



AO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO Cr-Mn-Ni: EFEITO DO TRATAMENTO DE SOLUBILIZAÇÃO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE¹

José Wilmar Calderón Hernández²
 Edwan Anderson Ariza Echeverri²
 André Paulo Tschiptschin³
 Neusa Alonso-Falleiros³

Resumo

A resistência à corrosão por pite de um aço inoxidável austenítico Cr-Mn-Ni designado como aço 298 foi avaliada em solução 3,5% em massa de NaCl através de ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC). Os ensaios de PPC foram realizados em chapas de aço inoxidável laminadas a quente, na condição tal como recebido da usina (TCR) e com tratamento térmico de solubilização realizado em laboratório nas temperaturas de 1010°C, 1040°C, 1070°C e 1100°C. Como padrão comparativo foi utilizado o aço inoxidável austenítico AISI 304L. Em todas as condições testadas o potencial de pite (Ep) do aço 298 foi menor do que no aço 304L. A melhor resistência à corrosão por pite do aço 298 foi obtida para a condição TCR; os tratamentos de solubilização diminuíram o valor do Ep, mas não apresentaram diferenças significativas entre si.

Palavras-chave: Corrosão por pite; Aço inoxidável austenítico; Cloreto de sódio; Aço cromo-manganês.

Cr-Mn-Ni AUSTENITIC STAINLESS STEEL: EFFECT OF SOLUTION HEAT TREATMENT ON PITTING CORROSION RESISTANCE

Abstract

The pitting corrosion resistance of a Cr-Mn-Ni austenitic stainless steel designated as 298 steel was evaluated in 3.5% NaCl aqueous solution using cyclic potentiodynamic polarization tests (CPP). The CPP tests were performed on hot rolled stainless steel samples which were solution-treated at 1010°C, 1040°C, 1070°C, 1100°C and on untreated steel samples. The comparison material was AISI 304L austenitic stainless steel. The pitting potential (Ep) of 298 steel was lower than 304L steel in all conditions studied. The untreated 298 steel showed the highest value of pitting resistance corrosion, and the tests performed on the heat-treated samples showed pitting potential values that were not significantly different between them.

Key words: Pitting corrosion; Austenitic stainless steel; Sodium chloride; Chromium-manganese steel.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Aluno de Pós-Graduação do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

³ Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.



1 INTRODUÇÃO

Uma das premissas da engenharia de materiais é obter as propriedades desejadas com redução de custos das matérias primas. Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos e utilizados no mercado por apresentarem excelente resistência à corrosão, combinada com propriedades mecânicas ótimas. A maior participação, a nível mundial, de aço inoxidável, é por parte dos austeníticos. O Ni é o principal elemento de liga dos aços inoxidáveis austeníticos e tem apresentado consideráveis flutuações de preço; por exemplo, nos últimos 5 anos o valor da tonelada oscilou entre 12.000 e 52.000 US \$ aproximadamente, segundo a bolsa de Londres, LME (*London Metal Exchange*).⁽¹⁾

O Ni é o principal elemento estabilizador da fase austenítica, mas não é o único elemento com esta função. Nesse contexto, o Mn pode ser considerado como possível substituto do Ni, uma vez que este elemento também é um elemento austenitizante. Além disso, o Brasil é o quarto produtor de Mn no mundo.⁽²⁾ Desta forma, empresas, institutos e universidades, acentuaram seus esforços no desenvolvimento de projetos científicos e processos produtivos de aços inoxidáveis austeníticos onde uma parte do teor de Ni possa ser substituída por Mn, fato que justifica o objetivo de estudo do presente trabalho. Diante deste cenário torna-se cada vez mais atraente a possibilidade da utilização dos aços inoxidáveis austeníticos Cr-Mn, desenvolvidos na década de 1930, e mais conhecidos no mercado ocidental como aços da série 200. Não são muitos os estudos de resistência à corrosão por pite nestes aços, já que a maior presença comercial a nível mundial dos aços inoxidáveis austeníticos é por parte da série 300. Até alguns anos atrás, o uso da série 200 foi muito limitado; com exceção de alguns países da Ásia, e no resto do mundo somente nos tempos de escassez do Ni.⁽³⁾

Este estudo está focado na avaliação da resistência à corrosão por pite, que consiste em um 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 auto-catalítico, onde a dissolução de íons de metal atrai íons cloreto, promovendo a hidrólise da água e conseqüente 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 E_p : potencial no qual pelo menos um pite nucleia e cresce estavelmente.⁽⁴⁾

Assim, este trabalho apresenta o efeito da temperatura de solubilização sobre a resistência à corrosão por pite, dos aços inoxidáveis austeníticos Cr-Mn-Ni (designado 298) e AISI 304L, visando ampliar os conhecimentos sobre o desempenho destes materiais em meio contendo cloreto.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Através de doação da ArcelorMittal Inox Brasil, dispunha-se, para o trabalho, de amostras de aço inoxidável austenítico Cr-Mn-Ni 298 e aço inoxidável austenítico AISI 304L. A Tabela 1 apresenta a composição química das amostras. O material foi recebido em forma de chapas laminadas a quente, com espessuras de 2,8 mm e 4,0 mm, respectivamente. O eletrólito utilizado foi solução de 3,5%NaCl, elaborado com

reagentes PA e água destilada e deionizada; a temperatura foi controlada em $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

Tabela 1. Composição química dos aços 298 e 304 L

	C	Mn	Cr	Ni	P	Si	V	Mo	N₂	Cu	Co
304L	0,017	1,54	18,53	8,03	0,035	0,44	0,046	0,047	0,0483	0,05	0,10
298	0,029	5,82	17,17	4,64	0,035	0,32	--	0,023	0,0615	1,56	0,047

Os corpos-de-prova foram cortados em pequenas peças quadradas de 10mm de lado, e passaram por tratamentos térmicos de solubilização (durante 20 minutos, seguido de resfriamento em água) nas temperaturas de 1.010°C, 1.040°C, 1.070°C e 1.100°C. Em seguida as amostras foram lixadas até lixa #600 e posteriormente embutidas em resina de cura a quente (baquelite), de modo que a face exposta fosse a superfície perpendicular ao sentido de laminação. Igualmente, foram preparados, de cada aço, corpos-de-prova da condição TCR da usina.

Foram realizados ensaios de PPC em solução de 3,5%NaCl, a fim de se determinar o Ep dos aços AISI 304L e 298, na condição TCR e após tratamentos térmicos. Foram realizadas dez curvas para cada condição, de modo a permitir o cálculo do valor médio e desvio padrão dos potenciais críticos. Os ensaios de PPC foram realizados em célula eletroquímica tipo balão volumétrico, empregando-se eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo na forma de um fio de platina com espessura de 1 mm e comprimento de 20 cm, enrolado na forma de espiral. A aplicação e registro dos dados foram feitos com potenciostato da PAR (*Princeton Applied Research*) modelo 273A, através do software 352 SoftCorr III. Após imersão do corpo-de-prova no eletrólito foi realizada a polarização anódica a partir do potencial de corrosão com velocidade de varredura constante de 1 mV/s até atingir uma determinada densidade de corrente, quando então a polarização era revertida. O ensaio termina quando é atingida a densidade de corrente nula. Este procedimento da PPC permite determinar o potencial de pite (Ep), o potencial de proteção ou repassivação de pite (Epp) e o potencial de corrosão (Ecorr). Após cada ensaio eletroquímico, o corpo-de-prova era retirado da célula eletroquímica, lavado em água, secado com álcool e jato de ar e observado em microscópio óptico (e eventualmente em microscópio eletrônico de varredura - MEV), para verificação da morfologia da corrosão.

Para identificação da microestrutura empregou-se a prática A da norma ASTM A262. A prática A consta de polimento com pasta de diamante até 1 μm e ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%. 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.⁽⁵⁾

Realizaram-se análises por difração de raios x (DRX) em amostras de aço 298 TCR e com tratamento térmico a 1.010°C para detectar diferenças da microestrutura devido ao tratamento térmico.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam curvas representativas dos ensaios de PPC em 3,5%NaCl, obtidas para os aços 298 e AISI 304L.

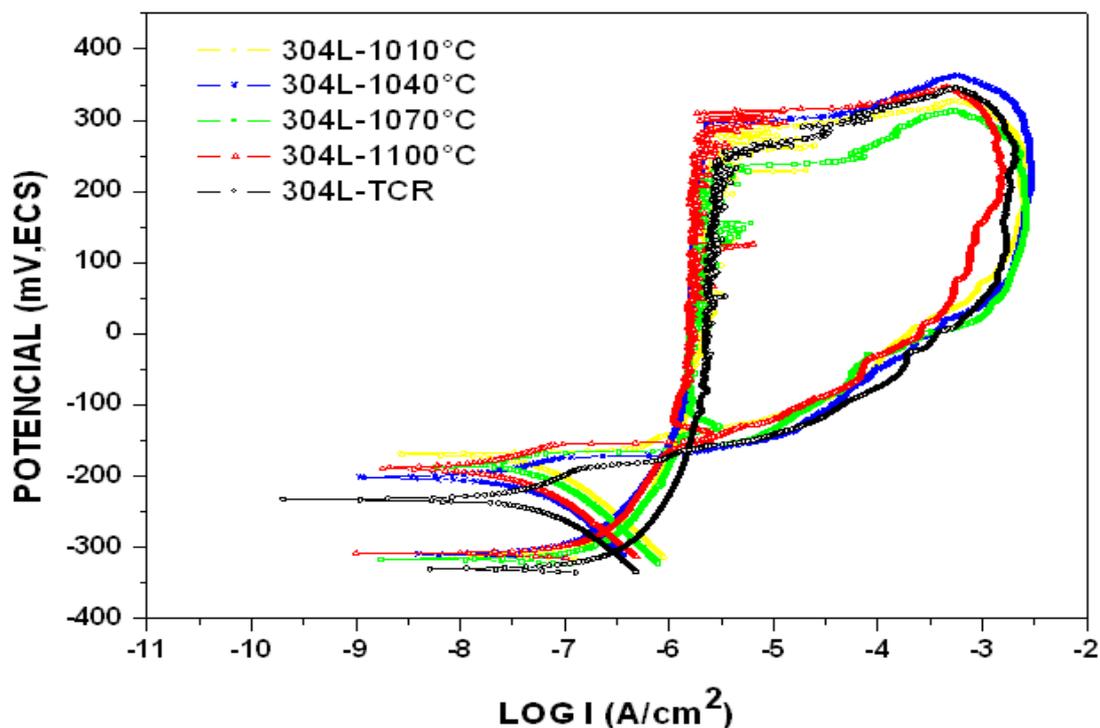


Figura 1 Curvas de PPC obtidas para o aço AISI 304L em 3,5%NaCl.

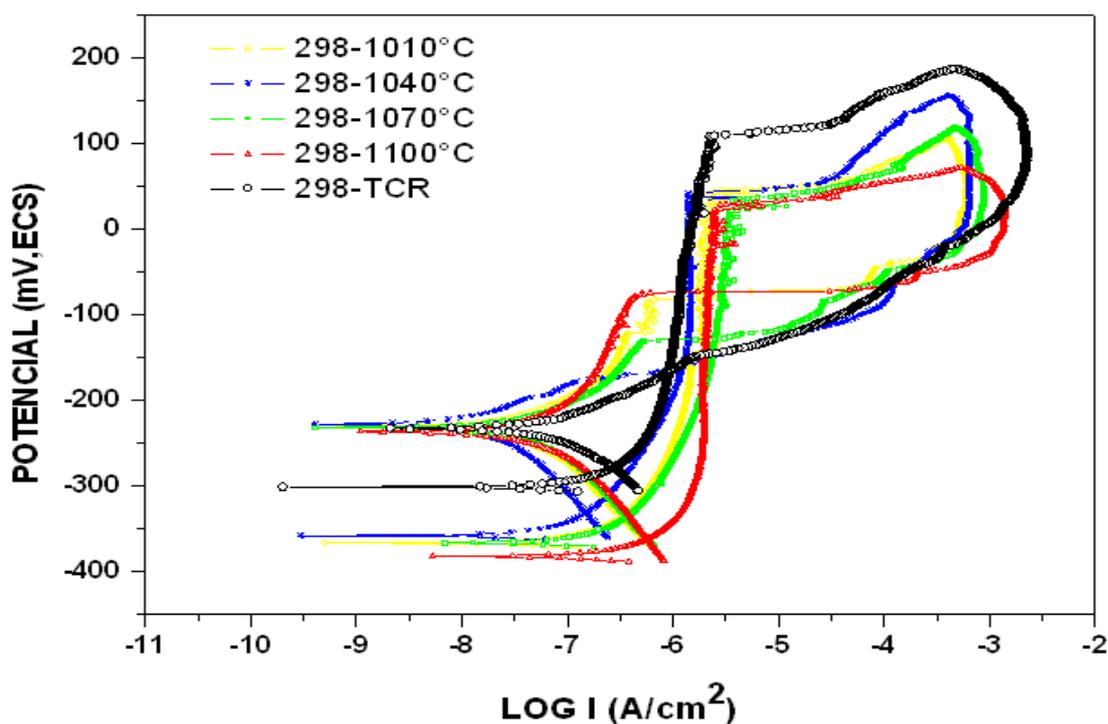


Figura 2 Curvas de PPC obtidas para o aço 298 em 3,5%NaCl.

A Figura 3 apresenta os resultados de E_p em 3,5%NaCl, obtidos para os aços 298 e 304L em função da temperatura de solubilização, além da comparação com a condição TCR da usina.

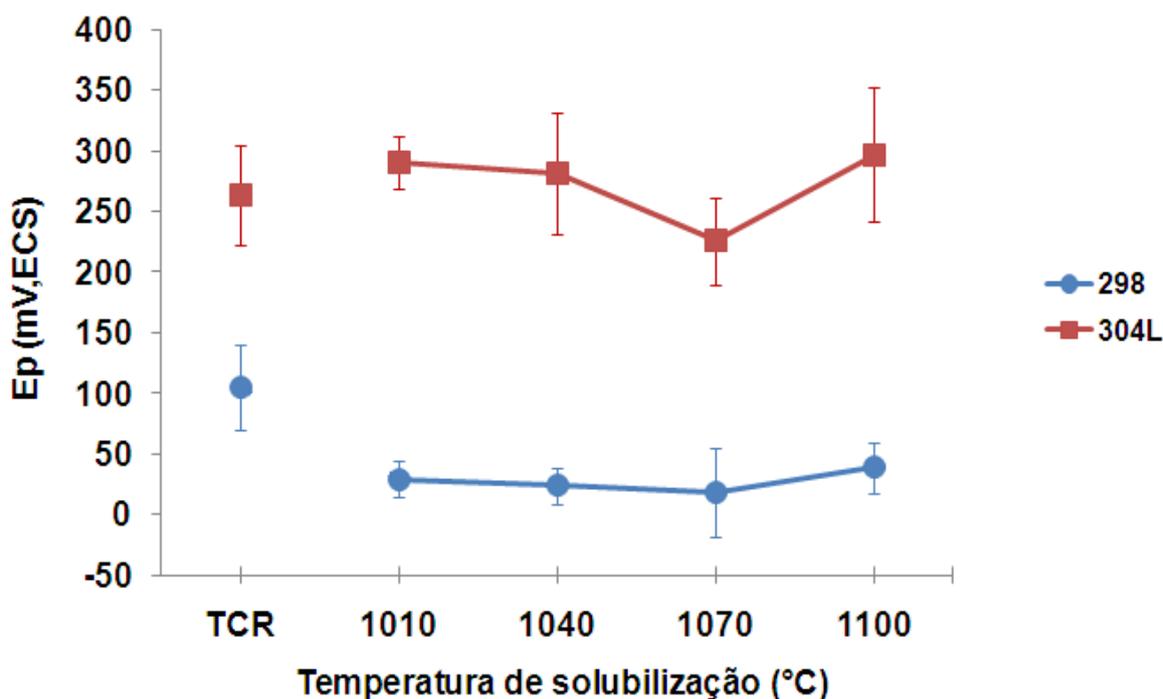


Figura 3. Ep dos aços 298 e 304L em função da temperatura de solubilização em 3,5% NaCl. Inclui a condição TCR.

É importante ressaltar que os Ep para o aço 304L foram coerentes com outras pesquisas.^(6,7) Observa-se que para todas as condições o Ep sempre foi maior para o aço 304L do que para o aço 298. Por sua vez, a alteração da temperatura de solubilização originou comportamentos diferentes entre os aços 304L e 298. Tomando-se como referência a condição TCR, as Figuras 1 e 3 mostram que os tratamentos de solubilização não afetaram o Ep do aço 304L: os desvios-padrão obtidos colocam as condições de 1.010°C a 1.100°C no mesmo nível de resistência à corrosão por pite, embora seja notada uma pequena queda no valor do Ep (ao redor de 40 mV) para a temperatura de 1.070°C. Já para o aço 298, os tratamentos térmicos diminuíram o Ep comparativamente à condição TCR; no entanto, não foi encontrada diferença significativa para os valores do Ep em função das diferentes temperaturas de solubilização.

Os ensaios de PPC também permitem a determinação do Epp. A leitura do Epp pode ser feita de duas maneiras, através do cruzamento da curva de reversão com o trecho passivo (potencial de proteção A), ou através da leitura do potencial onde a densidade de corrente torna-se nula (potencial de proteção B). Este último foi o critério utilizado nesta pesquisa e os resultados são apresentados na Figura 4. Nota-se que o aço 304L tem maior Epp que o aço 298, exceto para a condição TCR, onde os valores são praticamente iguais, uma vez que a dispersão associada a esse parâmetro atinge valores de ± 40 mV. Apesar da elevada dispersão, há a tendência do aumento de Epp com a temperatura de solubilização para os dois aços. Como a repassivação dos pites depende do eletrólito no interior dos pites, esse comportamento deve estar relacionado com os maiores teores de elementos de liga que entram em solução sólida no tratamento de solubilização.

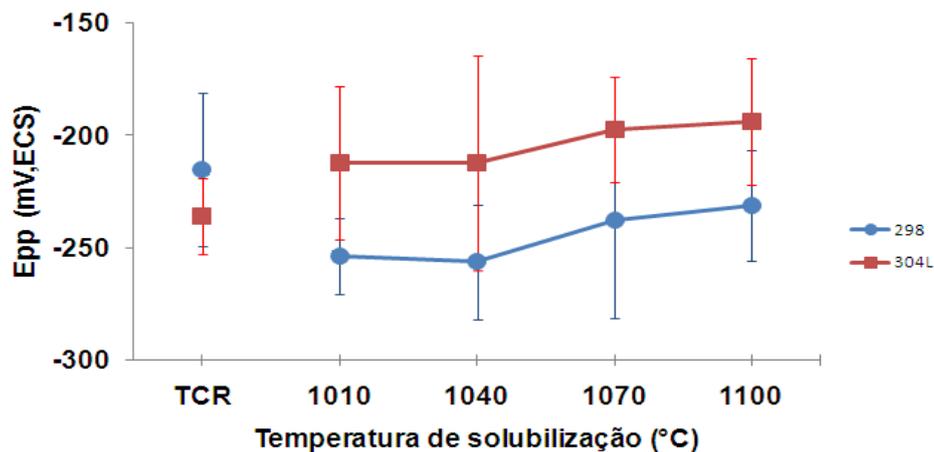


Figura 4. Epp em função da temperatura de solubilização para os aços 298 e 304L em 3,5% NaCl. Inclui a condição TCR.

O Ecorr também foi registrado em função da temperatura de solubilização (Figura 5).

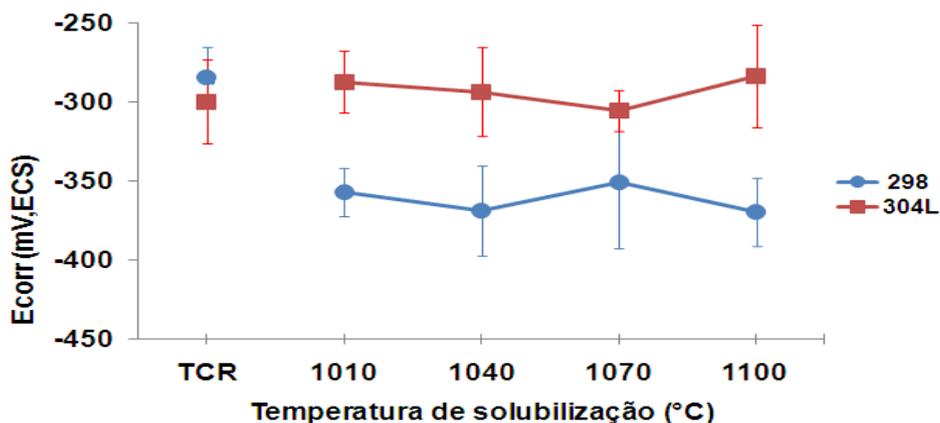


Figura 5. Ecorr em função da temperatura de solubilização para os aços 298 e 304L em 3,5% NaCl. Inclui a condição TCR.

Como no caso do Epp (Figura 4), o Ecorr (Figura 5) dos aços na condição TCR, foram muito próximos. Por outro lado, a variação de Ecorr (Figura 5) com a temperatura de solubilização apresentou comportamento muito semelhante do obtido para o Ep (Figura 3): o aço 304L não apresentou variações significativas neste parâmetro; e o aço 298 apresentou diminuição de Ecorr já para a temperatura de 1.010°C, mantendo-se aproximadamente constante. Lembrando que tanto o Ep quanto o valor de Ecorr são parâmetros fortemente dependentes da qualidade da película passiva, pode-se dizer que os tratamentos térmicos de solubilização alteraram a qualidade da película passiva do aço 298. Entre os efeitos do tratamento de solubilização tem-se a homogeneização das regiões com gradientes de concentração de Cr e outros elementos. Particularmente, a melhor distribuição do teor de Cr pela matriz austenítica conferirá melhor passivação e conseqüentemente melhor desempenho quanto à corrosão por pite.

Os pites obtidos apresentaram a mesma morfologia para os dois aços em todas as condições de tratamento térmico: tinham aspecto circular e relativamente profundo. A Figura 6 apresenta um exemplo da morfologia dos pites.

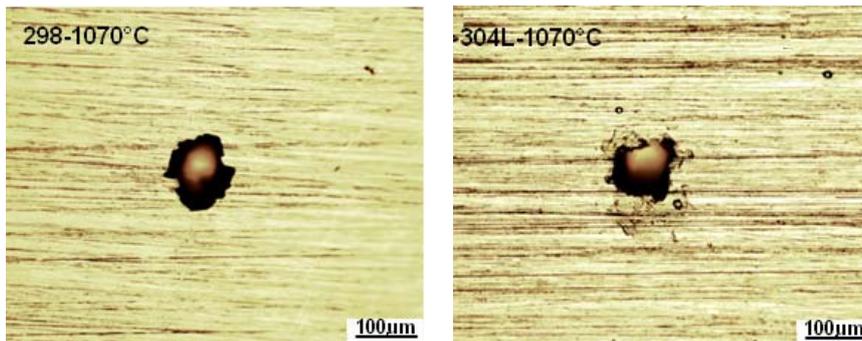


Figura 6. Morfologia dos pites para os aços 298 e 304L, solubilizados a 1070°C, seção transversal das chapas; acabamento superficial de lixa #600. Microscopia óptica. Aumento: 200X.

3.1 Exame Microestrutural

Os resultados da aplicação da prática A da norma ASTM A262 são apresentados nas Figuras 7 e 8.

Os resultados da prática ASTM A262 (Figuras 7 e 8) mostraram que os materiais estão livres de precipitação de carbonetos de Cr nos contornos de grão, uma vez que estes apresentaram a forma de “degraus”. Além disso, as micrografias mostraram a presença de uma segunda fase para o aço 298. Análises por DRX revelaram que se trata de ferrita (Figura 9).

A Figura 9 apresenta o resultado da DRX para o aço 298 na condição TCR e após solubilização a 1.010°C. Nota-se que a solubilização a 1.010°C aumentou a intensidade dos máximos relativos da fase ferrita. O aumento da fração volumétrica de ferrita deve ser a causa da diminuição do Ep (Figura 3). Por ser a fase ferrítica mais rica em Cr, a matriz austenítica apresentará menor teor de Cr e, sendo este o principal elemento que dá resistência à corrosão por pite, tem-se a diminuição do Ep para o aço 298 solubilizado nas temperaturas de 1.010°C a 1.100°C, comparativamente à condição TCR.

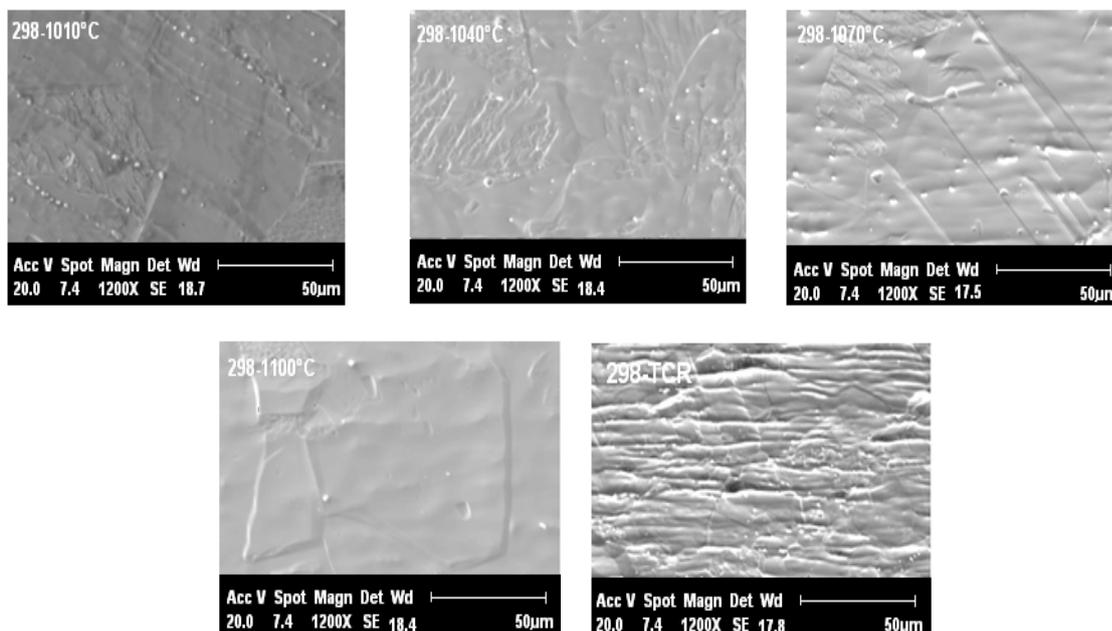


Figura 7. Imagens de elétrons secundários para o aço 298 após da prática A da norma ASTM A262. Nota-se que em todas as temperaturas o aço apresentou grãos de austenita, com contornos de grão livres de precipitação (estrutura em degraus). O aço 298 apresentou precipitados dispersos pela matriz austenítica identificados como ferrita.

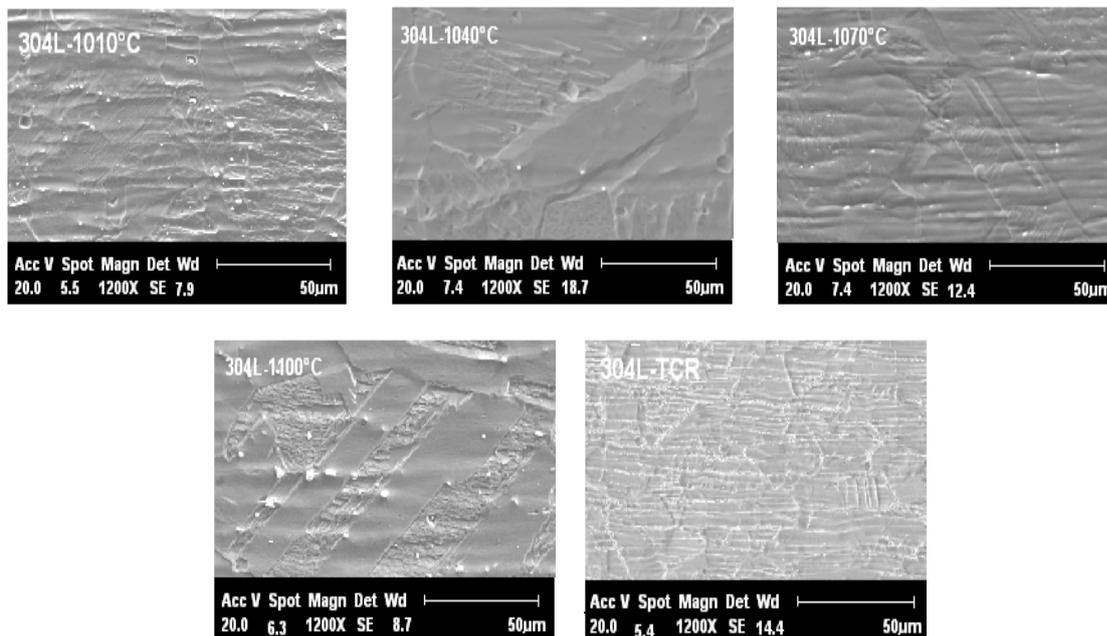


Figura 8. Imagens de elétrons secundários da microestrutura do aço 304L após prática A da norma ASTM A262. Nota-se que em todas as temperaturas os aços apresentaram grãos de austenita, com contornos de grão livres de precipitação (estrutura em degraus).

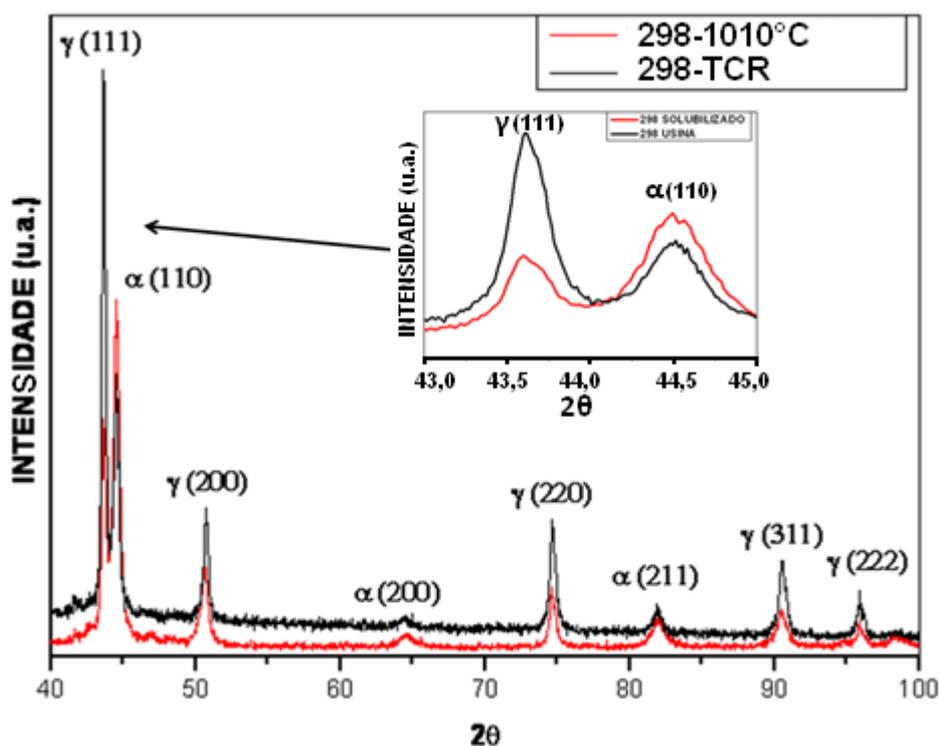


Figura 9. Difratograma de raios x obtido para o aço 298 na condição TCR e solubilizado a 1010°C. Nota-se, no detalhe, o aumento dos máximos relativos à ferrita, após solubilização.

4 CONCLUSÕES

Tanto na condição tal como recebida, quanto após solubilização em temperaturas de 1.010°C a 1.100°C, o aço 304L apresenta melhor resistência à corrosão por pite em 3,5%NaCl do que o aço 298.



Os tratamentos térmicos de solubilização realizados nas temperaturas de 1.010°C, 1.040°C e 1.100°C no aço AISI 304L não variações acentuadas no potencial de pite, já para a condição a 1.070°C houve uma leve diminuição do potencial de pite (médio).

Para o aço 298 o potencial de pite mais alto encontra-se na condição tal como recebida. Todos os tratamentos de solubilização diminuíram a resistência à corrosão por pite deste aço, mas o valor de potencial de pite obtido foi o mesmo para as temperaturas de solubilização entre 1.010°C e 1.100°C. Atribui-se este resultado à maior fração volumétrica de ferrita precipitada nos tratamentos de solubilização, o que gera a diminuição do teor de Cr na matriz austenítica.

Para os dois aços (298 e 304L), o comportamento do potencial de corrosão foi semelhante ao observado para o potencial de pite. Dado que a qualidade da película passiva afeta estes dois parâmetros, este resultado indica que os tratamentos térmicos afetam as características das películas passivas formadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à ArcelorMittal Inox Brasil pela doação das amostras e à CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 LONDON METAL EXCHANGE. LME nickel price graph. Disponível em: <www.lme.co.uk/nickel_graphs.asp> acesso em 27/01/2010.
- 2 INTERNATIONAL MANGANES INSTITUTE. Disponível em <www.manganese.org/aboutmn/production> acesso em 01/05/2011
- 3 CHARLES, J. The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge?. In: QUINTO CONGRESSO DE CIENCIA E MERCADO DE AÇOS INOXIDAVEIS, 2005, Sevilla. Disponível em:< http://www.euro-inox.org/pdf/map/paper/TheNew200-series_EN.pdf> Acesso em: 30 nov. 2010.
- 4 SEDRIKS, A.J.; Corrosion of stainless steel. 2.ed. New York, John Wiley. 1996.
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A 262-02a Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, 2008.
- 6 ALONSO-FALLEIROS, N; WOLINEC, S. Correlation Between Corrosion Potential and Pitting Potential for AISI 304L Austenitic Stainless steel in 3,5% NaCl Aqueous Solution. Materials Research, Vol. 5, No. 1, 77-84, 2002.
- 7 LOPEZ, D; TSCHIPTSCHIN, A. P; ALONSO-FALLEIROS, N . Efeito do fluxo de eletrólito sobre a resistência a corrosão á de um aço inoxidável austenítico AISI 304L. Tecnologia em Metalurgia e Materiais., São Paulo, v. 5, n. 4, p. 198-203, abr.-jun. 2009.