

ANÁLISE DA CORROSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO E UM AUSTENO FERRÍTICO¹

André Itman²
Eric M. Garcia²
Viviane M. Azambuja²
Estéfano A. Vieira²
Carlos A. R. Gouvêa³

Resumo

Atualmente, os aços inoxidáveis austeno-ferríticos estão substituindo os austeníticos em muitas aplicações como nas indústrias químicas e petrolíferas devido ao ótimo compromisso entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Neste caso, o efeito da erosão-corrosão associado à atmosfera salina deve ser evitado, para reduzir os custos de manutenção dos equipamentos. A proposta deste estudo foi comparar a resistência à corrosão de um aço inoxidável austenítico AISI 316L comercial à do aço inoxidável SEW 410 Nr. 14517 por meio da determinação do potencial de Pite e medidas da impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que os dois materiais apresentam valores similares de resistência à corrosão e corroboram com a substituição dos aços inoxidáveis austeníticos pelos austeno-ferríticos em determinados ambientes corrosivos.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis austeno-ferríticos; Resistência à corrosão; Espectro de impedância eletroquímica.

CORROSION ANALYSES OF ONE AUSTENITIC STAINLESS STEEL AND ONE AUSTENITE-FERRITIC

Abstract

Nowadays, the austenitic-ferritic stainless steels are replacing the austenitic ones, in many applications as chemical and oil industry due to the optimum compromise between mechanical properties and corrosion resistance. In this case, the erosion-corrosion effect associated to salt environment should be prevented to reduce equipments maintenance costs. The aim of this study was to compare the corrosion resistance of the austenitic stainless steel AISI 316L with the austenitic-ferritic stainless steel SEW 410 Nr. 14517 by measurements of pitting potential and electrochemical impedance spectrum. In according to preliminary results the steels show identical values of corrosion resistance and they confirm the current use of the austenitic-ferritic in the substitution of the austenitic stainless steels in corrosive environments.

Key words: Austenitic-ferritic stainless steels; Corrosion resistance; Electrochemical impedance spectrum.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Professor do Departamento de Metalurgia do IFES / Vitória – ES

³ Depto. Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, EESC-USP/São Carlos – SP

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 são utilizados desde o início do século XX, pois além da menor densidade quando comparados às outras ligas especiais de níquel, apresentam resistência mecânica adequada, maior módulo elástico, rigidez e boa resistência à corrosão com menor custo. Um dos principais aços desta série utilizado inicialmente para substituir as ligas nobres foi o inoxidável austenítico AISI 316L que apresentava aceitável resistência à corrosão e valores adequados de resistência mecânica conforme o processamento.⁽¹⁾ De uma forma geral, os aços inoxidáveis da série 300 são utilizados em aplicações onde os valores de rigidez, tensão de escoamento, além da boa resistência à corrosão são necessários. Em razão do teor de níquel, elemento relativamente caro para elaboração destas ligas, e com o crescente avanço tecnológico, uma nova classe de aços inoxidáveis conhecidos como austeno-ferríticos estão substituindo os austeníticos em várias aplicações industriais onde resistência à corrosão com resistência mecânica elevada são necessárias. As propriedades destes aços são conseguidas por meio do controle da composição química e dos tratamentos termomecânicos no processamento à quente, que proporcionam uma microestrutura balanceada com 50% de ferrita e 50% de austenita. Outro fator importante é que nos aços austeno-ferríticos o nitrogênio substitui parcialmente o níquel com melhora das propriedades mecânicas e redução do custo.⁽²⁾

As primeiras referências sobre os aços inoxidáveis austeno-ferríticos foram publicadas por Bain E Griffiths que estudaram as microestruturas destas ligas. Inicialmente muitos países na Europa e USA desenvolveram componentes fundidos destes aços. A primeira produção comercial considerada foi a da Avesta Jernverk que produziu uma liga com 20% de cromo, 8% de níquel e 2,5% de molibdênio.⁽³⁾ A resistência à corrosão destes aços é semelhante à dos inoxidáveis austeníticos além de apresentarem melhor resistência à propagação de trincas em corrosão sob tensão. A resistência mecânica pode atingir 1.400 MPa após o encruamento típico do trabalho a frio na confecção de materiais para implantes cirúrgicos.⁽⁴⁾ Os inoxidáveis duplex quando produzidos com estrutura 50% ferrítica e 50% austenítica podem ser conformados em temperaturas próximas a 950°C com baixas taxas de deformação. Nestes aços a formação das fases austenítica e ferrítica é acompanhada pela segregação de elementos químicos na matriz e precipitação de compostos intermetálicos. Um dos principais intermetálicos é a fase sigma formada essencialmente por ferro, cromo e molibdênio. A presença desta fase, favorecida em certas faixas de temperatura, é responsável pela fragilização do material e deve ser eliminada no processamento dos aços por meio de tratamentos térmicos de solubilização.⁽⁵⁾ Durante os preparativos da fusão, a carga fria dos materiais colocados no forno é controlada para que a composição química final apresente os valores estabelecidos nas normas técnicas e o produto apresente além da composição química, o percentual das fases austenita e ferrita conforme os diagramas de equilíbrio pseudo-binários da classe ferro-níquel-cromo.⁽⁶⁾ O controle destes parâmetros de processo favorece a fabricação de produtos com as propriedades mecânicas desejadas.

Considerando a utilização destes aços na fabricação de componentes para diversas aplicações industriais, a análise da resistência à corrosão por meio de medidas do potencial de Pite e impedância eletroquímica são parâmetros importantes para avaliar a resposta dos materiais quando submetidos à ambientes agressivos associados à abrasão.

Os valores do potencial de Pite são determinados por meio da obtenção da curva de polarização de um material em um eletrólito por meio de um potenciostático. Este método é muito importante para a técnica da proteção anódica porque consiste em se aplicar um potencial no material, levando-a ao campo de passividade, onde a corrente de corrosão é muito menor. Estas curvas de polarização são também denominadas diagramas de Evans onde o potencial de Pite é o valor relacionado à mudança da região passiva para a transpassiva.⁽⁷⁾ Com relação ao ensaio de impedância eletroquímica, é possível avaliar a influência do filme protetor formado na superfície do material. As medidas são obtidas aplicando-se um potencial de corrente alternada com variação de freqüência em uma amostra que atua como eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica. A Figura 1 representa o circuito elétrico equivalente para uma interface plana de um eletrodo metálico em uma solução. Nesta representação, na sua forma mais simples, R_s corresponde à resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e referência associada aos contatos dos materiais dos eletrodos; C_{dc} corresponde à capacidade da dupla camada elétrica, disposta em paralelo com a impedância dos processos faradâicos de transferência de carga R_{tc} . Para eletrodos onde ocorre transporte de fase sólida ou com estrutura porosa, outros fatores devem ser considerados.⁽⁸⁾ O circuito elétrico da Figura 1 pode ser representado por meio do gráfico equivalente de Z'' versus Z' chamado diagrama de Nyquist com dois pontos interceptando o eixo real (Figura 2). O primeiro ponto, para altas freqüências, representa a resistência da solução e o segundo ponto, para baixas freqüências, representa a resistência de polarização. A resistência de transferência de carga é o valor obtido pela subtração da resistência de polarização da resistência da solução.⁽⁹⁾ Em linhas gerais quanto maior a resistência de transferência de carga para o aço, maior será a oposição à passagem de carga e conseqüentemente menor será a corrosão.

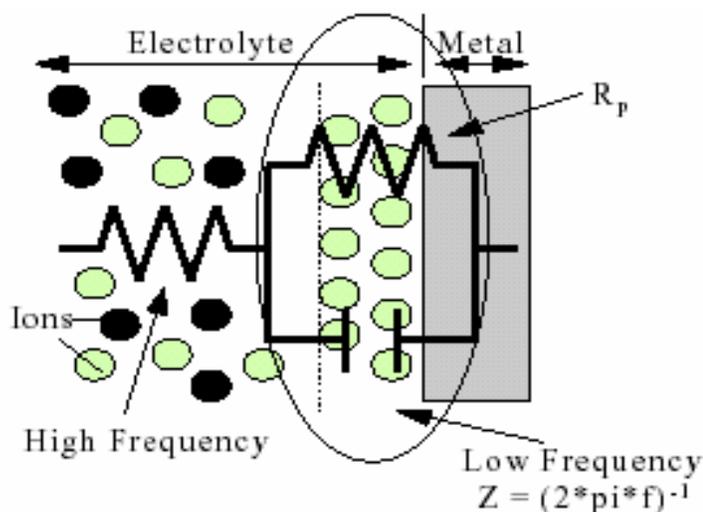


Figura 1 - Representação esquemática da interface metal/solução, onde R_s é a resistência da solução, R_{tc} é a resistência de transferência de carga e C_{dc} é a capacitância da dupla camada elétrica.

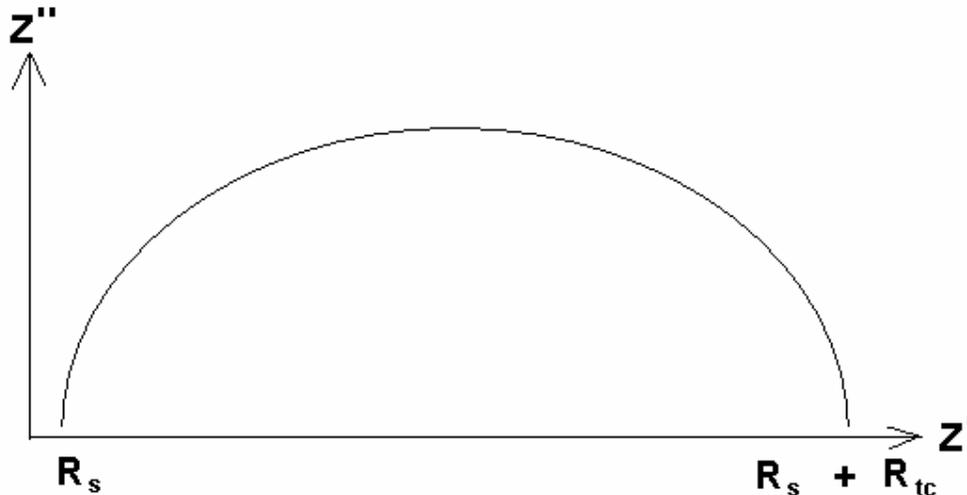


Figura 2 – Diagrama de Nyquist para a representação esquemática da interface Metal/Solução considerando o circuito de Randles. Neste caso R_s é a resistência da solução, R_{tc} é a resistência de transferência de carga.

Dentro deste contexto o objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à corrosão de um aço austeno-ferrítico SEW 410 Nr. 14517 ($Cr_{26}Ni_6Mo_3Cu_3$) por meio de ensaios de polarização anódica com medidas do potencial de Pite e espectros de impedância eletroquímica, comparando os resultados aos de um aço inoxidável comercial AISI 316L. A utilização de um meio neutro para os ensaios de corrosão é justificada, pois inicialmente as pesquisas realizadas com o aço austeno-ferrítico tiveram o objetivo de utilizar os inoxidáveis duplex em substituição aos austeníticos na fabricação de produtos ortodônticos.⁽¹⁰⁻¹²⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

Inicialmente, amostras dos aços foram cortadas e analisadas em um espectômetro de emissão ótica para determinar a composição química. Os teores dos elementos estão apresentados na Tabela 1. Para os ensaios de corrosão do aço inoxidável austeno-ferrítico SEW 410 Nr. 14517 e austenítico comercial AISI 316L fornecidos na condição solubilizada, amostras na forma de discos com 12 mm de diâmetro e 6 mm de espessura foram lixadas e polidas conforme preparação metalográfica convencional. Os ensaios de corrosão para determinação do potencial de Pite foram feitos conforme a norma ASTM G3-94 e G5-94 (1994) comparando-se os resultados das curvas de polarização anódica dos aços a partir de um valor de potencial pré-estabelecido igual a -700 mV(ECS). As curvas de polarização anódica foram traçadas com velocidade de varredura igual a $1,0$ mV/s. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados com a frequência variando de 100 mHz a 100 kHz mantendo-se a voltagem constante em um potenciostato acoplado a um microcomputador para aquisição e tratamento dos dados. Os discos ficaram expostos em um meio de saliva artificial.⁽¹³⁾

3 RESULTADOS

A composição química atendeu os valores das especificações técnicas quanto aos teores dos elementos existentes no aço inoxidável austenítico e austeno-ferrítico.

Tabela 1 – Composições químicas dos aços inoxidáveis (% em peso)

	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Mn	Si	C	N	P	S
AISI 316L	20,0	12,3	2,5	-	-	1,5	0,6	0,02	0,02	0,01	0,01
SEW 410	26,0	6,4	3,2	3,0	-	1,5	0,8	0,03	0,22	0,03	0,01

Os ensaios de impedância foram feitos em caráter de comparação onde os diagramas de Nyquist para os aços AISI 316L e SEW 410 são mostrados nas Figuras 3 e 4 respectivamente.

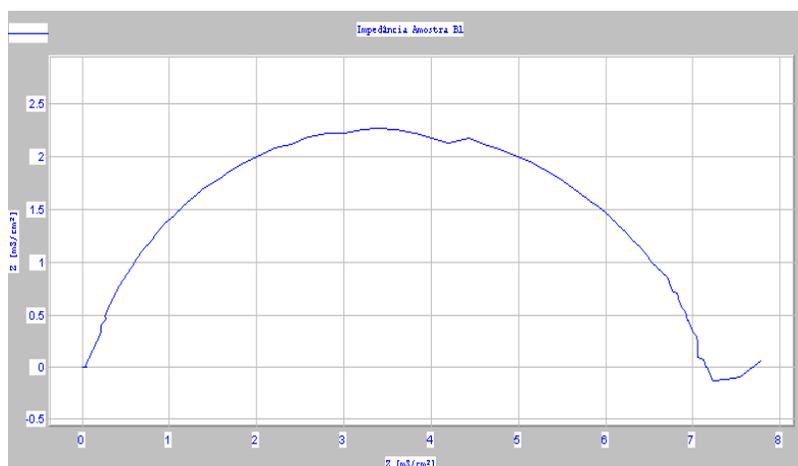


Figura 3: Diagrama de Nyquist do aço inoxidável austenítico AISI 316L.

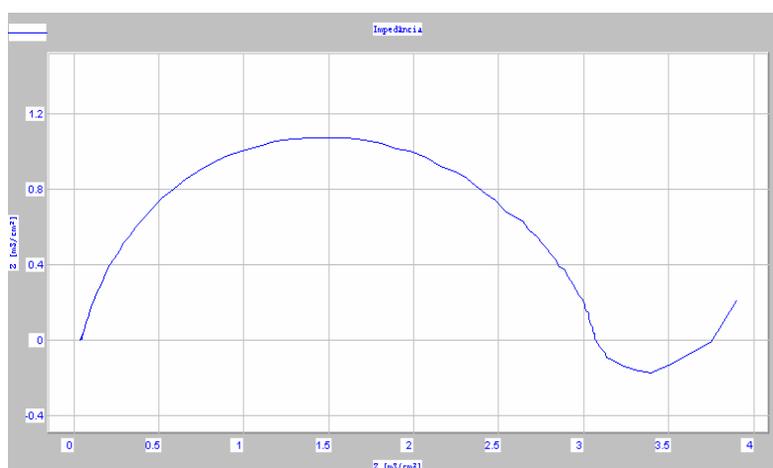


Figura 4: Diagrama de Nyquist do aço inoxidável austeno-ferrítico SEW 410.

As curvas de polarização anódica apresentadas nas Figuras 5 e 6 exibem comparativamente o potencial de Pite dos aços em meio de saliva artificial.

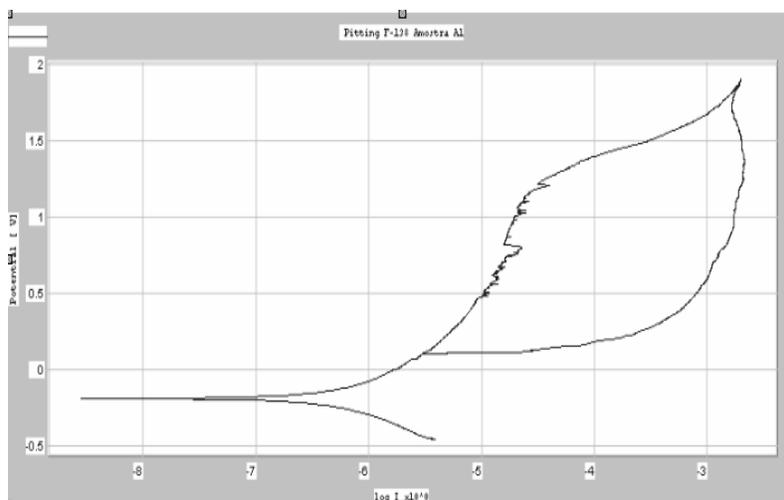


Figura 5- Curva de polarização anódica do aço AISI 316L em meio de saliva artificial.

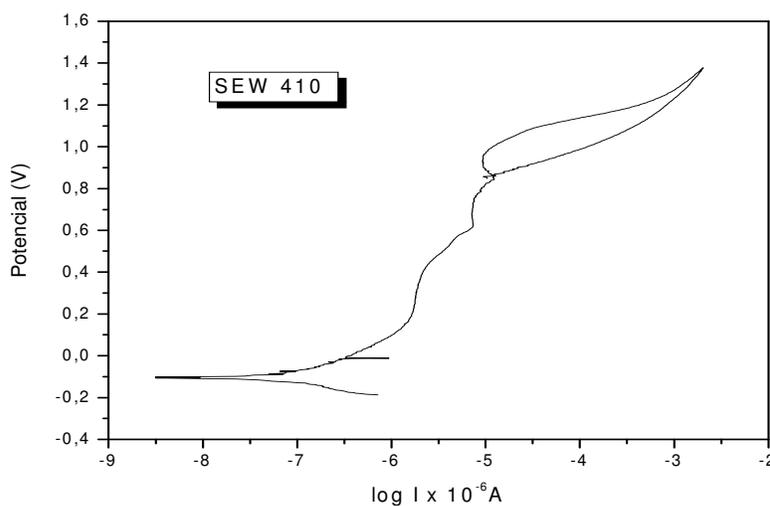


Figura 6- Curva de polarização anódica do aço SEW 410 em meio de saliva artificial.

Com os resultados de 3 ensaios de polarização linear para cada aço foi feita a Tabela 2 correspondente aos valores do potencial de Pite e a média final.

Tabela 2: Medidas do potencial de Pite obtidas por meio das curvas de polarização

Aços	Ensaio 1 (V)	Ensaio 2 (V)	Ensaio 3 (V)	Média (V)
AISI 316L	1,38	1,40	1,48	1,43 ± 0,04
SEW 410	1,32	1,36	1,39	1,36 ± 0,03

Após levantamento das curvas de polarização anódica foram feitas análises das amostras e o resultado apresentado na Figura 7 mostrou a formação de pites distribuídos aleatoriamente nas superfícies dos aços.

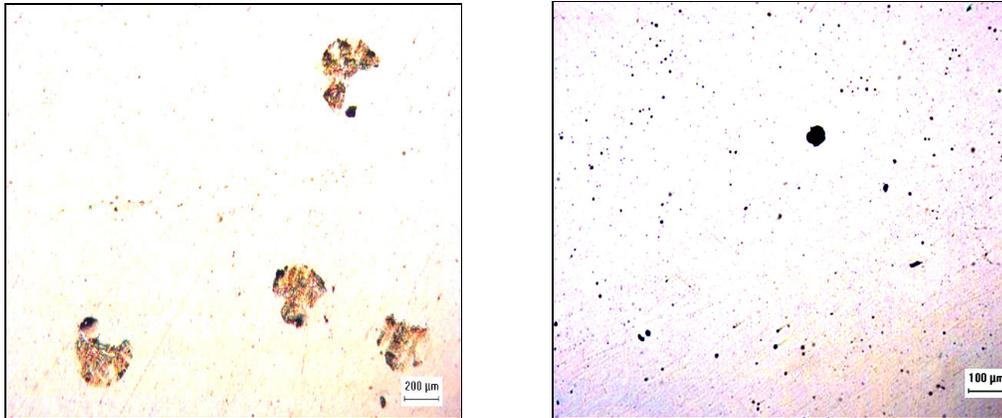


Figura 7- Pites nas amostras dos aços austeno-ferrítico e austenítico respectivamente.

4 DISCUSSÃO

Observa-se nas Figuras 3 e 4 que a resistência de transferência de carga para o aço austenítico é aproximadamente $7,2 \text{ ohm/cm}^2$ enquanto que a do austeno-ferrítico é $3,2 \text{ ohm/cm}^2$. Assim sendo, nas condições próximas do equilíbrio, o primeiro é mais resistente à corrosão que o segundo. Os valores médios do potencial de Pite indicados na Tabela 2, e obtidos por meio das curvas de polarização mostradas nas Figuras 5 e 6, apresentam pouca diferença significativa e indicam que o comportamento do aço austeno-ferrítico é similar ao do austenítico. Considerando estes mesmos valores, os filmes protetores formados só serão rompidos com potenciais superiores a $1,3\text{V}$. Quanto ao potencial de repassivação, valor que corta a curva e influencia a reconstituição do filme, o do aço SEW 410 é cerca de $0,90 \text{ V}$ enquanto o do AISI 316L é de aproximadamente $0,10 \text{ V}$. Isto indica que o primeiro tem maior facilidade de repassivação para utilização em potenciais mais altos. Na Figura 7 verifica-se o efeito do ataque eletrolítico pela solução que provocou a formação de pites em diversas regiões das amostras.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa complementam os obtidos anteriormente com estudos comparativos entre o aço inoxidável austeno-ferrítico SEW 410 Nr. 14517 e o austenítico AISI 316L. As curvas de polarização e ensaios de impedância eletroquímica cooperam com o objetivo de substituir os aços inoxidáveis austeníticos pelos austeno-ferríticos na fabricação de componentes industriais para determinadas aplicações, pois a resistência à corrosão com a formação de filmes protetores em maiores potenciais é favorecida nos últimos.

REFERÊNCIAS

- 1 ABBOTT, A. P.; APPER, G.; MC KENZIE, K. J.; RYDER K. S. - Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid, *Electrochimica Acta*, Vol .51, (2006), pp. 4420–4425.
- 2 CLAYTON C.R. & MARTIN K. G. – Conf. Proceedings High Nitrogen Steels, Lille – The Institute of Metals, p. 256-260, 1989.

- 3 GUNN, R.N. - Duplex Stainless Steel: Microstructure, Properties and Applications, Abington Publishing, Cambridge-England, 1997.
- 4 CIGADA, A.; DE MARTIS, S. – Conf. Proc. Stainless Steel, Chiaba, ISIJ, Vol.1, 716-723, 1991.
- 5 NORSTRÖN, L.A.; PETTERSSON, S.; NORDIN, S. (1981), σ -phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels. Zeitsch Werkstofftech, v.12, p.229-234.
- 6 CHARLES, J. Super duplex stainless steels: structure and properties. In. Duplex Stainless Steel Proceedings. Ed.: Charles, J.; Bernhardsson, S. France, Les Éditions de Physique, v.1, p. 3-48, 1991.
- 7 RAMANATHAN, L.V. - Corrosão e seu Controle, 1ª Ed., Editora Hemus – São Paulo, 2004.
- 8 SCULLY, J.R.; SILVERMAN, D.C.; KENDIG, M.W. – Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM Publication, p.38; 1993.
- 9 LEE, C.T; QIN, Z.; ODZIEMKOWSKI, M.; SHOESMITH, D.W. - The influence of groundwater anions on the impedance behavior of carbon steel corroding under anoxic conditions - Electrochimica Acta, Vol .51, (2006), pp. 1558–1568
- 10 ITMAN, A.; ROLLO, J.M.D.A; SILVA,R.V.; MARTINEZ, G. - Alternative process to manufacture austenitic-ferritic stainless steel wires – Materials Letters 59, p.1192/94, 2005.
- 11 ITMAN, A.; ROLLO, J.M.D.A; SILVA, R.V.; BERTOLO, R.V. - Austenitic-ferritic stainless steel wires – Brazilian Journal of Morphological Sciences, Supplement 2005.
- 12 ROSA, A.; BELOTI, M.; ITMAN, A.; ROLLO, J.M.D.A.– In vitro biocompatibility of duplex stainless steel with and without 0,2% niobium – Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics –V. 2, p.162-168, 2004.
- 13 LIPPO V. J. L. , PEKK, K. V. – Effect of water and artificial saliva on the low cycle fatigue resistance of Co-Cr dental alloy – The Journal of Prosthetic Dentistry, V. 80, n.6, 708-713.