

LAURA RAMOS DOS SANTOS

INFLUÊNCIA DO SULFATO DE SÓDIO COMO INIBIDOR DA
CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

São Paulo
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Laura Ramos dos

Influência do sulfato de sódio como inibidor da corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos / L.R. dos Santos. -- São Paulo, 2012.

43 p.

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

1. Corrosão 2. Aço inoxidável austenítico I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço à professora Dra. Neusa Alonso-Falleiros pela orientação, paciência, dedicação e incentivo na realização deste trabalho.

Aos amigos Antonio Lívio da Silva, José Wilmar Calderón-Hernández e Duberney Hincapie-Ladino, pela amizade, colaboração e apoio durante a realização deste projeto.

À minha família pelo apoio incondicional.

Ao meu namorado, Marco, por todo amor, compreensão e paciência.

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

E a todos que de uma maneira ou outra fizeram parte deste processo de aprendizagem.

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos são caracterizados por oferecerem elevada resistência à corrosão e ótimas propriedades mecânicas. O Ni é o principal elemento utilizado para estabilizar a fase austenita, mas devido às variações do preço deste elemento, uma opção mais rentável são os aços da série 200, que substituem parte do Ni por Mn. No entanto há pouca pesquisa relacionada aos aços da série 200.

Neste trabalho, em particular, estuda-se o efeito do sulfato de sódio como inibidor da corrosão por pite de um aço da série 200, 17Cr-6Mn-5Ni (denominado 298), comparativamente ao aço 304L.

Foram utilizadas amostras desses dois aços (298 e 304L) na condição tal como recebidos da usina (TCR) e nas condições solubilizadas (1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C). Foram feitos ensaios de polarização potenciodinâmica, para a determinação da resistência à corrosão por pite desses aços, aplicando-se um eletrólito de 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄. Foi realizado ataque eletrolítico nos dois aços para exame microestrutural. Os resultados obtidos foram discutidos em função da dissolução das fases ricas em cromo e manganês.

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que, o sulfato em teores maiores que 0,6M, continua colaborando com a inibição da corrosão por pite em ambos os aços.

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

ABSTRACT

Austenitic stainless steels are characterized by offering high corrosion resistance and good mechanical properties. Ni is the main element used to stabilize the austenite phase, but due to variations in the price of this element, a more profitable option are 200 series stainless steels, which replace part of Ni by Mn. However there is little research related to the 200 series stainless steels.

In this work, in particular, studies the effect of sodium sulfate as an inhibitor of pitting corrosion of steel series 200 17Cr-5Ni-6Mn (called 298), compared to 304L.

Samples of these two steels (298, 304) provided as received from the mill (TCR) and solubilized under conditions (1010°C, 1040°C, 1070°C and 1100°C). Tests of polarization were made for determining the resistance to pitting corrosion of steel, applying an electrolyte of 0.6 M NaCl + 0.8 M Na₂SO₄. Electrolytic attack was carried out in two steel for microstructural examination.

The results obtained are discussed in the light of the dissolution of the phases rich in chromium and manganese. According to the results obtained it was concluded that the sulfate levels greater than 0,6M, still contributing to the inhibition of corrosion pitting in both steels.

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

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 - Diagrama de Schaeffler ⁽⁴⁾</i>	3
<i>Figura 2.2 - Diagrama Ternário Fe-Cr-Ni ⁽⁸⁾</i>	5
<i>Figura 2.3 - Representação dos principais formatos de pite. (a) estreito e profundo, (b) elíptico, (c) largo e raso, (d) irregular e profundo (f) orientações microestrutural horizontal e vertical ⁽¹¹⁾</i>	8
<i>Figura 2.4 - Representação esquemática do mecanismo de penetração ⁽¹³⁾</i>	10
<i>Figura 2.5 - Representação esquemática do modelo de quebra da película passiva ⁽¹³⁾</i>	11
<i>Figura 2.6 - Mecanismo autocatalítico de crescimento de pite ⁽¹⁴⁾</i>	12
<i>Figura 2.7 - Curvas de polarização anódica para o aço 18Cr-8Ni em um solução de 0,1M NaCl com adição de diferentes concentrações de Na₂SO₄ ⁽¹⁵⁾</i>	14
<i>Figura 4.1 - Forno tubular utilizado para o tratamento térmico de solubilização ⁽¹⁾</i>	18
<i>Figura 4.2 - Potenciostato acoplado a um computador e célula eletroquímica ⁽¹⁾</i>	20
<i>Figura 4.3 - Célula eletroquímica ⁽¹⁾</i>	20
<i>Figura 5.1 - Fração volumétrica de ferrita medida através de ferritoscópio em ambos os aços em todas as condições de tratamento térmico ⁽¹⁾</i>	22
<i>Figura 5.2 - Imagem de microscopia ótica do aço 298 TCR. Nota-se que a microestrutura é composta por matriz de grãos recristalizados de austenita, com presença de maclas e, ainda, valas que correspondem à precipitação de ferrita (delta) a qual foi dissolvida pelo ataque metalográfico. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. Aumento: 500x</i>	23
<i>Figura 5.3 - Imagem de microscopia ótica do aço 298 solubilizado a 1100°C. Nota-se que a microestrutura é composta por matriz de grãos recristalizados de austenita, com presença de maclas. Observa-se que houve crescimento de grão, comparativamente à condição TCR e que praticamente não se observa a presença de ferrita (delta). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. Aumento: 500x</i>	24
<i>Figura 5.4 - Imagem de microscopia ótica do aço 304L TCR. Nota-se que a microestrutura é composta por matriz de grãos recristalizados de austenita, com presença de maclas e, ainda, valas que correspondem à precipitação de ferrita (delta) a qual foi dissolvida pelo ataque metalográfico. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. Aumento: 500x</i>	25
<i>Figura 5.5 - Imagem de microscopia ótica do aço 304L solubilizado a 1100°C. Nota-se que a microestrutura é composta por matriz de grãos recristalizados de austenita, com presença de maclas. Observa-se que houve crescimento de grão, comparativamente à</i>	

condição TCR. Observa-se também a presença de ferrita (delta), mas em menor quantidade do que a da condição TCR (Figura 5.4). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. Aumento: 500x.....	26
Figura 5.6 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço 298.....	28
Figura 5.7 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço 304L.....	28
Figura 5.8 - Morfologia dos pites após polarização potenciodinâmica em solução de 0,6M NaCl + 0,8M Na ₂ SO ₄ . Microscópio ótico, 500x.....	29
Figura 5.9 - Representação do potencial de pite (Ep) para o aço 298 ⁽¹⁾ . Resultados para adições de até 0,6M Na ₂ SO ₄ em 0,6M NaCl.	31
Figura 5.10 - Representação do potencial de pite para o aço 298 na condição de 0,6M NaCl + 0,8M Na ₂ SO ₄	33
Figura 5.11 - Representação do potencial de pite para o aço 298 em todas as condições testadas.	34
Figura 5.12 - Representação do potencial de pite (Ep) para o aço 304L ⁽¹⁾ . Resultados para adições de até 0,6M Na ₂ SO ₄ em 0,6M NaCl.	36
Figura 5.13 - Representação do potencial de pite para o aço 304L na condição de 0,6M NaCl + 0,8M Na ₂ SO ₄	37
Figura 5.14 - Representação do potencial de pite para o aço 304L em todas as condições testadas.	37
Figura 5.15 - Representação do potencial de pite para os aços 298 e 304L, na condição de 0,6M NaCl + 0,8M Na ₂ SO ₄	39

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Composição química dos aços austeníticos da série 200 ⁽¹⁰⁾.</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2.2 - Composição química do aço 298 ⁽¹¹⁾.</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 4.1 - Composição química, em porcentagem de massa, dos aços estudados.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 5.1 –Potenciais médios de corrosão e pite, com os respectivos desvios padrão, obtidos a partir das curvas de polarização para o aço 298 em eletrólito 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄.</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 5.2 – Variação da energia livre de Gibbs de formação nas condições padrão (ΔG°) de substâncias constituídas pelos principais elementos do substrato (Fe, Ni, Cr, Cu e Mn) e íons do eletrólito (sulfato e cloreto) ⁽¹⁶⁾.</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 5.3 - Medidas de pH das soluções.</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 5.4 - Potenciais médios de corrosão e pite, com os respectivos desvios padrão, obtidos a partir das curvas de polarização para o aço 304L em eletrólito 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄.</i>	<i>35</i>

Sumário

1. Introdução e Justificativa	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Aços inoxidáveis	3
2.2. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis	4
2.2.1. A película passiva nos aços inoxidáveis	4
2.3. Características dos aços inoxidáveis austeníticos	4
2.3.1. Aços da série 200	6
2.4. Corrosão por pite	7
2.4.1. Nucleação do pite	9
2.4.2. Crescimento do pite	11
2.5. Efeitos do sulfato como inibidor da corrosão por pite	13
3. Objetivo	16
4. Materiais e Métodos	17
4.1. Materiais	17
4.2. Tratamentos térmicos	18
4.3. Preparação dos corpos de prova	18
4.4. Eletrólito	19
4.5. Ensaios de polarização potenciodinâmica	19
4.6. Exames metalográficos	20
5. Resultados e Discussão	21
5.1. Caracterização microestrutural	21
5.2. Resistência à corrosão por pite	27
5.2.1. Curvas de polarização	27
5.2.2. Morfologia do pite	29
5.2.3. Potencial de pite	30
6. Conclusão	40

7. Sugestões para trabalhos futuros.....	41
8. Bibliografia.....	42

1. Introdução e Justificativa

Os aços inoxidáveis austeníticos (Fe-Cr-Ni) são amplamente utilizados no mercado por apresentarem excelente resistência à corrosão e ótimas propriedades mecânicas. O principal aço inoxidável – considerando-se aplicação – é o UNS S30403, denominado 304L.

O Ni é o principal elemento austenitizante dos aços inoxidáveis. Dada às variações de preço deste elemento, os aços da série 200 são lembrados quando o seu preço se torna impraticável. Estes aços são conhecidos como aços Cr-Mn, pois parte do Ni é substituído por Mn, que também é um elemento austenitizante.

Um tipo de corrosão importante é a corrosão por pite: trata-se de uma corrosão que ocorre de forma localizada em materiais que têm a capacidade de se passivar, quando estes entram em contato com um meio agressivo. O principal meio agressivo que origina este tipo de corrosão é o meio contendo íon cloreto (Cl^-).

Uma das maneiras de aumentar a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis é a adição de inibidores ao eletrólito. Os inibidores podem atuar na melhora da camada passiva, diminuindo a sensibilidade ao cloreto, e dessa forma aumentam a resistência à corrosão dos aços. Entre os inibidores está o íon sulfato que, na presença de cloreto, compete com o mesmo na adsorção sobre o metal, inibindo a nucleação dos pites.

Calderón-Hernández ⁽¹⁾ pesquisou recentemente o efeito de adições de 0M a 0,6M Na_2SO_4 em um eletrólito contendo 0,6M NaCl sobre a resistência à corrosão por pite de um aço 304L e um aço específico Cr-Ni-Mn, denominado 298. Entre seus resultados, Calderón-Hernández ⁽¹⁾ concluiu que adições de Na_2SO_4 em um eletrólito contendo 0,6M NaCl melhoram a resistência à corrosão por pite desses aços.

O presente trabalho pretende investigar o efeito de maiores teores de sulfato sobre a resistência à corrosão por pite destes dois tipos de aços inoxidáveis

austeníticos. Neste trabalho foi utilizado 0,8M Na_2SO_4 e os resultados obtidos foram comparados com aqueles de Calderón-Hernandez ⁽¹⁾.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são baseados nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni, mas eles podem conter vários outros elementos de liga que podem alterar sua microestrutura e/ou propriedades. O fato de serem inoxidáveis se deve à presença de cromo em teores superiores a 11% em solução sólida na matriz ferrítica. O teor de cromo garante a continuidade da película passiva, película de óxidos ricos em cromo, que protege a superfície do metal ⁽²⁾.

Historicamente os aços inoxidáveis foram classificados de acordo com sua microestrutura: martensíticos, ferríticos, austeníticos ou dúplex (ferríticos e austeníticos) ⁽²⁾. O diagrama de Schaeffler descreve, em termos gerais, as fases que resultam das diferentes composições de Ni e Cr. Podemos observar através desse diagrama (Figura 2.1) a microestrutura bruta de solidificação de aços inoxidáveis a partir dos teores desses elementos equivalentes ⁽³⁾.

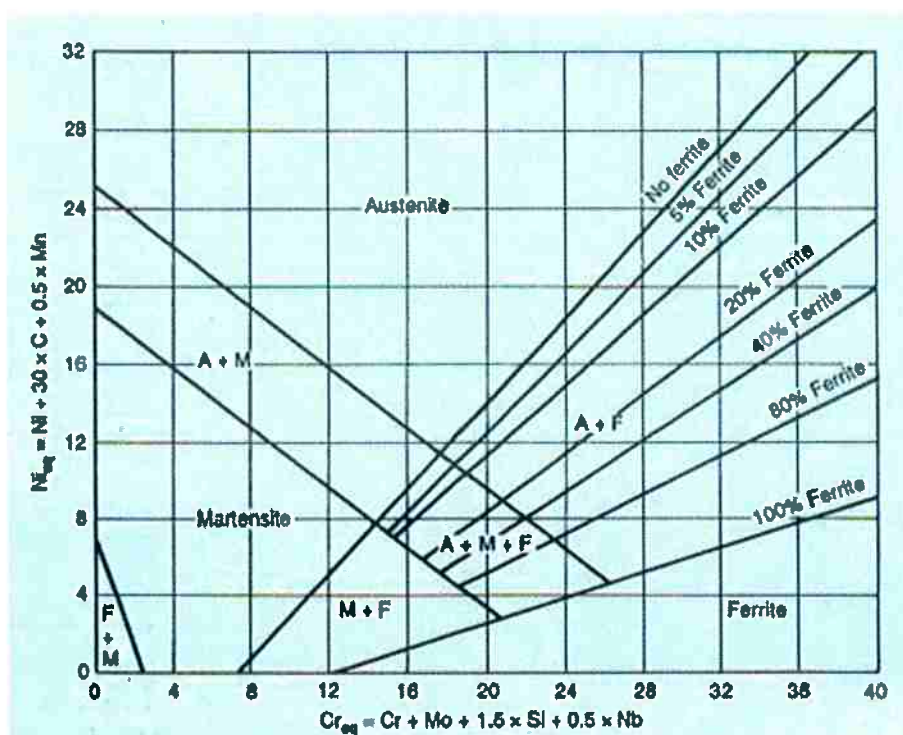


Figura 2.1 - Diagrama de Schaeffler ⁽⁴⁾.

2.2. Resistência à corrosão dos aços inoxidáveis

A grande resistência à corrosão dos aços inoxidáveis surge da sua capacidade de formar uma película passiva que o protege do meio agressivo. A seguir estão apresentadas algumas características sobre a película passiva.

2.2.1. A película passiva nos aços inoxidáveis

A estrutura da película passiva pode ser entendida como uma fina camada de óxido superficial que se forma como uma fase distinta do metal ou como a formação de uma camada de oxigênio (e possivelmente de outras espécies) quimicamente adsorvido. É conveniente ressaltar que a composição e a estrutura da película passiva de um metal ou liga é função das condições nas quais ela se desenvolve, isto é, potencial aplicado, eletrólito e temperatura ⁽⁵⁾.

A fina espessura da película passiva dos aços inoxidáveis não permite que métodos químicos e eletroquímicos sejam empregados para estudar suas características de composição e estrutura ⁽⁶⁾.

2.3. Características dos aços inoxidáveis austeníticos

A maior classe de aços inoxidáveis são os aços inoxidáveis austeníticos, sua composição básica se resume a Fe-Cr-Ni. Esse nome lhe foi atribuído devido à sua estrutura austenítica a temperatura ambiente, ou seja, cúbica de face centrada (CFC). Esses aços apresentam ampla aplicação nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia e outras, pois, devido à sua composição química apresentam excelente ductilidade e resistência à corrosão ⁽⁷⁾.

A composição química dos aços inoxidáveis austeníticos é baseada em elementos de liga que favorecem a formação da fase austenita, mas com a presença de cromo, que é o principal elemento ferritizante. Molibdênio, nióbio, titânio, alumínio e tungstênio também são elementos que favorecem a formação da ferrita. O principal elemento austenitizante é o níquel, porém elementos como carbono, nitrogênio e cobre, também promovem a

transformação de ferrita em austenita em altas temperaturas. Já o manganês estabiliza a fase austenita em baixas temperaturas e favorece a solubilidade do nitrogênio no aço, permitindo a formação de aços inoxidáveis com baixo teor de níquel e alto teor de manganês e nitrogênio ⁽²⁾.

Elementos de ligas devem ser adicionados às ligas com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão. São adicionados às ligas Mo, ou Mo e N para melhorar a resistência à corrosão por pite. Para aumentar a resistência mecânica do material e sua resistência à oxidação em altas temperaturas, adicionam-se Cr e Ni ⁽⁷⁾.

Através do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni (Figura 2.2) pode-se obter um melhor entendimento sobre aços inoxidáveis austeníticos, já que esses são os principais elementos que compõem esses aços.

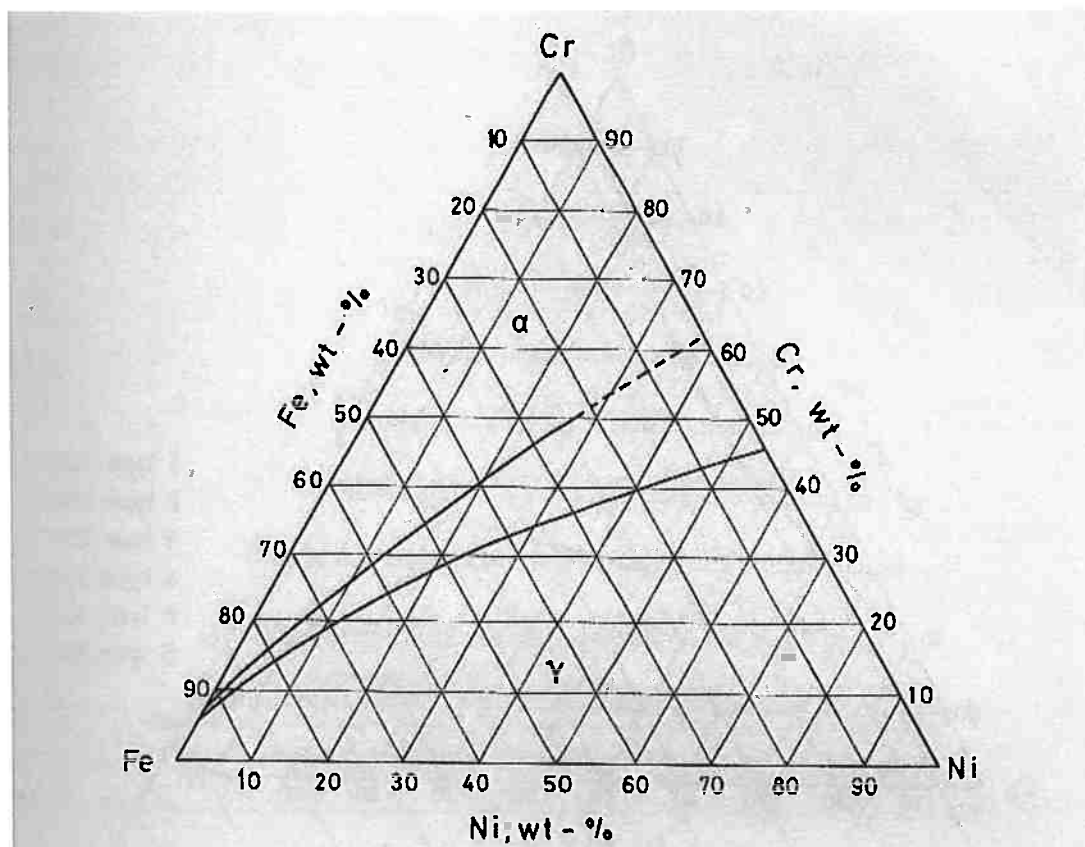


Figura 2.2 - Diagrama Ternário Fe-Cr-Ni ⁽⁸⁾.

2.3.1. Aços da série 200

A adição de Mn permite reduzir o teor de Ni nos aços da série 300 e disto resulta uma família de aços inoxidáveis austeníticos – série 200 – a qual pode ser interessante como alternativa aos aços da série 300, dado o menor custo do Mn comparativamente ao Ni.

A série 200 de aços inoxidáveis foi desenvolvida no início da década de 1930 e se tornou mais popular durante a Guerra da Coréia devido à escassez de níquel, restrito apenas a aplicações militares. Em meados dos anos 60, na Europa e EUA, surgiram os aços inoxidáveis contendo Mn - austeníticos - com adição de Mo para melhorar a propriedade de resistência à corrosão ⁽⁹⁾.

Nos anos 70, devido a um novo fenômeno de escassez do níquel, a série 200 se tornou popular. Com a nova tecnologia AOD (Argon Oxygen Decarbization), as adições de nitrogênio nos aços da série 200 foram facilitadas e também mais lucrativas. Entretanto, com o fim da escassez de níquel, os aços da série 300 voltaram a ser utilizados. Por mais de 30 anos, o aço 304 consolidou-se como o aço padrão da família dos aços inoxidáveis. Nos anos 80 e 90, as aplicações dos aços da série 200 ainda eram restritas, esses aços eram utilizados apenas em aplicações específicas como a combinação de alta resistência e alta ductilidade ⁽⁹⁾.

Na última década, ocorreu um novo período de alta volatilidade do preço do níquel. Simultaneamente a China se tornou um grande consumidor de aço inoxidável. Assim, com uma grande pressão para a obtenção de aços com baixo custo e com baixos teores de elementos de liga como Cr e Ni, houve um aumento na produção dos aços da série 200. Agora, cerca de 2 milhões de toneladas desses aços são consumidos na Ásia, principalmente na China ⁽⁹⁾.

Os aços inoxidáveis austeníticos dos tipos 201 e 202 são comumente considerados como os equivalentes baixo-níquel dos tipos 301 e 302. Na condição solubilizada o aço 201 é um pouco menos dúctil que o tipo 301, enquanto o tipo 202 é ligeiramente mais dúctil que o tipo 302. Em geral esses aços de baixo-níquel são adequados nas aplicações similares aos tipos 301 e 302, mas não são usados frequentemente ⁽¹⁰⁾. A Tabela 2.1 apresenta a

composição química de aços inoxidáveis austeníticos contendo Ni-Mn-N, conforme a UNS.

Tabela 2.1 - Composição química dos aços austeníticos da série 200 ⁽¹⁰⁾.

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

No presente trabalho é apresentada a influência do sulfato de sódio como inibidor da corrosão por pite de um tipo de aço da série 200, denominado como 298, comparativamente ao aço 304L. Esse aço não possui especificação UNS. A denominação 298 é da usina produtora. A Tabela 2.2 apresenta a composição química deste aço.

Tabela 2.2 - Composição química do aço 298 ⁽¹⁾.

Aço 298								
C	Mn	Cr	Ni	P	Si	S	Cu	N
0,029	5,82	17,17	4,64	0,035	0,32	0,002	1,564	0,0615

2.4. Corrosão por pite

O pite é caracterizado por uma forma de corrosão onde pequenas cavidades localizadas se formam na superfície do material, quando este entra em contato com um meio agressivo. Quando comparadas com a área exposta ao meio, essas regiões são bem pequenas, seu diâmetro pode ser pequeno ou grande, mas em geral são iguais ou menores que a profundidade do pite ⁽¹⁰⁾.

A formação do pite pode causar perfurações em equipamentos com um pequeno percentual de perda de massa, por esse motivo a corrosão por pite é considerada uma das formas mais destrutíveis de corrosão, não sendo facilmente identificada devido às suas dimensões ⁽¹⁰⁾.

Muita atenção tem sido dada à morfologia dos pites e as condições que levaram à formação dos mesmos. Na Figura 2.3 pode-se observar a seção transversal dos diferentes formatos de pite. As formas dos pites dependem do metal/liga e da condição ambiente durante o ataque ⁽¹¹⁾.

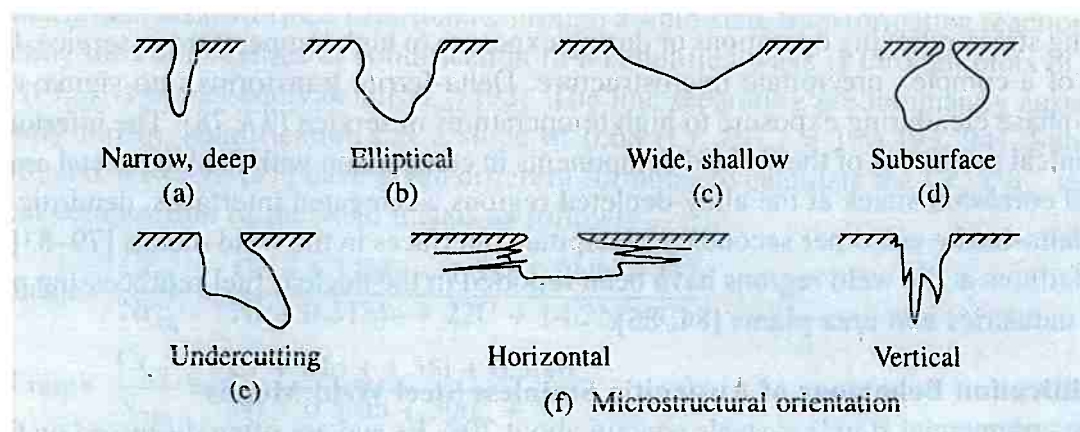


Figura 2.3 - Representação dos principais formatos de pite. (a) estreito e profundo, (b) elíptico, (c) largo e raso, (d) irregular e profundo (f) orientações microestrutural horizontal e vertical ⁽¹¹⁾.

Pode-se dividir o processo de corrosão em duas etapas: a primeira consiste na dissolução dos sítios ativos existentes na película passiva, resultando na nucleação do pite, e a segunda consiste na ocorrência da dissolução do metal base pela solução contida no interior do pite resultando no crescimento do mesmo; o crescimento do pite depende basicamente das condições da interface metal/eletrólito que surgem após eliminação da película passiva. Tanto a nucleação como o crescimento do pite somente ocorrem quando se tem íon agressivo, principalmente Cl^- sob determinadas condições eletroquímicas, isto é, potencial de eletrodo acima de um valor crítico ⁽⁶⁾.

A seguir estão apresentados alguns aspectos sobre as etapas de nucleação e crescimento do pite.

2.4.1. Nucleação do pite

A nucleação de um pite é precedida da ruptura de forma localizada da película passiva em presença de um meio agressivo contendo os íons Cl^- ou outros haletos ⁽⁶⁾.

Existem três importantes mecanismos de atuação destes íons na nucleação do pite: mecanismo de adsorção, mecanismo de penetração e mecanismo de quebra da película passiva.

Mecanismo de adsorção: considera que a nucleação do pite seja resultado de uma adsorção competitiva entre o oxigênio e os íons halogênios na película passiva ⁽⁶⁾. De acordo com Uhlig ⁽¹²⁾, os pites ocorrem em locais onde o oxigênio adsorvido pela superfície do metal é deslocado por íons cloreto.

O mecanismo de adsorção, descrito por Marcus ⁽¹³⁾, tem início com a adsorção de ânions agressivos na superfície do óxido, que aumenta cataliticamente a transferência de cátions metálicos da camada de óxido para o eletrólito. Esse efeito leva à diminuição da espessura da película passiva, com possibilidade de remoção total da mesma.

Modelo de penetração: Marcus ⁽¹³⁾ descreve esse mecanismo como sendo a transferência de ânions agressivos através da camada passiva, para a superfície do metal, local onde ocorre a ação específica desses ânions. Esta transferência pode ser explicada pela atuação de uma força de campo elétrico sobre os íons agressivos, que penetram através dos defeitos existentes na camada de óxido passivada. A Figura 2.4 representa esquematicamente esse mecanismo.

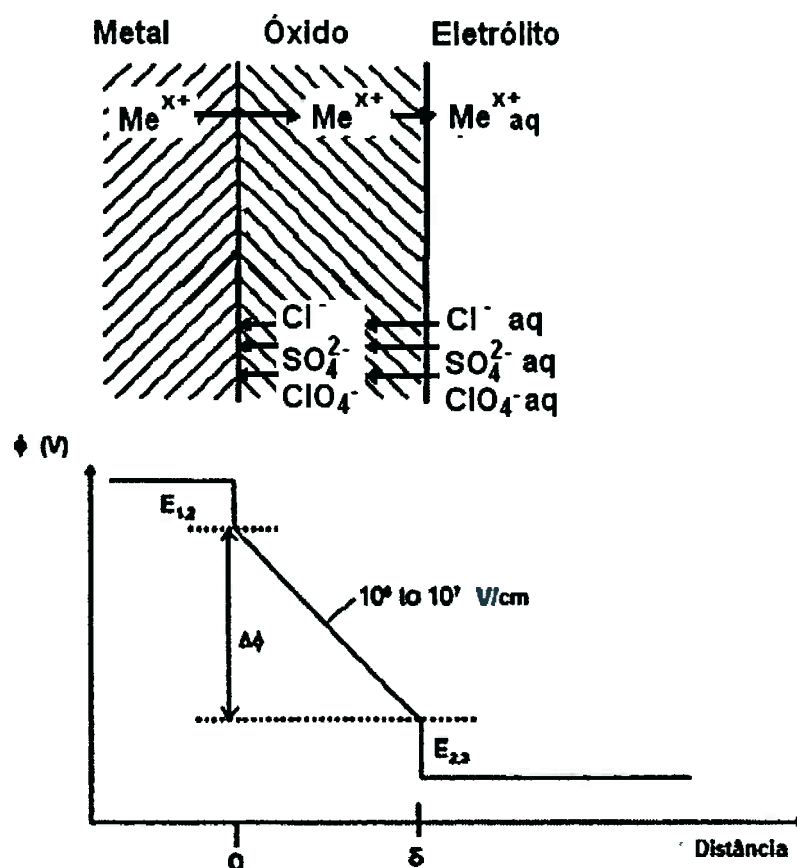


Figura 2.4 - Representação esquemática do mecanismo de penetração ⁽¹³⁾.

Mecanismo de quebra da película passiva: trata-se de que a nucleação do pite ocorre pela quebra local da película passiva. De uma maneira simplificada e que agrupa as principais teorias sobre esse mecanismo, Marcus ⁽¹³⁾ descreve que através de uma súbita mudança no potencial de eletrodo, mesmo que para uma direção negativa, ocorre a geração de tensões dentro da película passiva, podendo então, ocorrer a formação de fissuras. As fissuras permitem que os ânions agressivos tenham um contato direto com a superfície do metal. A Figura 2.5 é uma representação esquemática desse mecanismo.

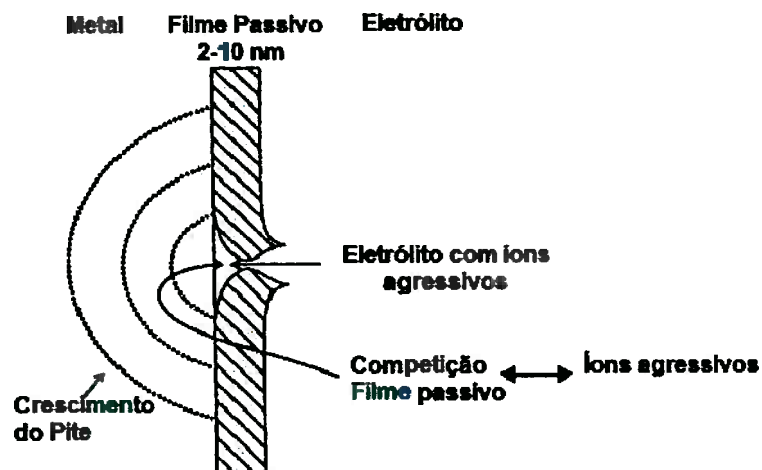


Figura 2.5 - Representação esquemática do modelo de quebra da película passiva ⁽¹³⁾.

2.4.2. Crescimento do pite

O processo de corrosão por pite consiste em um processo autocatalítico, onde um metal Me é corroído por uma solução de NaCl com certo teor de oxigênio dissolvido. Na Figura 2.6 é apresentado um esquema que mostra o processo de corrosão de um metal Me, em solução aerada de NaCl.

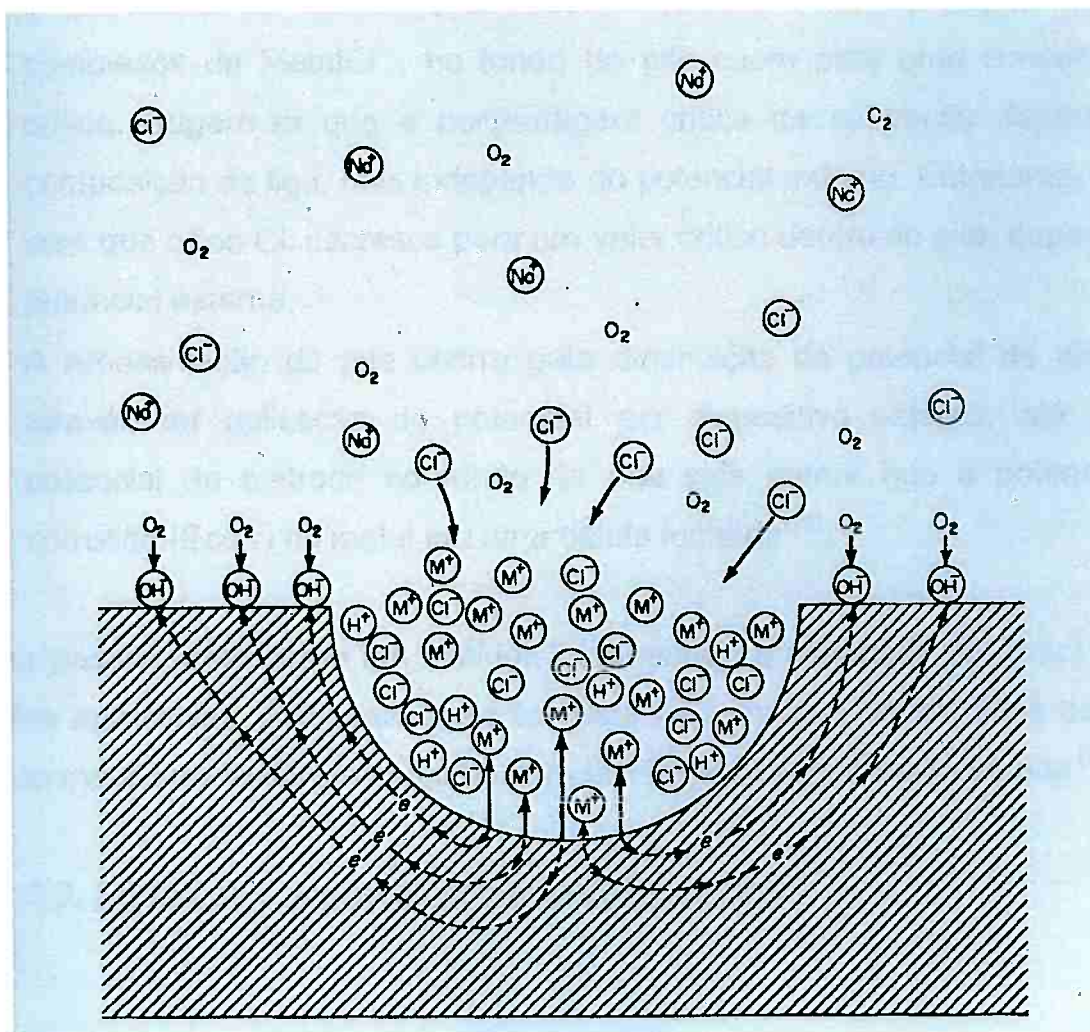
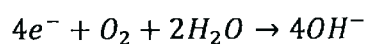
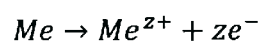
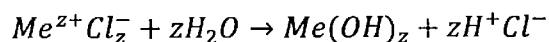


Figura 2.6 - Mecanismo autocatalítico de crescimento de pite ⁽¹⁴⁾.

A rápida dissolução do metal (reação anódica) ocorre dentro do pite, enquanto a redução do oxigênio ocorre nas superfícies adjacentes.



A dissolução do metal dentro do pite tende a produzir um excesso de cargas positivas, Me^{z+} , que por atração eletrostática atrai ânions Cl^{-} presentes na solução, resultando em uma alta concentração de íons Cl^{-} no interior do pite, gerando cloreto do metal previamente dissolvido ($MeCl$). Este sal sofre hidrólise, segundo a reação:



Como resultado da hidrólise existe uma alta concentração de íons hidrogênio, o que diminui continuamente o pH no interior do pite. Os íons H^+ e Cl^- estimulam a dissolução da maioria dos metais e ligas, e o processo inteiro acelera com o tempo. Sendo a solubilidade do oxigênio virtualmente igual a zero em soluções concentradas, não ocorre redução de oxigênio dentro do pite. A redução catódica nas superfícies adjacentes do pite tendem a suprimir a corrosão nesses locais: os pites protegem catodicamente a superfície metálica onde se dá a redução do oxigênio; por sua vez, a maior área passiva não atacada, polariza anodicamente a região menos nobre do interior do pite, aumentando a velocidade de dissolução por efeito galvânico ⁽¹⁴⁾.

2.5. Efeitos do sulfato como inibidor da corrosão por pite

Os inibidores de corrosão são substâncias, ou uma mistura delas, que quando presentes no meio corrosivo, em quantidades adequadas, podem reduzir, ou até mesmo inibir completamente o processo corrosivo. Inibidores são adicionados ao eletrólito com o intuito de melhorar a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis.

Os ânions SO_4^{2-} , OH^- , ClO_3^- e CO_3^{2-} quando adicionados, com concentrações apropriadas, em uma solução contendo íons cloreto, atuam como inibidores da corrosão por pite. Estes ânions causam um aumento no valor do potencial de pite. A Figura 2.7 mostra as curvas de polarização para o aço inoxidável 18Cr-8Ni em um eletrólito contendo 0,1M NaCl e adições de Na_2SO_4 em diferentes concentrações ⁽¹⁵⁾.

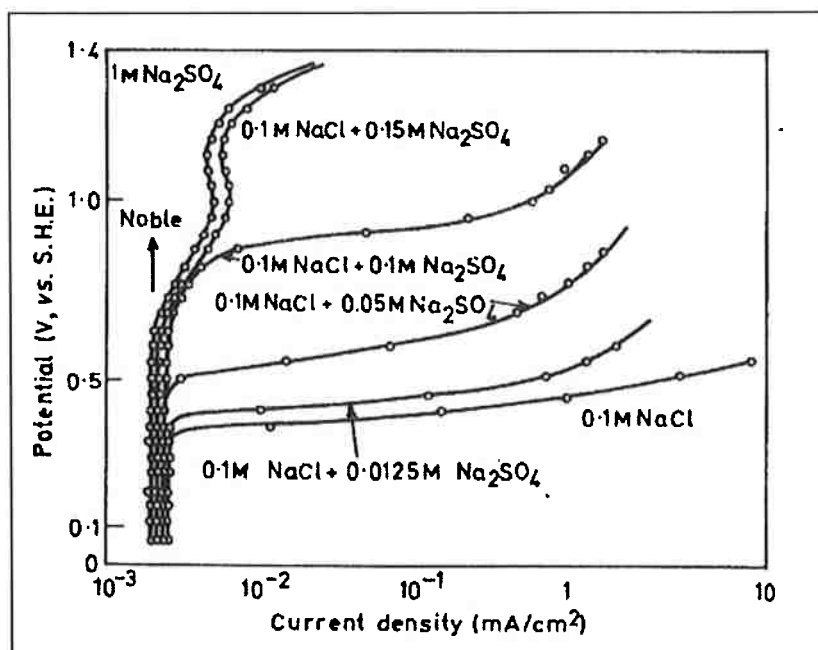


Figura 2.7 – Curvas de polarização anódica para o aço 18Cr-8Ni em um solução de 0,1M NaCl com adição de diferentes concentrações de Na_2SO_4 ⁽¹⁶⁾.

Observa-se que com o aumento da concentração de Na_2SO_4 , os valores do potencial de pite também aumentaram. Observa-se também que para concentrações de até 0,1M Na_2SO_4 os valores do potencial de pite estão bem definidos. Para as concentrações de 0,15M e 1M Na_2SO_4 , não se observa diferenças entre as curvas e o valor do potencial de pite é praticamente o mesmo.

Utilizando-se adições de hidróxido (OH^-), nitrato (NO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), perclorato (ClO_4^-) e acetato (Ac^-), que são substâncias que atuam como inibidores de corrosão por pite, foi determinada a atividade iônica do Cl^- mínima para evitar a nucleação de pite, para o aço inoxidável 18Cr-8Ni. A seguir estão apresentadas as equações obtidas, após a construção das curvas de polarização potencioestática, para o aço inoxidável 18Cr-8Ni ⁽¹⁵⁾.

- $\text{Log} [\text{Cl}^-] = 1,62 \text{ log } [\text{OH}^-] + 1,84$
- $\text{Log} [\text{Cl}^-] = 1,88 \text{ log } [\text{NO}_3^-] + 1,18$
- $\text{Log} [\text{Cl}^-] = 1,13 \text{ log } [\text{acetato}^-] + 0,06$

- $\text{Log } [\text{Cl}^-] = 0,85 \log [\text{SO}_4^{2-}] - 0,05$
- $\text{Log } [\text{Cl}^-] = 0,83 \log [\text{ClO}_4^-] - 0,44$

Portanto, a eficiência de inibição da corrosão decresce na seguinte ordem: $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{Ac}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$.

3. Objetivo

Determinar a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos (304L e 298 – aço Cr-Ni-Mn) em função da temperatura de solubilização utilizando eletrólito contendo 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

No presente trabalho foram utilizadas amostras de aço inoxidável austenítico Cr-Mn-Ni (298) e aço inoxidável austenítico UNS S30403 (304L). O material, recebido como doação da Aperam South America, ex-ArcelorMittal Inox Brasil, eram chapas laminadas a quente. As chapas tinham espessuras de 2,8mm, para o aço 298, e 4,0mm, para o aço 304L. Na Tabela 4.1 está apresentada a composição química dos respectivos aços.

Tabela 4.1 - Composição química, em porcentagem de massa, dos aços estudados.

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

Estão destacadas na Tabela 4.1 as principais diferenças de composição química dos aços deste estudo.

4.2. Tratamentos térmicos

As chapas foram cortadas em pequenas peças no formato de um quadrado de 10mm de lado. Os corpos de prova foram submetidos a tratamentos térmicos de solubilização durante 20 minutos, seguido de resfriamento em água, nas temperaturas de 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C. Os tratamentos ocorreram em forno tubular (variação máxima de temperatura de 2°C) e atmosfera de argônio (Figura 4.1). (Os tratamentos térmicos foram realizados em trabalho de pesquisa anterior ⁽¹⁾).



Figura 4.1 - Forno tubular utilizado para o tratamento térmico de solubilização ⁽¹⁾.

4.3. Preparação dos corpos de prova

Após os tratamentos térmicos, todas as faces dos corpos de prova foram lixadas, iniciando da lixa de grana 180, até a lixa de grana 600. Posteriormente, as amostras foram embutidas em baquelite, deixando exposta a seção transversal (perpendicular ao sentido de laminação) e lixadas novamente até grana 600.

Os corpos de prova da condição TCR (tal como recebido) da usina foram preparados da mesma maneira que os aços solubilizados.

4.4. Eletrólito

Para os ensaios de polarização potenciodinâmica o eletrólito utilizado foi uma solução composta de 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄. A solução foi produzida utilizando-se reagentes padrão analítico e água destilada e deionizada. Foi utilizada na condição naturalmente aerada na temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Cada curva utilizava aproximadamente 600 mL de solução e após 5 ensaios a solução era descartada.

4.5. Ensaio de polarização potenciodinâmica

Utilizou-se o potenciostato da PAR (Princeton Applied Research), modelo 273A, acoplado a um computador, para a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica. A aquisição dos dados foi feita através do *software* 352 SoftCorr III. Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica, tipo balão volumétrico, contendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo, um fio de platina em espiral (Figura 4.3).

Os corpos de prova foram imersos no eletrólito e após 5 minutos de imersão, iniciava-se a polarização a partir do potencial de corrosão, realizando varredura contínua e ascendente do potencial, a uma velocidade de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ao final do ensaio de polarização, os corpos de prova foram lavados em água deionizada e álcool etílico e secados em jato de ar para posterior observação em microscópio ótico.



Figura 4.2 - Potenciostato acoplado a um computador e célula eletroquímica ⁽¹⁾.



Figura 4.3 - Célula eletroquímica ⁽¹⁾.

4.6. Exames metalográficos

Para os exames metalográficos, as amostras foram polidas com pasta de diamante 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m, utilizando-se álcool como lubrificante. Após o polimento, as amostras foram atacadas eletroliticamente (empregando-se uma fonte de tensão) com ácido oxálico, 10% em massa, com aproximadamente 3V de tensão, por tempos variáveis entre 30 e 90 segundos.

5. Resultados e Discussão

No presente trabalho será determinada a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos 298 e 304L em função da temperatura de solubilização, utilizando eletrólito contendo 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄. Os resultados obtidos serão comparados aos de Calderón-Hernández⁽¹⁾, que pesquisou o efeito de adições de Na₂SO₄ em um eletrólito contendo 0,6M NaCl sobre a resistência à corrosão por pite desses mesmos aços (298 e 304L). Os resultados obtidos por Calderón-Hernández⁽¹⁾ serão utilizados para a discussão neste trabalho.

5.1. Caracterização microestrutural

No trabalho de Calderón-Hernández⁽¹⁾, foi feito um exame microestrutural detalhado dessas amostras. Nos exames feitos com microscópio ótico, foi encontrado sempre uma matriz austenítica com precipitação de ferrita em ambos os aços⁽¹⁾.

Foi realizada uma quantificação do teor de ferrita das amostras e, dessa forma, verificou-se que os tratamentos térmicos diminuem em até 2/3 a porcentagem volumétrica da fase ferrita nesses aços⁽¹⁾. No gráfico abaixo (Figura 5.1), tem-se as medições feitas com o ferritoscópio para os dois aços. Nota-se que para os aços TCR, os valores da porcentagem volumétrica de ferrita são de aproximadamente 3,2%, já para os aços tratados termicamente os valores variam entre 1,0% e 1,5%.

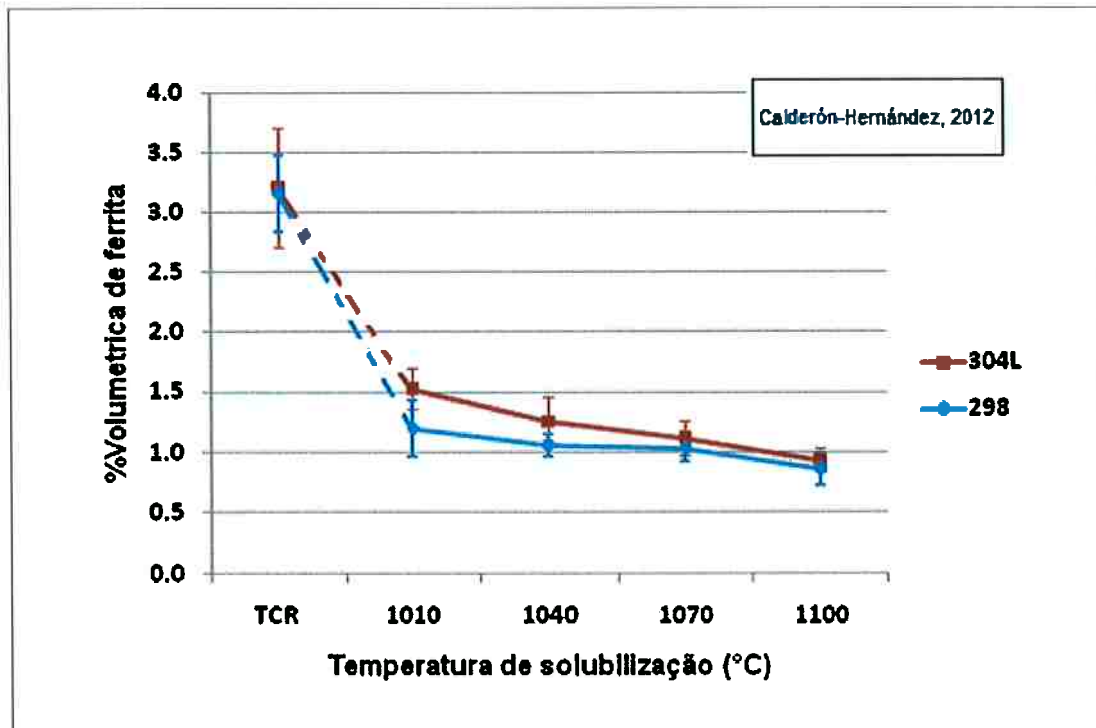


Figura 5.1 - Fração volumétrica de ferrita medida através de ferritoscópio em ambos os aços em todas as condições de tratamento térmico ⁽¹⁾.

A título de ilustração, os exames metalográficos foram refeitos para o presente trabalho, e as micrografias obtidas estão apresentadas nas Figuras 5.2 a 5.5. Foram examinadas apenas as condições TCR e após a solubilização a 1100°C dos dois aços.



Figura 5.2 - Imagem de microscopia ótica do aço 298 TCR. Nota-se que a microestrutura é composta por matriz de grãos recristalizados de austenita, com presença de maclas e, ainda, valas que correspondem à precipitação de ferrita (delta) a qual foi dissolvida pelo ataque metalográfico. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. Aumento: 500x.



Figura 5.3 - Imagem de microscopia ótica do aço 298 solubilizado a 1100°C. Nota-se que a microestrutura é composta por matriz de grãos recristalizados de austenita, com presença de maclas. Observa-se que houve crescimento de grão, comparativamente à condição TCR e que praticamente não se observa a presença de ferrita (delta). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. Aumento: 500x.



Figura 5.4 - Imagem de microscopia ótica do aço 304L TCR. Nota-se que a microestrutura é composta por matriz de grãos recristalizados de austenita, com presença de maclas e, ainda, valas que correspondem à precipitação de ferrita (delta) a qual foi dissolvida pelo ataque metalográfico. Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. Aumento: 500x.



Figura 5.5 - Imagem de microscopia ótica do aço 304L solubilizado a 1100°C. Nota-se que a microestrutura é composta por matriz de grãos recristalizados de austenita, com presença de maclas. Observa-se que houve crescimento de grão, comparativamente à condição TCR. Observa-se também a presença de ferrita (delta), mas em menor quantidade do que a da condição TCR (Figura 5.4). Ataque eletrolítico: ácido oxálico 10%. Aumento: 500x.

Ainda no trabalho de Calderón-Hernández ⁽¹⁾, foram feitos exames com microscópio eletrônico de varredura (MEV) e também análises semi-quantitativas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), onde foi identificada uma fase rica em Mn, dispersa pela matriz, a qual é imperceptível em microscópio ótico ⁽¹⁾. A presença dessa fase rica em Mn altera o teor deste elemento em solução sólida na matriz austenítica. Este fato será utilizado para a discussão dos resultados obtidos, uma vez que o Mn apresenta interação química com os íons cloreto e sulfato.

5.2. Resistência à corrosão por pite

5.2.1. Curvas de polarização

Nas curvas de polarização é possível obter-se 3 potenciais de eletrodo, E_{corr} , E_p e E_{pp} , que auxiliam a compreensão e avaliação da resistência à corrosão por pite. O potencial de corrosão (E_{corr}) é o potencial de cruzamento das curvas anódica e catódica, resultantes no eletrodo misto em estudo; é o potencial de eletrodo na ausência de aplicação de potencial externo. As curvas de polarização do presente estudo foram iniciadas nesse potencial. O potencial de pite (E_p) é definido quando ocorre um aumento acentuado da densidade de corrente; neste potencial ocorre a nucleação de ao menos um pite que cresce continuamente. No potencial de proteção (E_{pp}), que ocorre na reversão de potencial aplicado, os pites tendem a se repassivar.

Neste trabalho foram realizadas cinco (5) curvas para cada condição aço/eletrólito, e apenas o potencial de corrosão e o potencial de pite foram levados em consideração.

Nas Figuras 5.6 e 5.7, tem-se as curvas típicas de polarização obtidas para os sistemas eletrolíticos utilizando solução de 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄.

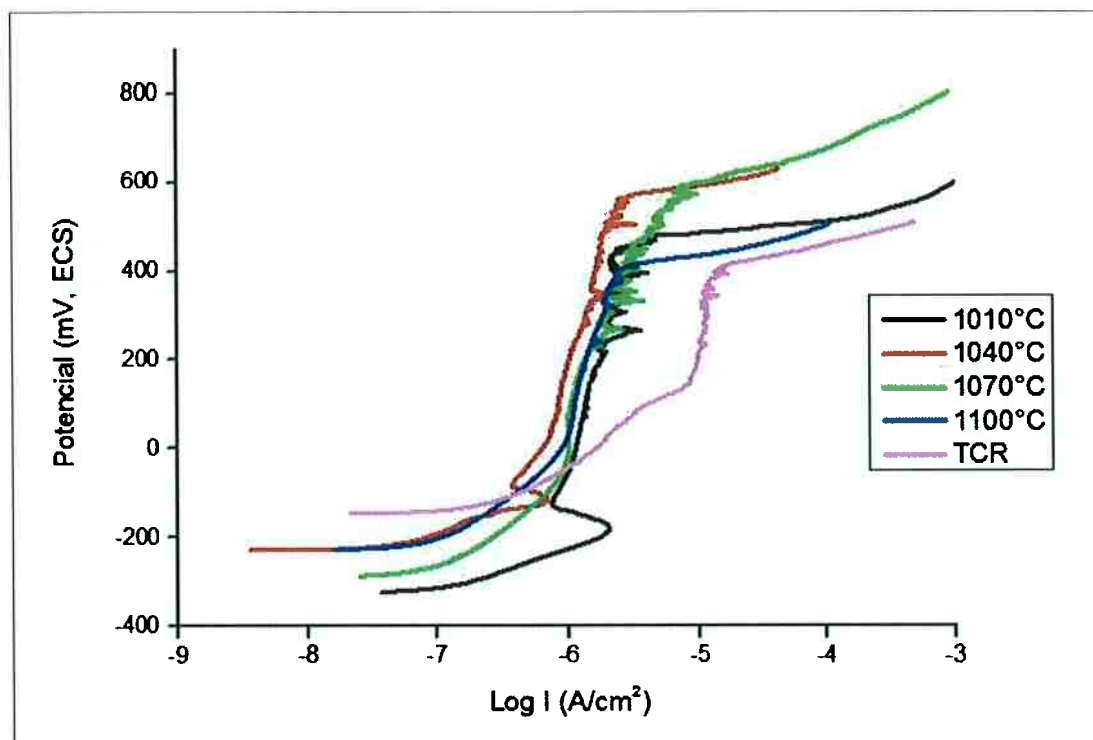


Figura 5.6 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço 298.

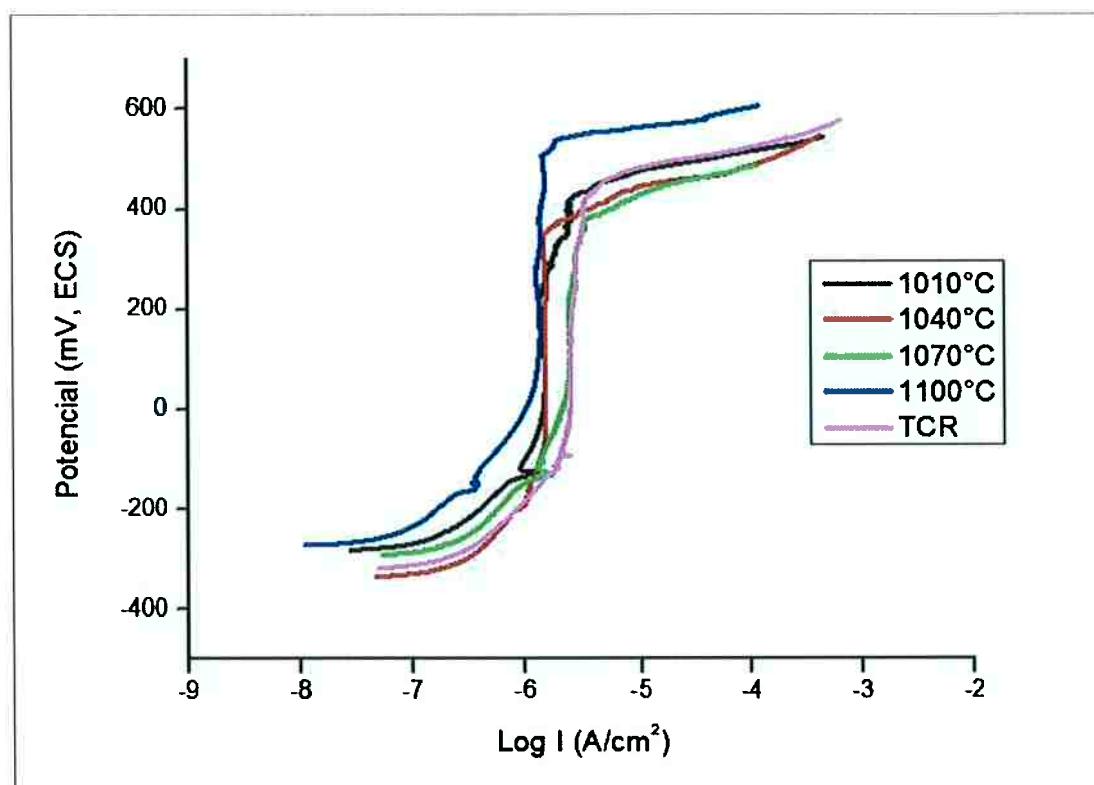


Figura 5.7 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço 304L.

Nota-se que as curvas referentes ao aço 298 apresentam um comportamento mais instável comparado às curvas do aço 304L, mas ainda sim, as curvas apresentam potenciais de pite bem definidos. Próximo ao potencial de pite pode ocorrer oscilações da densidade de corrente que podem estar relacionadas à ocorrência de pites instáveis, ou seja, pites que nucleiam e se passivam sem que ocorra o crescimento contínuo dos mesmos.

5.2.2. Morfologia do pite

Após a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica, as superfícies dos corpos de prova foram observadas em microscópio ótico, com o intuito de identificar a morfologia dos pites.

Para ambos os aços, em todas as condições (TCR e solubilizados), a morfologia identificada foi semelhante: pites relativamente grandes com formato circular. A título de ilustração, são apresentadas fotos (Figura 5.8), com aumento de 500x, da morfologia dos aços 298 e 304L na condição TCR.

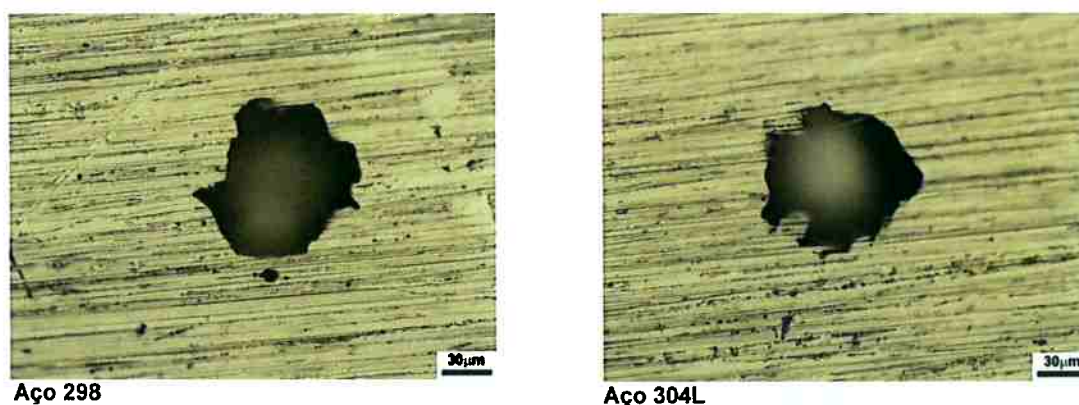


Figura 5.8 - Morfologia dos pites após polarização potenciodinâmica em solução de 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄. Microscópio ótico, 500x.

5.2.3. Potencial de pite

Os potenciais de pite foram obtidos a partir das curvas de polarização. Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores médios dos potenciais de corrosão e de pite para o aço 298, com os respectivos desvios padrão.

Tabela 5.1 –Potenciais médios de corrosão e pite, com os respectivos desvios padrão, obtidos a partir das curvas de polarização para o aço 298 em eletrólito 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄.

AÇO 298				
Condição	Ep (mV, ECS)	Desvio Padrão (mV, ECS)	Ecorr (mV, ECS)	Desvio Padrão (mV, ECS)
TCR	394	± 34	-228	± 59
1010°C	508	± 32	-297	± 41
1040°C	572	± 31	-290	± 16
1070°C	570	± 38	-321	± 24
1100°C	531	± 82	-263	± 65

A Figura 5.9 representa os potenciais médios de pite para o aço 298, em todas as condições de solubilização e na condição TCR, que foram apresentados no trabalho de Calderón-Hernández ⁽¹⁾ que estudou adições de sulfato de até 0,6M.

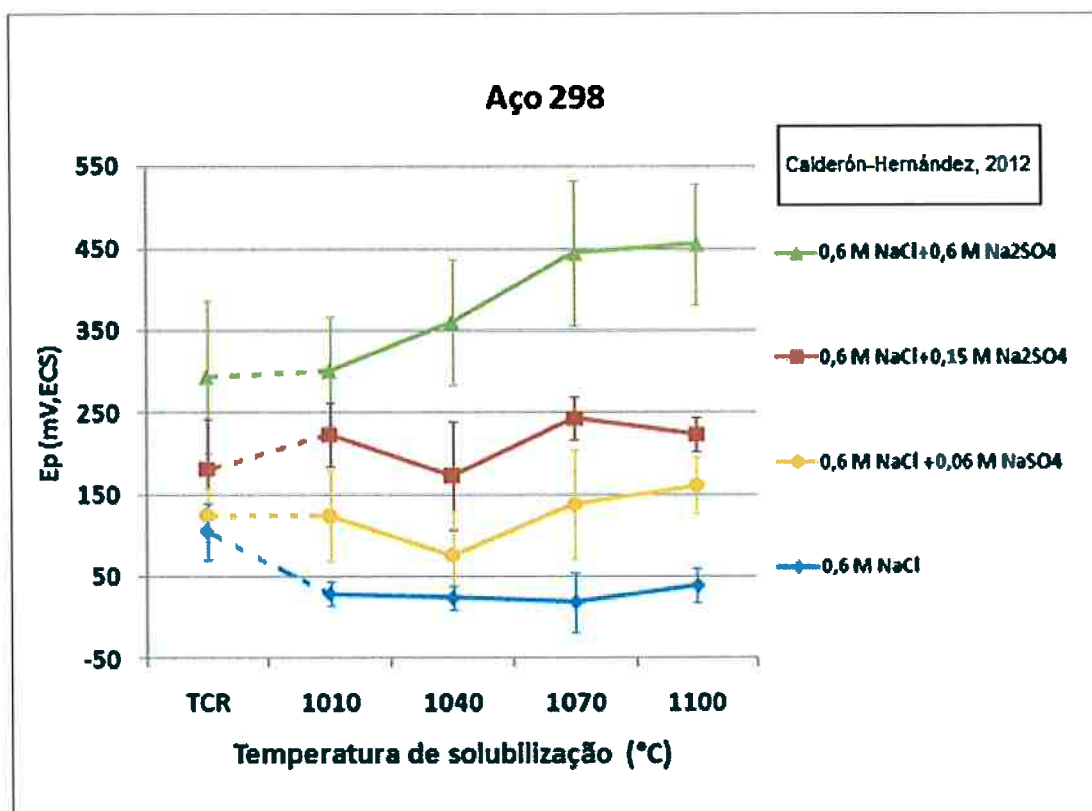


Figura 5.9 - Representação do potencial de pite (E_p) para o aço 298 ⁽¹⁾. Resultados para adições de até 0,6M Na₂SO₄ em 0,6M NaCl.

Observa-se que adições de sulfato aumentam o potencial de pite. Já o efeito da temperatura de solubilização só é perceptível para 0,6M de Na₂SO₄, onde o potencial de pite aumenta em função da temperatura. Esse comportamento foi explicado por Calderón-Hernández como sendo devido à solubilização da fase ferrita e dos precipitados ricos em manganês. A explicação para esse aumento do potencial de pite é dada pelo potencial termodinâmico de formação de cloretos e sulfatos com os elementos Cr, Ni e Mn, presentes na composição química dos aços. A Tabela 5.2, apresenta essas energias livres de formação.

Tabela 5.2 – Variação da energia livre de Gibbs de formação nas condições padrão (ΔG°) de substâncias constituídas pelos principais elementos do substrato (Fe, Ni, Cr, Cu e Mn) e íons do eletrólito (sulfato e cloreto) ⁽¹⁶⁾.

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

n.e.: não encontrado

O aumento da temperatura de solubilização tem como consequência o aumento de Cr e Mn em solução sólida. Comparando-se os potenciais termodinâmicos do sulfato e do cloreto (para o Mn, uma vez que o de Cr₂(SO₄)₃ não está disponível na literatura), tem-se que para a formação de sulfato de manganês o potencial termodinâmico é maior. Portanto, tem-se o predomínio da adsorção de sulfato. O cloreto não deixa de adsorver, mas é um mecanismo competitivo. Adsorvendo maior quantidade de sulfato, a consequência é que o mesmo não rompe a película passiva, e o potencial de pite torna-se mais alto ⁽¹⁾.

Para adições menores de sulfato (0,15M Na₂SO₄ e 0,06M Na₂SO₄), o aumento do potencial de pite relacionado às temperaturas dos tratamentos térmicos não foi tão pronunciado. Uma possível explicação é que exista uma dependência do mecanismo de adsorção competitiva com as concentrações de cloreto e sulfato, onde a concentração de cloreto é ponderada por um fator maior. Dessa

forma, são necessárias concentrações maiores de sulfato para que o seu efeito inibidor seja mais pronunciado ⁽¹⁾.

Para a condição de 0,6M NaCl sem adição de sulfato, os tratamentos térmicos diminuíram o potencial de pite. Apesar de ocorrer a solubilização de parte da ferrita (aumento do teor de cromo na matriz), ocorre também a solubilização de precipitados de manganês. Como o potencial termodinâmico do cloreto de manganês ($-117,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) é maior comparativamente ao cloreto de cromo ($-85,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), e a matriz está enriquecida em manganês, favorece a adsorção de cloreto e conseqüentemente o potencial de pite diminui. Para a condição TCR esse efeito não ocorre, pois o manganês não está dissolvido na matriz, está na forma de precipitados ⁽¹⁾.

Atendendo ao objetivo deste trabalho foram realizadas novas determinações com uma concentração maior de sulfato (0,8M Na₂SO₄). As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam os resultados obtidos.

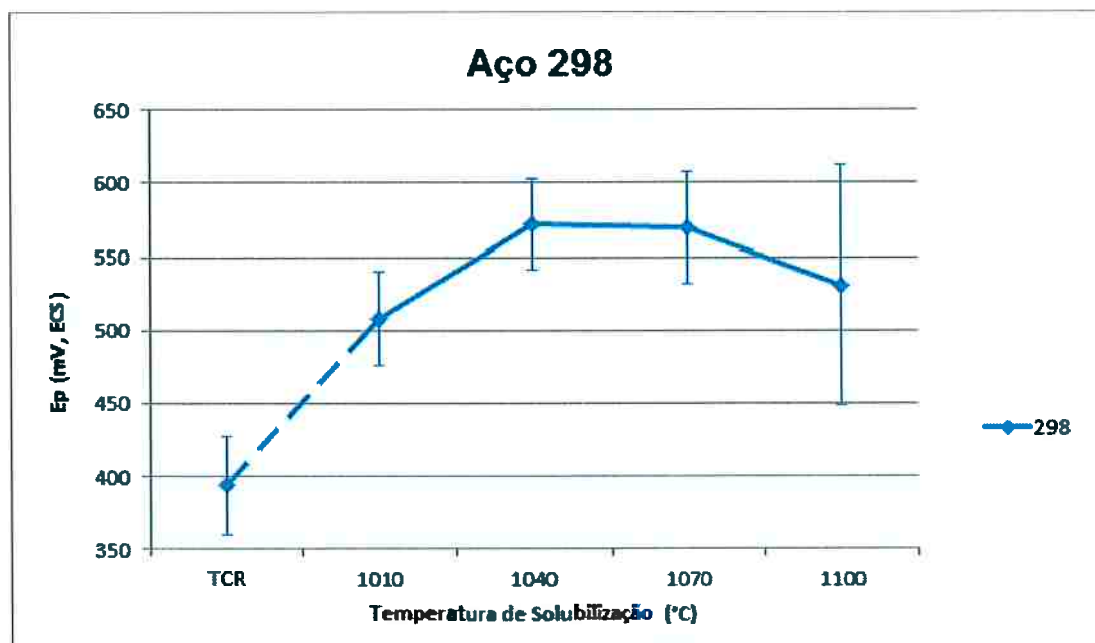


Figura 5.10 - Representação do potencial de pite para o aço 298 na condição de 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄.

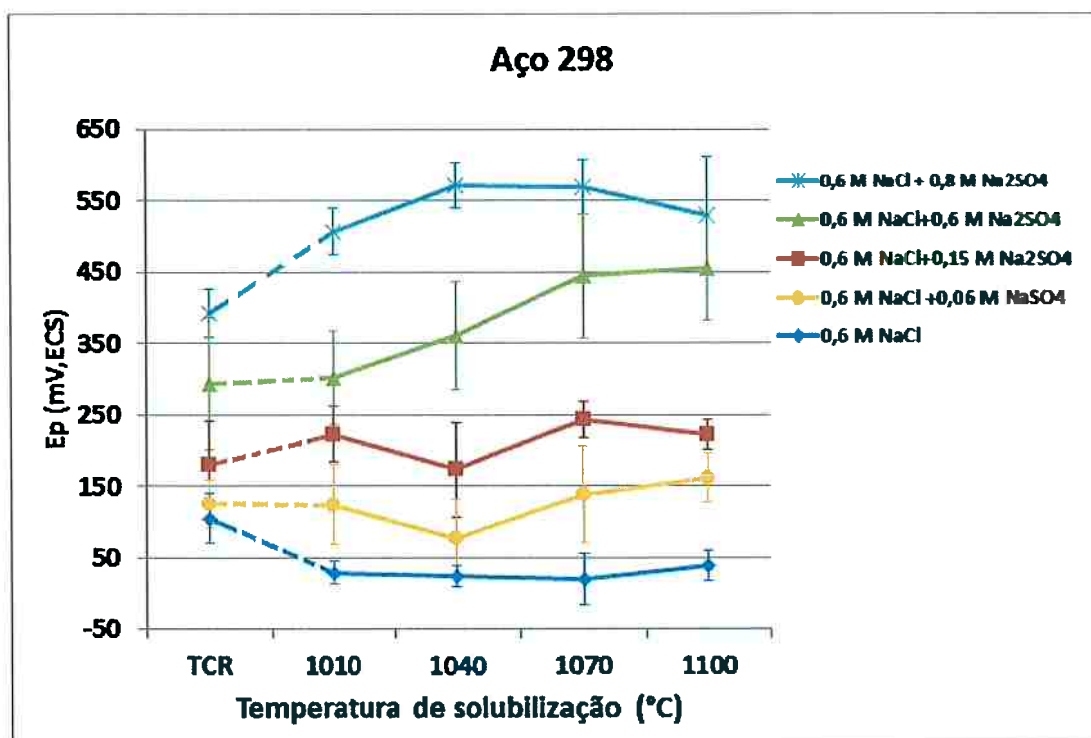


Figura 5.11 - Representação do potencial de pite para o aço 298 em todas as condições testadas.

A adição de 0,8M Na₂SO₄ apresentou um valor máximo de inibição para as temperaturas de 1040°C e 1070°C, observando-se uma queda do potencial de pite para 1100°C. Uma possível explicação para essa queda de potencial é que as adições de sulfato podem acidificar o meio, desestabilizando a película passiva, facilitando a ocorrência do pite. A verificação foi feita medindo-se o pH das soluções com um peagâmetro. A Tabela 5.3 indica os valores de pH das soluções.

Tabela 5.3 - Medidas de pH das soluções.

Solução	pH
0,6M NaCl	6,23
0,6M NaCl + 0,06M Na ₂ SO ₄	5,90
0,6M NaCl + 0,15M Na ₂ SO ₄	6,10
0,6M NaCl + 0,6M Na ₂ SO ₄	6,17
0,6M NaCl + 0,8M Na ₂ SO ₄	6,24

Observa-se que não houve diferença nas medidas de pH das soluções, dessa forma a acidificação do meio não é a explicação para a queda do potencial de pite na temperatura de 1100°C.

Pode ser que a adsorção esteja alterando o pH local, uma vez que a acidificação pode dissolver a película passiva e permitir o início da corrosão por pite. É necessária mais pesquisa para o esclarecimento desse ponto.

Assim como no trabalho de Calderón-Hernández, foram determinados os potenciais de pite a partir das curvas de polarização do aço 304L. A Tabela 5.4 apresenta os valores médios dos potenciais de corrosão e de pite para o aço 304L, com os respectivos desvios padrão.

Tabela 5.4 - Potenciais médios de corrosão e pite, com os respectivos desvios padrão, obtidos a partir das curvas de polarização para o aço 304L em eletrólito 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄.

AÇO 304L				
Condição	Ep (mV, ECS)	Desvio Padrão (mV, ECS)	Ecorr (mV, ECS)	Desvio Padrão (mV, ECS)
TCR	433	± 61	-314	± 11
1010°C	376	± 35	-287	± 7
1040°C	373	± 29	-307	± 23
1070°C	358	± 30	-302	± 11
1100°C	455	± 50	-274	± 5

A Figura 5.12 representa os potenciais médios de pite para o aço 304L, em todas as condições de solubilização e na condição TCR, que foram apresentados no trabalho de Calderón-Hernández ⁽¹⁾.

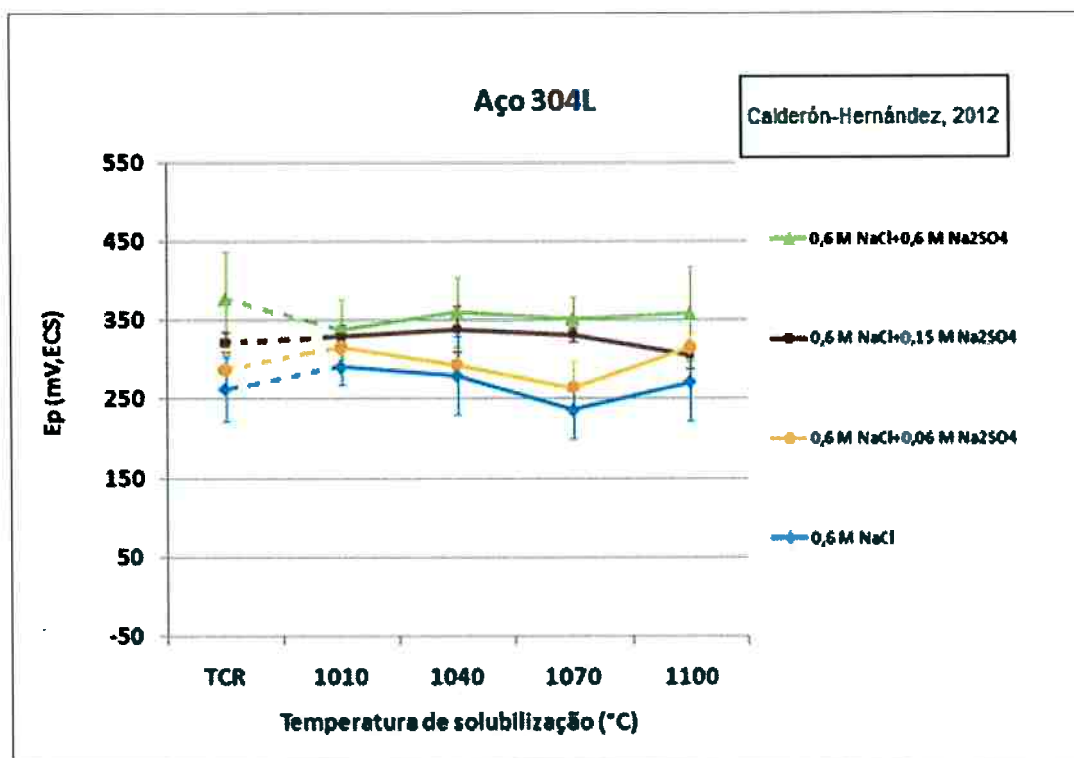


Figura 5.12 - Representação do potencial de pite (Ep) para o aço 304L ⁽¹⁾. Resultados para adições de até 0,6M Na₂SO₄ em 0,6M NaCl.

Observa-se que adições de Na₂SO₄ em solução aquosa contendo 0,6M NaCl aumentam a resistência à corrosão por pite do aço 304L. Para esse mesmo aço, da concentração de 0M até 0,6M Na₂SO₄ não se observa o efeito dos tratamentos térmicos. O aço 304L não possui fases ricas em manganês para serem dissolvidas e, assim como no aço 298, potencializar o efeito benéfico do sulfato como inibidor ⁽¹⁾.

Seguindo o objetivo deste trabalho, novas determinações para o aço 304L foram realizadas, aplicando-se o eletrólito 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄. As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam os resultados obtidos.

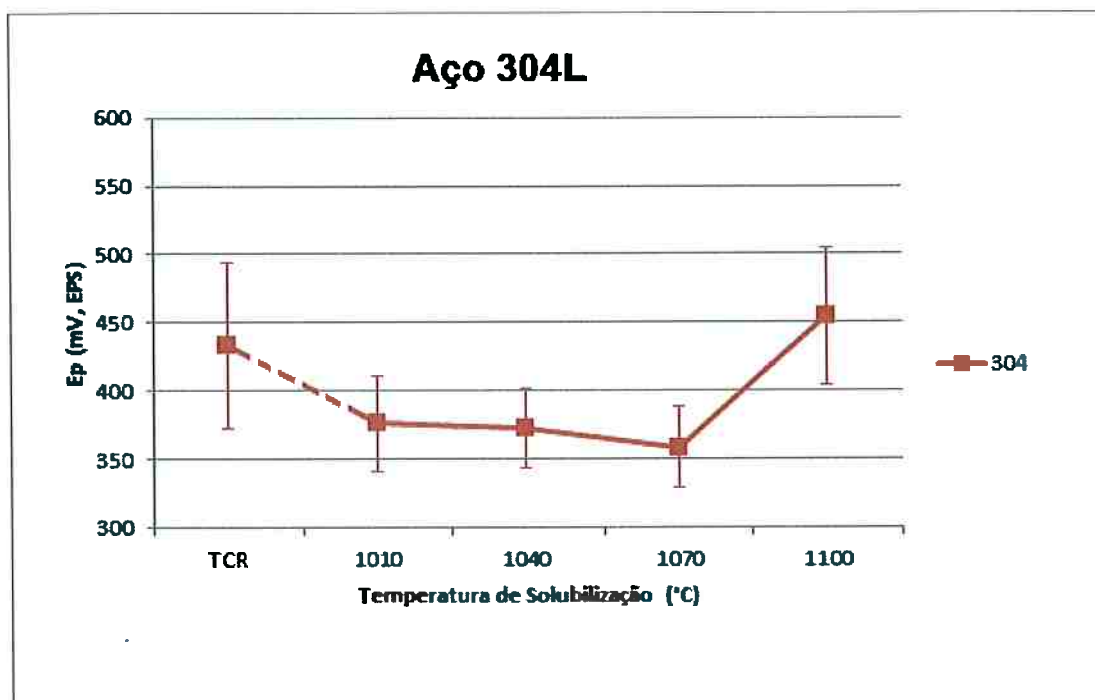


Figura 5.13 - Representação do potencial de pite para o aço 304L na condição de 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄.

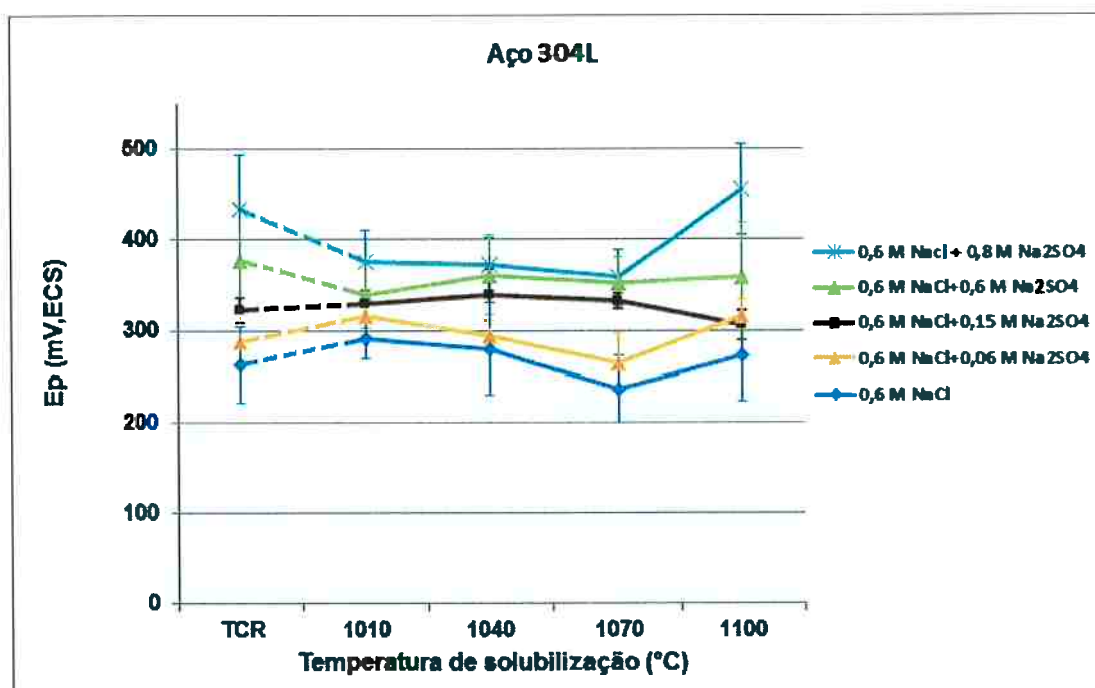


Figura 5.14 - Representação do potencial de pite para o aço 304L em todas as condições testadas.

Observa-se que a adição de 0,8M Na_2SO_4 apresentou um aumento no potencial de pite para as temperaturas extremas (TCR e 1100°C).

As adições de Na_2SO_4 são benéficas para a condição TCR, onde se tem a presença da fase ferrita, que talvez esteja influenciando a adsorção de sulfato. Por outro lado, a 1100°C, a adição de 0,8M Na_2SO_4 também aumentou o potencial de pite, no entanto, aqui há significativa diminuição do teor de ferrita, além de crescimento de grão da austenita. Desse modo, fica complicado determinar qual o fator que está influenciando na adsorção de sulfato e sua capacidade inibidora. Nas temperaturas intermediárias a adição de 0,8M Na_2SO_4 não melhorou o desempenho, comparativamente à adição de 0,6M Na_2SO_4 . Esses resultados mostram que em função da temperatura de solubilização o efeito da inibição por sulfato tem um limite.

Da condição de TCR para a temperatura de solubilização de 1010°C, sem a adição de Na_2SO_4 , ocorre um aumento do potencial, pois há um aumento no teor de cromo na matriz e uma diminuição na quantidade de interfaces, devido à dissolução da ferrita. O mesmo comportamento é observado para a adição de 0,06M Na_2SO_4 .

Por fim, a comparação entre o desempenho dos dois aços com a adição de 0,8M Na_2SO_4 está apresentada na Figura 5.15.

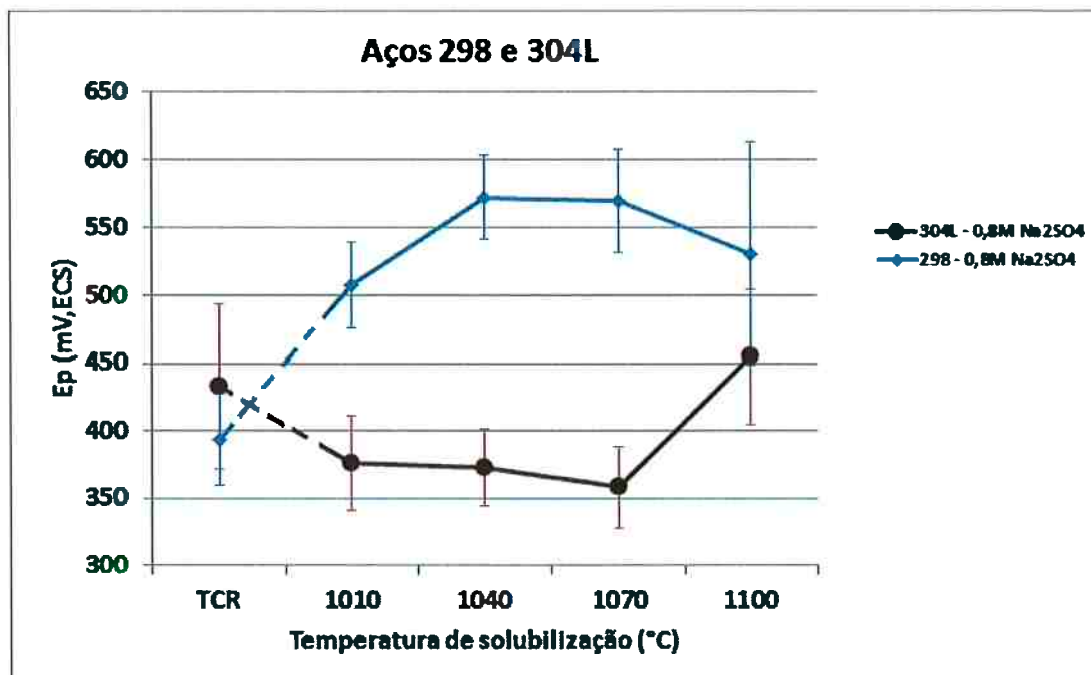


Figura 5.15 - Representação do potencial de pite para os aços 298 e 304L, na condição de 0,6M NaCl + 0,8M Na₂SO₄.

Comparando-se esta figura com as demais, observa-se que para as adições de menores teores de sulfato, o desempenho do aço 304L sempre é melhor do que o do aço 298. No entanto, com a adição de 0,8M Na₂SO₄ inverteu essa posição, fazendo com que o aço 298 apresente melhor desempenho do que o aço 304L, em todas as temperaturas de solubilização.

6. Conclusão

- Adições de 0,8M Na_2SO_4 em 0,6M NaCl, mostraram que o efeito inibidor do íon sulfato não cessa em 0,6M, pois foram obtidos maiores potenciais de pite para todas as temperaturas de solubilização, para os dois aços estudados.
- A adição de 0,8M Na_2SO_4 em 0,6M NaCl apresentou dependência com a temperatura de solubilização. Para o aço 298, obteve-se um máximo de resistência à corrosão por pite para as temperaturas de 1040°C e 1070°C; já para o aço 304L, obteve-se um mínimo de resistência à corrosão por pite no intervalo de 1010°C a 1070°C.
- Para todas as temperaturas de solubilização, a adição de 0,8M Na_2SO_4 em 0,6M NaCl tornou o aço 298 mais resistente à corrosão por pite do que o aço 304L. Na condição tal como recebida da usina, os dois aços apresentaram desempenho semelhante.

7. Sugestões para trabalhos futuros

1. Continuar investigando maiores adições de sulfato.
2. Investigar os valores de pH local.
3. Investigar a microestrutura, em função do histórico mecano-térmico, relacionando com o desempenho quanto à corrosão por pite.

8. Bibliografia

1. **CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W.** *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.* São Paulo : s.n., 2012.
2. **DAVIS, J. R.** *ASM Specialty Handbook: Stainless Steels.* 1994.
3. **KHATAK, H.S. e RAJ, B.** *Corrosion of austenitic stainless steels.* s.l. : Narosa Publishing House, 2002. pp. 10-13.
4. **BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION.** *BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION.* [Online] [Citado em: 23 de 05 de 2011.] <http://www.bssa.org.uk>.
5. **ALONSO, N.** *Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite.* São Paulo : s.n., 1992.
6. **SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.** *Pitting corrosion of metals.* 1986. pp. 377-407.
7. **SEDRIKS, A. J.** *Corrosion of stainless steels.* 1996. pp. 13-31.
8. **MARSHALL, P.** *Austenitic Stainless Steels - Microstructure and Mechanical Properties.* s.l. : Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1984. p. 11.
9. **CHARLES, J.** *The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge? Dream or nightmare?* [http://www.euro-inox.org/pdf/map/paper/Thenew200-series_EN.pdf] Sevilla : Quinto Congresso de Ciência e mercado de Aços Inoxidáveis, 2005.
10. **SEDRIKS, A.J.** *Corrosion of stainless steels.* New York : John Wiley, 1996. pp. 102-110.
11. **KHATAK, H.S. e RAJ, B.** *Corrosion of austenitic stainless steels.* s.l. : Narosa Publishing House, 2002. pp. 88-90.

12. **UHLIG, H.H.** [A. do livro] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA. *Pitting Corrosion of metals*. 1986.
13. **MARCUS, P. e OUDAR, J.** *Corrosion mechanisms in theory and practice*. New York : Marcel Dekker, 2002.
14. **FONTANA, M.G.** *Corrosion Engineering*. s.l. : McGraw-Hill Book Company, 1987. pp. 63-72.
15. **UHLIG, H.H. e GILMAN, J.R.** [A. do livro] SZKLARSKA-SMIALOWSKA. *Review of Literature on Pitting Corrosion Published Since 1960*. 1971, Vol. 27, 6, p.223.
16. **WEAST, R.** *Handbook of chemistry and physics 1st student edition*. Florida : CRC, 1988. pp. D-60, D-58, D-48, D-55.