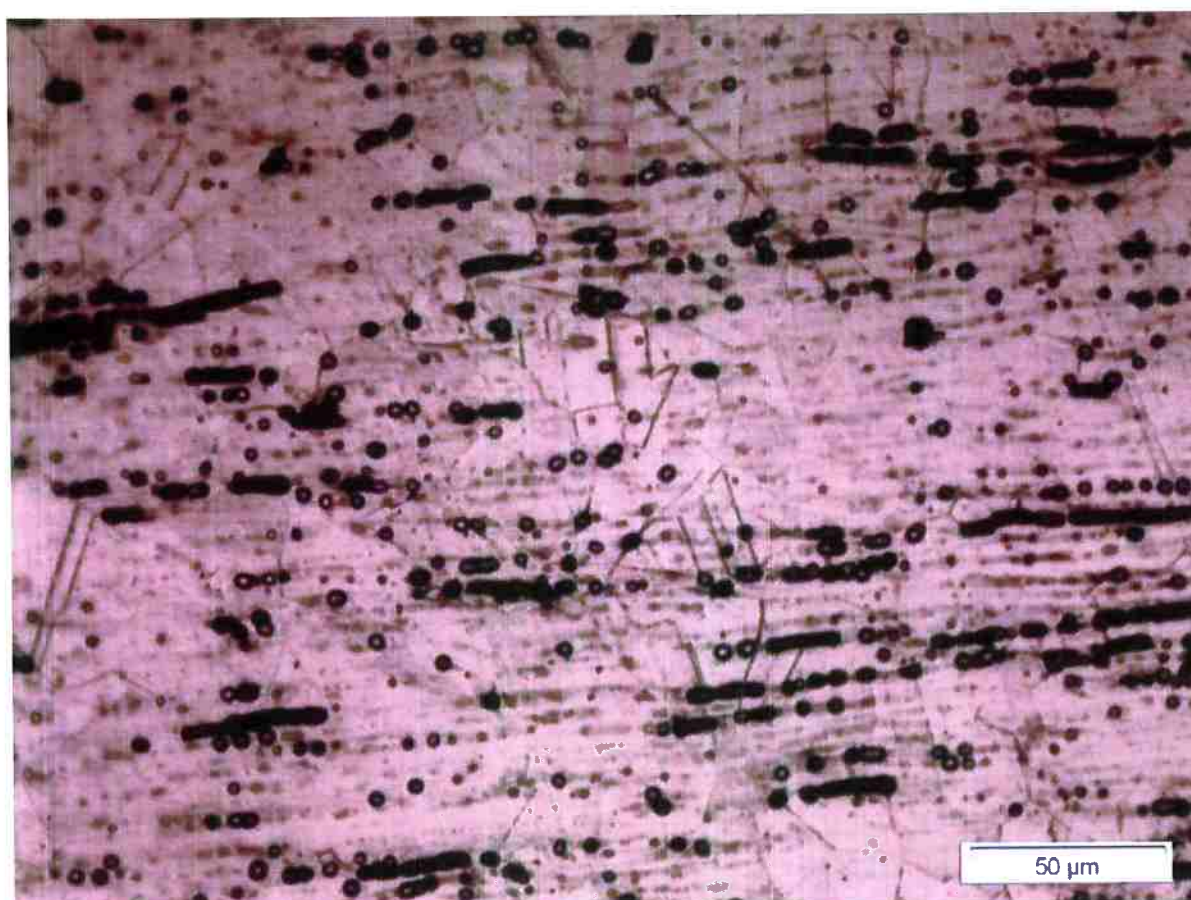


Figura 10 - Metalografia do aço 298. Seção transversal da chapa. Microestrutura constituída por grãos de austenita recristalizada, apresentando maclas; nota-se ainda a presença de algumas cavidades que correspondem à ferrita dissolvida pelo ataque. Ataque: Eletrolítico em 10% ácido oxálico; 3V; 30 segundos. Aumento: 500x.

A figura 10 corresponde a metalografia da seção transversal da chapa do aço 298. Microestrutura constituída por grãos de austenita recristalizada, apresentando maclas; nota-se ainda a presença de algumas cavidades que

correspondem à ferrita dissolvida pelo ataque. A figura 11 corresponde a mesma microscopia ótica porém com aumento de 1000 vezes.

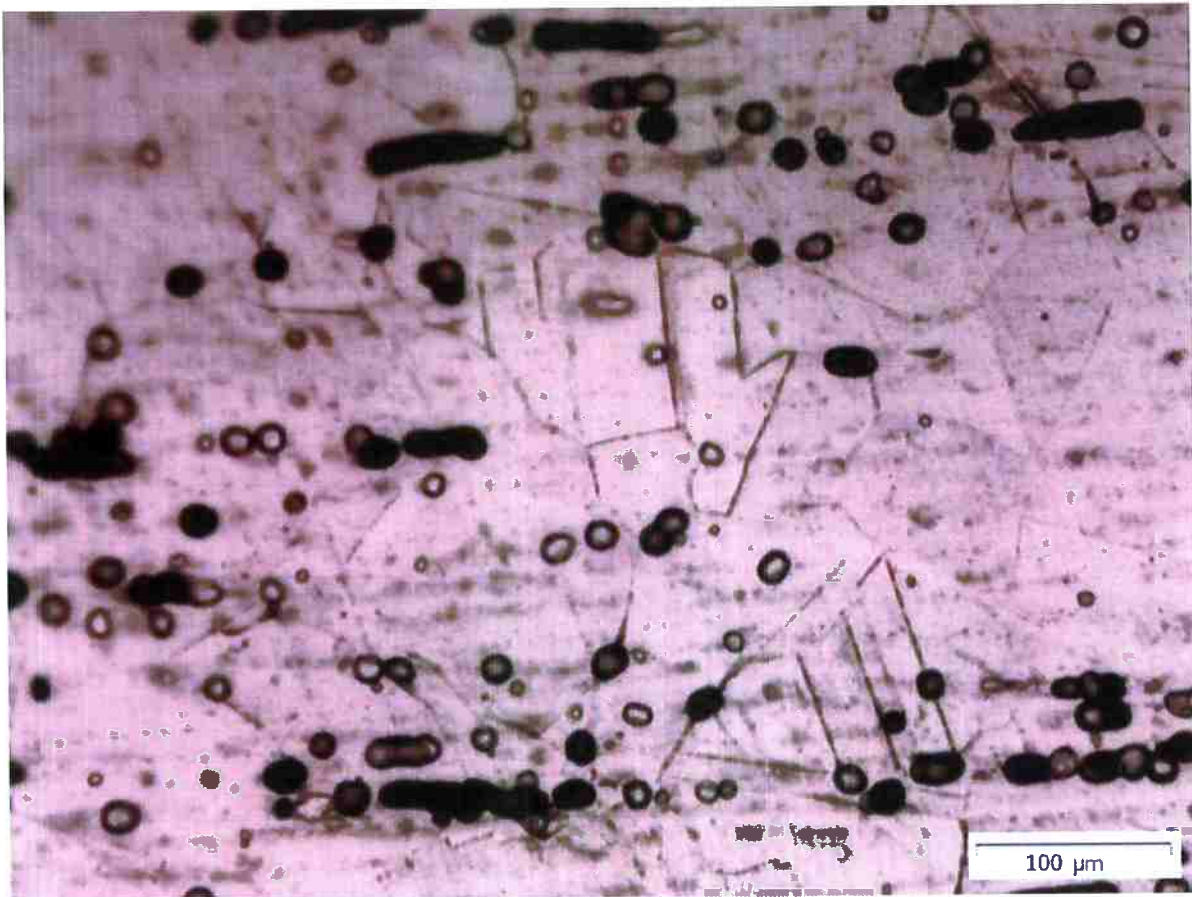


Figura 11 - Corresponde a imagem anterior, porém com aumento de 1000 vezes.

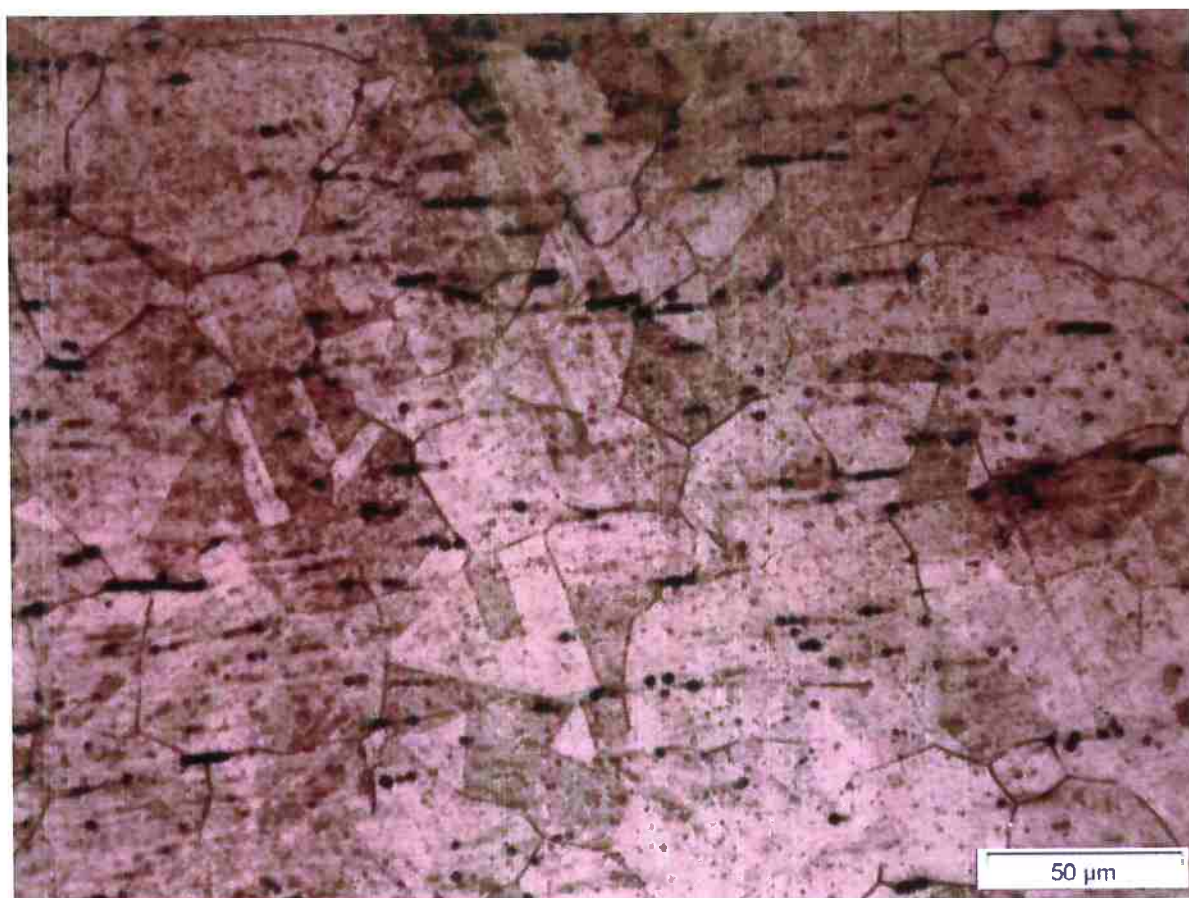


Figura 12 - Micrografia do aço 304L. Seção transversal da chapa. Microestrutura constituída por grãos de austenita recristalizada, apresentando maclas; também nota-se a presença de ferrita delta. Ataque: Eletrolítico em 10% ácido oxálico; 3V; 30 segundos. Aumento: 500 vezes

Na figura 12 pode-se observar ao ensaio metalográfico da seção transversal da chapa do aço 304L. Esta microestrutura apresenta: austenita recristalizada e maclas facilmente visualizadas, também nota-se ferrita delta. A figura 13 corresponde a mesma microestrutura da figura 12 porém com aumento de 1000 vezes.

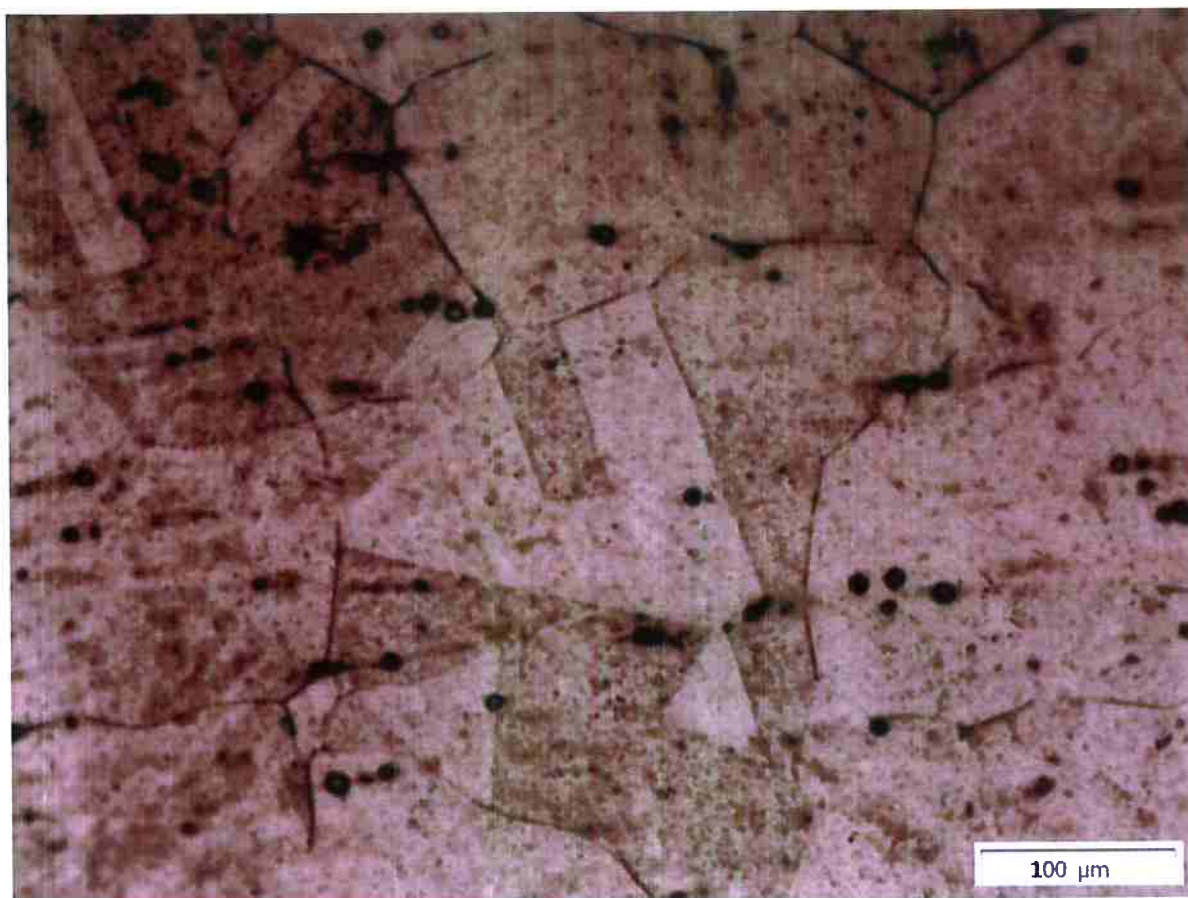


Figura 13 - Corresponde a imagem anterior, porém com aumento de 1000 vezes.

b. Resultados dos ensaios eletroquímicos

As figuras 14 e 15 apresentam exemplos de curvas de polarização obtidas no presente trabalho.

Tanto para o aço 304L quanto o 298 apresentam trecho catódico que se deve à reação de oxigênio. Isso é devido ao valor de pH do eletrólito. No presente trabalho não foram medidos os valores de pH; no entanto, soluções de 3,5% NaCl tem pH aproximadamente 6 (SOUZA, 2004).

Para meios aquosos de pH 6, tem-se, através da equação de Nernst que os potenciais de equilíbrio das reações de oxigênio e hidrogênio são, respectivamente: 876 mV,EH ou 635 mV, ECS e -354 mV,EH ou -595 mV,ECS. Nota-se nas figuras 14 e 15 que o potencial de equilíbrio para a reação de hidrogênio está abaixo do potencial inicial das curvas de polarização, mesmo com a sobretensão catódica de -250mV aplicada no início da curva, não foi atingida a

reação de hidrogênio. Por sua vez, a reação de oxigênio inicia-se em potencial mais alto, permitindo que a curva anódica do metal cruze-a definindo o potencial de corrosão (E_{corr}) em cada caso.

A partir dessas curvas é possível observar que o E_{corr} aumenta na seguinte ordem: eletrólito desaerado, naturalmente aerado e aerado artificialmente.

Acima do E_{corr} tem-se o trecho anódico, em todos os casos com densidades de corrente passiva da ordem de 10^{-6} A/cm². E, na medida em que se aumenta o potencial de eletrodo atinge-se a região de nucleação de crescimento de pite, definindo o E_{pite} onde se tem o aumento brusco da densidade de corrente.

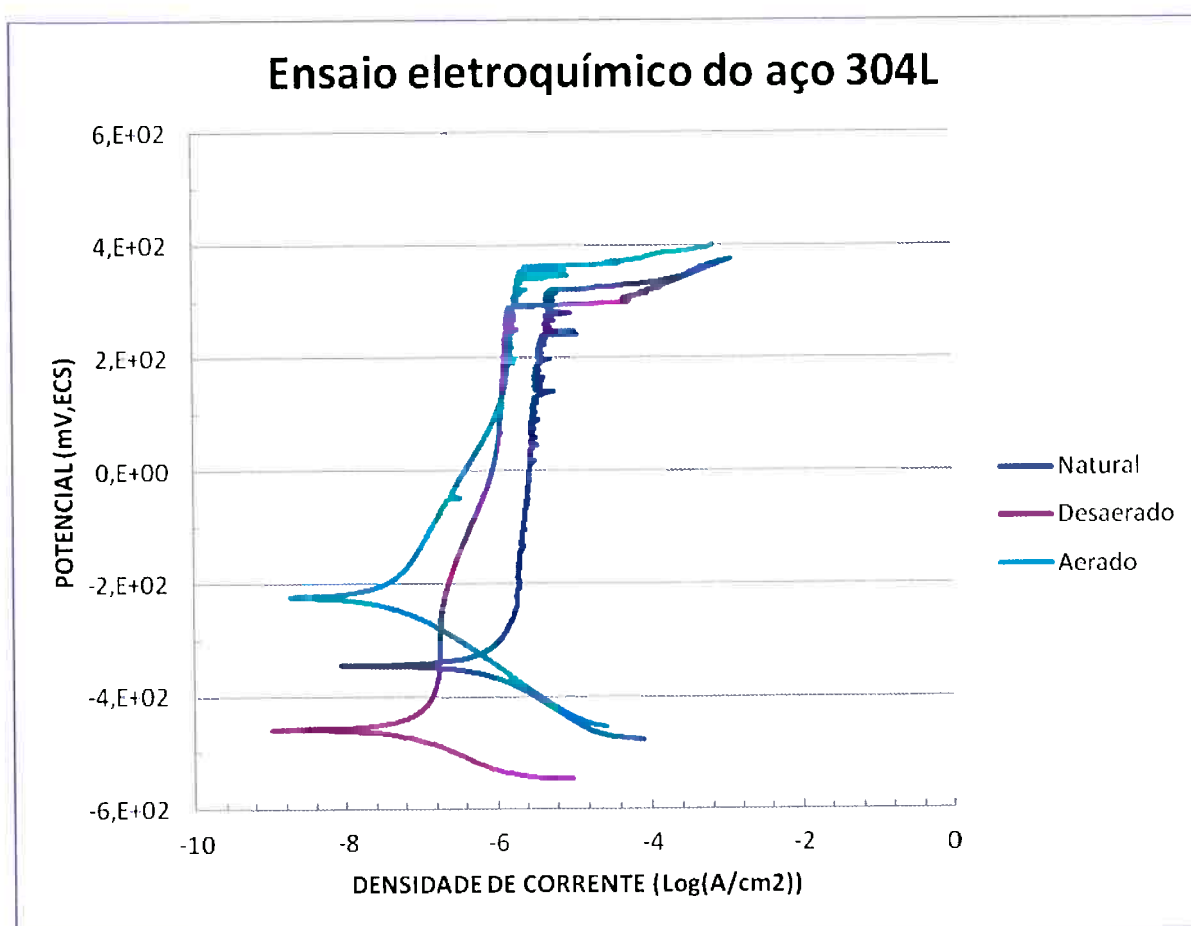


Figura 14 - Gráfico com os ensaios do aço 304L nas condições naturalmente aerada, desaerada e artificialmente aerada.

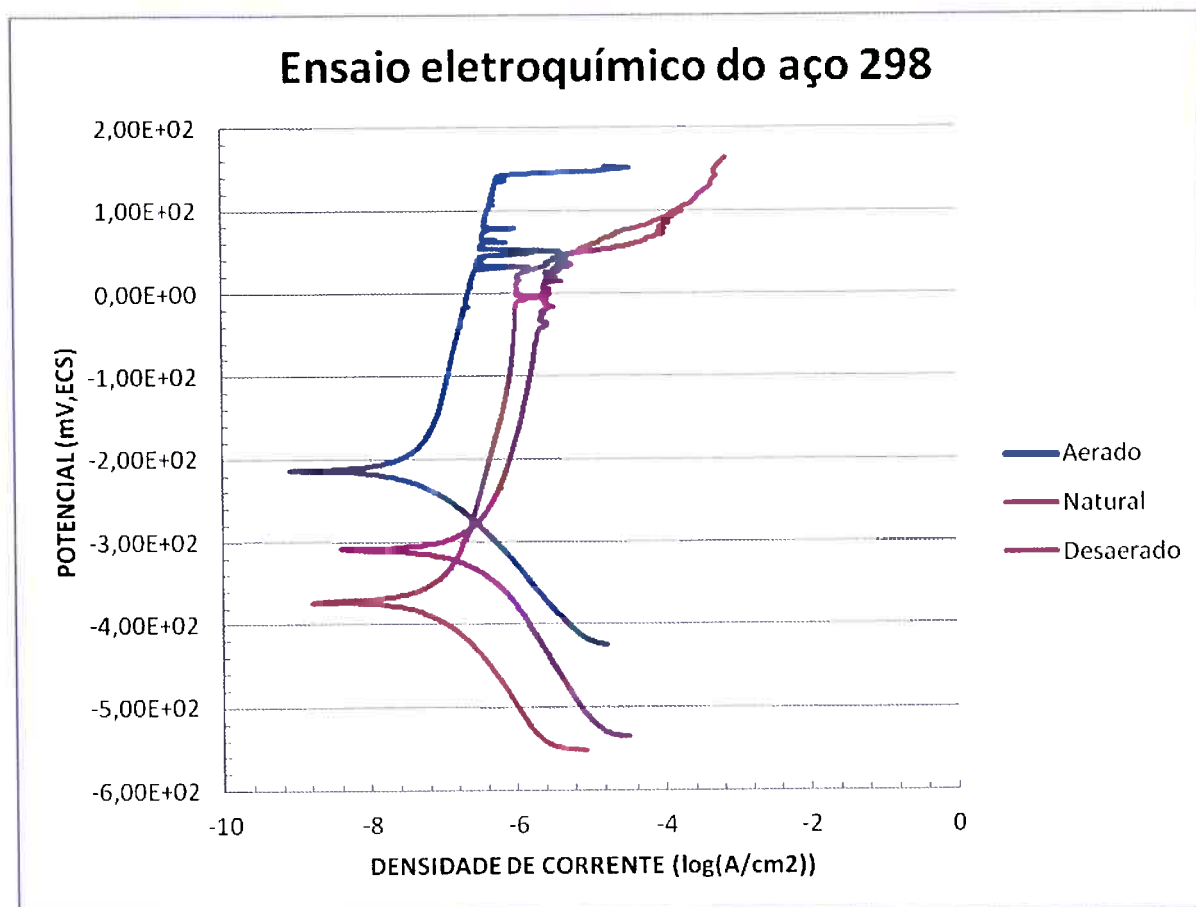


Figura 15 - Gráfico das curvas obtidas nos ensaios eletroquímicos do aço 298 em soluções aeradas artificialmente, naturalmente aeradas e desaeradas.

Após o levantamento das curvas de polarização os corpos de prova foram examinados em microscópio óptico, onde foram encontrados pites. A morfologia dos pites pode ser observada nas figuras 16.

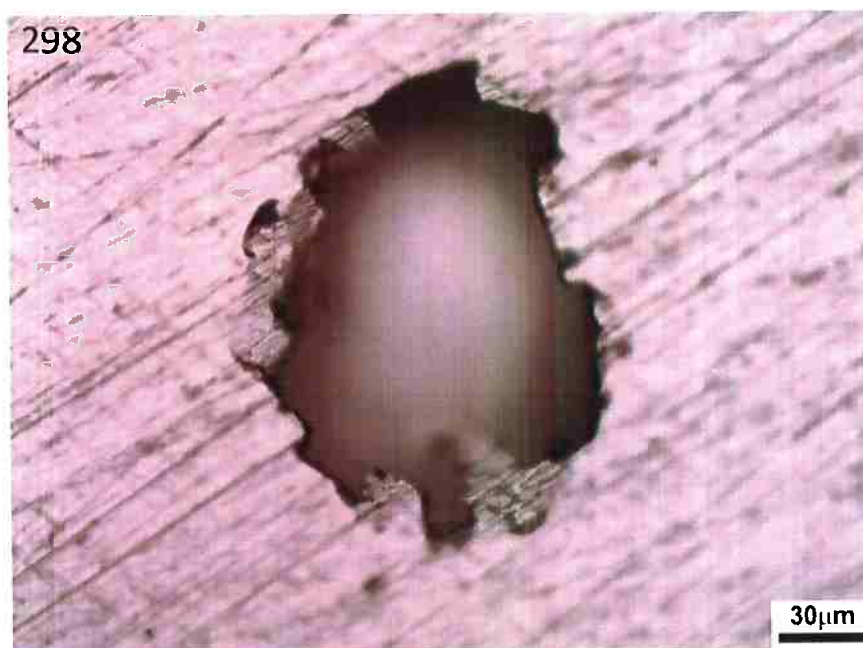


Figura 16 - Corresponde a morfologia do pite. Ensaio com o aço 298 e solução naturalmente aerada.



Figura 17 - Morfologia do pite. Ensaio do aço 304L naturalmente aerado.

Para as soluções aeradas, desaeradas e aerada artificialmente não observou-se mudança de morfologia do pite. Portanto no presente trabalho apresentamos apenas a morfologia dos pite para a solução naturalmente aerada.

Confirmada a ocorrência de pite, foram obtidos os valores, em cada ensaio, do potencial de corrosão e do potencial de pite. A média destes valores e o desvio padrão apresentados na tabela 3 e com estes resultados foi construído os gráficos das figuras 18 e 19.

Tabela 3 - Epíte e Ecorr e desvio padrão (mV, ECS) dos aços 298 e 304L.

	298				304L			
	Ecorr	Desvcorr	Epíte	Desvpíte	Ecorr	Desvcorr	Epíte	Desvpíte
Desaerado	-329	88	107	58	-316	34	295	46
Natural	-268	56	97	32	-290	36	301	22
Aerado	-269	23	135	46	-195	29	320	16

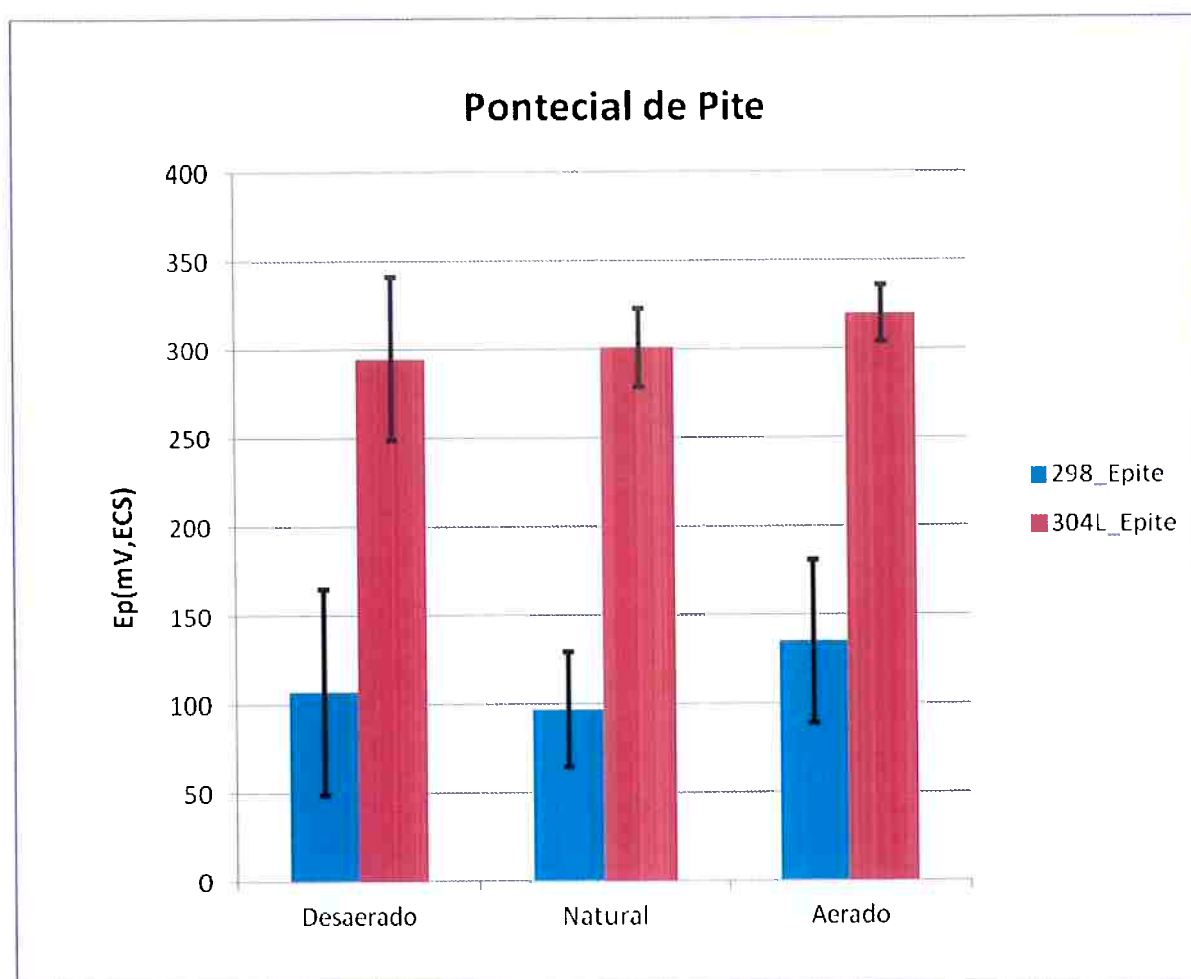


Figura 18 - Gráfico com os potenciais médio de pite para os aços 298 e 304

Observa-se que para o aço 304L o valor médio do Epите cresce com o aumento do teor de oxigênio na solução. Isto demonstra que a película passiva (que é formada pela camada de óxido de cromo) torna-se mais difícil de ser quebrada quanto maior a quantidade de oxigênio presente na solução. Portanto observa-se um potencial de pite crescente conforme se aumenta o teor de oxigênio.

Entretanto, para o aço da série 200 a média e o desvio padrão dos ensaios com a solução desaerada e naturalmente aerada apresentaram valores para o potencial de pite muito próximos entre si. Assim não se pode afirmar que houve interferência para estas diferentes concentrações de oxigênio na solução. Já para a solução aerada, há um aumento para o valor do potencial obtido.

Como pode-se observar no gráfico o potencial de pite do aço 304L é maior que o do 298. Conclui-se então que o aço da série 200 é menos resistente a corrosão que o aço 304L.

Nota-se que o potencial de pite médio para o aço 304L aumenta no sentido crescente da oxigenação, isto é, solução desaerada, aerada naturalmente e com aerada. Por sua vez, o aço 298 apresentou potencial de pite (médio) menor para a condição naturalmente aerada. Esses resultados, mostram que baixos teores de oxigênio dissolvido (solução desaerada e naturalmente aerada) não são capazes de melhorar a resistência à corrosão por pite do aço 298. Talvez esse comportamento esteja relacionado a baixa resistência à corrosão por pite desse aço: como o material é pouco resistência à pite, um ganho de resistência à corrosão só é possível mediante um elevado fornecimento de oxigênio para a formação de uma película passiva mais resistente; de fato, na condição aerada, o potencial de pite médio apresentou um valor maior do que nas duas outras condições.

O potencial de corrosão obtidos para os aços 298 e 304L ser examinado na figura 19.

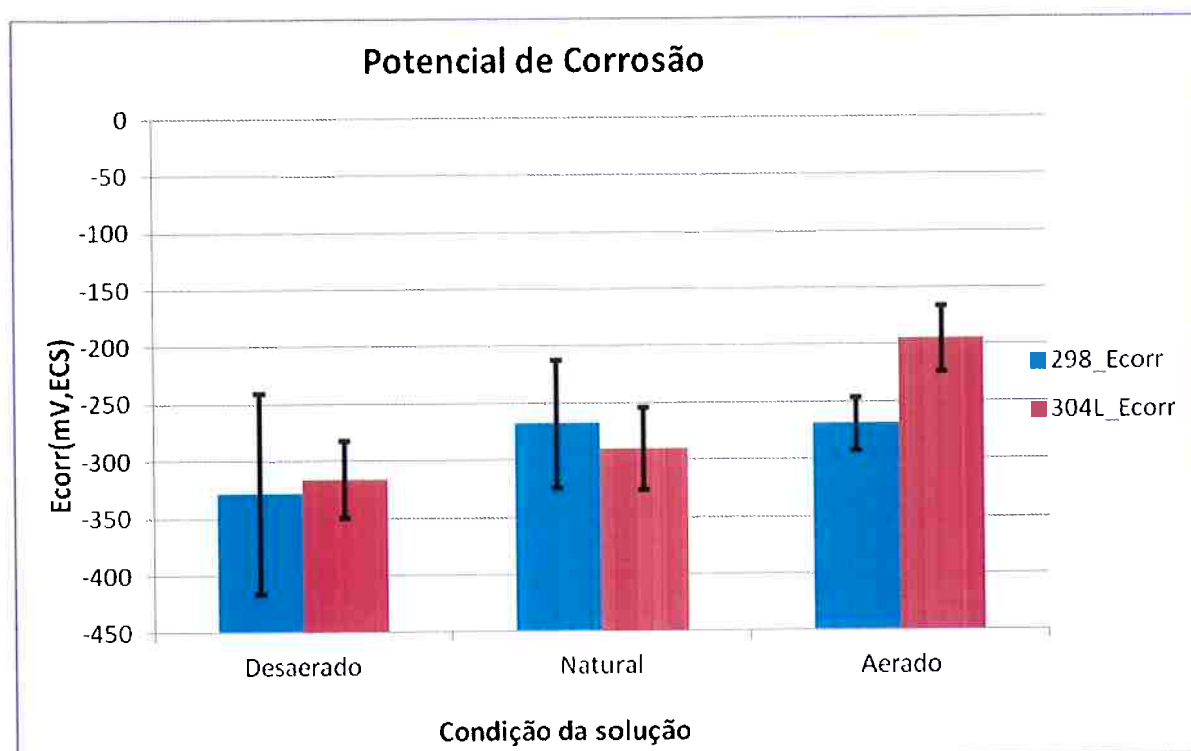


Figura 19 - Gráfico das médias do potencial de corrosão e respectivo desvio padrão para cada uma das condições da soluções para os aços 298 e 304L.

Como já citado anteriormente o potencial de corrosão (E_{corr}) corresponde a intersecção da curva catódica do oxigênio com a curva anódica do metal, conforme a figura 20. Observa-se também na figura 20 que para este potencial de eletrodo em comum corresponde também uma densidade de corrente comum que é a densidade de corrente de corrosão. Portanto este valor de densidade de corrente é igual para a reação catódica ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) e anódica ($Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$).

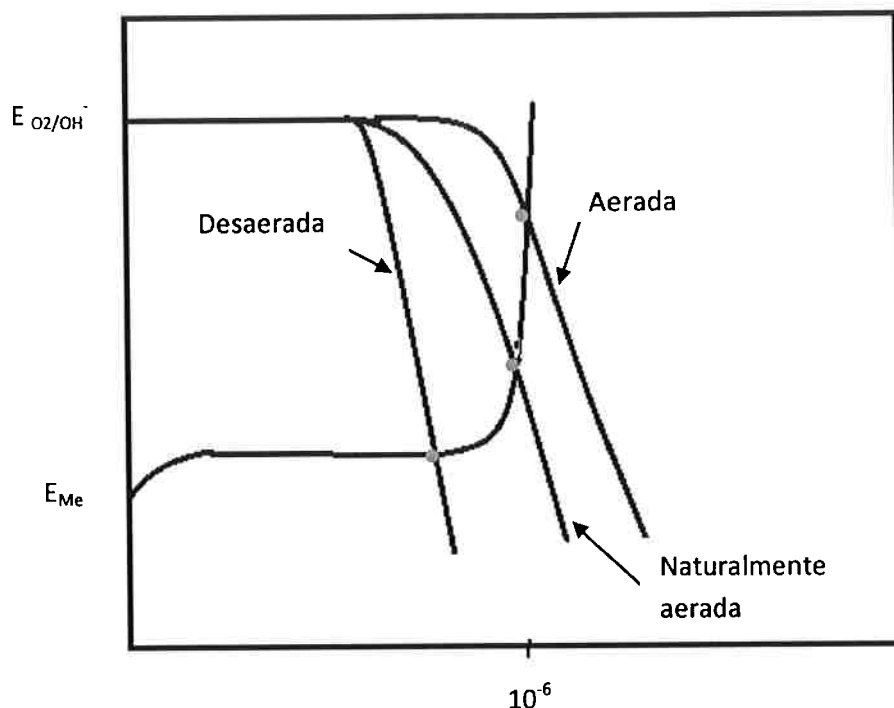


Figura 20 - Potencial de corrosão para cada solução

A curva catódica do oxigênio é influenciada pela concentração de oxigênio na solução, isto é quanto maior a concentração de oxigênio maior a densidade de corrente limite do oxigênio; pois o que limita a reação é a velocidade pela qual o oxigênio é transportado por difusão até a superfície do metal(WOLYNEC,2003). Com o aumento da densidade de corrente a curva anódica do metal cruza com a curva catódica do oxigênio em valores de densidades de corrente e de pontencias de corrosão maiores, de acordo com a figura 20; demonstrando assim o motivo do aumento observado na figura13.

7. Conclusão

Os aços 298 e 304L apresentam em sua microestrutura: austenita recristalizada com maclas e ferrita delta.

Para o aço 304L observou-se que a concentração de oxigênio influencia na corrosão por pite dos mesmos, uma vez que se verificou um potencial de pite crescente para as seguintes condições da solução: desaerada, naturalmente aerada e aerada artificialmente.

Devido aos valores obtidos de potenciais de pite foi possível observar que o aço 304L é mais resistente à corrosão que o aço 298. Este fato se deve as diferentes concentrações de Ni e Mn que são os componentes austenitizantes. Em função disto para o aço 298 não observou-se o mesmo comportamento de mudança de potencial para o aumento de concentração de oxigênio para a solução aerada. Isto se deve a concentração crítica de NaCl para as soluções com pouco oxigênio.

A concentração de oxigênio na solução influencia no potencial de corrosão (E_{corr}) para ambos os aços. Uma vez que o potencial de corrosão é definido pelo valor zero de densidade de corrente da somatória das curvas catódica do oxigênio com a anódica do metal.

8. Sugestão para trabalhos futuros

Conforme observado neste trabalho, devido ao alto teor de cloreto de sódio na solução, o potencial de pite encontrado para o aço 298 não foi influenciado pela concentração de oxigênio nas soluções naturalmente aerada e desaerada. Portanto como sugestão para trabalho futuro fazer os mesmos experimentos com ambos os aços no entanto com uma solução com teor de NaCl inferior a 3,5%.

9. Bibliografia

- (1) WASHKO, S. D.; AGGEN, G.; Wrought Stainless Steel. In: ASM Metals Handbook. Metals Park, ASM: International, 1987, V01.
- (2) SEDRICKS, A.J. Corrosion of stainless steels. 1996, Segunda edição. Cap.1.
- (3) MARCUS, P.; OUDAR, J. Corrosion Mechanisms in theory and practice. 1995, New York, NY.. Cap7, p201-205.
- (4) PECKNER; BERNSTEIN Handbook of stainless steels. 1977, Mcgraw-Hill Book Company
- (5) ALONSO, N. Análise do método potencioestático de determinação do potencial de pite. São Paulo, 1992, Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p.15-18
- (6) FONTANA, M. G.; GREENE, N, D. Corrosion Engineering. 1978, McGraw Hill – USA. Cap3, p.51,52.
- (7) SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting and Crevice Corrosion. 2005, NACE Houston, Texas. Cap 6, p.148-149.
- (8) AZEVEDO, D. F.; Determinação da resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis austeníticos cromo-mangânes. São Paulo, 2010, Trabalho de formatura – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
- (9) WOLYNEC, S.; Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, 2003, São Paulo - Brasil. Cap.7, p.146-150.