

CORROSÃO POR PITE EM MEIO CONTENDO CLORETO E SULFATO: INOXIDÁVEIS 298 E 439¹

Felipe Fonseca de Oliveira Lima²
José Wilmar Calderón Hernández³
Neusa Alonso-Falleiros⁴

Resumo

O estudo foi realizado para os aços inoxidáveis austenítico 298 e ferrítico AISI 439, onde o primeiro se caracteriza por conter Mn e Cu, além de Ni, e o segundo pelas adições de Ti e Nb. Amostras de aço inoxidável austenítico Fe-17Cr-5,8Mn-4,6Ni-1,6Cu (298) e de ferrítico Fe-17Cr-0,17Ti-0,15Nb (AISI 439) foram submetidas a ensaios potenciodinâmicos, em eletrólitos contendo NaCl (0,1M, 0,2M, 0,4M e 0,6M) mais Na₂SO₄ em teor fixo de 0,1M. Ambos os aços apresentam uma variação do potencial de pite decrescente em relação ao teor de cloreto, como esperado. O comportamento dos aços foi similar nas soluções mais concentradas de cloreto; no entanto, na concentração de 0,1M NaCl, encontrou-se uma diferença entre o potencial de pite dos aços, onde o AISI 439 teve melhor desempenho. Além disso, a dispersão entre os valores de potenciais de pite, para o AISI 439, foi menor que a dispersão encontrada para o 298. Em soluções com menores concentrações de cloreto é, portanto, esperado melhor desempenho do aço AISI 439, comparativamente ao 298.

Palavras-chave: Corrosão por pite; Cloreto; Sulfato; Aço cromo-manganês; AISI 439.

PITTING CORROSION IN MEDIA CONTAINING CHLORIDE AND SULPHATE: 298 AND 439 STAINLESS

Abstract

The study was conducted for 298 austenitic stainless steels and AISI 439 ferritic, where the first is characterized by containing Mn, Cu, and Ni, and the second by the additions of Ti and Nb. Samples of austenitic stainless steel Fe-17Cr-5.8Mn-4.6Ni-1.6Cu (298) and ferritic Fe-17Cr-0.17Ti-0.15Nb (AISI 439) were tested by potentiodynamic polarization in electrolytes containing NaCl (0.1 M, 0.2 M, 0.4 M and 0.6 M) over Na₂SO₄ content fixed in 0.1 M. Both steels show a variation of pitting potential for decreasing the chloride content, as expected. The behavior of the steels was similar in the more concentrated solutions of chloride, however, the concentration of 0.1 M NaCl showed a difference between the pitting potential of steels, where the AISI 439 had better performance. Moreover, the dispersion between the values of pitting potential for the AISI 439, was lower than the dispersion found for the 298. In solutions with lower concentrations of chloride is therefore expected better performance of steel AISI 439, compared to 298.

Key words: Pitting corrosion; Chloride; Sulphate; Chromium-manganese steel; AISI 439.

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

² Aluno de Graduação do Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

³ Aluno de Pós-Graduação do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais de EPUSP.

⁴ Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são aços conhecidos por sua resistência à corrosão, por isso são tão importantes na indústria em geral. Este trabalho pretende contribuir para ampliar os conhecimentos sobre a resistência a corrosão por pite de dois aços inoxidáveis ainda pouco estudados pela literatura: o AISI 439, da família de inoxidáveis ferríticos e um aço Cr-Mn-Ni-Cu (designado 298) da família dos inoxidáveis austeníticos.

A adição de Cr ao aço carbono resultou no aparecimento dos aços inoxidáveis ferríticos.⁽¹⁾ O nome é devido a sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, que é a mesma do ferro em temperatura ambiente. Algumas especificações podem conter Ti, Nb e Mo para conferir propriedades particulares de resistência mecânica e à corrosão. Este é o caso do AISI 439, que contém Ti e Nb.

O Ni é o principal elemento estabilizador da fase austenítica dos aços inoxidáveis e tem tido um histórico comercial de fortes oscilações; nos últimos 5 anos o valor da tonelada oscilou entre 12.000 e 52.000 US \$ aproximadamente, segundo a bolsa de Londres, LME (*London Metal Exchange*).⁽²⁾ No entanto, não é o único elemento com esta função. O Mn é um elemento que pode ser considerado como possível substituto do Ni, uma vez que este elemento também é austenizante. Além disso, o Brasil está dentro do grupo dos cinco maiores produtores de Mn no mundo,⁽³⁾ os aços inoxidáveis austeníticos contendo Mn como elemento austenizante, em substituição à parte do teor de Ni, são conhecidos como aços da série 200. Foi desenvolvida nos anos trinta, tornando-se conhecida durante a guerra da Coréia devido a escassez de Ni, e era utilizado apenas com fins militares. A nova escassez do Ni, na década de 1970, trouxe de volta a procura por estes aços. Com a tecnologia AOD, recém inventada na época, a adição de N, que é outro elemento autenizante, foi facilitada e também mais lucrativa, comparativamente à adição de Mn. Entretanto, novamente com o fim da escassez de Ni, voltou-se a utilizar os aços da série 300. Durante os seguintes trinta anos o aço 304 se consolidou como o aço padrão da família dos aços inoxidáveis. Nos anos oitenta e noventa os aços da série 200 eram utilizados apenas em aplicações específicas onde era necessária a combinação de alta resistência (aproximadamente 30% maior que a do 304) e alta ductilidade.^(4,5)

Este trabalho está focado na avaliação da resistência à corrosão por pite, a qual consiste de uma forma de ataque localizado que, após a quebra da película passiva, gera cavidades isoladas no material metálico, permanecendo o restante da superfície inalterada. Normalmente os pites são mais profundos do que largos. Após nucleação do pite, seu crescimento ocorre por mecanismo auto-catalítico, onde a dissolução de íons de metal atrai íons cloreto, promovendo a hidrólise da água e consequente acidificação do eletrólito no interior do pite. Entre as teorias de nucleação de pite encontram-se a teoria da adsorção e a teoria termodinâmica em termos da adsorção competitiva de íons cloreto e oxigênio; além disso, o efeito do potencial de eletrodo sobre a concentração crítica de íon cloreto adsorvida leva à definição do potencial de pite (Ep): potencial no qual pelo menos um pite nucleia e cresce estavelmente.⁽⁶⁾

Assim, este trabalho pretende ampliar os conhecimentos do efeito de diferentes concentrações de cloreto sobre a resistência à corrosão por pite, dos aços inoxidáveis austenítico Cr-Mn-Ni-Cu, 298, e ferrítico Cr-Ti-Nb, AISI 439.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas nesta pesquisa chapas laminadas a quente de aços inoxidáveis identificadas por 298 (austenítico Cr-Mn-Ni-Cu) e AISI 439 (ferrítico contendo Ti e Nb). As amostras tinham dimensões de aproximadamente 300mm de comprimento e 240 mm de largura. As composições químicas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos aços 298 e AISI 439

| | C | Cr | Ni | Mn | Si | P | S | Nb | Ti | Cu | Co | Mo | N ₂ |
|----------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| 298 | 0,029 | 17,17 | 4,64 | 5,82 | 0,32 | 0,035 | 0,002 | -- | 0,004 | 1,564 | 0,047 | 0,023 | 0,061 |
| AISI 439 | 0,016 | 17,07 | 0,16 | 0,195 | 0,189 | 0,032 | 0,006 | 0,154 | 0,173 | 0,013 | 0,024 | 0,010 | 0,015 |

As amostras foram recortadas em tiras, com dimensões aproximadas de 200mm x 50mm. Cada tira foi lixada até lixa #600 para remoção dos defeitos superficiais e dos efeitos do acabamento superficial de fábrica.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula eletrolítica plana, conforme mostra a Figura 1.

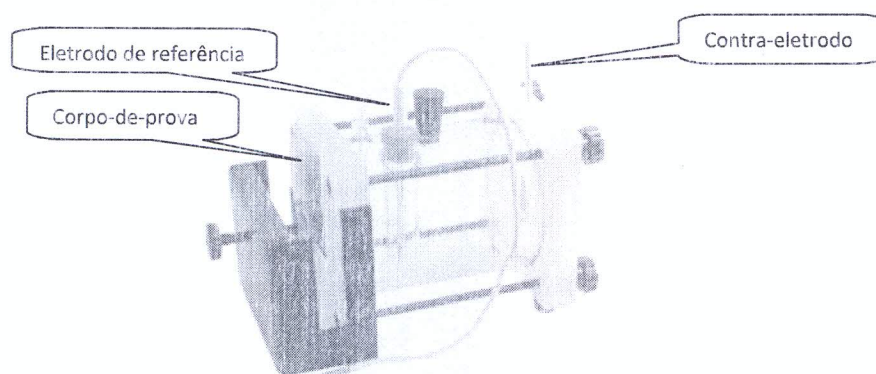


Figura 1. Célula eletrolítica plana utilizada no levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram levantadas em eletrólito contendo concentrações de 0,1 M, 0,2 M, 0,4 M, 0,6 M de NaCl, todas com teor fixo de 0,1 M de Na₂SO₄. A adição de Na₂SO₄ teve o objetivo de tornar os eletrólitos um pouco menos agressivos, de modo a permitir uma boa distinção do efeito das adições de cloreto sobre o Ep. O Na₂SO₄ tem a capacidade de inibir a corrosão por pite em meio contendo cloreto.⁽⁷⁾ Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram feitos em célula plana, que expõe ao eletrólito uma superfície de 1 cm². Como os corpos-de-prova tinham o formato de tiras, os ensaios foram feitos com espaçamentos de cerca de 2 cm de centro a centro da superfície circular ensaiada. Cada material (298 e AISI 439) foi submetido a uma série de ensaios nas diferentes concentrações. Foram realizadas pelo menos cinco repetições de cada condição, de modo a permitir a obtenção de valores médios e seus desvios-padrão.

A célula plana foi conectada a um potenciostato PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A. O controle da polarização e a coleta dos dados foram realizados através do software 352 SoftCorr III. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de prata / cloreto de prata (Ag/AgCl) e como contra-eletródo foi empregada uma rede de platina, produzida com finos fios de platina de modo a originar significativa

área para a reação gasosa, o eletrodo de trabalho foi o próprio corpo-de-prova que é fixado mecanicamente à célula a qual é preenchida com o eletrólito. As condições de polarização foram: após 300s de imersão é iniciada a polarização anódica a partir do potencial de corrosão com velocidade de varredura constante de 1 mV.s^{-1} até ser atingida uma densidade de corrente de aproximadamente 1 mA.cm^{-2} . Nessa densidade de corrente tem-se pelo menos um pite crescendo continuamente. Com isso pode-se determinar o potencial de nucleação de pite (E_p) que é aquele onde a densidade de corrente aumenta bruscamente a partir de seus valores passivos. Ao término do ensaio, o corpo-de-prova era retirado da célula, lavado com água corrente e álcool, seguido de secagem com jato de ar.

Para identificação da microestrutura dos aços, empregou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para identificação da microestrutura do aço austenítico 298 empregou-se a prática A da norma ASTM A262. A prática A consta de polimento com pasta de diamante até $1 \mu\text{m}$ e ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, com densidade de corrente de 1 mA.cm^{-2} , por 90 segundos. Em princípio, a prática A revela a presença de carbonetos de Cr intergranulares, mas também é uma prática interessante para revelar a microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos.⁽⁸⁾

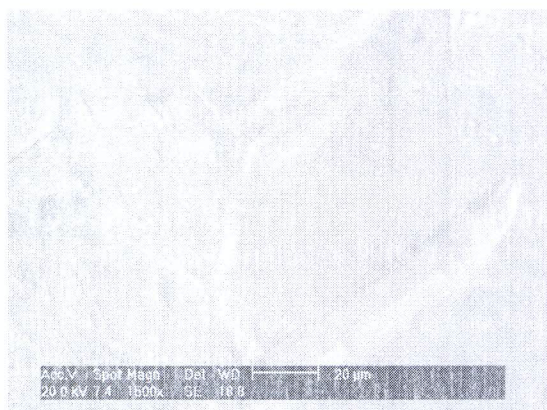
Analogamente, a microestrutura do aço AISI 439 foi examinada, em MEV, após aplicação da prática W Norma ASTM A 763-93(2009), cujo procedimento é semelhante à da prática A.⁽⁹⁾

3 RESULTADOS

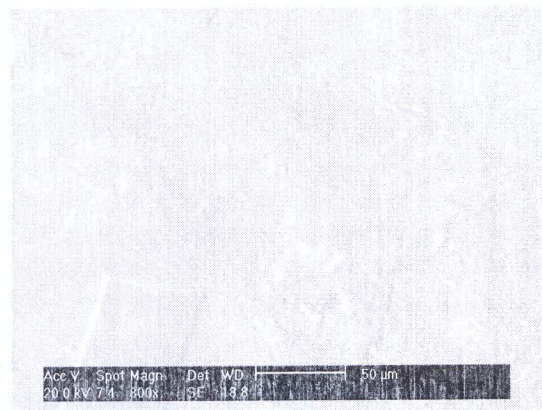
Os exames microestruturais do aço 298 estão apresentados na Figura 2 e do aço AISI 439, na Figura 4.

A Figura 2 mostra que o aço 298 apresenta grãos recristalizados de austenita e maclas de recozimento, sem sinais de valas que indicariam a presença de carbonetos de Cr. Essa microestrutura é denominada de estrutura tipo “degraus” e indica que o material está livre de carbonetos de Cr inter e intragranulares.

A Figura 2 também mostra a presença de uma fase precipitada, na direção de laminação, que foi identificada como ferrita, através de difração de raios x (Figura 3).



a) 298 - 1500x



b) 298 - 800x

Figura 2. Imagens de elétrons secundários para o aço 298 após da prática A da norma ASTM A262. Nota-se a presença de grãos de austenita, com contornos de grão livres de precipitação (estrutura em degraus). Nota-se também a precipitação de uma fase alinhada na direção de laminação (em (b)), identificada como ferrita (Figura 3).

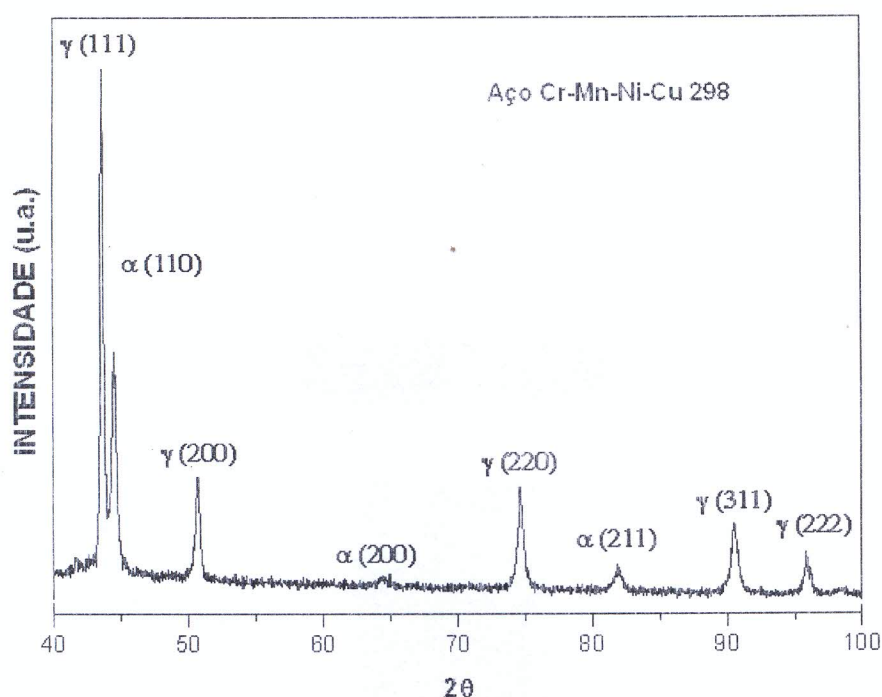
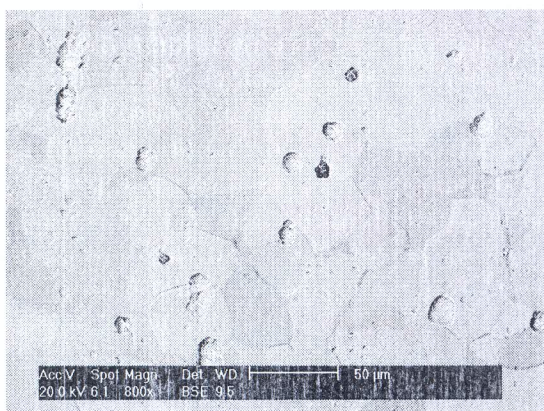
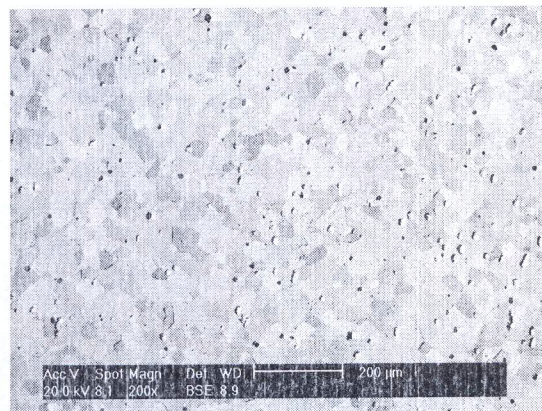


Figura 3. Difração de raios x para o aço 298. Nota-se a presença de austenita (γ) e ferrita (α).

A Figura 4 apresenta os exames microestruturais do aço AISI 439 após prática W da ASTM A763. Nota-se que a microestrutura é constituída por grãos de ferrita recristalizados e que o aço AISI 439 também está livre de precipitação de carbonetos de Cr nos contornos de grão, uma vez que estes apresentaram a forma de “degraus”. A micrografia apresenta ainda inúmeras cavidades, indicando remoção e/ou dissolução pelo ataque eletrolítico com ácido oxálico, de inclusões ou de outras fases precipitadas (eventualmente, carbonetos de Nb, Ti ou fases precipitadas com estes elementos, podendo ainda, embora pouco provável, uma parte ser constituída de carbonetos de Cr).



a) AISI 439 - 800x



b) AISI 439 - 200x

Figura 4. Imagens de elétrons retroespalhados para o aço AISI 439 após prática W da norma ASTM A763. Notam-se grãos de ferrita recristalizados e contornos de grão livres de precipitação (estrutura em degraus).

A forma típica das curvas de polarização potenciodinâmica está apresentada na Figura 5, para o eletrólito de (0,6M NaCl + 0,1M Na₂SO₄). Nota-se que as curvas

apresentam boa definição do E_p , sendo que em alguns casos, ocorrem oscilações da densidade de corrente passiva nos potenciais próximos ao E_p , (aço AISI 439), o que provavelmente indica a formação de pites instáveis.

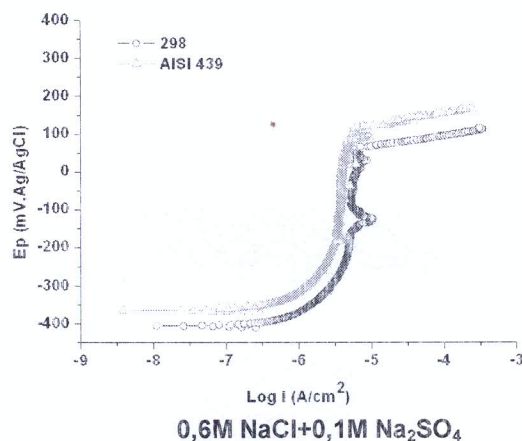


Figura 5. Exemplos de curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os aços 298 e AISI 439 em (0,6M NaCl + 0,1M Na₂SO₄).

A partir das curvas de polarização potenciodinâmica, foram obtidos os valores de E_p , determinados os valores médios e desvios-padrão e construído o gráfico da Figura 6. Nota-se que o E_p decresce quando o teor de cloreto aumenta para os dois aços e que o comportamento é muito semelhante entre eles, diferindo apenas na concentração mais baixa de cloreto (0,1M NaCl+0,1M Na₂SO₄), onde o aço AISI 439 apresentou melhor resistência à corrosão por pite.

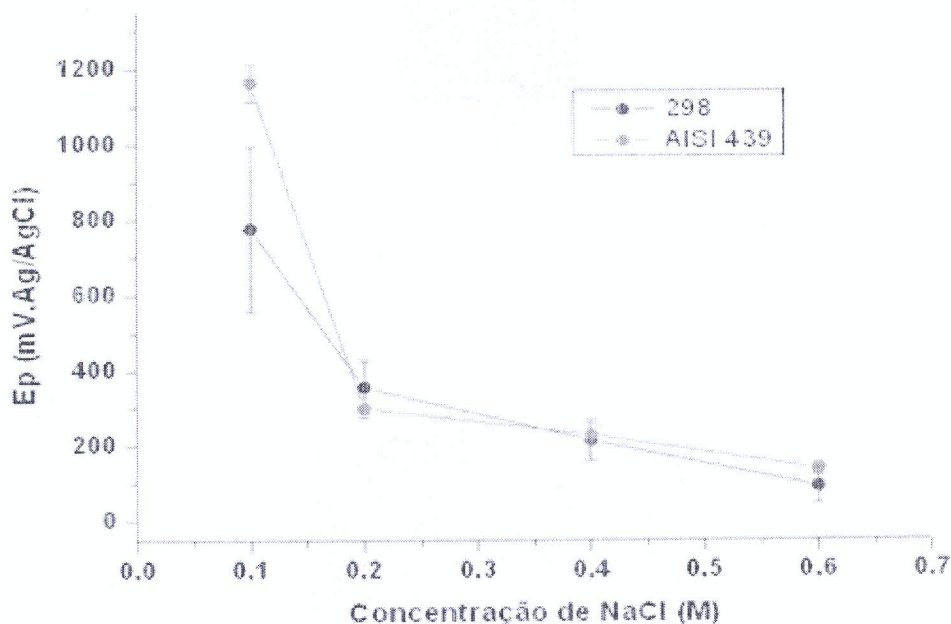


Figura 6. Variação do E_p em função do teor de cloreto, em eletrólitos com teor constante de sulfato (0,1M Na₂SO₄), para os aços 298 e AISI 439.

Os pites obtidos apresentaram a mesma morfologia para os dois aços em todas as condições: tinham aspecto circular e eram relativamente profundos. A Figura 7 apresenta exemplos da morfologia dos pites.

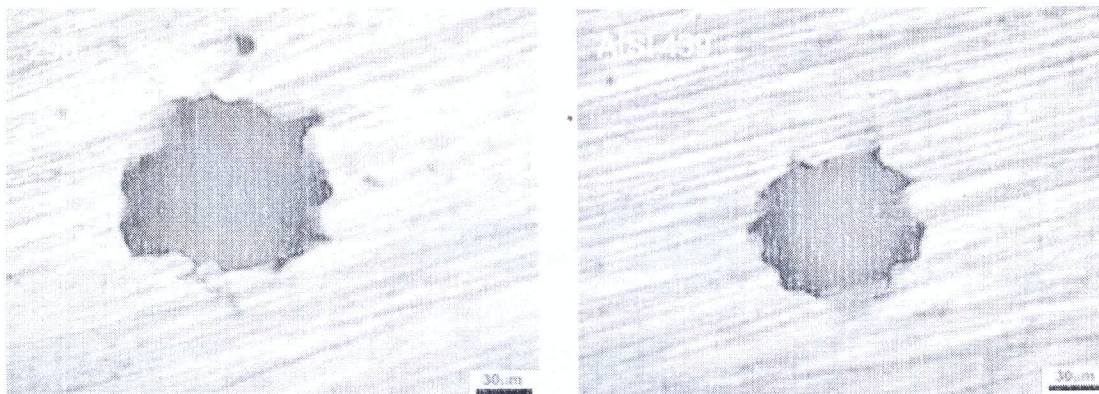


Figura 7. Morfologia dos pites para os aços 298 e AISI 439 testados em solução de (0,2M NaCl+0,1M Na₂SO₄); acabamento superficial de lixa #600. Microscopia óptica. Aumento: 500X.

4 DISCUSSÃO

Primeiramente, o aumento da concentração de cloreto diminuiu a resistência à corrosão por pite do aço inoxidável austenítico 298 e do inoxidável ferrítico AISI 439 (Figura 6). Este efeito já era esperado, uma vez que há na literatura várias menções acerca do efeito deletério da concentração de cloreto sobre a resistência à corrosão por pite, principalmente para o aço AISI 304.⁽⁶⁾

Por outro lado, considerando-se a composição química dos aços 298 e AISI 439 (Tabela 1) observa-se que o teor de Cr é praticamente o mesmo para os dois aços, e que o aço 298 apresenta maiores teores de Ni, Mn, Cu e N, do que o aço AISI 439. O principal elemento que dá resistência à corrosão por pite aos aços inoxidáveis é o elemento Cr, formador da película passiva;⁽¹⁰⁾ como a porcentagem desse elemento é a mesma nos dois aços, pode-se, inicialmente, desconsiderar o efeito desse elemento na discussão do comportamento observado. Por sua vez, os elementos Ni, Mn e N são mencionados na literatura,⁽⁶⁾ como elementos que melhoram a resistência à corrosão por pite; já o elemento Cu é citado como elemento que não afeta a resistência à corrosão por pite em teores de 1,0%Cu a 1,9%Cu para o aço AISI 301,⁽⁶⁾ e que tem efeito benéfico em aços da série 200⁽⁴⁾. Além disso, o aço AISI 439 apresenta Ti e Nb, que são citados como elementos deletérios da resistência à corrosão por pite de aços austeníticos,⁽⁶⁾ podendo-se esperar comportamento semelhante para os ferríticos. Ou seja, através desta consulta à literatura,^(4,6) é de se esperar um melhor desempenho do aço 298 quanto à resistência à corrosão por pite, uma vez que em sua composição química estão ausentes os elementos deletérios (Ti e Nb) e estão presentes os elementos benéficos (Ni, Mn, Cu e N).

No entanto, os resultados deste trabalho mostraram que o aço 298 tem o mesmo desempenho quanto à corrosão por pite do que o aço AISI 439 e, em baixa concentração de cloreto, sobressai o aço AISI 439 com melhor desempenho.

Propõe-se para explicar tal comportamento, que a precipitação da fase ferrita no aço 298 seja a responsável por não se ter o melhor desempenho deste material. A fase ferrítica é rica em Cr. Sua precipitação pode gerar um empobrecimento da matriz austenítica, tornando o teor médio de Cr menor do que aquele da análise química do aço (Tabela 1). Estima-se que tal fato deve ter levado à formação de uma película

passiva menos resistente à corrosão por pite do que àquela que pode ser realmente obtida com 17%Cr em solução sólida na matriz austenítica. Desse modo, o desempenho quanto à resistência à corrosão dos aços 298 e AISI 439 foi praticamente o mesmo.

5 CONCLUSÕES

Este estudo mostrou que os eletrólitos contendo NaCl e Na₂SO₄, nas concentrações de 0,1M a 0,6M para NaCl, com 0,1M Na₂SO₄, são eficientes na determinação dos potenciais de pite dos aços 298 (Cr-Mn-Ni-Cu) e AISI 439 (Cr-Nb-Ti).

O aumento da concentração de NaCl diminuiu o potencial de pite dos aços 298 e AISI 439.

Apesar das composições químicas (aço 298 contendo Cr-Ni-Mn-Cu-N e aço AISI 439 contendo Cr com adição de Ti e Nb) e da estrutura cristalina dos dois aços serem diferentes (austenítico e ferrítico) a resistência à corrosão por pite é muito semelhante. Foi encontrada diferença de resistência à corrosão por pite, apenas para a concentração mais baixa de cloreto (0,1M NaCl + 0,1M Na₂SO₄), onde o aço 439 apresentou potencial de pite mais elevado do que o aço 298.

Agradecimentos

À ArcelorMittal Inox Brasil, à CAPES e ao Programa Ensinar com Pesquisa da USP.

REFERÊNCIAS

- 1 Schweitzer, Philip A. Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals. CRC Press, 2007. P 99.
- 2 LONDON METAL EXCHANGE. LME nickel price graph. Disponível em: <www.lme.co.uk/nickel_graphs.asp> acesso em 27/01/2010.
- 3 INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE. Disponível em <www.manganese.org/aboutmn/production> acesso em 01/05/2011
- 4 CHARLES, J. The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge?. In: QUINTO CONGRESSO DE CIENCIA E MERCADO DE AÇOS INOXIDÁVEIS, 2005, Sevilla. Disponível em: < http://www.euro-inox.org/pdf/map/paper/TheNew200-series_EN.pdf> Acesso em: 30 nov. 2010.
- 5 Azevedo, D. F. "DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS CROMO-MANGANÊS." Trabalho de Formatura - PMT/USP. São Paulo, Dezembro de 2010.
- 6 SEDRIKS, A.J.; Corrosion of stainless steel. John Wiley: NY 2.ed., p. 102; p. 150; p. 120; p119. 1996.
- 7 SHREIR, L.L. "Corrosion". 2ª ed., London, Newnes - Butterworths, 1976, v.1. p 115.
- 8 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A 262-02a Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. 2008.
- 9 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A763 - 93(2009) Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels. 2009.
- 10 SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals. National Association of Corrosion Engineers, 1986. p 18.