

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGE3M

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE BARRAS LAMINADAS DO AÇO AISI 304L
COM E SEM TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO COM FOCO EM
CORROSÃO

Ricardo Dal Pont Giora

Dissertação para obtenção do título de:
Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia

Porto Alegre
2012

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGE3M

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE BARRAS LAMINADAS DO AÇO AISI 304L
COM E SEM TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO COM FOCO EM
CORROSÃO

Ricardo Dal Pont Giora
Engenheiro de Controle e Automação

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia.

Porto Alegre
2012

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Modalidade Profissional, Especialidade Siderurgia e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira (PPGE3M/UFRGS)

Banca Examinadora:

PhD. Luis Augusto Colembergue Klujszo (GERDAU)

Prof. Dr. Hugo Veit (PPGE3M/UFRGS)

Prof. Dr. Thomas Clarke (PPGE3M/UFRGS)

Prof. Dr. Telmo Roberto Stroeacher
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, Março de 2012

Dedico aos meus pais Ricardo e Sandra, as minhas irmãs
Fernanda e Vanessa e a minha namorada Raquel.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força, coragem e inspiração.

À Gerdau pela oportunidade de aperfeiçoamento e capacitação.

À UFRGS, em especial ao LACOR pelas análises realizadas.

A Prof^a. Dr^a. Jane Zoppas Ferreira pela orientação e disponibilidade durante a realização deste trabalho.

Ao colega Gustavo Zaro pela grande disponibilidade e apoio para a realização das análises.

Ao colega Marco Aurélio Ishida pelo incentivo em dar continuidade ao trabalho iniciado por ele.

Ao colega e amigo Jair Leopoldo Janoski pelo apoio e presteza em todos os momentos.

À colega Leila pelo direcionamento e apoio durante a execução do trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	1
ABSTRACT	2
1 INTRODUÇÃO	3
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	5
2.1 Aços inoxidáveis.....	5
2.2 Aços inoxidáveis austeníticos.....	6
2.3 Categorias de aços inoxidáveis austeníticos.....	8
2.4 Aço inoxidável AISI 304L.....	8
2.5 Processo de fabricação dos aços inoxidáveis em aciaria elétrica	9
2.5.1 Descarburação de aços inoxidáveis austeníticos.....	10
2.5.1.1 Efeito da temperatura	11
2.5.1.2 Efeito da pressão parcial	11
2.6 Tratamento térmico de solubilização	13
2.7 Corrosão.....	14
2.7.1 Corrosão generalizada	14
2.7.2 Corrosão por pite.....	15
2.7.3 Corrosão intergranular.....	16
2.8 Técnicas eletroquímicas de monitoramento da corrosão	18
2.8.1 Potencial de corrosão.....	18
2.8.2 Curvas de polarização.....	21

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 Materiais.....	23
3.2 Métodos.....	27
3.2.1 Ensaio de corrosão por exposição a névoa salina	27
3.2.2 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmico: Determinação do potencial de pite	29
3.2.3 Ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR).....	31
3.2.4 Análise de imagem.....	33
3.2.5 Análise das propriedades mecânicas	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 Análise de corrosão por exposição a névoa salina	35
4.2 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmico: Determinação do potencial de pite	36
4.3 Ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR).....	38
4.3.1 Amostras não lixadas	38
4.3.2 Amostras lixadas	40
4.3.3 Efeito da bitola.....	41
4.3.4 Efeito da lixa (tipo de superfície)	42
4.3.5 Efeito do tratamento térmico de solubilização	45
4.4 Análise de imagem.....	47
4.4.1 Análise de imagem – Após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo.....	47
4.4.2 Análise de imagem – Antes do ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo.....	52
4.5 Análise das propriedades mecânicas.....	57
5 CONCLUSÕES	61
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Limites de descarburização de ligas de ferro cromo a 1 atm (VILELA 2011).	11
Figura 2 – Curvas de descarburização do aço em presença do cromo quando se varia a pressão (VILELA 2011).	12
Figura 3 – Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal Me numa solução aquosa. E^* = potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão (WOLYNEC 2003).	19
Figura 4 – Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET= eletrodo de trabalho; ER= eletrodo de referência (WOLYNEC 2003).....	20
Figura 5 – Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET= eletrodo de trabalho; ER= eletrodo de referência; CE= contra eletrodo (WOLYNEC 2003).....	21
Figura 6 - Identificação das amostras conforme posição no forno durante tratamento térmico de solubilização.	24
Figura 7 – Forno utilizado para a realização do tratamento térmico de solubilização para as amostras utilizadas neste trabalho.....	25
Figura 8 – Tanque de água utilizado para a realização do tratamento térmico de solubilização para as amostras utilizadas neste trabalho.....	25
Figura 9 – Exemplo de um dos gráficos de aquecimento gerados durante o tratamento térmico de solubilização para as amostras utilizadas neste trabalho.	26
Figura 10 – Câmara de ensaio de corrosão por exposição a névoa salina.....	28

Figura 11 – Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite E_p (WOLYNEC 2003).	29
Figura 12 – Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302.	31
Figura 13 – Célula eletroquímica convencional de três eletrodos.	31
Figura 14 – Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – ERP) para aço inoxidável do tipo AISI 304 sensibilizado (WOLYNEC 2003).	32
Figura 15 – Curva de polarização potenciodinâmica (amostras solubilizadas e não solubilizadas de bitola 36,51 mm).	37
Figura 16 – Curva de polarização potenciodinâmica (amostras solubilizadas e não solubilizada de bitola 80mm).	37
Figura 17 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras não lixadas, solubilizadas e não solubilizadas, de bitolas 36,51 mm e 80 mm.	39
Figura 18 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, solubilizadas e não solubilizadas, de bitolas 36,51 mm e 80 mm.	40
Figura 19 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, solubilizadas de bitolas 36,51 mm e 80 mm.	41
Figura 20 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, não solubilizadas, de bitolas 36,51 mm e 80 mm.	42
Figura 21 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras solubilizadas, de bitola 80 mm, lixadas e não lixadas.	43
Figura 22 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras solubilizadas, de bitola 36,51 mm, lixadas e não lixadas.	43

Figura 23 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras não solubilizadas, de bitola 80 mm, lixadas e não lixadas.....	44
Figura 24 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras não solubilizadas, de bitola 36,51 mm, lixadas e não lixadas.....	44
Figura 25 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, de bitola 36,51 mm, solubilizadas e não solubilizadas.	45
Figura 26 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, de bitola 80 mm, solubilizadas e não solubilizadas.	46
Figura 27 – MEV (2000X) da amostra do aço AISI 304L com tratamento de solubilização, bitola 36,51mm, não lixada após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR). EDS dos pontos 1 e 2.	48
Figura 28 – MEV (2000X) da amostra do aço AISI 304L sem tratamento de solubilização, bitola 36,51mm, não lixada após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR). EDS dos pontos 1 e 2.	49
Figura 29 - MEV (2000X) da amostra do aço AISI 304L com tratamento de solubilização, bitola 36,51mm, lixada após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL –	50
Figura 30 – MEV (2000X) da amostra do aço AISI 304L sem tratamento de solubilização, bitola 36,51 mm, lixada após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR). EDS dos pontos 1, 2 e 3.....	51
Figura 31 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L com tratamento térmico de solubilização de bitola 36,51 mm (200x).....	53
Figura 32 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L com tratamento térmico de solubilização de bitola 36,51 mm (500x).....	53
Figura 33 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L sem tratamento térmico de solubilização de bitola 36,51 mm (200x).....	54

Figura 34 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L sem tratamento térmico de solubilização de bitola 36,51 mm (500x).....	54
Figura 35 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L com tratamento térmico de solubilização de bitola 80 mm (200x).....	55
Figura 36 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L com tratamento térmico de solubilização de bitola 80 mm (500x).....	55
Figura 37 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L sem tratamento térmico de solubilização de bitola 80 mm (200x).....	56
Figura 38 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L sem tratamento térmico de solubilização de bitola 80 mm (500x).....	56
Figura 39 – Ensaio de tração para bitola 36,51 mm.....	59
Figura 40 – Ensaio de tração para bitola 36,51 mm.....	59
Figura 41 – Ensaio de dureza para bitola 36,51 mm.....	59
Figura 42 – Ensaio de tração para bitola 80 mm.....	60
Figura 43 – Ensaio de tração para bitola 80 mm.....	60
Figura 44 – Ensaio de dureza para bitola 80 mm.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações da AISI 300 para composição de vários aços inoxidáveis austeníticos (SOURMAIL 2001).....	8
Tabela 2 – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 304L (% em peso) conforme ASTM A 276 – 06 e aço estudado.....	24
Tabela 3 - Condições do ensaio de corrosão por exposição à névoa salina....	28
Tabela 4 - Critério para avaliação de corrosão.....	29
Tabela 5 - Resultado do ensaio de corrosão por exposição à névoa salina (amostras solubilizadas e não solubilizadas de bitola 36,51mm e 80 mm).	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

Ag/AgCl – Prata cloreto de prata

Me – Metal

H₂SO₄ – Acido sulfúrico

KSCN – Tiocianato de potássio

CO – Monóxido de carbono

Cr₂O₃ – Óxido de cromo

Cr₂₃C₆ – Carboneto de cromo

M₂₃C₆ – Carboneto

CaF₂ – Fluorita

NaCl – Cloreto de sódio

δ – Fase delta

ASTM – American Society for Testing and Materials

NBR – Normas brasileiras

AISI – American Iron and Steel Institute

°C – Grau Celsius

L – Low carbon (baixo carbono)

E_P – Potencial de pite

E_{Me} – Potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal

E_H – Potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio

E* – Potencial correspondente a intersecção das curvas anódica e catódica

E_a – Potencial curva anódica

E_c – Potencial curva catódica

i_a – Densidade de corrente anódica

i_c – Densidade de corrente catódica

i* – Densidade de corrente de corrosão na intersecção das curvas anódica e catódica

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Sistema de energia dispersiva

ET – Eletrodo de trabalho

ER – Eletrodo de referência

CE – Contra eletrodo
FEA – Forno elétrico a arco
VD – Vacuum degassing
VOD – Vacuum oxygen decarburization
MPa – Megapascal
 m^3 – Metro cúbico
mm – Milímetro
mV – Milivolts
mV/s – Milivolts por segundo
 μm – Micrometro
 A/cm^2 – Amperes por centímetro quadrado
A – Ampere
g – Gramas
 kgf/cm^2 – Quilograma-força por centímetro quadrado
L – Litros
g/L – Gramas por litros
mL/h – Mililitros por hora
pH – Potencial hidrogeniônico
HB – Hardness Brinell
RT – Tensão de ruptura
LE – Limite de escoamento
DL – EPR - Ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo
 $\ln [\%C]$ – Percentual de carbono dissolvido no banho;
T – Temperatura do banho;
 p_{CO} – Pressão parcial de CO;
 f_{Cr} – Coeficiente de atividade henriano do Cr dissolvido no banho;
 f_C – Coeficiente de atividade henriano do C dissolvido no banho;
 $\%Cr$ – Percentual de cromo no banho;

RESUMO

Dos aços inoxidáveis, os austeníticos são os mais largamente utilizados e correspondem a quase 80% da produção no mundo. Com excelente resistência a corrosão, oxidação e propriedades mecânicas a altas temperaturas, estes aços são escolhidos como materiais para tubulações de usinas, turbinas de aviões entre outras inúmeras aplicações severas. Estes aços apresentam um comportamento à corrosão diferente dos aços carbono e aços baixa liga, pois na presença de oxidantes, normalmente o oxigênio, ocorre a formação de uma fina camada protetora na sua superfície, fenômeno conhecido como passivação. Essa fina camada é formada de óxidos de cromo e atua como uma barreira entre o metal e o meio, conferindo proteção ao metal e, conseqüentemente, evitando sua corrosão. Este filme passivador é influenciado pela quantidade de elementos de liga, condições de oxidação, pela presença de corrosão intergranular ou por pite.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar e comparar as características de barras laminadas de diâmetro 36,51 mm e 80 mm do aço inoxidável austenítico AISI 304L com e sem tratamento térmico de solubilização buscando identificar a influência na resistência à corrosão.

Desta forma, as amostras foram submetidas a ensaios de corrosão por exposição a névoa salina, ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmicos, bem como ensaios eletroquímicos de reativação potenciocinéticos de ciclo duplo para avaliação das propriedades vinculadas a resistência à corrosão. Além disso, as amostras também foram submetidas a ensaios de tração, dureza e análise de imagens microestruturais através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura para avaliação das propriedades mecânicas.

Os resultados indicam que o tratamento térmico de solubilização garante maior resistência à corrosão ao material. Desta forma, para que esta etapa do processo possa ser retirada, deve-se buscar redução nos teores de carbono durante a fabricação do aço AISI 304L na aciaria.

ABSTRACT

COMPARATIVE STUDY OF AISI 304L ROLLED BARS WITH AND WITHOUT SOLUTION ANNEALING HEAT TREATMENT WITH FOCUS ON CORROSION

Of stainless steels, austenitic grades are the most widely used and account for almost 80% of production in the world. With excellent resistance to corrosion, oxidation and mechanical properties at high temperatures, these steels are chosen as material for pipes of power plants, aircraft turbines among many other demanding applications. These steels have a different corrosion behavior comparing to carbon steels and low alloy steels; In the presence of oxidant, typically oxygen there is the formation of a thin protective layer on its surface, a phenomenon known as passivation. This thin layer is formed of chromium oxide and acts as a barrier between the metal and the environment, providing protection to the metal and thus avoiding corrosion. This passive film is influenced by the amount of alloying elements, susceptibility to intergranular corrosion, oxidation conditions and susceptibility to pitting.

In this context, the objective of this work was to study and compare the characteristics of rolled bars of 36.51 mm and 80 mm diameter austenitic stainless steel AISI 304L with and without solution annealing heat treatment seeking to identify the influence on corrosion resistance.

Thus, the samples were subjected to corrosion testing by exposure to salt spray, electrochemical potentiodynamic polarization test and electrochemical potentiokinetic reactivation technique to evaluate the properties linked to corrosion resistance. In addition, samples were also subjected to tension tests, hardness and microstructural image analysis through optical microscopy and scanning electron microscopy for evaluation of mechanical properties.

The results indicate that the solution annealing heat treatment ensures greater corrosion resistance to the material. Thus, for this process step to be removed, lower levels of carbon should be sought in the manufacturing of steel AISI 304L in melt shop.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são essencialmente ligas Fe-Cr-Ni as quais devem o nome a sua estrutura austenítica estabilizada a temperatura ambiente. Estes aços apresentam um comportamento à corrosão diferente dos aços carbono e aços baixa liga, pois na presença de atmosfera oxidante ocorre a formação de uma fina camada protetora na sua superfície, fenômeno conhecido como passivação. Essa fina camada é formada de óxidos de cromo hidratados de natureza contínua, insolúvel e não porosa e atua como uma barreira entre o metal e o meio, conferindo proteção ao metal e, conseqüentemente, evitando sua corrosão (PANOSSIAN 1993).

Este filme passivador de Cr_2O_3 é influenciado pela quantidade de elementos de liga (cromo, molibdênio e níquel), suscetibilidade a corrosão intergranular, condições de oxidação e suscetibilidade ao pite (CHIAVERINI 1996). A adição de elementos de liga estabilizadores da austenita como o níquel, por exemplo, em quantidade suficiente permitem uma estrutura estável a quase qualquer temperatura. Em altas temperaturas, um aço contendo 18% de cromo e 12% de níquel pode ser totalmente austenítico. Entretanto, a adição de elementos de liga geralmente resulta na formação de carbonetos, nitretos, ferrita δ e fases intermetálicas. Estas fases nem sempre são desejáveis, pois podem gerar sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos não estabilizados (SOURMAIL 2003).

Os aços inoxidáveis austeníticos sofrem corrosão intergranular devido a formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, como conseqüência da precipitação, neste local, de carbonetos de cromo (Cr_{23}C_6). Átomos de cromo desta região, que se encontravam em solução sólida no aço, difundem-se para os contornos de grão, formando carbonetos que levam a uma diminuição da resistência a corrosão. A formação desta zona empobrecida em cromo chama-se sensitização, porque torna o material sensível a corrosão intergranular. O grau de sensitização depende do teor de

carbono do aço inoxidável e do tempo de permanência em certa temperatura. Os aços austeníticos sofrem sensitização quando são expostos a faixas de temperaturas que variam entre 400 e 850 °C. A prevenção da corrosão intergranular (minimizando a sensitização) se faz empregando-se aços inoxidáveis austeníticos com teor de carbono de no máximo 0,03% ou aços contendo elementos como nióbio ou titânio, que fixam o carbono, não deixando livre para formar precipitados com o cromo (IOPE 2011). Este fato levou ao desenvolvimento dos inoxidáveis austeníticos de baixo carbono como o 304L, foco deste trabalho. Teoricamente, um aço inoxidável austenítico de baixo carbono, como o AISI 304L, não deveria sofrer corrosão intergranular quando submetido a temperaturas de sensitização.

O objetivo deste trabalho foi estudar e comparar as características de barras laminadas de diâmetro 36,51 mm e 80 mm do aço inoxidável austenítico AISI 304L com e sem tratamento térmico de solubilização buscando identificar a influência na resistência a corrosão.

Desta forma, as amostras foram submetidas a ensaios de corrosão por exposição a névoa salina (segundo NBR 8094 e ASTM B 117), ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmicos e ensaios eletroquímicos de reativação potenciocinéticos de ciclo duplo para avaliação das propriedades vinculadas a resistência à corrosão. Além disso, as amostras também foram submetidas a ensaios de tração, dureza e análise de imagens microestruturais através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação das propriedades mecânicas.

Este trabalho foi desenvolvido como prosseguimento e aprofundamento da dissertação de mestrado de Marco Aurélio Ishida (ISHIDA 2009), utilizando-se para tanto as sugestões de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contêm um percentual mínimo de 11% de cromo (Cr). Poucos aços inoxidáveis contêm mais de 30% de cromo ou menos de 50% de ferro. Estes aços alcançam as características inoxidáveis pela formação de um filme invisível, rico em óxido de cromo e aderente a superfície do material. Outros elementos químicos podem ser adicionados para melhorar características específicas como o níquel, molibdênio, titânio, alumínio e nióbio. O carbono é normalmente presente em quantidades que variam de 0,03% a 1% de carbono (ASM Stainless Steels).

Os aços inoxidáveis são selecionados como materiais para engenharia, principalmente devido à sua excelente resistência à corrosão em diversos meios. O cromo forma um filme (espessura de 30 a 50 nm (CHIAVERINI 1996)) invisível e aderente de um óxido rico em cromo (Cr_2O_3), também denominado filme passivador (LLEWELLYN 1994). As características deste filme dependem fortemente da quantidade de elementos de liga como cromo, molibdênio e nitrogênio. Condições de oxidação, suscetibilidade ao pite (corrosão localizada) e suscetibilidade à corrosão intergranular afetam, também, a passividade destes aços (CHIAVERINI 1996). Para que se produza o óxido protetor, o aço inoxidável tem de ser exposto a agentes de oxidação (SMITH 1998 e ASM 1994).

Outros elementos como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio são adicionados para induzir à formação de certas microestruturas e/ou garantir propriedades adequadas a solicitações mecânicas, temperaturas e meios agressivos específicos (ASM 1994). O teor de carbono nos aços inoxidáveis varia de 0,015% a 1,2% em peso (JÚNIOR 2002).

O mais simples dos aços inoxidáveis consiste em uma liga Fe-Cr. Nos aços inoxidáveis existem três principais tipos de microestrutura: ferrita, austenita e martensita. Assim os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco famílias. Quatro delas são baseadas na estrutura/microestrutura cristalina: ferríticos, martensíticos, austeníticos e duplex (ferríticos + austeníticos) e a quinta família, aço inoxidável endurecido por precipitação, é baseado no tipo de tratamento térmico utilizado (ASM 1994).

2.2 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos que devem o nome a sua estrutura austenítica a temperatura ambiente são essencialmente ligas ternárias Fe-Cr-Ni contendo uma quantidade de cromo de 16 a 26%, níquel até 35% e manganês até 15%. A adição de cromo é conhecida há muito tempo por melhorar a resistência a corrosão. O cromo também é um estabilizador da ferrita fazendo com que aços inoxidáveis Fe-Cr possuam estrutura ferrítica, dependendo do tratamento térmico. A adição de elementos estabilizadores da austenita, em quantidade suficiente, permite uma estrutura estável a quase qualquer temperatura. O níquel é um elemento substitucional básico usado para estabilizar a austenita. As fases em equilíbrio dependem da proporção dos três principais elementos (Fe-Cr-Ni) (SOURMAIL 2001 e LO 2009).

O aumento da resistência a corrosão depende dos elementos de liga adicionados. O molibdênio é adicionado nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316 e AISI 317 para aumentar a resistência à corrosão em ambientes contendo cloreto. Ligas contendo alto teor de cromo como AISI 309 e AISI 310 são utilizadas em ambientes oxidantes e de elevada temperatura, enquanto ligas com alto conteúdo de níquel (AISI 20Cb-3) são utilizadas em ambientes ácidos altamente redutores. Para prevenir corrosão intergranular após exposição à elevada temperatura, titânio ou nióbio são adicionados para estabilizar o carbono nos aços AISI 321 ou AISI 347. Baixos teores de carbono, também

são utilizados para prevenir a corrosão intergranular como o aço AISI 304L e AISI 316L.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam uma única estrutura cristalina capaz de dissolver uma grande quantidade de carbono em elevadas temperaturas e manter esta estrutura supersaturada em solução sólida através de um rápido resfriamento (COLOMBIER 1967). A microestrutura em um aço inoxidável austenítico depende do balanço da composição entre os elementos estabilizadores da austenita e ferrita, níquel e cromo, respectivamente.

Devido à precipitação de carbonetos ocorrer entre 425 e 900°C, a temperatura utilizada para o tratamento térmico de solubilização encontra-se bem acima desta faixa (ASM 2000). Esse tratamento consiste em aquecer o material em torno de 1100°C, para homogeneização da estrutura, seguido por rápido resfriamento, em ar ou água dependendo do tamanho da secção (COLOMBIER 1967). O tempo, a temperatura e método de resfriamento dependem diretamente da espessura e do tipo de material. Assim, pequenas secções podem ser mantidas pouco tempo na temperatura de solubilização (de 3 a 5 minutos para cada 2,5 mm de espessura), seguidas por rápido resfriamento ao ar (ASM 1994). Já secções maiores necessitam resfriamento com água após aquecimento. Para os aços inoxidáveis austeníticos baixo carbono (304L ou 316L), o conteúdo de carbono é suficientemente baixo, para prevenir a precipitação de carbonetos de cromo. Desta forma, os aços inoxidáveis de baixo carbono não requerem, necessariamente, tratamento térmico de solubilização para reter o carbono em solução sólida (ASM 2000). No entanto, estes aços não estão imunes à formação de carbonetos quando expostos a longos períodos em temperatura de sensitização. A consideração deste fenômeno levou ao desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos baixo carbono, 304L, 316L e 317L, nos quais o teor de carbono é controlado em um máximo de 0,03%, ficando assim extremamente reduzida a possibilidade de sensitização (FONTANA 1967).

2.3 Categorias de aços inoxidáveis austeníticos

As composições de aços inoxidáveis austeníticos cobrem uma larga faixa de possibilidades. Os dois principais elementos de liga são o cromo e o níquel. Desta forma, os aços são geralmente categorizados pela quantidade destes elementos. As especificações da AISI 300 para composição de vários aços inoxidáveis austeníticos são dados na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações da AISI 300 para composição de vários aços inoxidáveis austeníticos (SOURMAIL 2001).

	C max.	Si max.	Mn max.	Cr	Mo	Ni	Al	Nb	Ti	V	Fe
301	0.15	1.00	2.00	16-18	...	6-8	Bal.
302	0.15	1.00	2.00	17-19	...	8-10	Bal.
304	0.08	1.00	2.00	18-20	...	8-12	Bal.
310	0.25	1.50	2.00	24-26	...	19-22	Bal.
316	0.08	1.00	2.00	16-18	2.0-3.0	10-14	Bal.
321	0.08	1.00	2.00	17-19	...	9-12	5 x %C min.	...	Bal.
347	0.08	1.00	2.00	17-19	...	9-13	...	10 x %C min.	Bal.
E1250*	0.1	0.5	6.0	15.0	...	10.0	0.25	Bal.
20-25 Nb	0.05	1.0	1.0	20.0	...	25.0	...	0.7	Bal.
A286	0.05	1.0	1.0	15.0	1.2	26.0	~0.18	...	~1.9	~0.25	Bal.

A categoria 304 convencional (não L) contém carbono de até 0,08% em peso. A categoria 304L (baixo carbono) contém carbono (entre 0,01% e 0,03% em peso) (SOURMAIL 2001).

2.4 Aço inoxidável AISI 304L

Aço inoxidável austenítico com baixo carbono (máximo de 0,03%), não temperável e endurecível por trabalho a frio. Apresenta boa soldabilidade, ductilidade elevada e resistência à corrosão superior a do aço 304 (Eletrometal Metais Especiais).

Este aço é elaborado pelos seguintes processos: Descarburização, degaseificação a vacuo e descarburização a vacuo utilizando oxigênio (VOD).

A solubilização neste tipo de aço deve ser realizada em uma faixa de temperatura de 1050°C a 1100°C. O tempo e a temperatura de solubilização devem ser o mínimo necessário, para evitar o crescimento excessivo do grão. Deve ser resfriado ao ar ou em água, dependendo das dimensões das peças.

As principais aplicações são: Válvula e peças de tubulações, equipamentos hospitalares, trocadores de calor, equipamentos para indústrias químicas, alimentícias, farmacêuticas, de celulose, aeronáuticas, elétricas, etc.

2.5 Processo de fabricação dos aços inoxidáveis em aciaria elétrica

O processo de fabricação de aços inoxidáveis em uma aciaria elétrica é composto basicamente pelas seguintes etapas:

- 1) Refino primário ou oxidante;
- 2) Refino secundário ou redutor;
- 3) Processo de solidificação.

O refino primário é composto pelas etapas de pátio de sucata (preparação e processamento da sucata) e forno elétrico a arco (FEA). O produto do pátio de sucata é a sucata beneficiada que juntamente com o ferro gusa, cal (calcítica e dolomítica), fluorita (CaF_2), oxidantes (em especial oxigênio) e ferroligas compõem a carga do FEA. Os principais objetivos do FEA podem ser definidos como a fusão da carga metálica, descarbonização (queima do carbono), elevação da temperatura do banho metálico e desfosforação. É importante salientar que o FEA retira grande parte do carbono do aço, porém o ajuste final é realizado na etapa de refino secundário, mais especificamente na unidade de desgaseificação a vácuo (VD/VOD) (VILELA 2011).

O refino secundário se inicia logo após o vazamento e é composto pelas etapas de forno panela e desgaseificação a vácuo através dos processos VD (*vacuum degassing* – utilizado para remoção de hidrogênio e nitrogênio do

banho) e VOD (*vacuum oxygen decarburization* – utilizado na fabricação de aços inoxidáveis austeníticos).

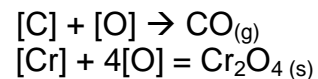
Os principais objetivos do refino secundário são definidos como redução de tempo de elaboração do aço, controle de temperatura do aço líquido, ajuste da composição química e aumento do grau de limpidez.

O processo de solidificação pode ser realizado através de lingotamento convencional (transformar o aço líquido em lingotes sólidos) ou através de lingotamento contínuo (transformar o aço líquido em produtos semi acabados como blocos e tarugos).

2.5.1 Descarburação de aços inoxidáveis austeníticos

O processo de descarburação de aços inoxidáveis austeníticos considerando percentuais maiores do que 9% de Cr segue as seguintes reações:

Equação 1
Equação 2



Combinando as duas equações tem-se:

$$\text{Equação 3} \quad \ln[\%C] = \frac{28133}{T} - 18,58 + \ln\left(\frac{p_{CO} \times f_{Cr}^{3/4} \times (\%Cr)^{3/4}}{f_C}\right)$$

$\ln[\%C]$ → Percentual de carbono dissolvido no banho;

T → Temperatura do banho;

p_{CO} → Pressão parcial de CO;

f_{Cr} → Coeficiente de atividade henriano do Cr dissolvido no banho;

f_C → Coeficiente de atividade henriano do C dissolvido no banho;

%Cr → Percentual de cromo no banho;

2.5.1.1 Efeito da temperatura

Conforme a Equação 3, quanto maior a quantidade de cromo, maior a temperatura necessária para atingir o mesmo percentual de carbono no banho. Este fato fica mais claro na Figura 1.

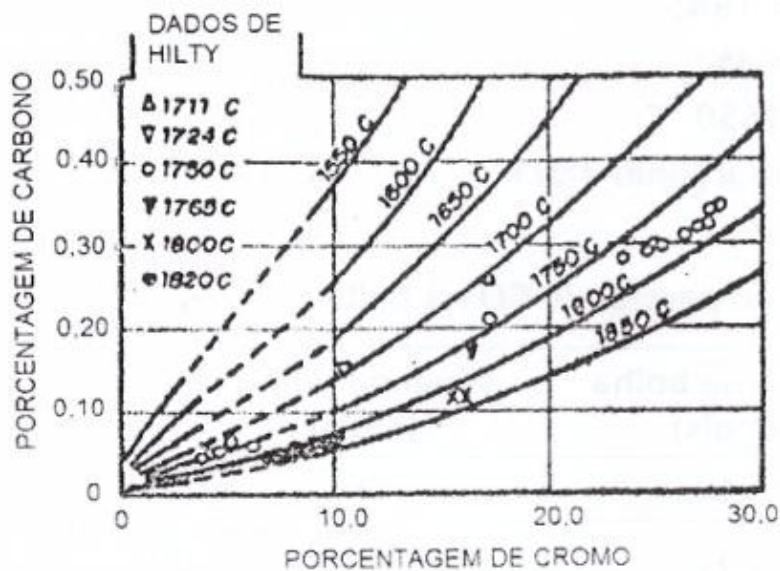


Figura 1 – Limites de descarburização de ligas de ferro cromo a 1 atm (VILELA 2011).

2.5.1.2 Efeito da pressão parcial

A descarburização também é favorecida pela redução da pressão (e conseqüente redução da pressão parcial de CO). Pode-se visualizar este fato na Figura 2.

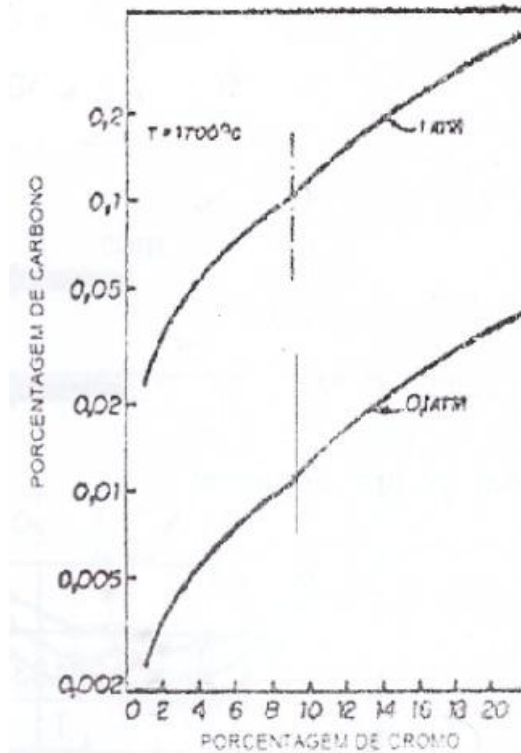


Figura 2 – Curvas de descaburação do aço em presença do cromo quando se varia a pressão (VILELA 2011).

Em função destes fenômenos, na fabricação de aços inoxidáveis austeníticos, os baixos teores de carbono são obtidos pela injeção de oxigênio sob vácuo realizado pelo processo VOD (vacuum oxygen decarburization – descaburação intensa). A descaburação realizada no FEA não tem capacidade para atingir patamares tão baixos de carbono além de propiciar perdas de cromo importantes.

A descaburação intensa executada através do processo VOD é de fundamental importância para que seja possível atingir os baixos patamares de carbono (0,01 a 0,03%) necessários para que um aço possa ser classificado como L (low carbon).

O percentual de carbono atingido no processo de aciaria durante a fabricação de aços inoxidáveis AISI 304L de maneira geral, encontra-se próximo ao limite superior de 0,03%. Desta forma, dependendo da aplicação,

lança-se mão do tratamento térmico de solubilização buscando a homogeneização da estrutura e a retenção de carbono em solução sólida tentando prevenir a ocorrência de corrosão intergranular.

Este trabalho buscou demonstrar que a utilização do tratamento térmico de solubilização não seria necessário, ou seja, poderia ser eliminado do fluxo de produção, garantindo ganhos financeiros, porém mantendo a resistência a corrosão dos aços AISI 304L produzidos.

2.6 Tratamento térmico de solubilização

O tratamento térmico de solubilização consiste em aquecer a liga em uma faixa de temperatura (1050° a 1100 °C), dentro do campo monofásico e aguardar nessa temperatura até que ocorra a dissolução de um ou mais constituintes. Esse procedimento é seguido de resfriamento rápido até a temperatura ambiente, para mantê-los em solução (BUERGER).

Este tratamento térmico é aplicado em varias famílias de aços e ligas especiais. Nos aços inoxidáveis austeníticos, tem o objetivo de dissolver precipitados, de modo a obter o máximo de resistência a corrosão.

Os principais objetivos deste tratamento térmico são:

- Aumentar a ductilidade;
- Reduzir dureza;
- Aliviar tensões pós soldagem;
- Produzir microestrutura adequada;

Os aços inoxidáveis austeníticos, quando do seu processo de fabricação, laminação ou forjamento, precipitam carbonetos de cromo em contornos de grão quando resfriados ou aquecidos lentamente na faixa de temperatura entre 450° a 900°C provocando a "corrosão intergranular ou sensitização". O tratamento de solubilização elimina estes carbonetos

precipitados em contornos de grão propiciando uma estrutura totalmente austenítica na temperatura ambiente.

2.7 Corrosão

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente, pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso (GENTIL 2007).

Os aços inoxidáveis apresentam um comportamento à corrosão diferente dos aços carbono e aços baixa liga, pois na presença de oxidantes, normalmente o oxigênio, ocorre a formação de uma fina camada protetora na sua superfície, fenômeno conhecido como passivação. Essa fina camada é formada de óxidos de cromo hidratados de natureza contínua, insolúvel e não – porosa e atua como uma barreira entre o metal e o meio, conferindo proteção ao metal e, conseqüentemente, evitando sua corrosão (PANOSSIAN 1993).

A corrosão em um material pode se apresentar de diversas formas, generalizada ou localizada. Por se tratar de um estudo em aço inoxidável, serão apresentadas aqui apenas as formas de corrosão mais encontradas nesse tipo de material.

2.7.1 Corrosão generalizada

Os aços inoxidáveis normalmente possuem uma grande resistência à corrosão generalizada, devido à passivação destas ligas. Para que a passivação seja efetiva é imprescindível expor superfícies limpas e o meio de exposição deve ser oxidante. É importante lembrar que meios redutores são

inadequados para aços inoxidáveis, pois não permitem a sua passivação. Nestes meios, as ligas podem sofrer corrosão generalizada acentuada (PANOSSIAN 1993).

2.7.2 Corrosão por pite

Os aços inoxidáveis são suscetíveis a sofrer corrosão por pite e este tipo de corrosão pode estar associado à descontinuidade local da camada de passivação, que pode ser originada em imperfeições da estrutura metálica, tais como, presença de inclusões ou danos mecânicos (PANOSSIAN 1993).

A corrosão por pite dos aços inoxidáveis pode ser determinada pela quebra localizada da película passiva pela ação de espécies agressivas presentes no meio, dos quais o mais significativo é o íon cloreto. Os íons brometo e hipoclorito também causam a corrosão por pite dos aços inoxidáveis. Dentre os cátions, os íons provenientes da oxidação de alguns metais, tais como, íons ferríco, cúprico e mercúrico são os mais agressivos. Os haletos destes cátions promovem o pior ataque por pite dos aços inoxidáveis. Os haletos de alumínio, cálcio e sódio também causam corrosão por pite, porém em menor grau.

A ação prejudicial do íon cloreto é influenciada pela presença de outras espécies no meio. Assim, sulfatos, nitratos e íons hidroxila são benéficos e dependendo da sua concentração, podem até evitar a ocorrência de corrosão por pite.

A resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis é fortemente dependente de sua composição. Assim, cromo, níquel e molibdênio aumentam a resistência à corrosão por pite destas ligas. Impurezas, tais como, enxofre, formam inclusões que são prejudiciais e constituem locais que favorecem a nucleação de pites. As regiões empobrecidas em cromo, adjacentes às partículas de carbonetos ricos em cromo são também locais propícios à nucleação de pites. Nos aços inoxidáveis austeníticos, a presença de

molibdênio em teores superiores a 2% determina um aumento sensível da resistência à corrosão por pite.

A corrosão por pite, caracterizada por um ataque altamente localizado a metais que se apresentam passivados, tais como os aços inoxidáveis, ocorre num dado meio em potenciais de eletrodo iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite, E_p . Assim, esse potencial tem-se constituído num parâmetro básico na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque, bem como a dependência desse potencial para com diversas variáveis do metal e do meio tem sido extensivamente utilizados na investigação do mecanismo dessa forma de corrosão localizada (WOLYNEC 2003).

O potencial de pite pode ser determinado por meio de várias técnicas de polarização eletroquímica distintas, sendo a mais comum a que lança mão da técnica de polarização potenciodinâmica (WOLYNEC 2003).

2.7.3 Corrosão intergranular

Os aços inoxidáveis sofrem corrosão intergranular devido à formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, como consequência da precipitação, neste local, de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$). Átomos de cromo desta região que, encontravam-se em solução sólida no aço, difundem-se para os contornos de grão, formando carbonetos, diminuindo a resistência à corrosão. A formação desta zona empobrecida em cromo chama-se sensitização, porque torna o material sensível à corrosão intergranular (IOPE 2011).

A sensitização depende do teor de carbono do aço inoxidável e do tempo em certa temperatura. Os aços austeníticos sofrem sensitização quando são expostos a temperaturas na faixa de 400 a 850°C. Quando os aços inoxidáveis austeníticos são submetidos a temperaturas entre 500 e 800°C, há uma perda da resistência à corrosão intergranular devido à segregação de

carbonetos de cromo nos contornos de grão, conforme citado no trabalho de Aydoğdu (AYDOĞDU 2006). A elevada concentração de cromo nas partículas de $M_{23}C_6$ diminui localmente a quantidade de cromo nas regiões adjacentes a estes precipitados ricos em cromo. Desta forma, na região perto dos contornos de grão, a concentração de cromo cai para menos de 13%, que é o valor crítico para a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis.

A determinação da suscetibilidade à corrosão intergranular dos aços inoxidáveis pode ser feita por meio da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética, conhecida como técnica EPR (electrochemical potentiokinetic reactivation technique) (WOLYNEC 2003).

A prevenção da corrosão intergranular (prevenção da sensitização) se faz empregando-se aços inoxidáveis austeníticos com teor de carbono inferior a 0,03% ou aços contendo elementos como nióbio ou titânio, que fixam o carbono, não o deixando livre para formar precipitados com o cromo. Mesmo com o emprego destes aços, devem ser tomados cuidados quanto à realização de tratamentos térmicos posteriores à soldagem, os quais podem causar sensitização.

Outra técnica de prevenção é a solubilização, que consiste no reaquecimento de um aço inoxidável sensitizado acima de 1050°C, seguido de um resfriamento muito rápido de modo que não haja tempo para a reprecipitação dos carbonetos. Esta técnica só é viável em peças que possam ser submetidas ao desempenamento (o choque térmico causa significativas deformações) e também à decapagem (o aquecimento provoca a oxidação). Uma aplicação usual do tratamento de solubilização está na fabricação de tubos de aço inoxidável com costura.

2.8 Técnicas eletroquímicas de monitoramento da corrosão

Diversas técnicas podem ser empregadas no monitoramento da corrosão. Neste trabalho serão apresentadas apenas duas, pois foram as utilizadas neste trabalho: potencial de corrosão e curvas de polarização. Variações desta última foram empregadas, mas serão discutidas com detalhes em materiais e métodos.

2.8.1 Potencial de corrosão

Um metal que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica, assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Este potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica.

Para esclarecer o conceito, admita-se um processo de corrosão de um metal Me envolvendo basicamente a reação anódica de dissolução do metal ($\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + ze$) e a reação catódica de redução do hidrogênio ($2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$). Para que ocorra corrosão é essencial que o potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal, E_{Me} seja menor do que o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio, E_{H} . A Figura 3 mostra os potenciais de equilíbrio citados, bem como a curva anódica no metal e a curva catódica do hidrogênio.

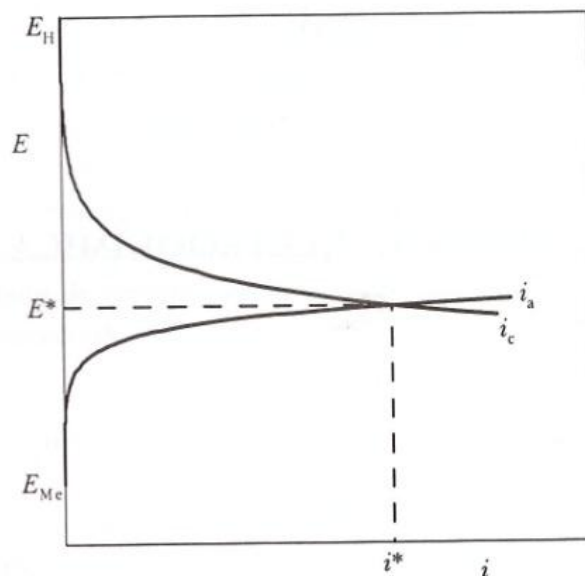


Figura 3 – Representação esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal Me numa solução aquosa. E = potencial de corrosão; i^* = densidade de corrente de corrosão (WOLYNEC 2003).

Para que a reação de dissolução do metal tenha prosseguimento é necessário que elétrons produzidos sejam removidos, pois, do contrário, a mesma tenderá rapidamente ao equilíbrio. Por outro lado, para que a reação de redução de hidrogênio ocorra é necessário que ela receba elétrons. Assim, se esta reação utilizar os elétrons produzidos pela reação de dissolução do metal, ambas as reações terão prosseguimento, ou seja, ocorrerá simultaneamente corrosão do metal e evolução do hidrogênio. Para que isso ocorra é necessário que a carga elétrica transferida na unidade de tempo da reação anódica seja igual à carga elétrica absorvida na unidade de tempo pela reação catódica. Isto somente é possível quando a densidade de corrente anódica i_a da dissolução do metal for igual à densidade de corrente catódica i_c da redução do hidrogênio. Para tanto, o sistema terá que assumir um potencial de eletrodo intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio e, mais precisamente, o potencial E^* correspondente a intersecção das curvas anódica e catódica. Um potencial deste tipo é designado em eletroquímica potencial de corrosão. A densidade de corrente i^* correspondente a esse potencial é designada densidade de corrente de corrosão, que pode dar origem a uma taxa de corrosão ou velocidade de corrosão.

O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental, pois, como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente proceder à medida direta desse potencial com relação ao eletrodo de referência conforme Figura 4. Essa medida é também designada como medida de potencial em circuito aberto.

Na Figura 4, o metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por eletrodo de trabalho (ET). As extremidades do eletrodo de trabalho e do eletrodo de referência (ER) são conectadas diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância, e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão.

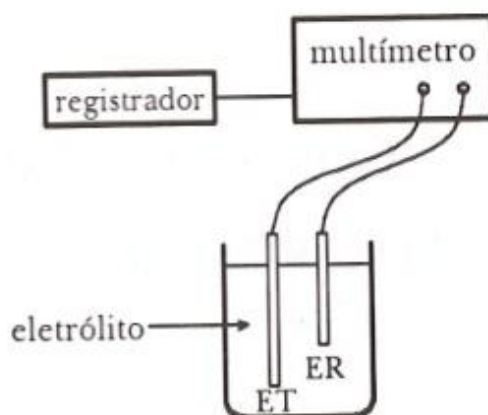


Figura 4 – Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET= eletrodo de trabalho; ER= eletrodo de referência (WOLYNEC 2003).

O potencial de corrosão pode dar uma idéia do comportamento de um material frente a um meio corrosivo. Sendo um potencial irreversível, ele tem um tempo para atingir a estabilidade. O monitoramento desse potencial ao longo do tempo pode indicar uma atividade do metal (potencial cada vez mais negativo) ou tendência a uma passivação (potencial cada vez mais nobre).

2.8.2 Curvas de polarização

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse tanto prático como teórico (WOLYNEC 2003).

Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial como, por exemplo, uma bateria. Neste caso, no entanto, não se consegue manter um controle desse potencial. Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Pode-se, assim, obter as curvas de polarização que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A Figura 5 mostra de maneira esquemática um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

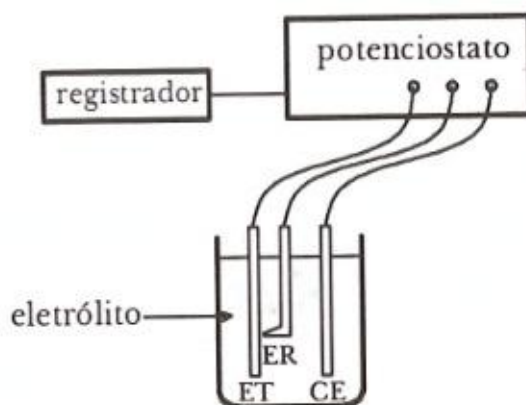


Figura 5 – Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET= eletrodo de trabalho; ER= eletrodo de referência; CE= contra eletrodo (WOLYNEC 2003).

Durante o levantamento das curvas de polarização se tem um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, estabelecendo-se um

gradiente de potencial entre ambos. O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

Se o potencial aplicado pelo potenciostato for igual ao potencial de corrosão E^* , nenhuma corrente será detectada pelo aparelho, pois neste potencial a corrente anódica i_a é totalmente neutralizada pela corrente catódica i_c . Contudo, num potencial E_a maior que E^* , i_a supera em magnitude o valor de i_c e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença. De forma análoga, num potencial E_c menor que E^* , i_c supera em magnitude o valor de i_a e, neste caso, o potenciostato registra a diferença.

As curvas de polarização constituem-se em uma importante ferramenta de investigação de processos corrosivos. Para obter uma curva de polarização pode-se lançar mão do método potenciostático ou do método potenciodinâmico (método utilizado neste trabalho).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As amostras foram retiradas de barras laminadas redondas de diâmetro 36,51 mm e 80 mm do aço inoxidável austenítico AISI 304L através de serra circular que utiliza óleo específico para corte obtendo-se amostras de aproximadamente 1 cm de profundidade. Para tanto, utilizou-se três corridas diferentes. Desta forma, as amostras retiradas para análise foram as seguintes:

Bitola 36,51mm

Nove amostras (barras) solubilizadas - retiradas após o processo de tratamento térmico de solubilização em função da posição que se encontravam dentro do forno (porta, meio e fundo do forno) conforme Figura 6. Amostras de três corridas diferentes.

Duas amostras (barras) não solubilizadas (retiradas logo após o processo de laminação). Amostras de duas corridas diferentes.

Bitola 80 mm

Nove amostras (barras) solubilizadas - retiradas após o processo de tratamento térmico de solubilização em função da posição que se encontravam dentro do forno (porta, meio e fundo do forno) conforme Figura 6. Amostras de três corridas diferentes.

Uma amostra (barra) não solubilizada (retirada logo após o processo de laminação). Amostra de uma corrida.

O tratamento térmico de solubilização foi realizado em forno específico para tal processo, conforme Figura 7 e Figura 8, onde as barras laminadas foram aquecidas para homogeneização em temperatura de 1070°C durante 70 minutos e posteriormente resfriadas em água a temperatura ambiente por 3

minutos, conforme Figura 9. O forno possui 3 zonas de aquecimento (zona 1 – porta do forno, zona 2 – meio do forno e zona 3 – fundo do forno).

A Tabela 2 apresenta a composição química nominal do aço AISI 304L e do aço estudado neste trabalho.

Tabela 2 – Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 304L (% em peso) conforme ASTM A 276 – 06 e aço estudado.

Elemento Químico	ASTM A 276 - 06	Aço Estudado
C	0% – 0,03%	0,026%
Si	0,4% – 0,6%	0,55%
Mn	1,6% - 2%	1,79%
P	0% - 0,045%	0,045%
S	0,02% – 0,03%	0,028%
Cr	18% - 20%	18,46%
Ni	8% - 9%	8,33%
Mo	0% – 0,5%	0,21%
V	0% – 0,1%	0,06%
Al	0% - 0,01%	0,003%
Sn	0% - 0,03%	0,012%
Cu	0% - 0,5%	0,41%
Pb	0% - 0,01%	0,0010%
Ca	0,0005% - 0,006%	0,0020%
B	0% - 0,001%	0,0003%
N	0% - 0,1%	0,0785%

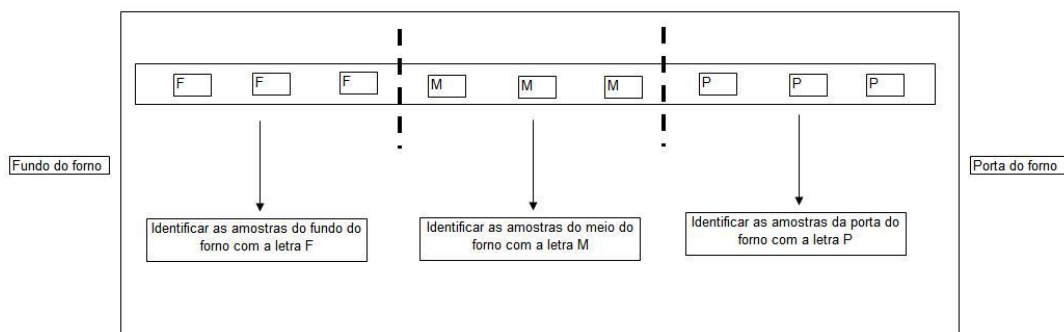


Figura 6 - Identificação das amostras conforme posição no forno durante tratamento térmico de solubilização.



Figura 7 – Forno utilizado para a realização do tratamento térmico de solubilização para as amostras utilizadas neste trabalho.



Figura 8 – Tanque de água utilizado para a realização do tratamento térmico de solubilização para as amostras utilizadas neste trabalho.

Gráfico Câmara 1

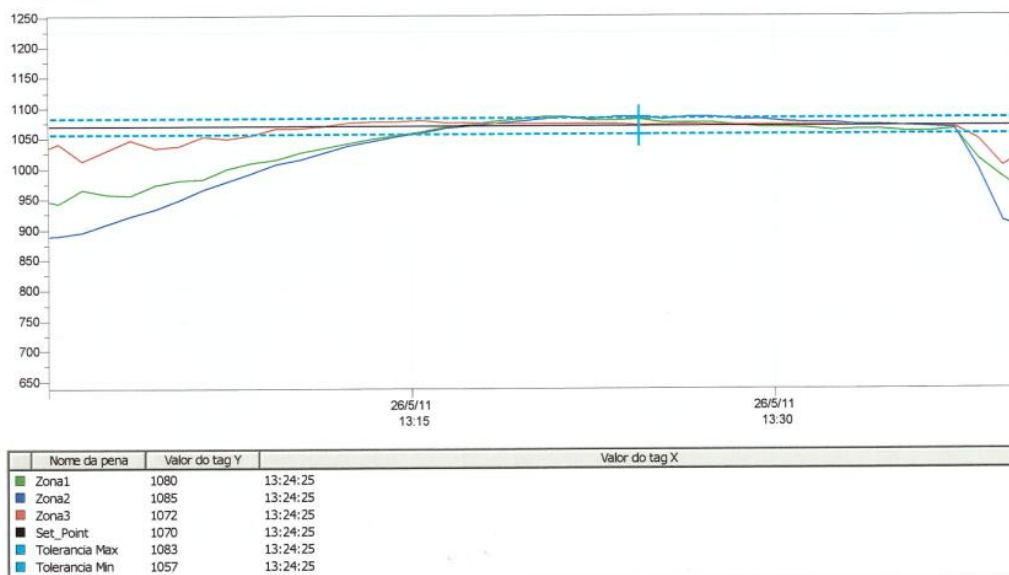


Figura 9 – Exemplo de um dos gráficos de aquecimento gerados durante o tratamento térmico de solubilização para as amostras utilizadas neste trabalho.

3.2 Métodos

3.2.1 Ensaio de corrosão por exposição a névoa salina

O objetivo deste ensaio é simular a atmosfera marinha em laboratório e de que forma este fator influencia a corrosão nos materiais analisados.

O ensaio de corrosão por exposição a nevoa salina foi realizado segundo a norma NBR 8094 e ASTM B 117.

De maneira genérica, para a realização deste ensaio, necessita-se de uma câmara com capacidade mínima de $0,4\text{m}^3$, conforme Figura 10, onde as amostras serão mantidas durante todo o período do ensaio. Solução aquosa de aproximadamente 5% de cloreto de sódio (NaCl) é preparada pela dissolução de (50 ± 5) g de cloreto de sódio num volume de água que permita a obtenção de 1L de solução a temperatura ambiente. O pH da solução de cloreto de sódio deve ser ajustado, de modo que a solução coletada após a pulverização a 35°C apresente um pH na faixa de 6,5 a 7,2. O ar comprimido utilizado para a formação da névoa salina deve ser isento de óleo e impurezas e deve ser mantido a um valor constante de pressão entre 0,7 e $1,7\text{ kgf/cm}^2$. A zona de exposição da câmara de ensaio deve ser mantida a uma temperatura de $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$. Imediatamente após o ensaio, os corpos de prova devem ser limpos, secos e deve ser efetuada uma cuidadosa avaliação quanto à extensão da corrosão e de outras falhas.

As condições do ensaio estão agrupadas na Tabela 3.

Para avaliar o nível de corrosão de cada amostra após o ensaio, foram adotados dois critérios, os quais estão apresentados na Tabela 4.

As amostras deste trabalho foram submetidas à exposição de névoa salina por 80 dias (1920 horas).

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas as seguintes amostras:

Amostras **solubilizadas** do aço inoxidável austenítico 304L: dezoito amostras solubilizadas (três corridas e duas bitolas (36,51 mm e 80 mm) em cada corrida). Foram retiradas três amostras de cada bitola de cada corrida.

Amostras **não solubilizadas** do aço inoxidável austenítico 304L: Foram utilizadas nove amostras não solubilizadas: Para a bitola 36,51 mm utilizou-se (duas corridas sendo três amostras de cada corrida). Para a bitola 80 mm utilizou-se uma corrida sendo três amostras desta corrida).



Figura 10 – Câmara de ensaio de corrosão por exposição a névoa salina.

Tabela 3 - Condições do ensaio de corrosão por exposição à névoa salina.

Capacidade da câmara	1000 L
Temperatura	$35 \pm 2^\circ\text{C}$
Concentração de NaCl	$50 \pm 5 \text{ g/L}$
pH solução	6,5 – 7,2
Pressão do ar	0,7 – 1,4 kgf/cm ²
Volume condensado para 80 cm ²	1 - 2 mL/h

Tabela 4 - Critério para avaliação de corrosão.

Critério para Avaliação de Corrosão			
Aspecto ou Acabamento		Graus de Corrosão	
B – Branco	CR – Cromatizado	0 – Perfeito	3 – Áreas localizadas
V – Vermelho	Vd – Verde	1 – Pontos em áreas localizadas	4 – Parcial: Pontos e Áreas
		2 – Pontos em geral	5 – Total

3.2.2 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmico: Determinação do potencial de pite

Na técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio (normalmente uma solução aquosa contendo 3,5% a 4% de NaCl) na direção anódica, a partir de um certo potencial (em geral a partir do potencial de corrosão E^*) e com uma velocidade de varredura padronizada. Por se tratar de um metal passivo, a densidade de corrente é inicialmente bastante pequena (da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} A/cm²) e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, conforme Figura 11.

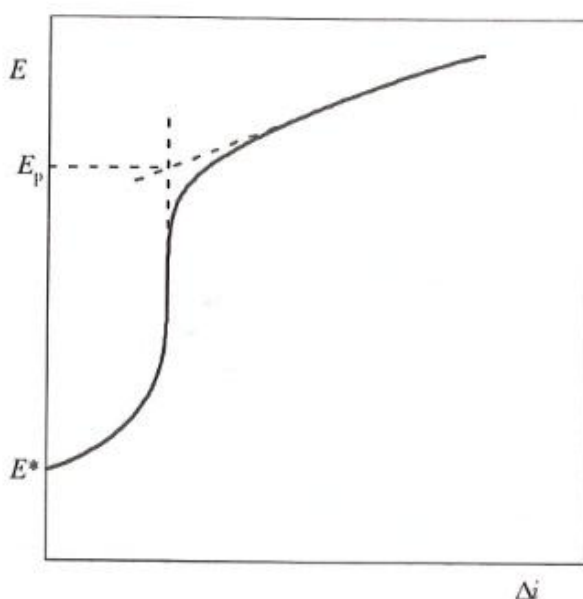


Figura 11 – Curva de polarização típica obtida por meio da técnica potenciodinâmica para a determinação do potencial de pite E_p (WOLYNEC 2003).

Este ensaio foi realizado com o objetivo de determinar o potencial de corrosão, bem como potencial de pite do material. O potencial de corrosão é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica.

O potencial de pite é normalmente considerado como sendo a intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento (WOLYNEC 2003).

O ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmico foi realizado com um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302, conforme Figura 12, software GPES Manager e uma célula convencional de três eletrodos, conforme Figura 13, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e o contra-eletrodo de platina. As medidas foram realizadas em solução aerada de NaCl 0,1 M e o intervalo de varredura foi de – 500 mV até + 500 mV, com velocidade de varredura de 2 mV.s⁻¹. A área exposta de eletrodo foi de 1,00 cm².

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas as seguintes amostras:

Amostras de bitola 36,51mm do aço inoxidável austenítico 304L desengraxadas com detergente: três amostras solubilizadas (uma amostra de cada uma das três corridas) e duas amostras não solubilizadas (duas corridas).

Amostras de bitola 80mm do aço inoxidável austenítico 304L desengraxadas com detergente: três amostras solubilizadas (uma amostra de cada uma das três corridas) e uma amostra não solubilizada (uma corrida).



Figura 12 – Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302.



Figura 13 – Célula eletroquímica convencional de três eletrodos.

3.2.3 Ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR)

Este ensaio foi originalmente desenvolvido para os aços inoxidáveis austeníticos do tipo 304 e 304L e atualmente está padronizado pela norma ASTM G 108.

Neste ensaio a amostra é polarizada potenciocineticamente a partir do potencial de corrosão até um potencial em que a mesma fica passivada (para aços inoxidáveis austeníticos este potencial é normalmente de +300mV e, em

seguida, a direção de varredura é invertida, e a amostra é polarizada, com a mesma velocidade de varredura, de volta ao potencial de corrosão. Obtêm-se, assim, duas curvas com pico de corrente, conforme Figura 14. Na curva de polarização anódica (obtida a partir do potencial de corrosão até o potencial de passivação), a densidade de corrente de pico é designada i_a , enquanto na de polarização catódica, que é uma curva de reativação, tem-se a densidade de corrente de pico i_r .

O emprego da polarização anódica no ensaio dispensa um polimento mais acurado da amostra, sendo suficiente o polimento com lixa até a grana 100. A polarização anódica se encarrega de completar o polimento da amostra e, além disso, ela dissolve as inclusões não metálicas que podem induzir a corrosão por pite.

No método do ciclo duplo, a medida do grau de sensitização é normalmente feita por meio da relação entre as duas correntes de pico, isto é pela relação i_r/i_a . Quanto maior for este valor, maior é a suscetibilidade a corrosão intergranular.

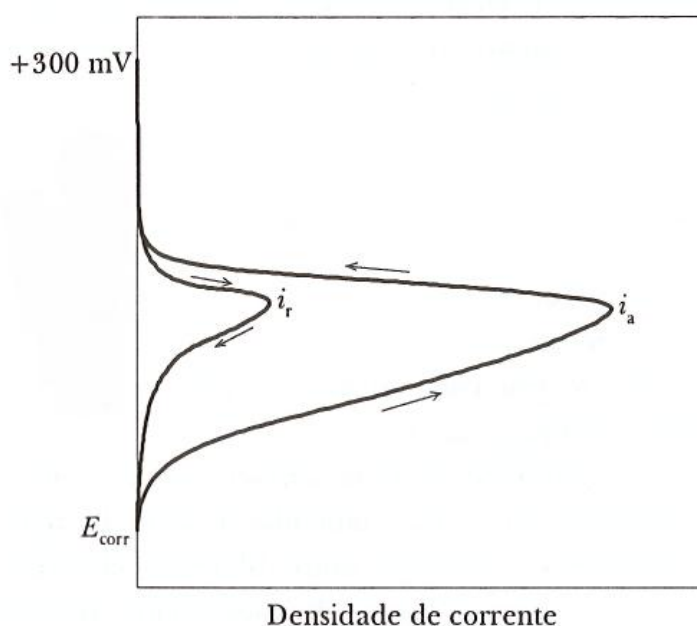


Figura 14 – Curvas esquemáticas do ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – ERP) para aço inoxidável do tipo AISI 304 sensitizado (WOLYNEC 2003).

O ensaio eletroquímico de reativação potenciocinética de ciclo duplo foi realizado com um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302, software GPES Manager e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl e o contra-eletrodo de platina. As medidas foram realizadas em uma mistura de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN a uma temperatura de (30±1) °C. O intervalo de varredura utilizado foi de – 400 mV até + 300 mV, com velocidade de varredura de 6V/h (0,0016 V/s). A área exposta de eletrodo foi de 1,00 cm².

Primeiramente, os ensaios foram realizados com a superfície sem polimento, ou seja, como recebida do processo de laminação. Posteriormente, foram realizados novos ensaios com a superfície das amostras polidas conforme solicitação da norma para eliminar a possibilidade de micro pilhas em função das descontinuidades da superfície.

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas as seguintes amostras:

Amostras de bitola 36,51 mm do aço inoxidável austenítico 304L: duas amostras solubilizadas (uma amostra lixada e uma amostra não lixada de uma corrida) e duas amostras não solubilizadas (uma amostra lixada e uma amostra não lixada de uma corrida).

Amostras de bitola 80 mm do aço inoxidável austenítico 304L: duas amostras solubilizadas (uma amostra lixada e uma amostra não lixada de uma corrida) e duas amostras não solubilizadas (uma amostra lixada e uma amostra não lixada de uma corrida).

3.2.4 Análise de imagem

Os corpos de prova foram preparados via técnicas usuais de metalografia com o intuito de caracterizar as fases presentes do aço AISI 304L com e sem tratamento de solubilização.

Os corpos de prova foram cortados no sentido longitudinal das amostras. Para tanto, estas foram atacadas com ácido oxálico 10% via eletrólise (1 A/cm²). Após a preparação, as amostras foram analisadas via microscopia ótica com o equipamento Olympus BX60M.

Após a realização dos ensaios eletroquímicos, as amostras foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o equipamento ZEISS modelo LEO 440 a fim de verificar a morfologia e a incidência de pites formados durante o ensaio de reativação potenciocinética de ciclo duplo. As amostras foram analisadas em um equipamento Shimadzu modelo SSX-550.

3.2.5 Análise das propriedades mecânicas

Para avaliar as propriedades mecânicas, as amostras foram submetidas ao ensaio de tração completo empregando o equipamento INSTRON 4493 com capacidade de 60 toneladas conforme as normas NBR ISO 6892 e ASTM E 8M. Também foi realizado ensaio de dureza Brinell com o equipamento OTTO WOLPERT – WERKE, modelo DIA TESTOR em conformidade com a norma ASTM E 10-07a.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de corrosão por exposição a névoa salina

O resultado completo da análise de corrosão por exposição à névoa salina para as nove amostras solubilizadas de bitola 36,51mm, nove amostras solubilizadas de bitola 80 mm, seis amostras não solubilizadas de bitola 36,51mm e três amostras não solubilizadas de bitola 80 mm pode ser visto na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultado do ensaio de corrosão por exposição à névoa salina (amostras solubilizadas e não solubilizadas de bitola 36,51mm e 80 mm).

Amostras	Bitola (mm)	DURAÇÃO DO ENSAIO (HORAS)
		1920
AISI 304L solubilizadas (corridas 1, 2 e 3 – todas amostras)	36,51	V0
AISI 304L solubilizadas (corrida 1 – 2 amostras / corrida 2 – todas amostras / corrida 3 – 1 amostra)	80	V0
AISI 304L solubilizadas (corrida 1 – 1 amostra / corrida 3 – 2 amostras)	80	V1
AISI 304L não solubilizadas (corrida 1 e 2 – todas amostras)	36,51	V0
AISI 304L não solubilizadas (corrida 1 – 2 amostras)	80	V0
AISI 304L não solubilizadas (corrida 1 – 1 amostra)	80	V3

As amostras identificadas com “V” indicam um aspecto de corrosão vermelha, “0” grau de corrosão perfeito, “1” grau de corrosão de pontos em áreas localizadas e “3” grau de corrosão em áreas localizadas.

Segundo os critérios adotados para a avaliação da corrosão após o ensaio pode-se notar que as amostras das duas bitolas (36,51 mm e 80 mm) de ambas as condições, sem e com tratamento térmico de solubilização, apresentaram de maneira geral o mesmo resultado, ou seja, não é possível identificar vantagens (ganhos de resistência a corrosão) em função do tratamento térmico de solubilização. As amostras onde não foram obtidos resultados “0” não alteram a conclusão final do ensaio.

Esse ensaio é mais indicado para corrosão generalizada e, como era esperado, o tratamento térmico de solubilização não influencia nesse tipo de corrosão, pois o aço AISI 304L é um aço inoxidável. A corrosão encontrada em 2 amostras é localizada e não conclusiva.

4.2 Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmico: Determinação do potencial de pite

A Figura 15 mostra o resultado do ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmico das amostras solubilizadas (S1, S2 e S3) e não solubilizadas (NS1 e NS2) de bitola 36,51 mm.

A Figura 16 mostra o resultado do ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmico das amostras solubilizadas (S1, S2 e S3) e não solubilizada (NS1) de bitola 80 mm.

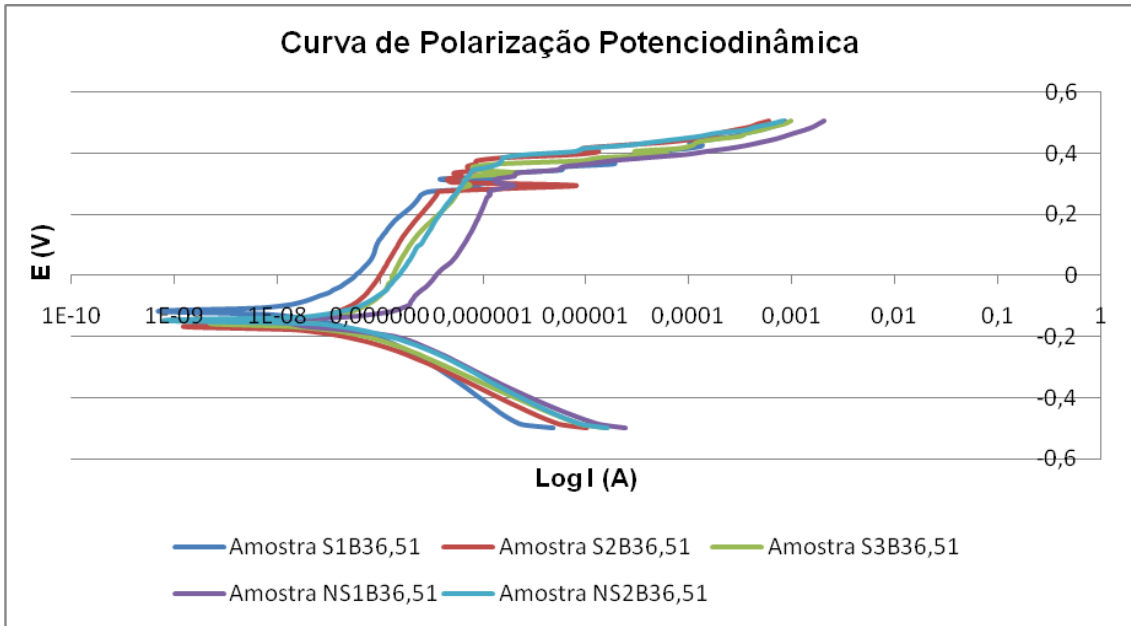


Figura 15 – Curva de polarização potenciodinâmica (amostras solubilizadas e não solubilizadas de bitola 36,51mm).

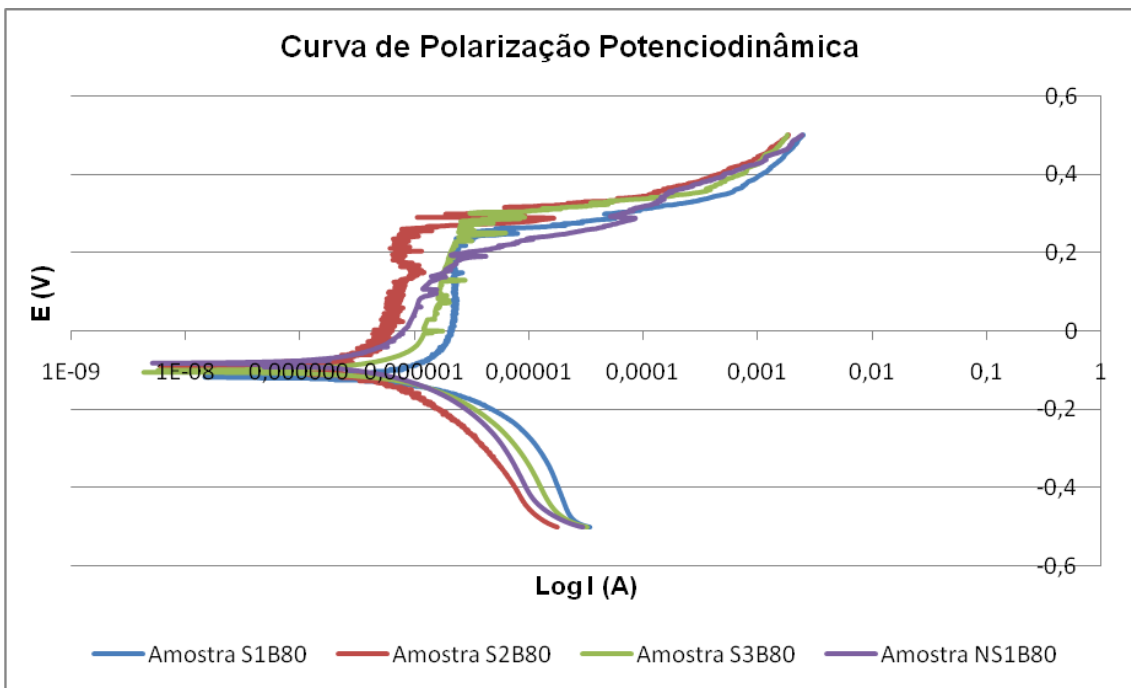


Figura 16 – Curva de polarização potenciodinâmica (amostras solubilizadas e não solubilizada de bitola 80mm).

Pode-se perceber que as curvas são muito semelhantes para as duas bitolas, mostrando que tanto o potencial de corrosão como o potencial de pite são muito similares para todos os casos. As pequenas variações na corrente de passivação estão dentro da reprodutibilidade do ensaio. Desta forma, este é um indicio de que não há ganhos de resistência a corrosão por pite ao realizar o tratamento térmico de solubilização em aços inoxidáveis austeníticos 304L.

4.3 Ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR)

Em razão deste ensaio ser mais específico para a identificação da suscetibilidade à corrosão intergranular, os resultados serão apresentados em função do estado superficial das amostras, bitola e do tratamento térmico.

4.3.1 Amostras não lixadas

A Figura 17 mostra o resultado do ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo da amostra solubilizada, não lixada de bitola 80 mm (SNLB80), amostra solubilizada, não lixada de bitola 36,51 mm (SNLB36,51), amostra não solubilizada, não lixada de bitola 36,51 mm (NSNLB36,51) e amostra não solubilizada, não lixada de bitola 80 mm (NSNLB80).

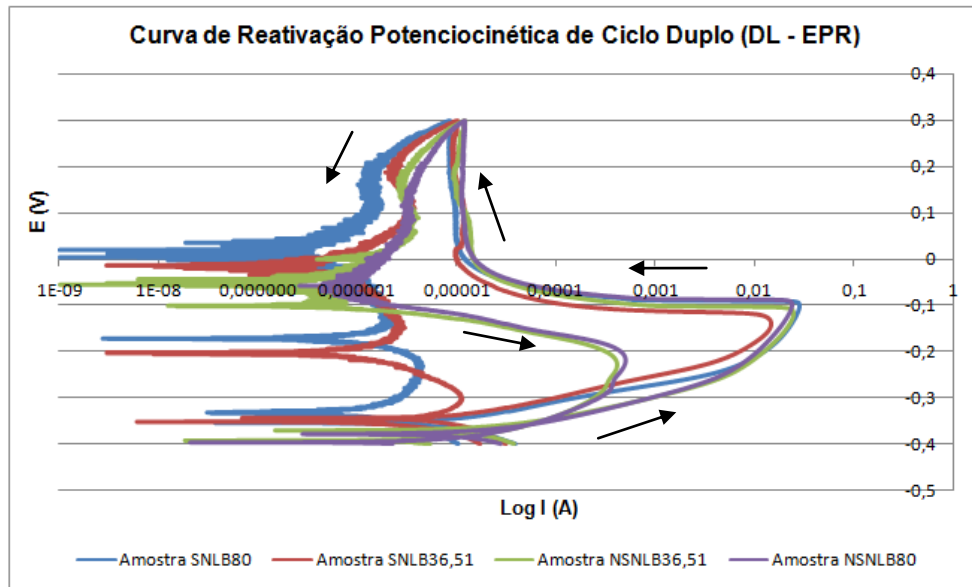


Figura 17 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras não lixadas, solubilizadas e não solubilizadas, de bitolas 36,51 mm e 80 mm.

Percebe-se na Figura 17 que, para todas as amostras, as curvas de polarização anódicas (obtidas a partir do potencial de corrosão até o potencial de passivação) são muito similares, bem como a densidade de corrente de pico i_a .

Entretanto, as curvas de reativação (obtidas a partir do potencial de passivação até o potencial de corrosão) mostraram-se muito diferentes. As curvas das amostras solubilizadas apresentaram densidade de corrente de pico i_r muito inferior daquelas apresentadas pelas amostras não solubilizadas.

Isso mostra que houve um rompimento da camada de passivação das amostras não solubilizadas, quando reativadas, elevando muito a densidade de corrente de pico i_r . O mesmo não ocorreu com as amostras solubilizadas, mantendo a densidade de corrente de pico i_r com valores baixos.

Conforme já foi exposto anteriormente, no método do ciclo duplo, a medida do grau de sensibilização é normalmente feita por meio da relação entre as duas correntes de pico, isto é pela relação i_r/i_a .

Portanto, fica evidente que o grau de sensibilização das amostras não solubilizadas é muito superior se comparado as amostras solubilizadas.

Amostras solubilizadas $\rightarrow i_r / i_a = 0,000001 / 0,01 = 0,0001$

Amostras não solubilizadas $\rightarrow i_r / i_a = 0,001 / 0,01 = 0,1$

Os picos de corrente catódica observados nas curvas não serão aqui detalhados, pois foge ao escopo do ensaio. Ele podem ser associados a micropilhas locais, em função do estado superficial.

4.3.2 Amostras lixadas

A Figura 18 mostra o resultado do ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo da amostra solubilizada, lixada de bitola 80 mm (SLB80), amostra solubilizada, lixada de bitola 36,51 mm (SLB36,51), amostra não solubilizada, lixada de bitola 36,51 mm (NSLB36,51) e amostra não solubilizada, lixada de bitola 80 mm (NSLB80).

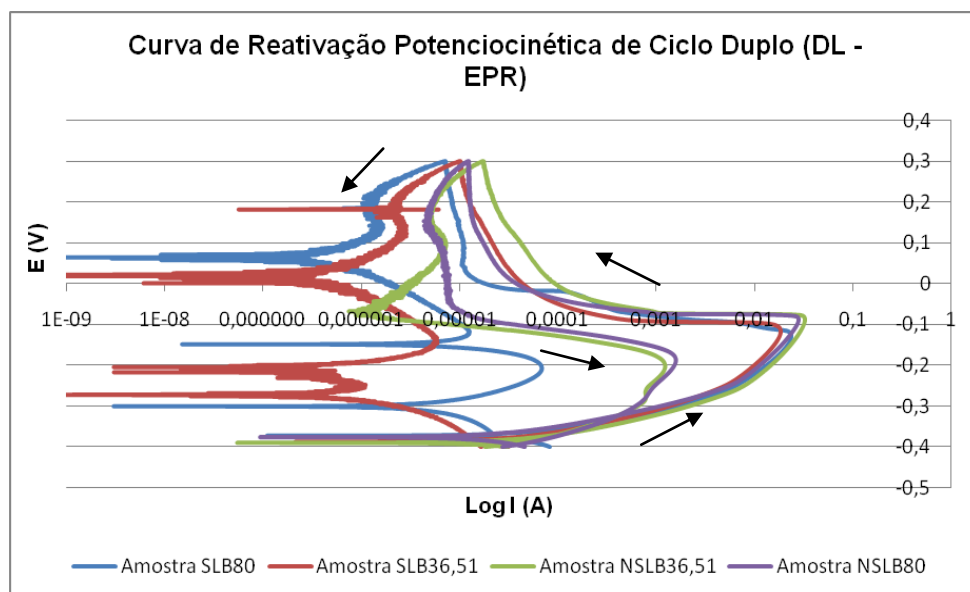


Figura 18 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, solubilizadas e não solubilizadas, de bitolas 36,51 mm e 80 mm.

Percebe-se que os resultados da Figura 18 para todas as amostras, tanto para as curvas anódicas como para as curvas de reativação (na direção catódica), são muito similares aos resultados da Figura 17 e ratificam as conclusões descritas para as amostras não lixadas.

Um pequeno aumento de correntes de pico de reativação pode ser observado para todas as amostras. Esse fato retrata a influência do estado superficial das amostras antes do ensaio. Entretanto, a reativação das amostras não solubilizadas continua sendo superior.

4.3.3 Efeito da bitola

As figuras 19 e 20 mostram os resultados do ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo buscando verificar o efeito da bitola no resultado de sensitização. Para tanto, comparou-se uma amostra solubilizada, lixada de bitola 80 mm (SLB80) e uma amostra solubilizada, lixada de bitola 36,51 mm (SLB36,51) – Figura 19. Também comparou-se uma amostra não solubilizada, lixada de bitola 80 mm (SLB80) e uma amostra não solubilizada, lixada de bitola 36,51 mm (SLB36,51) – Figura 20.

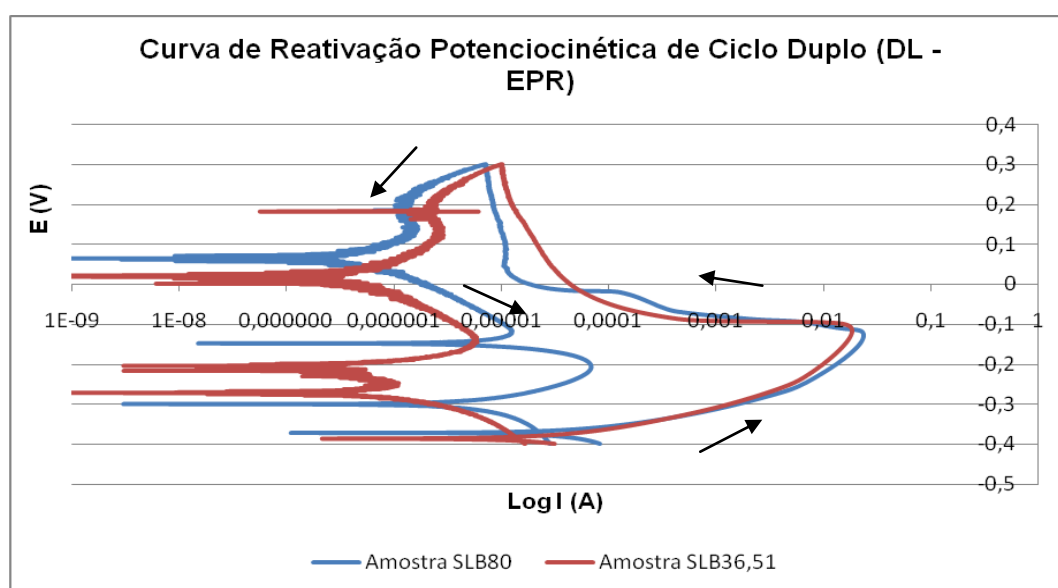


Figura 19 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, solubilizadas de bitolas 36,51 mm e 80 mm.

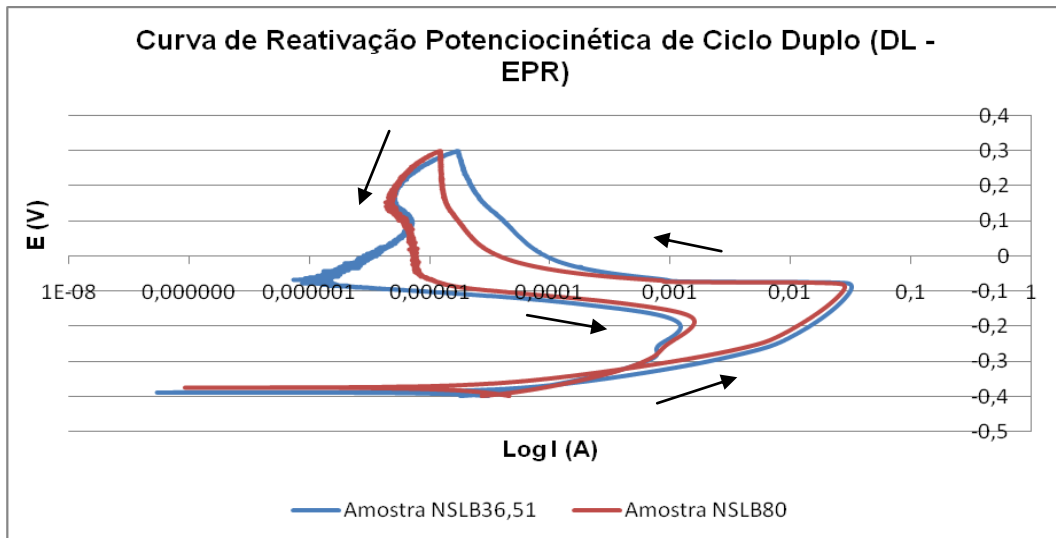


Figura 20 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, não solubilizadas, de bitolas 36,51 mm e 80 mm.

Percebe-se na Figura 19 que há diferenças nas curvas de reativação (curvas na direção catódica) onde a densidade de corrente de pico i_r da amostra de bitola 80 mm é muito superior se comparado ao resultado da amostra de 36,51 mm. Isso pode indicar um resultado diferenciado do processo de solubilização em função da bitola.

Na Figura 20, não há diferença entre as amostras das duas bitolas.

4.3.4 Efeito da lixa (tipo de superfície)

As figuras 21, 22, 23 e 24 mostram os resultados do ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo buscando verificar o efeito da lixa (tipo de superfície). Para tanto, comparou-se uma amostra solubilizada, não lixada de bitola 80 mm (SNLB80) e uma amostra solubilizada, lixada de bitola 80 mm (SLB80) – Figura 21. Também comparou-se uma amostra solubilizada, não lixada de bitola 36,51 mm (SNLB36,51) e uma amostra solubilizada, lixada de bitola 36,51 mm (SLB36,51) – Figura 22. Comparou-se também uma amostra não solubilizada, não lixada de bitola 80 mm (NSNLB80) e uma amostra não solubilizada, lixada de bitola 80 mm

(NSLB80) – Figura 23. Finalmente, comparou-se uma amostra não solubilizada, não lixada de bitola 36,51 mm (NSNLB36,51) e uma amostra não solubilizada, lixada de bitola 36,51 mm (NSLB36,51) – Figura 24.

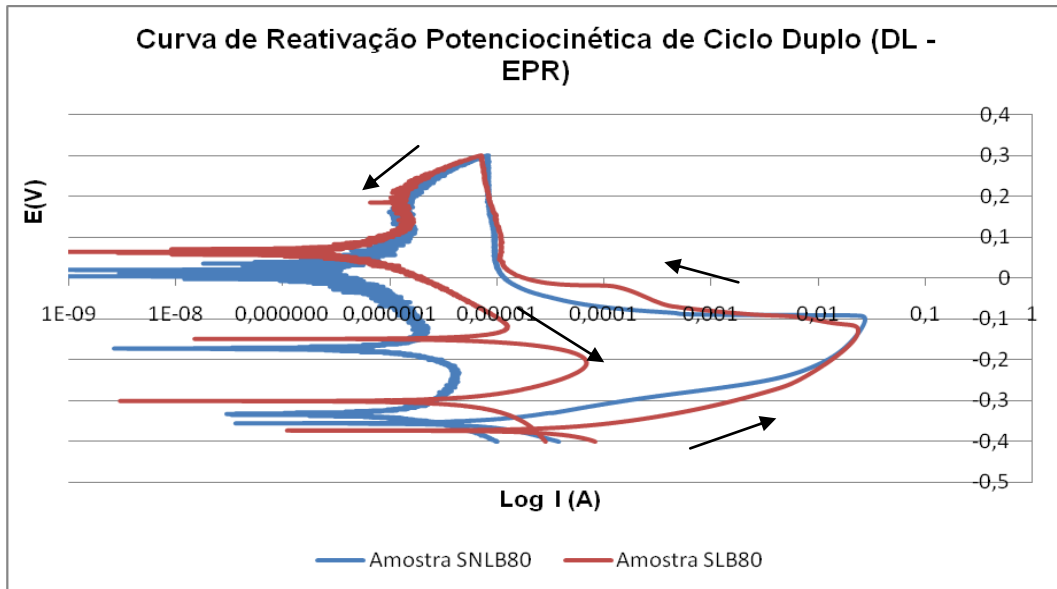


Figura 21 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras solubilizadas, de bitola 80 mm, lixadas e não lixadas.

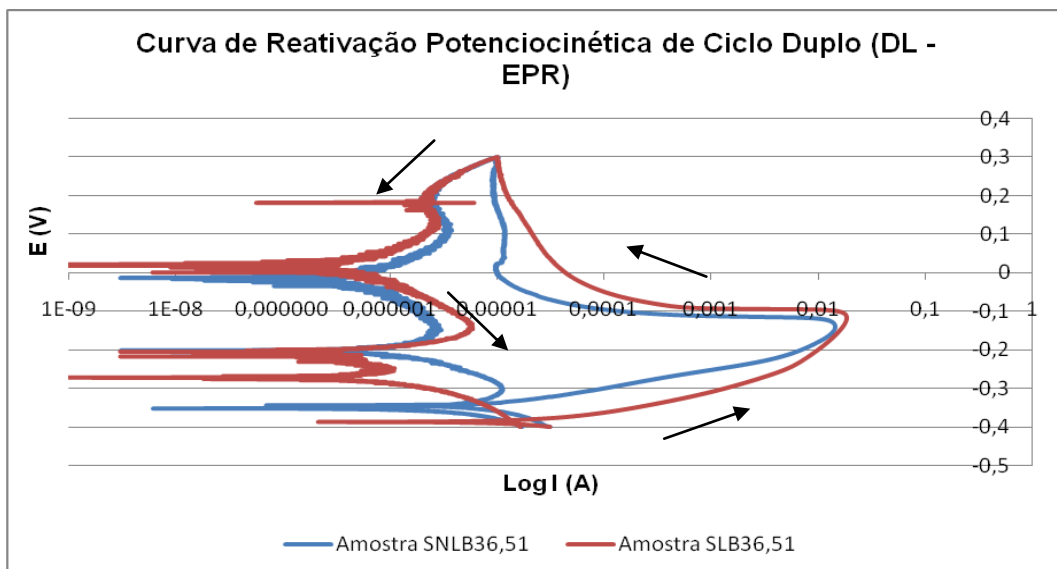


Figura 22 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras solubilizadas, de bitola 36,51 mm, lixadas e não lixadas.

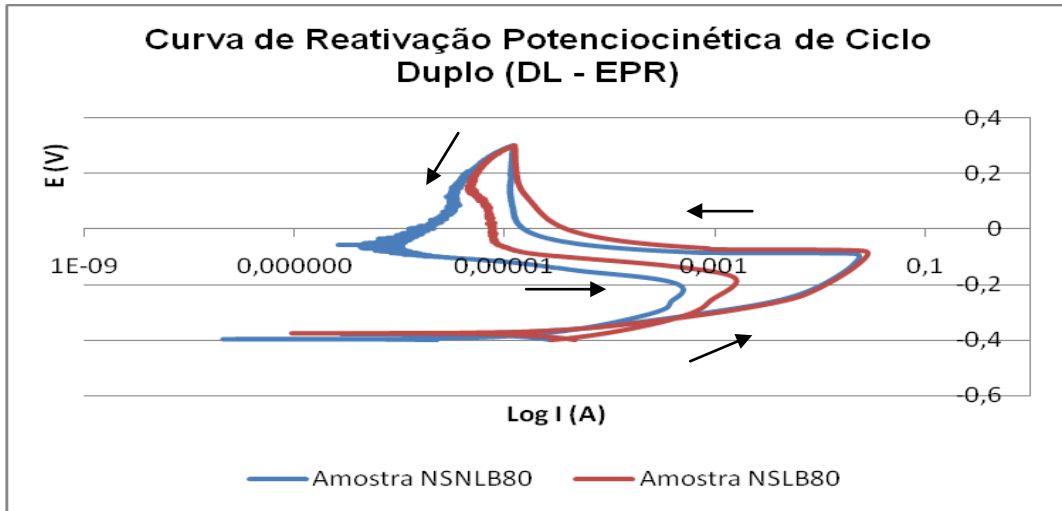


Figura 23 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras não solubilizadas, de bitola 80 mm, lixadas e não lixadas.

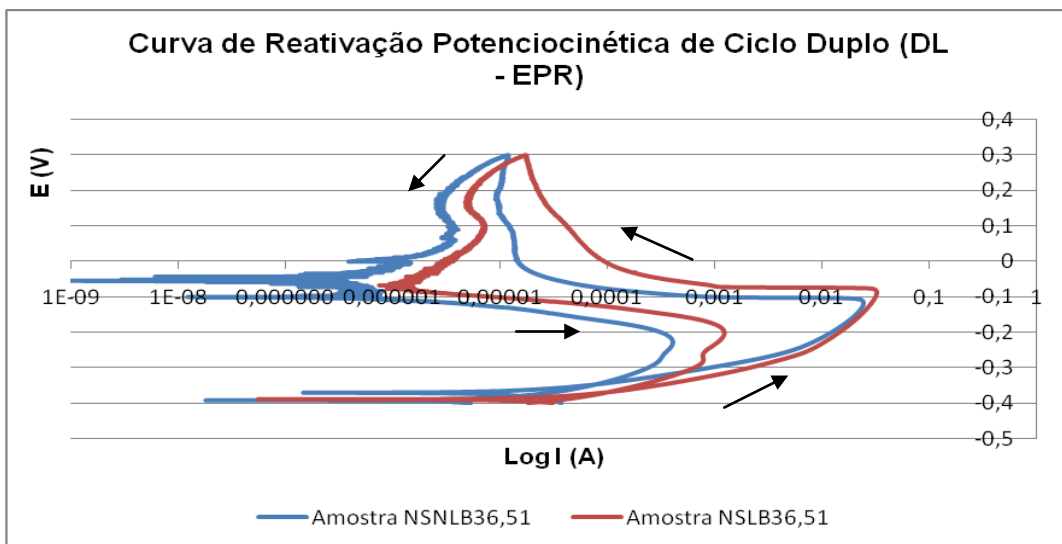


Figura 24 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras não solubilizadas, de bitola 36,51 mm, lixadas e não lixadas.

Percebe-se, de forma geral, em todas as situações mostradas acima que as amostras lixadas, independente da bitola, apresentam um grau de sensibilização maior se comparadas as não lixadas, pois a densidade de corrente de pico i_r é maior. O lixamento superficial das amostras, por deixar a superfície mais plana, que poderia levar a uma melhor homogeneidade, prejudica a fixação do filme passivo, levando a um rompimento mais

pronunciado quando da reativação. Entretanto, a corrente na reativação é sempre maior para as amostras não solubilizadas.

4.3.5 Efeito do tratamento térmico de solubilização

A Figura 25 e a Figura 26 mostram os resultados do ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo buscando verificar o efeito do tratamento térmico de solubilização no resultado de sensibilização. Para tanto, comparou-se uma amostra solubilizada, lixada de bitola 36,51 mm (SLB36,51) e uma amostra não solubilizada, lixada de bitola 36,51 mm (SLB36,51) – Figura 25. Também comparou-se uma amostra solubilizada, lixada de bitola 80 mm (SLB80) e uma amostra não solubilizada, lixada de bitola 80 mm (SLB80) – Figura 26.

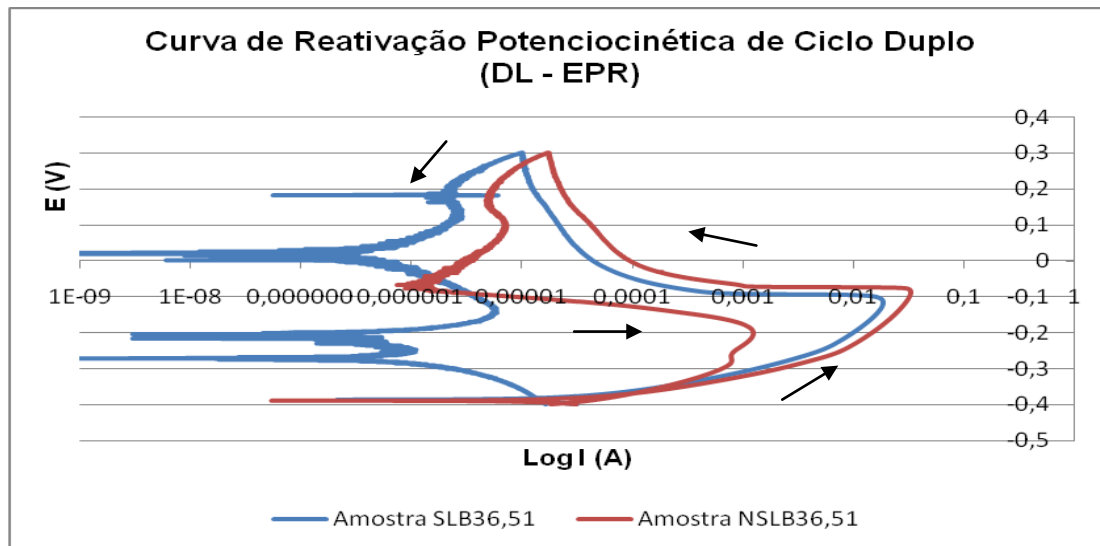


Figura 25 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, de bitola 36,51 mm, solubilizadas e não solubilizadas.

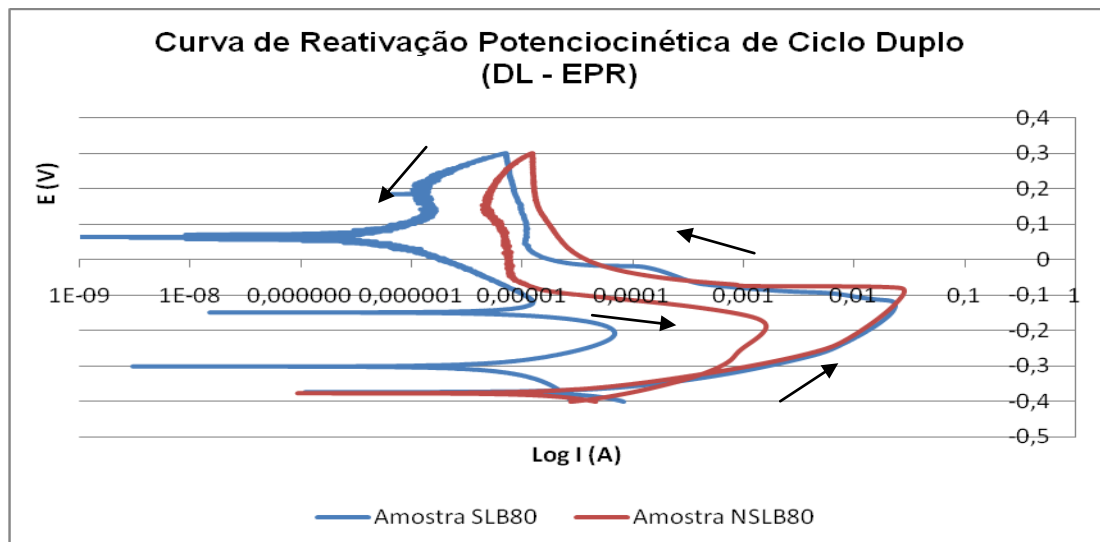


Figura 26 – Curva de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL – EPR) de amostras lixadas, de bitola 80 mm, solubilizadas e não solubilizadas.

Percebe-se, de forma geral, nas duas situações mostradas acima que as amostras não solubilizadas apresentam um grau de sensibilização maior se comparadas as solubilizadas, pois a densidade de corrente de pico i_r é maior.

Este fato pode ser explicado pelo percentual de carbono das amostras utilizadas terem atingido patamares próximos ao limite superior (0,03% de carbono em peso) para aços 304L durante sua fabricação na aciaria. Desta forma pode ocorrer com mais facilidade a formação de uma zona empobrecida em cromo ao longo dos contornos de grão, como consequência da precipitação, neste local, de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$). O tratamento térmico de solubilização é efetivo na solubilização dos carbonetos fazendo com que a probabilidade de uma corrosão intergranular seja diminuída.

4.4 Análise de imagem

4.4.1 Análise de imagem – Após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo

Ao final do teste eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo, análises de imagem via MEV foram realizadas nas amostras com e sem tratamento térmico de solubilização, não lixadas conforme apresentado na Figura 27 e na Figura 28, bem como nas amostras lixadas Figura 29 e Figura 30.

Também foram avaliados por EDS (sistema de energia dispersiva) pontos específicos em cada uma das amostras buscando identificar os principais elementos constituintes. É importante salientar que o elemento ferro foi excluído dos gráficos para facilitar análise dos demais elementos químicos constituintes das amostras.

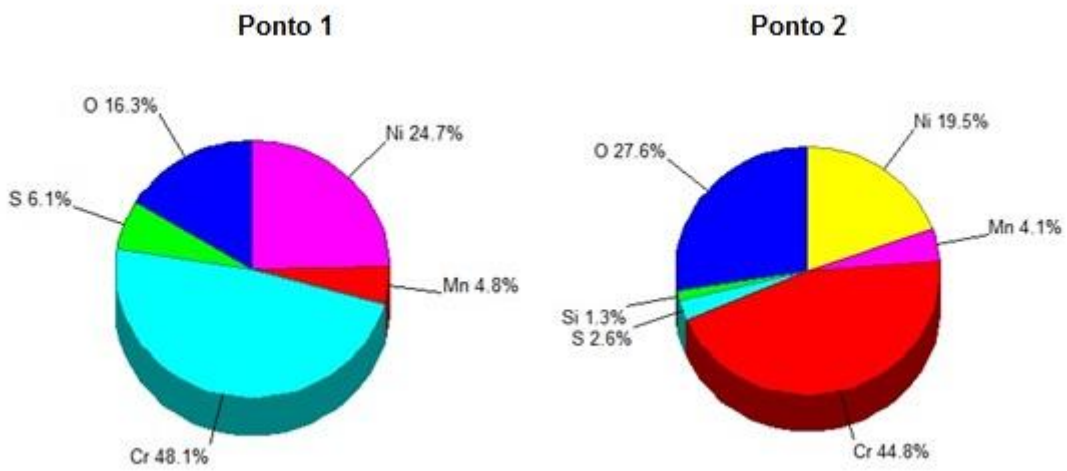
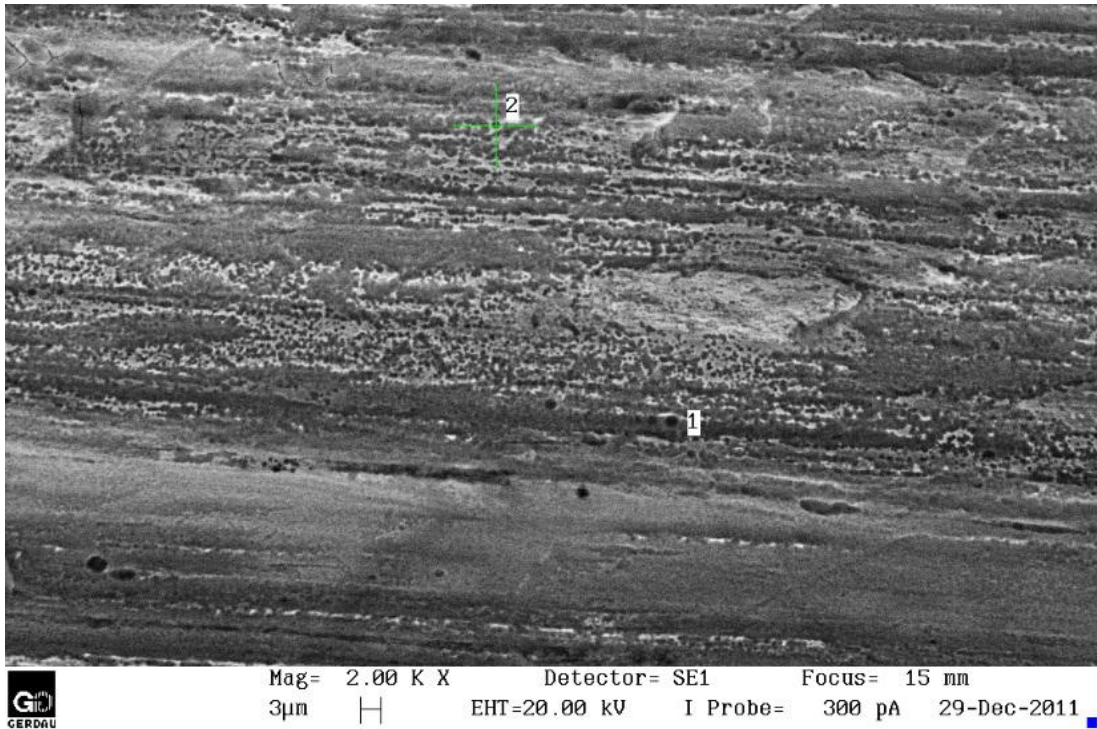


Figura 27 – MEV (2000X) da amostra do aço AISI 304L com tratamento de solubilização, bitola 36,51mm, não lixada após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR). EDS dos pontos 1 e 2.

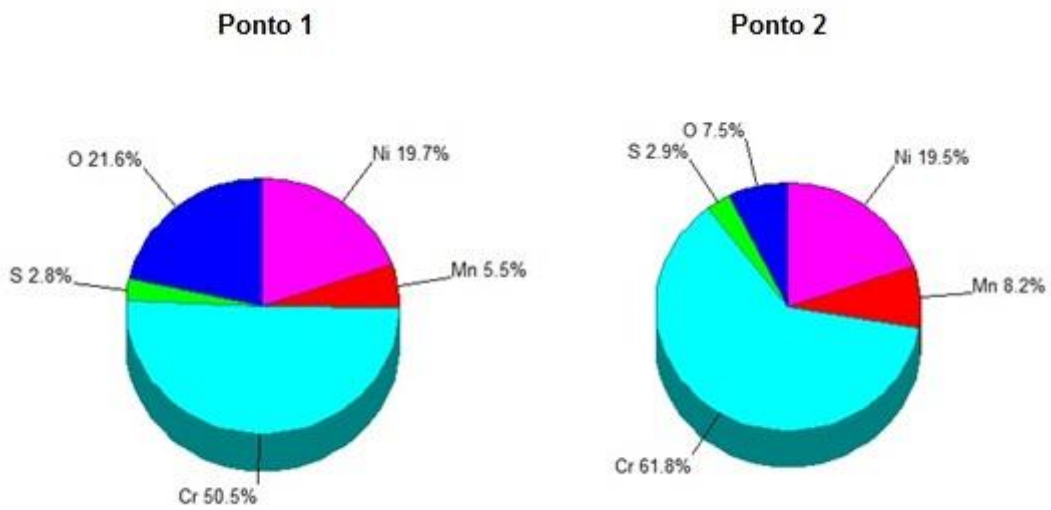
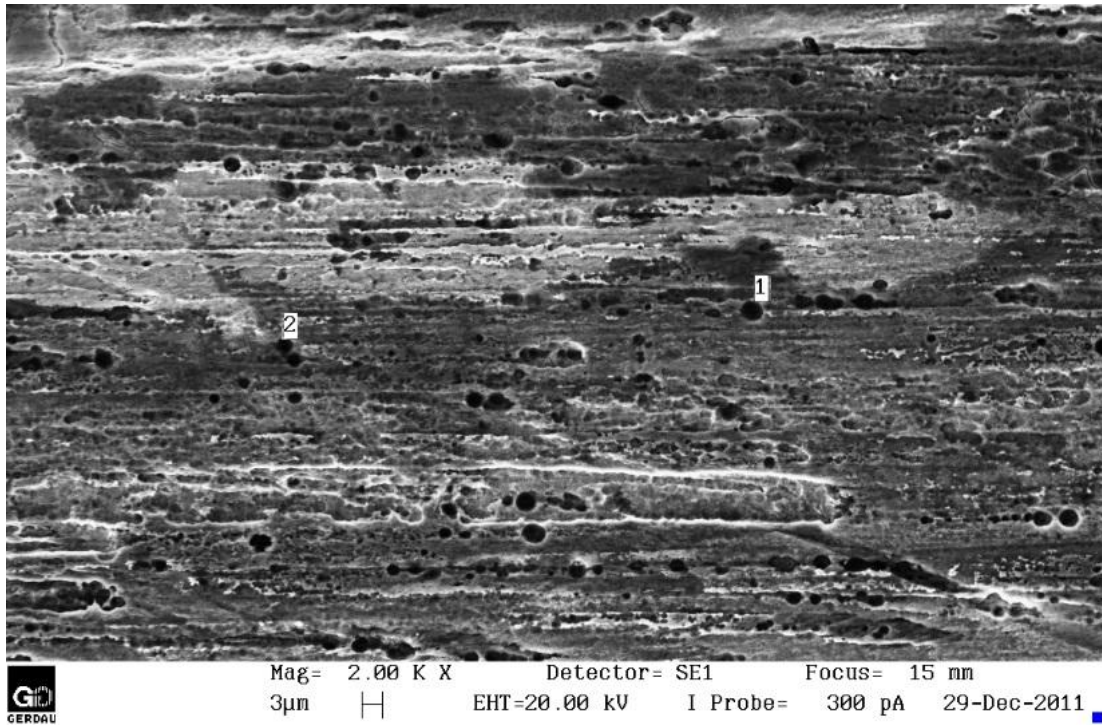


Figura 28 – MEV (2000X) da amostra do aço AISI 304L sem tratamento de solubilização, bitola 36,51mm, não lixada após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR). EDS dos pontos 1 e 2.

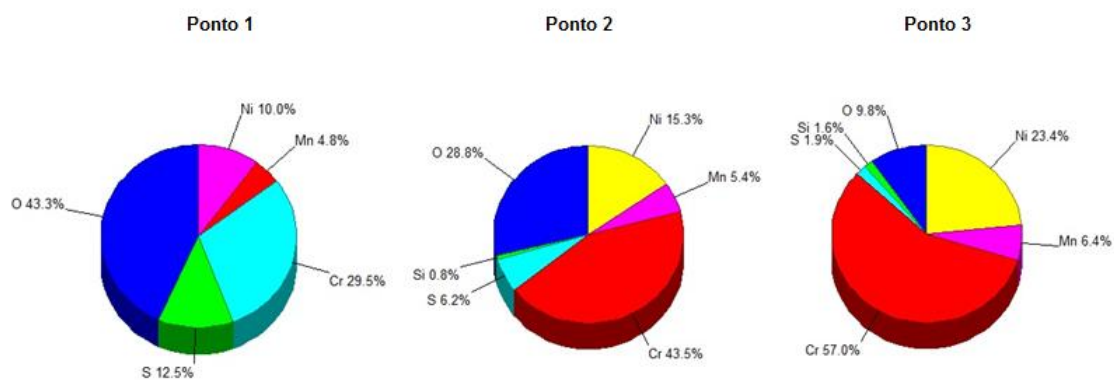
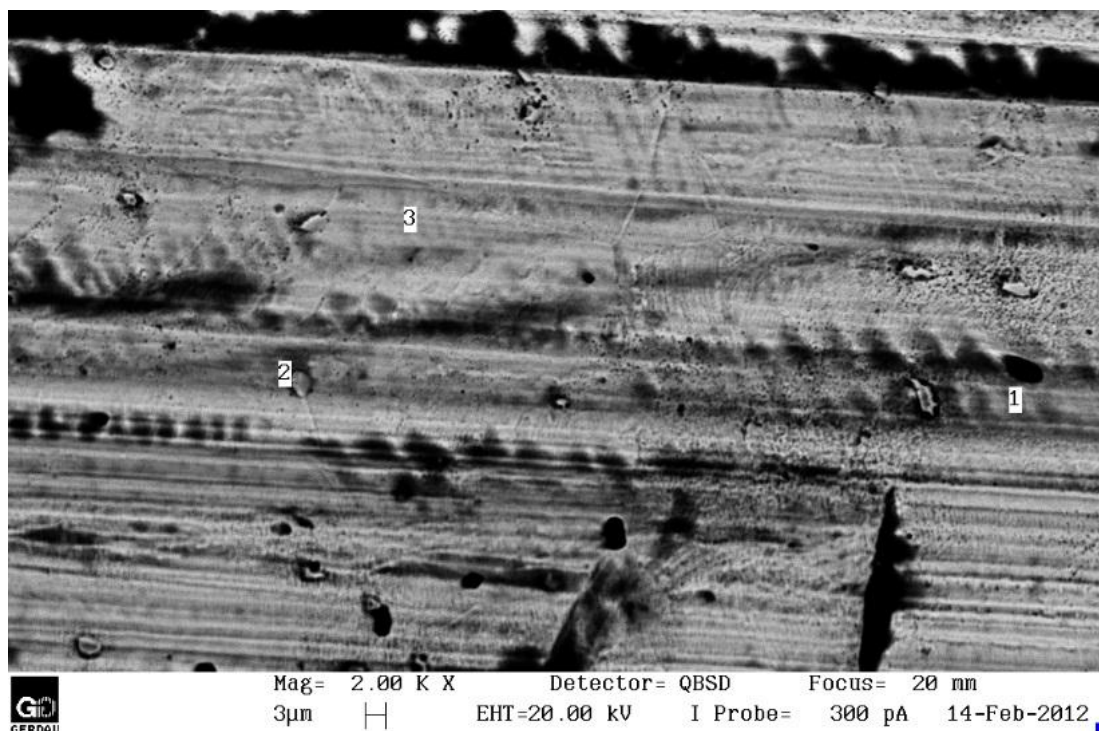


Figura 29 - MEV (2000X) da amostra do aço AISI 304L com tratamento de solubilização, bitola 36,51mm, lixada após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR). EDS dos pontos 1, 2 e 3.

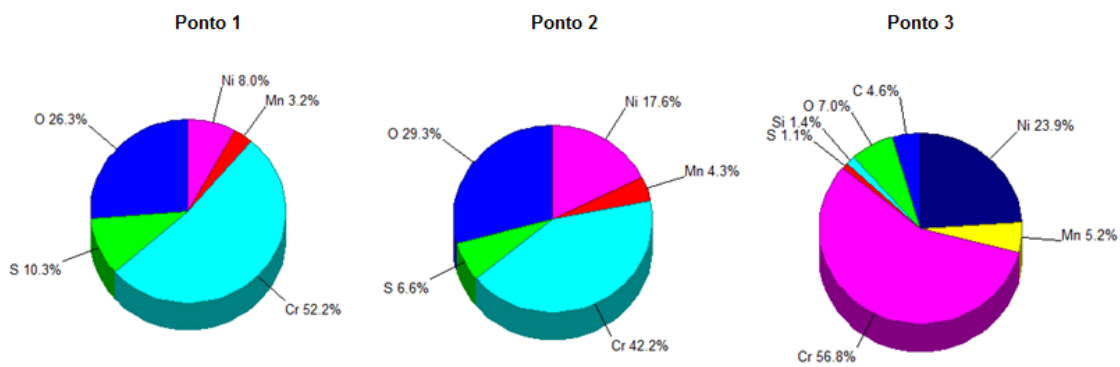
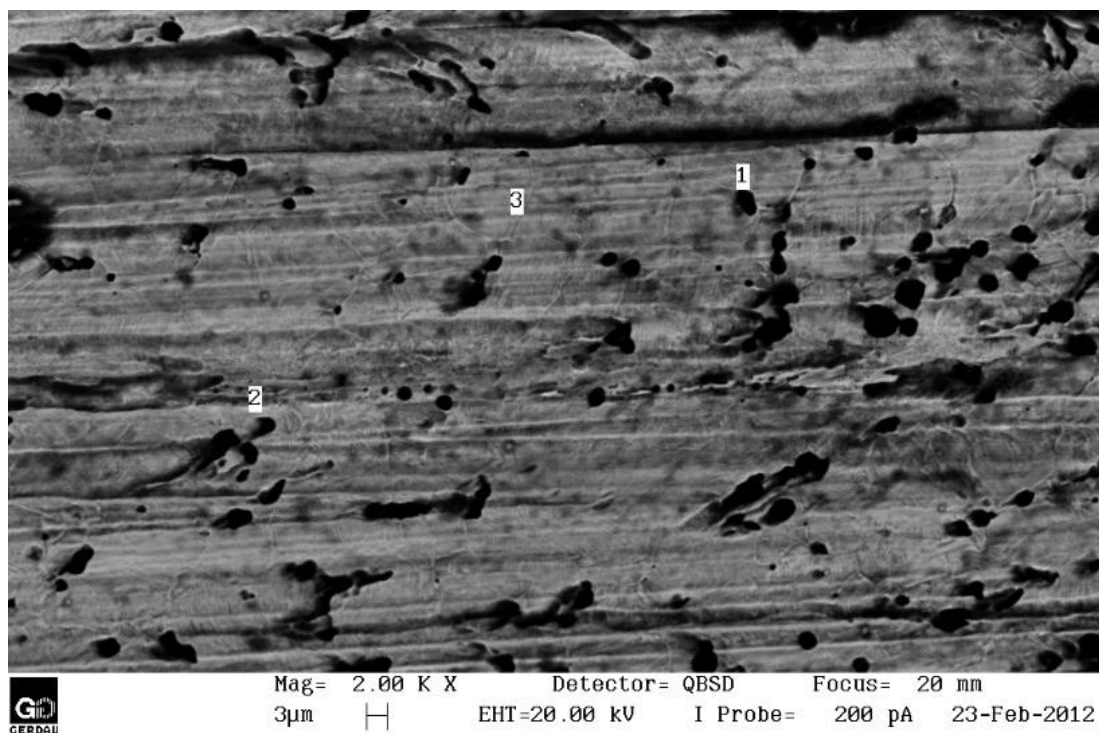


Figura 30 – MEV (2000X) da amostra do aço AISI 304L sem tratamento de solubilização, bitola 36,51 mm, lixada após ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo (DL – EPR). EDS dos pontos 1, 2 e 3.

Pode-se verificar nas imagens que a quantidade e o tamanho dos pites nas amostras não solubilizadas (Figura 28 e Figura 30) são muito maiores do que das amostras solubilizadas (Figura 27 e Figura 29).

Pode-se verificar também que as amostras não lixadas (Figuras 27 e 28) apresentam maior incidência de pites se comparado com as amostras lixadas (Figura 29 e Figura 30) possivelmente em função das imperfeições da superfície. Estas imperfeições podem gerar micro pilhas no material, intensificando os efeitos da corrosão.

Através da técnica de EDS buscou-se identificar a maior incidência de cromo nas regiões próximas a ocorrência de pites em função da precipitação de carbonetos.

4.4.2 Análise de imagem – Antes do ensaio eletroquímico de reativação potenciocinético de ciclo duplo

A Figura 31 e a Figura 32 mostram a micrografia de uma amostra do aço AISI 304L com tratamento térmico de solubilização, bem como a Figura 33 e a Figura 34 de uma amostra sem tratamento térmico de solubilização, ambas de bitola 36,51 mm.

A Figura 35 e a Figura 36 mostram a micrografia de uma amostra do aço AISI 304L com tratamento térmico de solubilização, bem como a Figura 37 e a Figura 38 de uma amostra sem tratamento térmico de solubilização, ambas de bitola 80 mm.

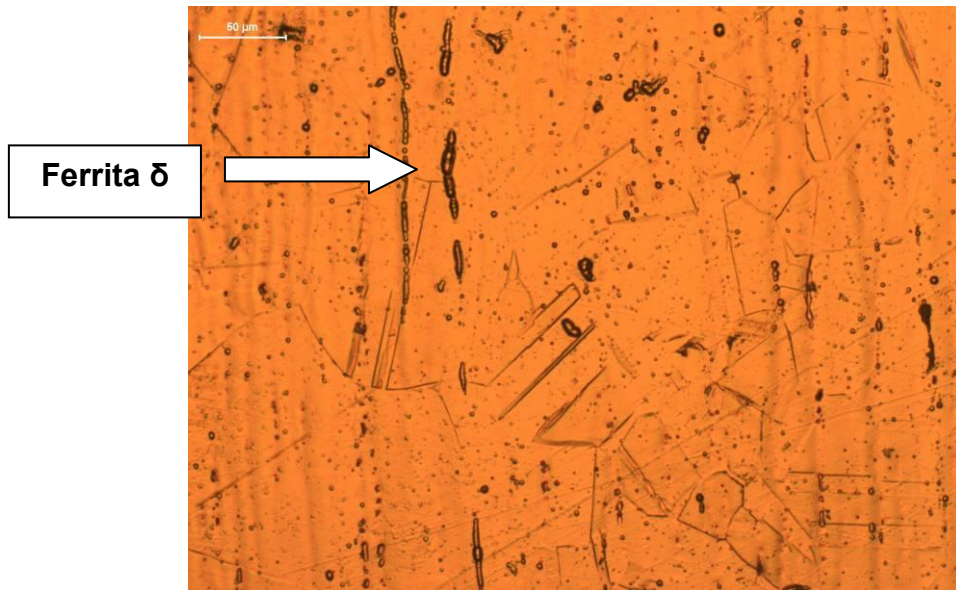


Figura 31 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L com tratamento térmico de solubilização de bitola 36,51 mm (200x).

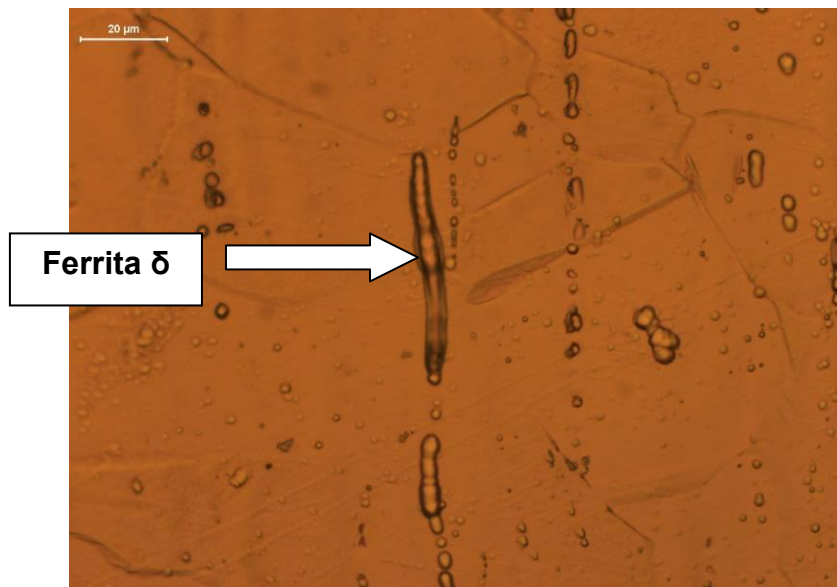


Figura 32 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L com tratamento térmico de solubilização de bitola 36,51 mm (500x).

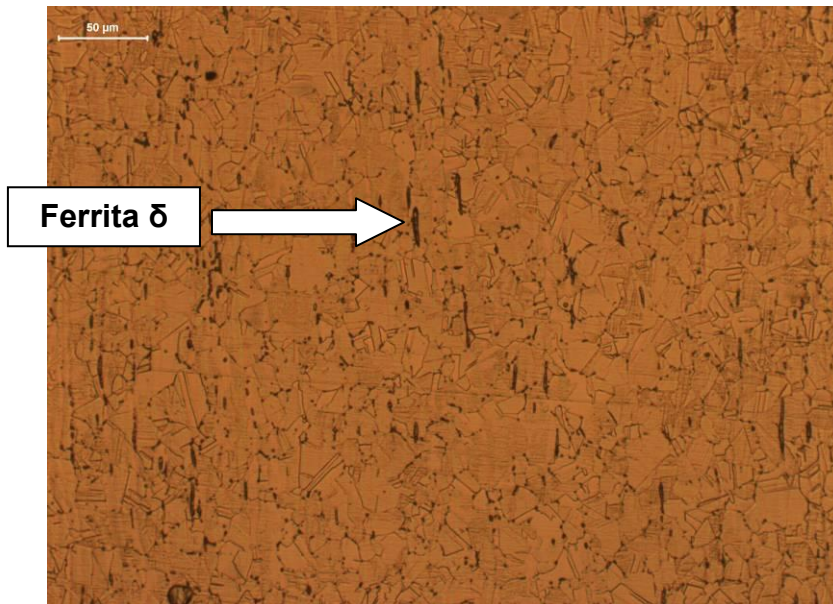


Figura 33 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L sem tratamento térmico de solubilização de bitola 36,51 mm (200x).

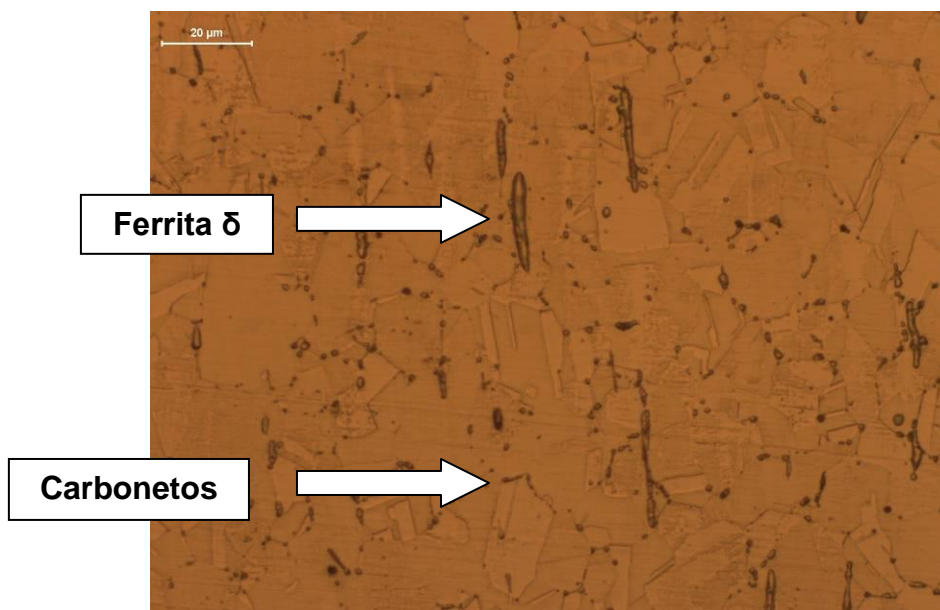


Figura 34 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L sem tratamento térmico de solubilização de bitola 36,51 mm (500x).

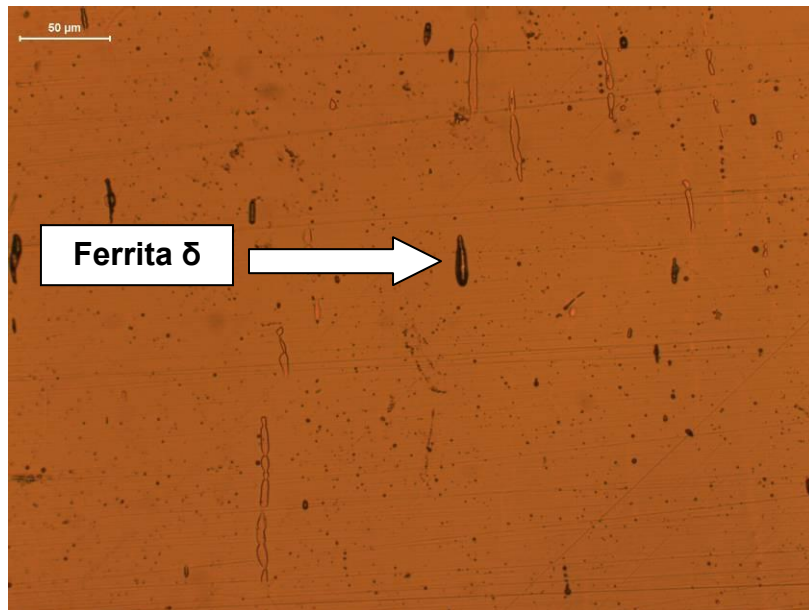


Figura 35 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L com tratamento térmico de solubilização de bitola 80 mm (200x).

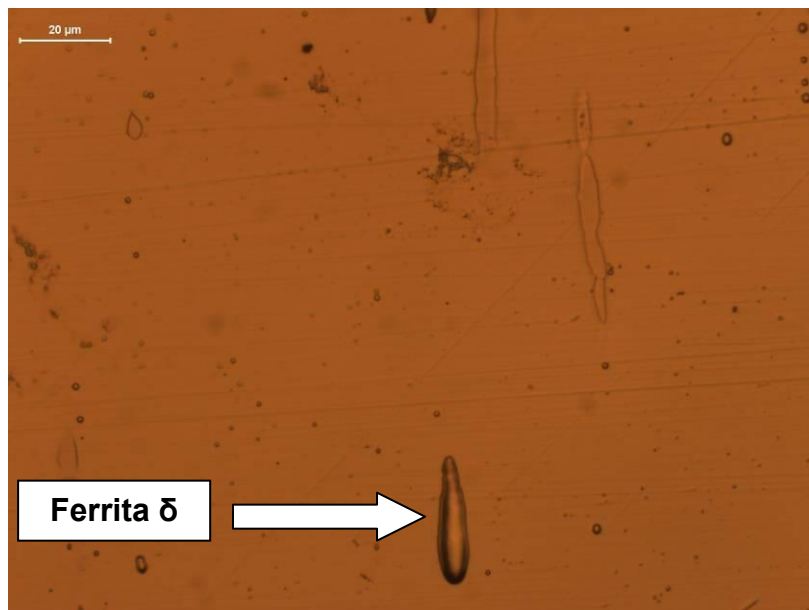


Figura 36 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L com tratamento térmico de solubilização de bitola 80 mm (500x).

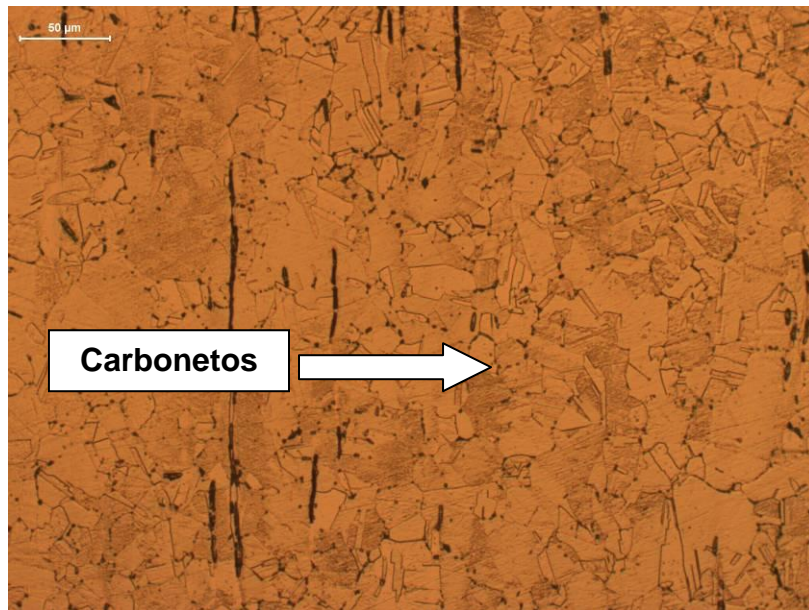


Figura 37 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L sem tratamento térmico de solubilização de bitola 80 mm (200x).

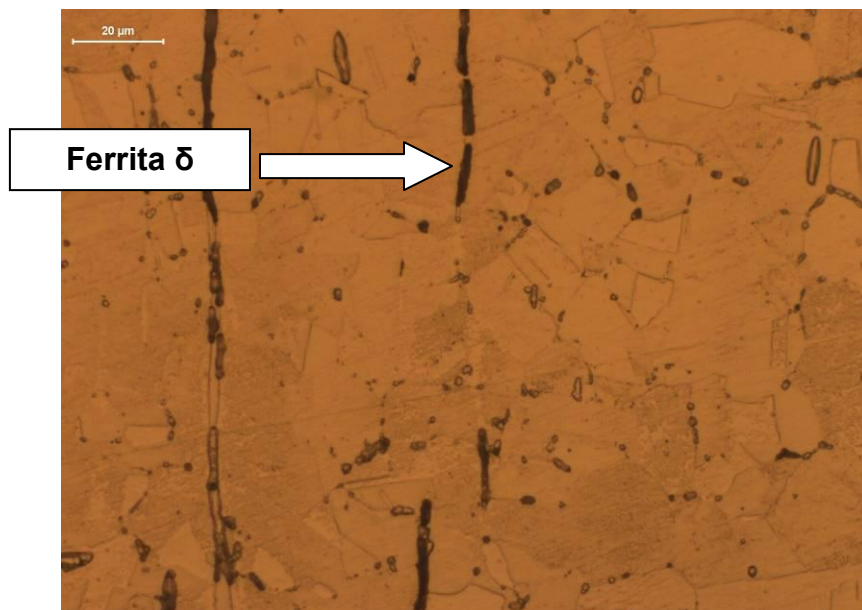


Figura 38 – Metalografia do aço inoxidável austenítico 304L sem tratamento térmico de solubilização de bitola 80 mm (500x).

Pode-se notar, em todos os casos apresentados acima, a presença de ferrita δ alinhada no sentido de laminação. Pode-se verificar também que a quantidade de ferrita δ diminui com o tratamento térmico de solubilização, porém este não é totalmente eficaz na sua remoção conforme Figura 31, Figura

32, Figura 35 e Figura 36. Bungardt, citado por Padilha (PADILHA 1994), em seu estudo sobre a ferrita δ relatou que essa é, geralmente, indesejável em aços inoxidáveis, devido a suas características magnéticas e de baixa resistência a corrosão.

Verifica-se também que há maior incidência de carbonetos no contorno de grão do material não solubilizado comparando-se com o material solubilizado, porém em pequena quantidade.

O tamanho de grão, para as amostras tratadas termicamente, é maior que para as amostras sem tratamento. Este fato se deve ao tratamento de solubilização, no qual o material é aquecido para homogeneização em temperaturas em torno de 1070°C. Assim, a estrutura tende a buscar um estado de menor energia, onde a diminuição da área total de superfície dos contornos de grão é uma forma de baixar a mesma.

A presença de carbonetos nas amostras não solubilizadas explica o comportamento de reativação eletroquímica observado anteriormente. A quantidade de carbonetos é pequena, se comparada a um aço inoxidável AISI 304, mas é suficiente para fornecer certa suscetibilidade à corrosão intergranular. A solubilização é, portanto necessária para suprimir esse problema. Entretanto, vale salientar que, se esse aço, mesmo que solubilizado, for submetido a um processo térmico na temperatura de sensibilização (como soldagem, por exemplo), os carbonetos podem se formar novamente e a suscetibilidade à corrosão intergranular poderá ser aumentada.

4.5 Análise das propriedades mecânicas

A Figura 39 e a Figura 44 apresentam os valores extraídos dos ensaios mecânicos realizados (ensaio de tração e dureza).

A Figura 39 e a Figura 42 apresentam os resultados do ensaio de tração onde se pode avaliar a tensão de ruptura (RT) e o limite de escoamento (LE) das amostras solubilizadas e não solubilizadas de bitola 36,51 mm e 80 mm respectivamente. Observando-se as amostras solubilizadas, pode-se perceber que não há diferenças significativas de RT e LE em função da localização da amostra dentro do forno. Entretanto, pode-se verificar que as amostras que não sofreram tratamento térmico de solubilização apresentam uma tensão de ruptura e um limite de escoamento maior quando comparadas com as amostras com tratamento térmico de solubilização.

A Figura 40 e a Figura 43 apresentam os resultados do ensaio de tração onde se pode avaliar a estrição e o alongamento das amostras solubilizadas e não solubilizadas de bitola 36,51 mm e 80 mm respectivamente. Percebe-se que houve aumento na estrição e no alongamento para as amostras que sofreram tratamento térmico de solubilização comparando-se com aquelas não tratadas termicamente. Além disso, percebe-se que há diferenças significativas com relação ao alongamento das amostras solubilizadas em função da posição no forno.

A Figura 41 e a Figura 44 apresentam os ensaios de dureza das amostras solubilizadas e não solubilizadas de bitola 36,51 mm e 80 mm respectivamente. Pode-se verificar que as amostras não solubilizadas apresentam dureza superior. Além disso, percebe-se que há diferenças significativas com relação à dureza das amostras solubilizadas em função da posição no forno, o que pode indicar que existem variações de temperatura dentro do forno e que estas têm influência sobre o material.

Os valores de dureza, limites de resistência e de escoamento mais baixos no material solubilizado podem ser resultado de uma maior dissolução de carbonetos existentes no interior dos grãos assim como resultado de seu maior tamanho de grão.

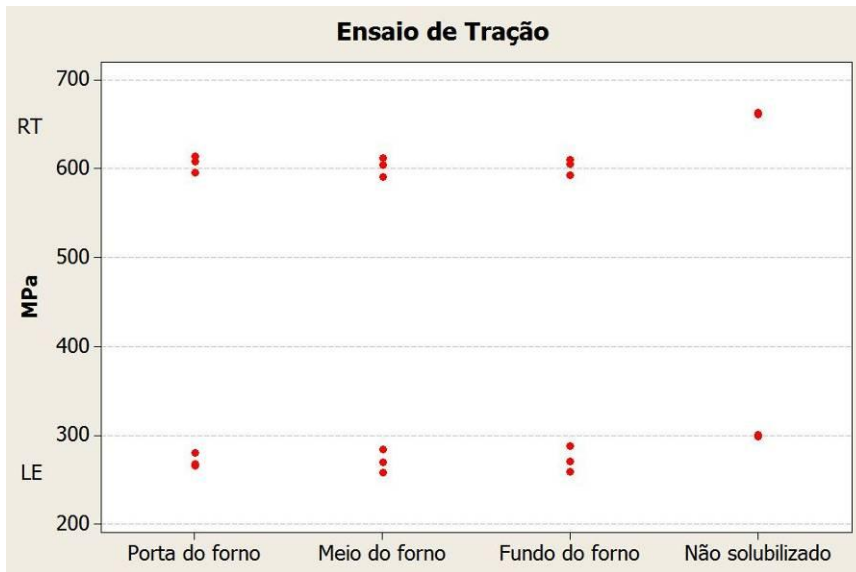


Figura 39 – Ensaio de tração para bitola 36,51 mm.

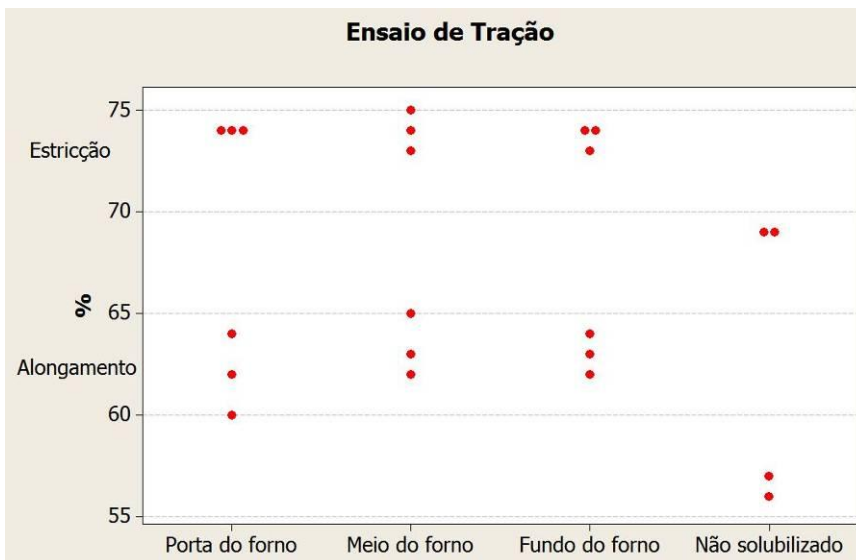


Figura 40 – Ensaio de tração para bitola 36,51 mm.

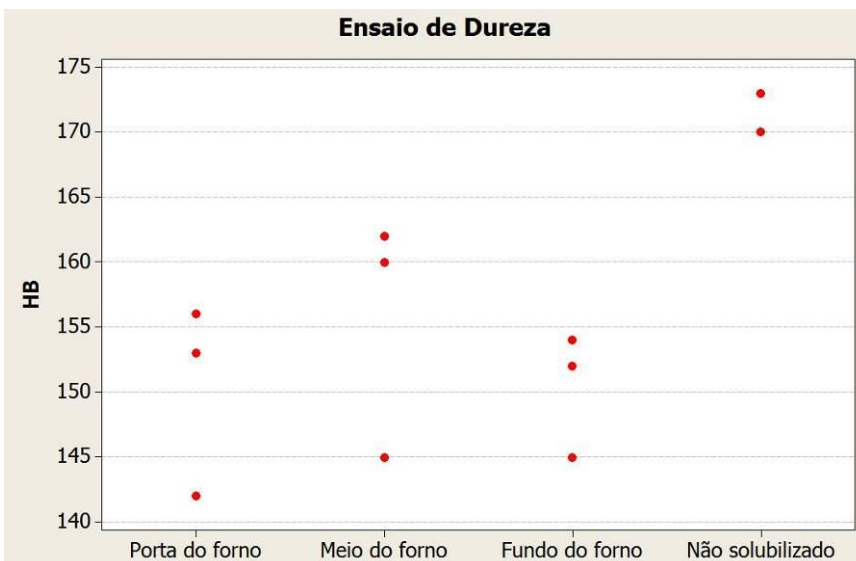


Figura 41 – Ensaio de dureza para bitola 36,51 mm.

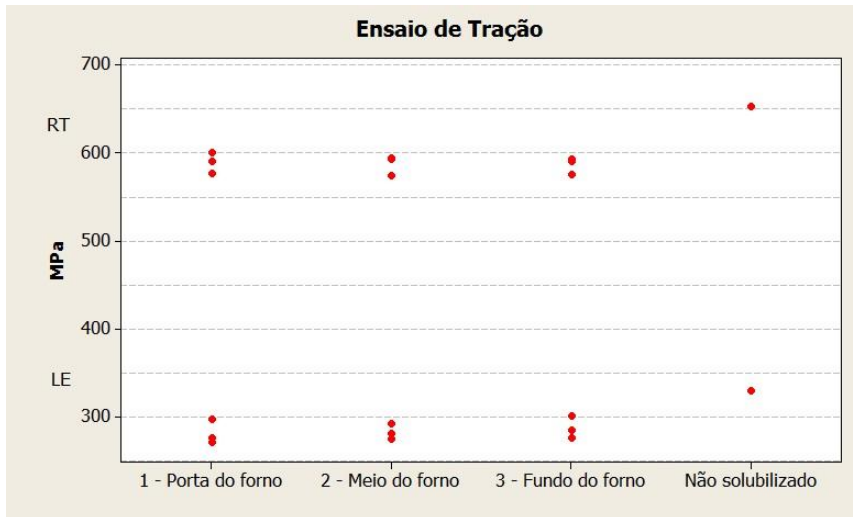


Figura 42 – Ensaio de tração para bitola 80 mm.

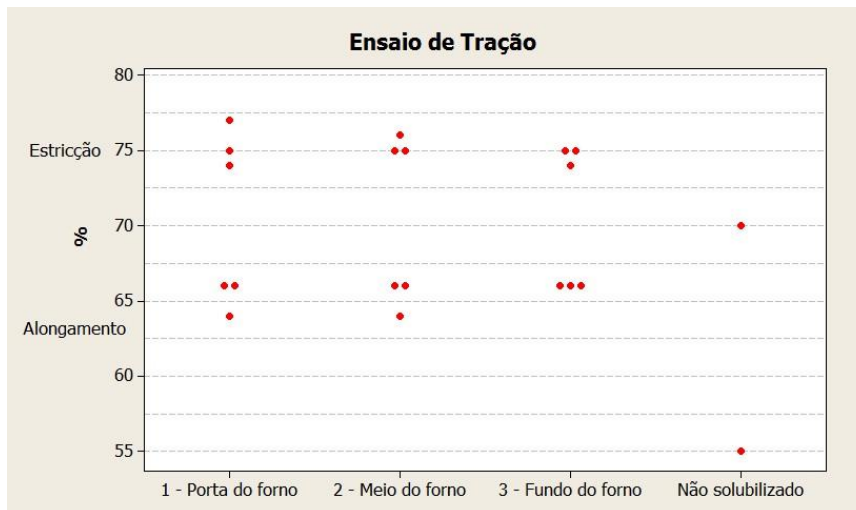


Figura 43 – Ensaio de tração para bitola 80 mm.

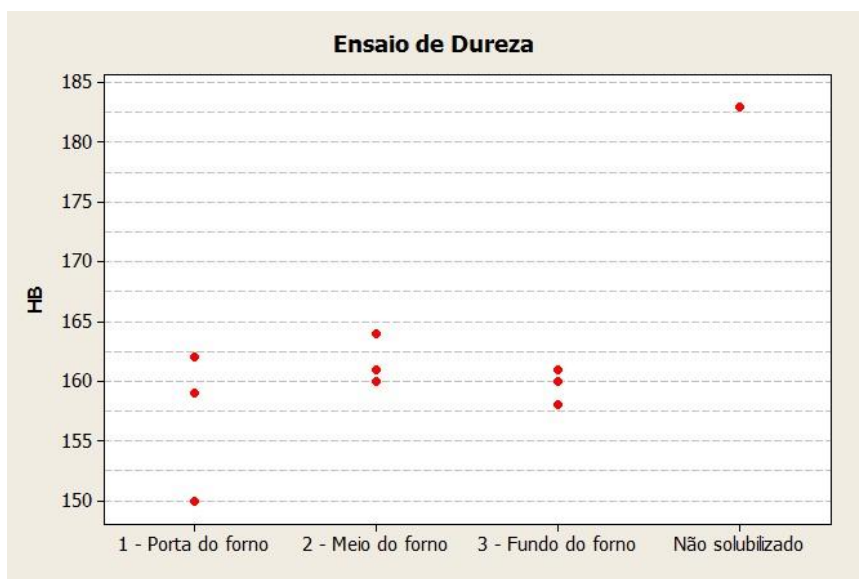


Figura 44 – Ensaio de dureza para bitola 80 mm.

5 CONCLUSÕES

Através dos ensaios de exposição a névoa salina, com objetivo de simular a atmosfera marinha em laboratório, verificou-se que não há diferenças significativas entre o aço AISI 304L com tratamento térmico de solubilização e o mesmo aço como recebido de laminação.

Através dos ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmicos, buscando avaliar o potencial de corrosão e o potencial de pite, verificou-se que não há diferenças significativas entre o aço AISI 304L com tratamento térmico de solubilização e o mesmo aço como recebido de laminação.

Através dos ensaios eletroquímicos de reativação potenciocinéticos, buscando identificar o grau de sensitização das amostras, verificou-se diferenças significativas entre o aço AISI 304L com tratamento térmico de solubilização e o mesmo aço como recebido de laminação. A relação i_r/i_a das amostras não solubilizadas é muito superior se comparado as amostras solubilizadas, o que indica maior grau de sensitização.

As análises morfológicas realizadas após os ensaios eletroquímicos de reativação potenciocinéticos demonstram que a incidência de pites é superior nas amostras não solubilizadas. Verificou-se também que as amostras não lixadas apresentam maior incidência de pites se comparado com as amostras lixadas, possivelmente em função das imperfeições da superfície.

As análises morfológicas realizadas antes dos ensaios eletroquímicos de reativação potenciocinéticos demonstram a presença de ferrita δ alinhada no sentido de laminação. Verificou-se também que a quantidade de ferrita δ diminui com o tratamento térmico de solubilização, porém este não é totalmente eficaz na sua remoção.

Pode-se notar também que há maior incidência de carbonetos no contorno de grão do material não solubilizado comparando-se com o material solubilizado, porém em pequena quantidade. O tamanho de grão, para as amostras tratadas termicamente, são maiores que das amostras sem tratamento.

As análises realizadas buscando avaliar as propriedades mecânicas das amostras não apresentaram diferenças importantes em função do tratamento térmico de solubilização. Pode-se verificar que os valores de dureza, limite de resistência e de escoamento mais baixos no material solubilizado, assim como maior alongamento e estrição, podem ser resultado de uma maior dissolução de carbonetos existentes no interior dos grãos assim como resultado de seu maior tamanho de grão.

Percebe-se que há diferenças significativas com relação à dureza das amostras solubilizadas em função da posição no forno, o que pode indicar que existem variações de temperatura dentro do forno e que estas têm influência sobre o material.

Os resultados indicam que o tratamento térmico de solubilização garante maior resistência à corrosão ao material. Desta forma, para que esta etapa do processo possa ser retirada, deve-se buscar redução nos teores de carbono durante a fabricação do aço AISI 304L na aciaria.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o teor máximo de carbono do aço AISI 304L que possibilite a retirada do tratamento térmico de solubilização sem prejuízo na resistência à corrosão.
- Avaliar a possibilidade de implementação de um processo de passivação após laminação para fortalecimento do filme passivo.
- Realizar estudos similares utilizando-se fio máquina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM. **Heat Treater's Guide – Practices and Procedures for Irons and Steels**, ASM, 2ª Edição, 2000.

ASM. **Stainless Steels, ASM Specialty Handbook**, ASM, 1994.

ASTM B 117. **Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.**

ASTM E 8M – **Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.**

ASTM E 10-07a - **Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials.**

ASTM G 108 – **Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304 L Stainless Steels.**

AYDOĞDU, G. H.; AYDINOL, M. K.. **Determination of Susceptibility to Intergranular Corrosion and Electrochemical Reactivation Behaviour of AISI 316L Type Stainless Steel**, Corrosion Science 48, p. 3565–3583, 2006.

BUERGER, G.R.; **Estudo dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento**, UDESC – Joinville – SC, Brasil.

CHIAVERINI, V.. **Aços e Ferros Fundidos**; Associação Brasileira de Metalurgia, 7ª ed., 1996.

COLOMBIER, L.; HOCHMANN, J.. **Stainless and Heat Resisting Steels**, Editora Edward Arnold Ltd, 1ª Edição em Inglês, 1967.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D.. **Corrosion Engineering**, New York: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1967.

ELETROMETAL Aços e Ligas Especiais.

GENTIL, V.. **Corrosão**. Rio de Janeiro, 2007.

IOPE. Disponível em <http://www.iope.com.br/3i_corrosao_3.htm>. Acesso em 15 jun. 2011.

ISHIDA, M. A.. **Avaliação Comparativa de Barras Laminadas do Aço AISI 316L Com e Sem Tratamento Térmico de Solubilização** – PPGEM, Porto Alegre – RS, Brasil, 2009.

JÚNIOR, M. W.. **Nitreção a Plasma do Aço ABNT 316L em Baixas Temperaturas**, Tese de Doutorado – PPGEMM, Porto Alegre – RS, Brasil, 2002.

LLEWELLYN, D. T.. **Steels: Metallurgy & Applications**, Editora Butterworth-Heinemann, 2ª Edição, 1994.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L.. **Recent Developments in Stainless Steels, Materials Science and Engineering R 65**, p. 39–104, 2009.

NBR 8094. **Materiais metálicos revestidos e não revestidos - Corrosão por exposição à névoa salina - Método de ensaio.**

NBR ISO 6892 – **Materiais Metálicos – Ensaio de Tração à temperatura ambiente.**

PANOSSIAN, Z.. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**, Volume II. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

SMITH, W. F.. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**, Editora McGraw-Hill, 3ª Edição, 1998.

SOURMAIL, T.. **Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels**; Literature review, 2001.

VILELA, A.. **Apostila de Processos Siderurgicos II**. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia – PPGE3M, 2011.

VILELA, A.. **Apostila de Fundamentos da Fabricação do Aço**. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia – PPGE3M, 2011.

WOLYNEC, S.. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.