

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE SÓDIO E DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 17 Cr-6Mn-5Ni¹

*José Wilmar Calderón-Hernández²
Duberney Hincapié-Ladino²
Neusa Alonso-Falleiros³*

Resumo

A resistência à corrosão por pite de um aço inoxidável austenítico 17 Cr-6Mn-5Ni foi avaliada em três soluções eletrolíticas contendo teor fixo de 0,6 M de NaCl e adições progressivas de Na₂SO₄ (0,06 M, 0,15 M e 0,6 M), 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 nas temperaturas de 1.010°C, 1.040°C, 1.070°C e 1.100°C. O melhor desempenho de resistência à corrosão por pite foi obtido na condição de maior teor de sulfato (0,6 M Na₂SO₄) nas temperaturas de 1.070°C e 1.100°C. As adições progressivas de sulfato aumentaram gradualmente, e de forma considerável, o potencial por pite em cada concentração eletrolítica.

Palavras-chave: Corrosão por pite; Aço inoxidável austenítico; Manganês; Sulfato de sódio; Cloreto de sódio.

EFFECTS OF SODIUM SULFATE CONCENTRATION AND SOLUTION HEAT-TREATMENT TEMPERATURE ON PITTING CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL 17 Cr-6Mn-5Ni

Abstract

The pitting corrosion resistance of a 17 Cr-6Mn-5Ni austenitic stainless steel was evaluated in three electrolytic solutions containing fixed concentration of 0.6 M NaCl and additions of Na₂SO₄ (0.06 M, 0.15 M e 0.6 M), using cyclic potentiodynamic polarization tests (CPP). The CPP tests were performed on hot rolled stainless steel samples which were solution-treated at 1,010°C, 1,040°C, 1,070°C, 1,100°C and on untreated steel samples. The better behavior of pitting corrosion resistance was showed in condition of highest sulfate concentration (0.6 M Na₂SO₄) for solution heat-treatment temperatures at 1,070°C and 1,100°C. The progressive additions of sulfate increased gradually and considerably the pitting potential values for each electrolytic condition.

Key words: Pitting corrosion; Austenitic stainless steel; Manganese; Sodium sulfate; Sodium chloride.

¹ *Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, 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

Os aços inoxidáveis austeníticos combinam boas propriedades mecânicas com excelente resistência à corrosão. Esta classe de aços é a que possui maior cota de participação no mercado, mundialmente falando. O níquel é o principal elemento austenitizante dos aços inoxidáveis austeníticos, historicamente este elemento tem apresentado fortes flutuações de preço: nos últimos 5 anos o valor da tonelada oscilou entre 12.000 US\$ e 52.000 US\$ aproximadamente, segundo a bolsa de Londres, LME (*London Metal Exchange*).⁽¹⁾

Mas o níquel não é o único elemento que pode estabilizar a fase austenítica, existem outras possibilidades, por exemplo, o Mn pode ser considerado como possível substituto do Ni, uma vez que este elemento também é um elemento austenitizante, de preço muito menor. O Brasil tem a classificação de quarto produtor mundial de Mn,⁽²⁾ o que contribui para incentivar sua utilização como substituto do Ni nestes casos.

Este quadro motivou, nos últimos anos, a retomada, por parte de empresas, institutos e universidades, de estudos científicos e projetos de desenvolvimento de processos produtivos de aços inoxidáveis austeníticos, onde uma parte do teor de Ni possa ser substituída por Mn. Algumas poucas pesquisas de resistência à corrosão destes aços foram já realizadas nas décadas de 1960 e 1970,⁽³⁻⁶⁾ mas foram pesquisas realizadas utilizando soluções com ácido sulfúrico, as quais não são ótimas para testar a resistência à corrosão por pite (soluções ácidas são utilizadas basicamente para testar corrosão generalizada assim como o desempenho do filme passivo).

Devido a isso, torna-se atraente a possibilidade da utilização dos aços inoxidáveis austeníticos Cr-Mn. Os primeiros aços normalizados desta família foram desenvolvidos na década de 1930, e são 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 durante as últimas décadas do século passado o fornecimento e preço do níquel foi mantido estável, isso permitiu que durante todo esse tempo a maior presença comercial a nível mundial dos aços inoxidáveis austeníticos fosse por parte da série 300. Portanto até alguns anos atrás, o uso da série 200 foi muito limitado; com exceção de alguns países da Ásia.⁽⁷⁾

A ênfase do presente trabalho é avaliar a resistência à corrosão por pite, que consiste em um ataque localizado após quebra da película passiva. Normalmente os pites são mais profundos do que largos. Após nucleação do pite, o crescimento ocorre mediante mecanismo auto-catalítico, onde a dissolução de íons de metal atrai íons cloreto, os quais promovem a hidrólise da água e conseqüente acidificação do eletrólito no interior do pite, provocando a dissolução de mais íons metálicos repetindo o ciclo.⁽⁸⁾

Assim, este trabalho apresenta o efeito da concentração de íons sulfato, como inibidor da ação dos íons cloreto, e da temperatura de solubilização sobre a resistência à corrosão por pite, do aço inoxidável austenítico 17 Cr-6Mn-5Ni, visando ampliar os conhecimentos sobre o desempenho deste material.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço inoxidável austenítico 17 Cr-6Mn-5Ni utilizado tem sua composição química apresentada na Tabela 1. O material tinha a forma de chapa laminada a quente com espessura de 2,8 mm. Os eletrólitos utilizados foram soluções com teores fixos de

0,6 M NaCl com adições progressivas de Na₂SO₄, elaborados com reagentes PA e água destilada e deionizada; a temperatura foi controlada em (23±2)°C.

Tabela 1. Composição química do aço 17 Cr-6Mn-5Ni

C	Mn	Cr	Ni	P	Si	Mo	N ₂	Cu	Co
0,029	5,82	17,17	4,64	0,035	0,32	0,023	0,0615	1,56	0,047

Foram preparados corpos-de-prova quadrados com 10 mm de lado, que passaram por tratamentos térmicos de solubilização (20 minutos e resfriamento em água) nas temperaturas de 1.010°C, 1.040°C, 1.070°C e 1.100°C. Em seguida os corpos-de-prova foram lixados até lixa #600 e posteriormente embutidos em resina de cura a quente (baquelite), de modo que a superfície exposta fosse perpendicular ao sentido de laminação (aproximadamente 0,4 cm² de área exposta). Igualmente, foram preparados, corpos-de-prova da condição TCR.

Foram realizados ensaios de PPC em 3 soluções eletrolíticas todas elas contendo teor fixo de 0,6 M NaCl e adições de Na₂SO₄ (0,06 M, 0,15 M, 0,6 M) a fim de se determinar o potencial de pite (Ep). Foram realizadas dez curvas para cada condição, de modo a permitir o cálculo do valor médio e desvio padrão deste potencial. 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⁻¹ até atingir uma determinada densidade de corrente (10⁻³ A.cm⁻²), quando então a polarização era revertida. O ensaio terminava quando era atingida a densidade de corrente nula. Após cada ensaio, o corpo-de-prova era retirado da célula eletroquímica, lavado em água, secado com álcool e jato de ar e observado em Microscópio Óptico (MO) para verificação da morfologia da corrosão.

Para identificação da microestrutura foi utilizado ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%. Os exames microestruturais foram realizados em (MO) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Também foram realizadas análises por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) e quantificação de fase magnética com Ferritoscópio (Fisher, MP3).

3 RESULTADOS

3.1 Curvas de Polarização

As curvas de polarização típicas, obtidas pelo método da PPC, para cada condição aço/eletrólito estão apresentadas na Figura 1. Nota-se que as curvas apresentam trecho passivo e potencial de pite bem definidos. Nos potenciais próximos do potencial de pite ocorrem oscilações de densidade de corrente, o que pode estar relacionado com a ocorrência de pites instáveis (pites que nucleiam e se passivam, sem apresentar crescimento contínuo). Também nota-se que todas as condições apresentaram área de histerese, isto é, após ser atingido 10⁻³A.cm⁻², o potencial aplicado é revertido, levando à possível repassivação dos pites nucleados, na medida em que potenciais mais baixos são aplicados.

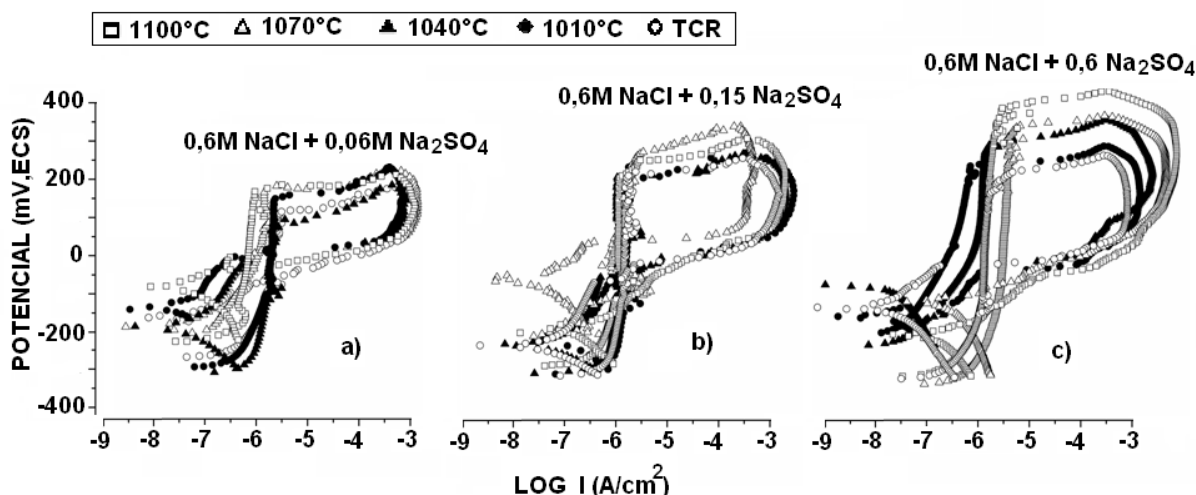


Figura 1. Curvas de PPC obtidas para o aço 17 Cr-6Mn-5Ni.

A Figura 2 apresenta os valores de E_p obtidos a partir das curvas de PPC em função da temperatura de solubilização, além da comparação com a condição TCR. Nota-se que o E_p aumenta na medida em que o teor de sulfato é aumentado. Tomando-se como referência a condição TCR, as duas condições de menor teor de Na_2SO_4 (0,06 M e 0,15 M) mostram que os tratamentos de solubilização não afetam significativamente o E_p do aço. Já na condição de maior adição de sulfato (0,6 M Na_2SO_4) o E_p apresenta dependência com a temperatura de solubilização.

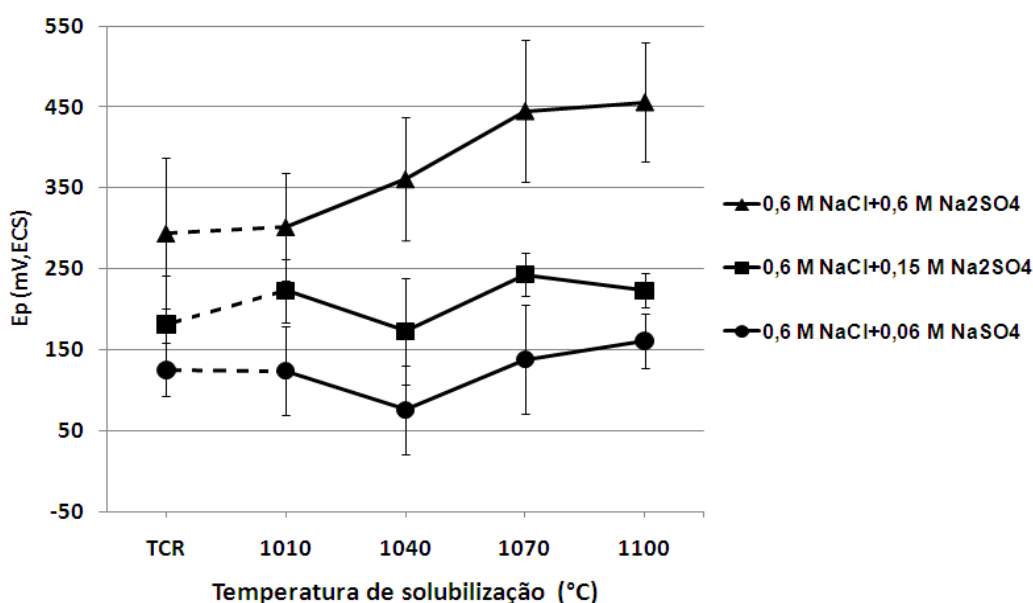


Figura 2. E_p do aço 17 Cr-6Mn-5Ni em função da temperatura de solubilização para as diferentes adições de sulfato. Inclui a condição TCR.

Após os ensaios eletroquímicos foram realizados exames de microscopia ótica para observação da morfologia dos pites. Os pites obtidos apresentaram a mesma morfologia na maioria das condições: tinham aspecto circular e relativamente profundo. A Figura 3 apresenta um exemplo.

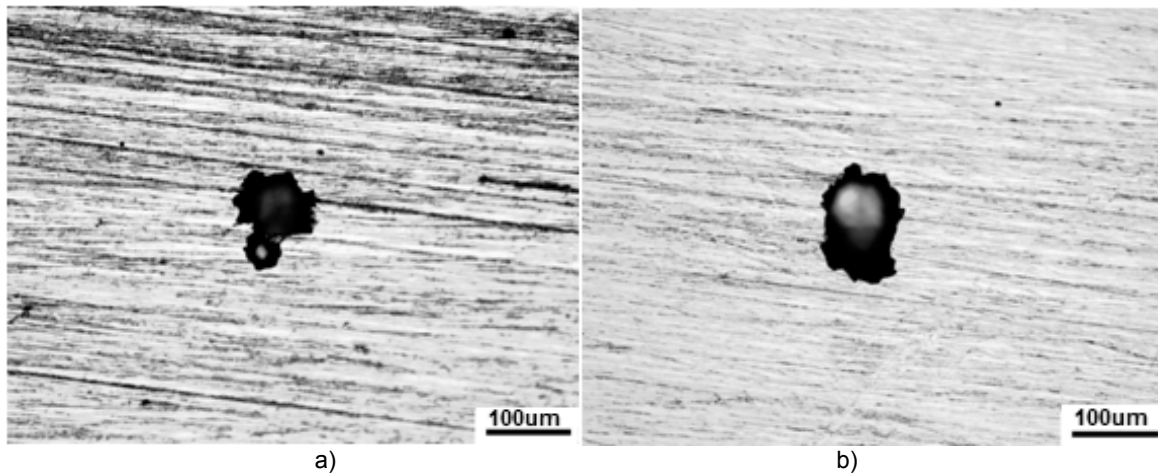


Figura 3. Morfologia dos pites encontrados no aço 17 Cr-6Mn-5Ni. (a) Aço TCR; e (b) solubilizado a 1.100°C. Seção transversal das chapas; acabamento superficial de lixa #600. MO. Aumento: 200X.

3.2 Exame Microestrutural

Nas Figuras 4 e 5 é apresentado o aço 17 Cr-6Mn-5Ni na condição TCR e solubilizado a 1.100°C respectivamente. Nota-se claramente que tanto na condição TCR (Figura 4) quanto na solubilizada a 1.100°C (Figura 5) a microestrutura é constituída por grãos de austenita recristalizados, com presença de maclas. Observa-se ainda que, o tratamento de solubilização levou ao aumento do tamanho de grão. Na Figura 4 (condição TCR) vê-se nitidamente a presença de uma segunda fase; já para a condição de solubilização a 1.100°C esta fase foi pelo menos parcialmente diminuída (os exames dos materiais solubilizados a 1.010°C, 1.040°C e 1.070°C apresentaram as mesmas características do aço apresentado na Figura 5).

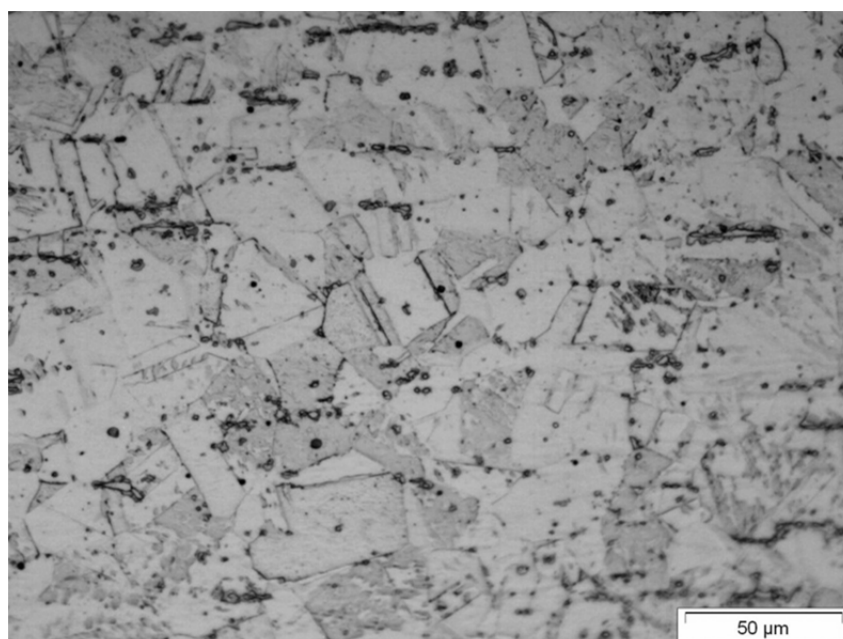


Figura 4. Micrografia do aço 17 Cr-6Mn-5Ni TCR (ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, aumento de 500X). Região central do corpo-de-prova. MO.

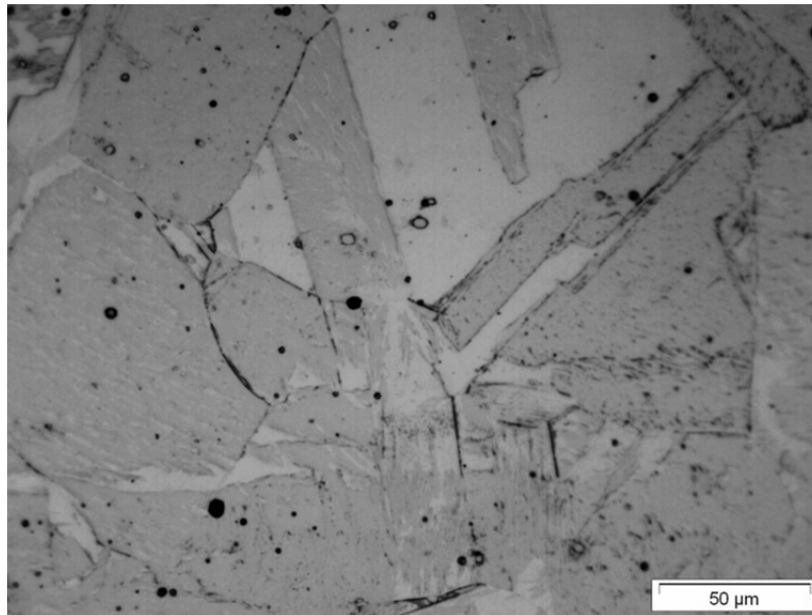
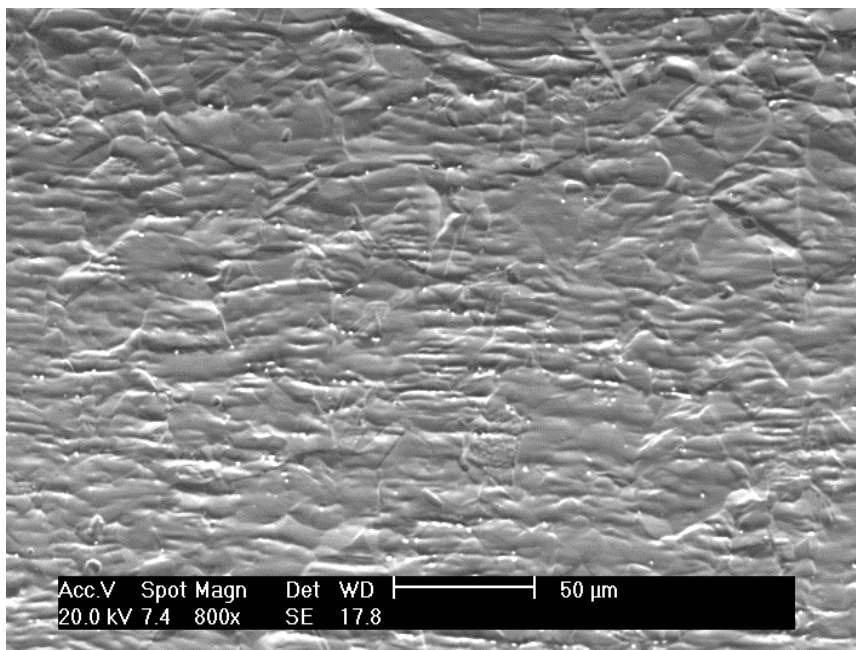


Figura 5. Micrografia do aço 17 Cr-6Mn-5Ni solubilizado a 1.100°C (ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, aumento de 500X). Região central do corpo-de-prova. MO.

As Figuras 6 e 7 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura do aço 17 Cr-6Mn-5Ni na condição TCR e solubilizado a 1.100°C respectivamente. As imagens de MEV mostram que a segunda fase dispersa pela matriz (fase observada nas Figuras 4 e 6) não desapareceu totalmente após tratamento de solubilização a 1.100°C (Figura 7). Convém mencionar, que as temperaturas de solubilização mais baixas também apresentaram o mesmo aspecto da Figura 7.



Acc.V	Spot	Magn	Det	WD	
20.0 kV	7.4	800x	SE	17.8	50 µm

Figura 6. Imagem de elétrons secundários do aço 17 Cr-6Mn-5Ni TCR, após polimento com pasta de diamante até 1 µm e ataque eletrolítico com ácido oxálico a 10%.

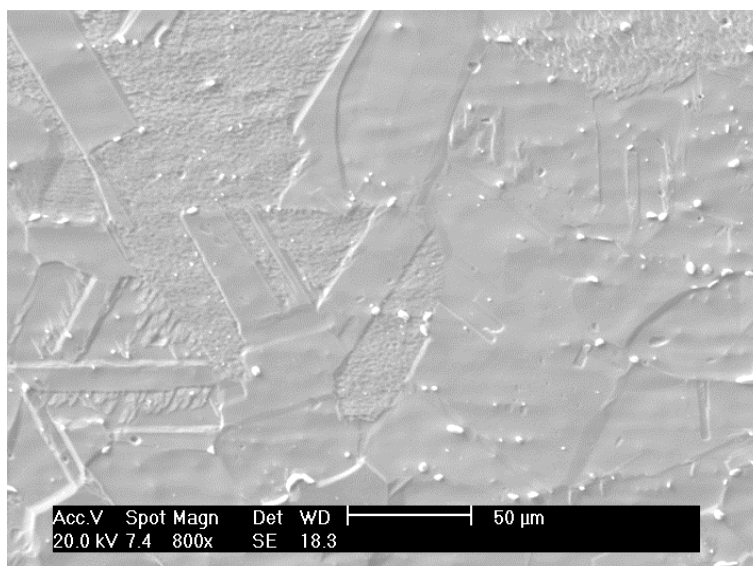


Figura 7. Imagem de elétrons secundários do aço 17 Cr-6Mn-5Ni tratado a 1.100°C, após polimento com pasta de diamante até 1 μm e ataque eletrolítico com ácido oxálico a 10%.

Constatou-se por análises por difração de Raios-X (Figura 8) a presença de fase ferrítica (picos 110, 220, 211). Estão apresentados dois difratogramas de Raios-X do aço TCR e tratado a 1.100°C, mas todas as condições apresentaram picos característicos tanto de austenita como da ferrita.

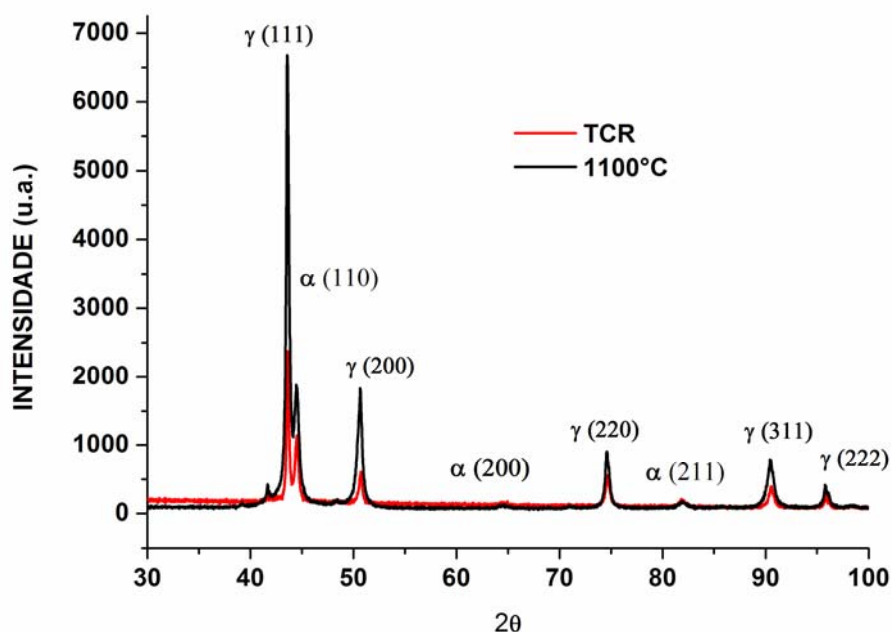


Figura 8. Espectros de difração de Raios-X para o aço 17 Cr-6Mn-5Ni nas condições TCR e solubilizado a 1.100°C.

Foram realizadas análises de EDS sobre os precipitados tanto em amostras TCR como tratadas termicamente para determinar a natureza química destas (Figuras 9 e 10). As análises determinaram que os precipitados são enriquecidos em Cr (não houve enriquecimento em Mn, Ni ou Cu), portanto esta segunda fase trata-se de ferrita rica em cromo.

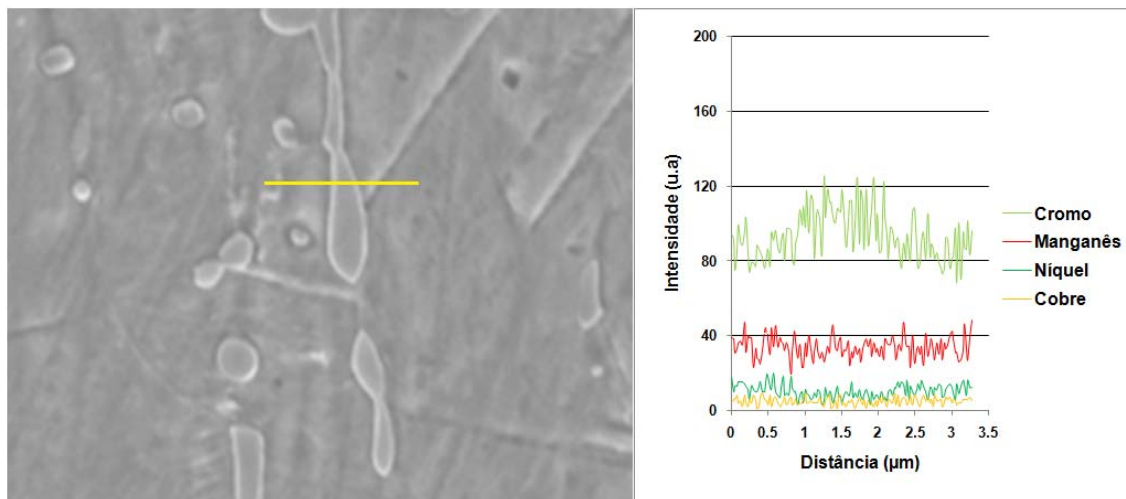


Figura 9. Imagem de elétrons secundários mostrando a morfologia e análise por EDS em linha dos precipitados (ferrita segundo DRX) no aço 17 Cr-6Mn-5Ni TCR.

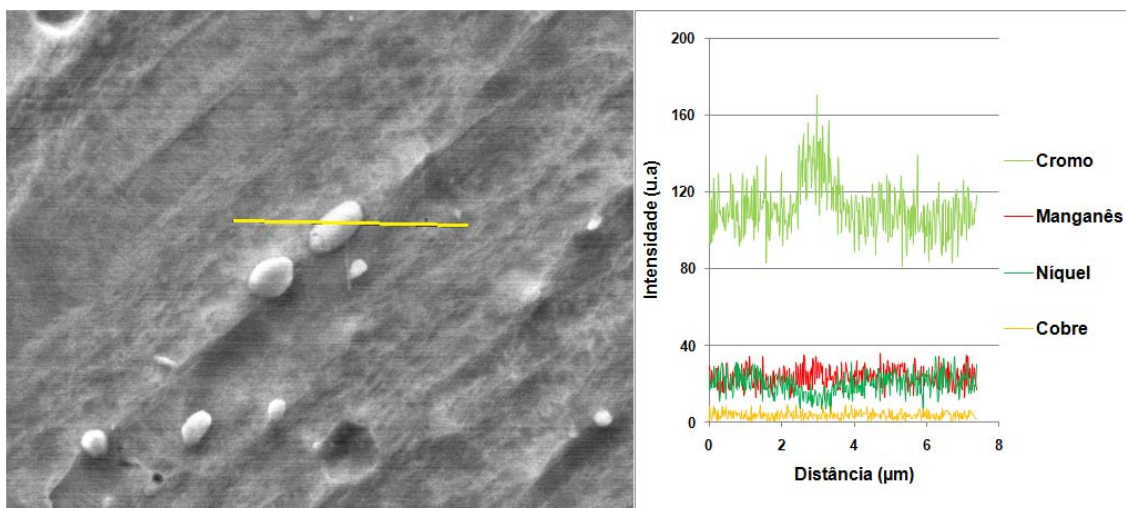


Figura 10. Imagem de elétrons secundários mostrando a morfologia e análise por EDS em linha dos precipitados (ferrita segundo DRX) no aço 17 Cr-6Mn-5Ni solubilizado a 1.040°C. Esta morfologia e os resultados do EDS foram similares nas outras condições tratadas termicamente.

Os exames de MO (Figuras 4 e 5) mostraram que os precipitados de ferrita de cromo tinham sido dissolvidos após tratamentos térmicos, e por meio de imagens de MEV (Figuras 6 e 7) observou-se que esta segunda fase não foi dissolvida totalmente. Com o objetivo de quantificar a ferrita que foi solubilizada devido aos tratamentos térmicos, foram realizadas medidas por meio de ferritoscópio (Figura 11).

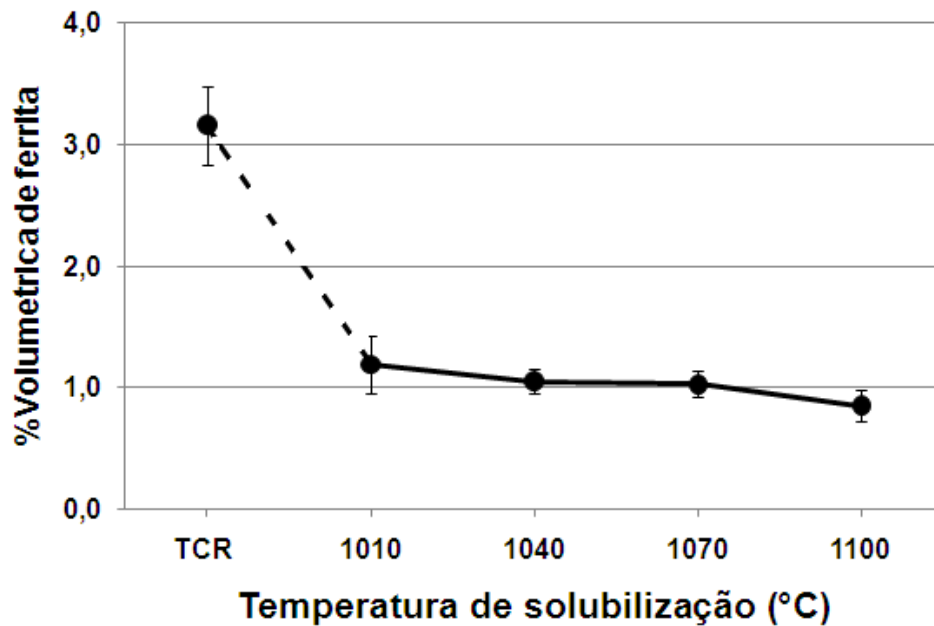


Figura 11. Fração volumétrica de ferrita medida através de ferritoscópio em ambos os aços em todas as condições de tratamento térmico.

Segundo os resultados obtidos mediante ferritoscópio o teor inicial de ferrita foi aproximadamente 3,2%, e após tratamentos térmicos diminuiu até 1% aproximadamente.

4 DISCUSSÃO

Considerando-se cada condição de tratamento térmico isoladamente, observa-se (Figura 2), que a adição de sulfato sempre aumenta o E_p , demonstrando o efeito inibidor sobre a nucleação de pite. Isso pode ser discutido em termos das afinidades químicas dos íons cloreto e sulfato na etapa de adsorção. Tal afinidade pode ser avaliada através dos valores de variação de energia livre de Gibbs de formação em condições padrão (ΔG^0) da substância ou composto. Na Tabela 2 são apresentados os valores da ΔG^0 de algumas substâncias que envolvem os principais elementos de liga do aço (Fe, Ni, Cr, Cu e Mn) e os íons dos eletrólitos (sulfato e cloreto). Nota-se que os sulfatos de ferro, níquel, manganês e cobre são termodinamicamente mais estáveis do que seus respectivos cloretos. Isso explica porque o sulfato é um inibidor de corrosão por pite para aços inoxidáveis austeníticos em soluções contendo cloreto.

Tabela 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)⁽⁹⁾

COMPOSTOS	ΔG° [kcal/mol]
MnSO ₄	-232,5
MnCl ₂	-117,3
NiSO ₄	-188,9
NiCl ₂	-61,92
CuSO ₄	-158,2
CuCl ₂	-42,0
FeSO ₄	-196,82
FeCl ₂	-71,59
FeCl ₃	-95,2
Cr ₂ [SO ₄] ₃	---
CrCl ₂	-85,1

Por sua vez, considerando-se cada eletrólito isoladamente, nota-se que o Ep em função do tratamento térmico (Figura 2) para as concentrações de 0,06 M Na₂SO₄ e 0,15 M Na₂SO₄ praticamente não apresentaram dependência com a temperatura de solubilização, mas para a concentração de 0,6 M Na₂SO₄ houve dependência, no sentido de aumentar o Ep. Lembrando que o aço 17 Cr-6Mn-5Ni TCR tem ao redor de 3,2% de ferrita e que os tratamentos de solubilização diminuíram o teor de ferrita até 1% aproximadamente, pode-se inferir que a matriz nas condições solubilizadas apresenta maior teor de Cr. Com isso, seria de se esperar que o Ep apresentasse maiores valores com o aumento da temperatura de solubilização. Para as menores adições de sulfato, esse aumento no teor de Cr provavelmente não foi suficiente para mostrar que o sulfato pode ter um efeito benéfico mais acentuado. Talvez, isso ocorra porque o eletrólito ainda é muito agressivo, o que dificulta separar pequenas diferenças de desempenho. Já no eletrólito contendo alto teor de sulfato (0,6 M Na₂SO₄), o qual o coloca numa condição menos agressiva, o enriquecimento em Cr deve ser a causa do melhor desempenho mostrado nas temperaturas mais elevadas de solubilização. Os aços 17 Cr-6Mn-5Ni ainda são pouco estudados na literatura especializada, por isso, não são descartados aqui outros efeitos que a temperatura de solubilização possa ter sobre a microestrutura, tal como a homogeneização dos elementos de liga (Cr, Ni e Mn).

5 CONCLUSÕES

Adições de Na₂SO₄ em solução aquosa contendo 0,6 M NaCl melhoram a resistência à corrosão por pite do aço inoxidável austenítico 17 Cr-6Mn-5Ni.

A microestrutura do aço 17 Cr-Mn-5Ni consta de uma matriz austenítica com precipitação de ferrita. Os tratamentos de solubilização a 1.010°C, 1.040°C, 1.070°C e 1.100°C diminuem em até 2/3 a porcentagem volumétrica da fase ferrita nesses aços.

A resistência à corrosão por pite do aço 17 Cr-6Mn-5Ni, nas condições eletrolíticas de menor teor de sulfato (0,6 M NaCl + 0,06 M NaCl e 0,6 M NaCl + 0,15 M NaCl), não é alterada com os tratamentos térmicos de solubilização a 1.010°C, 1.040°C, 1.070°C e 1.100°C.

A resistência à corrosão por pite do aço 17 Cr-6Mn-5Ni aumenta progressivamente com o aumento da temperatura de solubilização de 1.010°C a 1.100°C em solução contendo 0,6 M NaCl + 0,6 M Na₂SO₄.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Aperam South America pela doação das amostras, ao CNPq e à Capes pelo auxílio à pesquisa.

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 MURGULESCU, J.G and RADOVICI, Z. O. Uber die anodische Passivierung einiger Chom-Nickel-Mangan-Stähle bei konstantem strom. Phys. Chem., Vol. 214, p. 288, 1960.
- 4 CONDYLIS, A; BAYON, F and DESESTRET, A. Aciers inoxydables austénitiques au chrome-manganèse-azote. Revue de Metallurgie, Vol.67. 1970.
- 5 SHAMS EL DIM, A. M; MADRAN, M. M, and KHALIL, S. E. Corrosion behavior of Manganese-Containing stainless steel. I. Galvanostatic Measurement in H₂SO₄ Soplution. Werks.u.korros., Vol. 24, p. 576. 1973.
- 6 LUNARSKA, E.Z.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA; JANIĆ-CZACHOR, M. Susceptibility of Cr-Ni-Mn Stainless steel to Pitting In Chloride Solution. Corrosion, Vol. 31, No. 7, p. 231, 1975.
- 7 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.
- 8 FONTANA, M.G. Corrosion Engineering. 3.ed. New York, McGraw-Hill, 1987. P.63-73.
- 9 WEAST, R. Handbook of chemistry and physics 1st student edition. Florida, CRC. 1988. pp. D-60, D-58, D-48, D-55.