

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO NA CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO UNS S30100 EM SOLUÇÕES DE NaCl E NaBr¹

Rodrigo Magnabosco²
Daniele Bruno³

Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do tamanho de grão na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis, utilizando para isso ensaios de polarização cíclica em soluções 0,6M NaCl e 0,6M NaBr e o aço inoxidável austenítico UNS S30100 recozido a 1200°C por tempos de até 24 horas, obtendo-se com isso diferentes tamanhos de grão. Ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico a 6 Vcc por até 120 s permitiu a determinação do tamanho de grão das diferentes condições de tratamento térmico, utilizando estereologia quantitativa auxiliada por analisador de imagens digital. Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos sobre superfícies lixadas e sob superfícies polidas, em soluções 0,6M NaCl e 0,6M NaBr naturalmente aeradas. Ao término dos ensaios os corpos-de-prova foram observados por microscopia óptica (MO). Em todas as condições de tratamento as amostras apresentaram pite apenas na imersão em 0,6M NaCl, mostrando que esta solução é muito agressiva ao aço UNS S30100 e impossibilitando seu uso para determinação do potencial de pite. Contudo, a solução de 0,6M NaBr permitiu a determinação de potencial de pite durante a polarização cíclica do aço UNS S30100. A corrosão por pite ocorreu nos contornos de grão e contornos de macla durante a polarização cíclica em 0,6M NaBr, observando-se ainda que o potencial de pite medido sobre superfícies polidas aumenta com o tamanho médio dos grãos para diâmetros planares superiores a 60 µm.

Palavras-chave: Aço inoxidável austenítico; UNS S30100; Tamanho de grão; Corrosão por pite.

GRAIN SIZE INFLUENCE ON PITTING CORROSION OF UNS S30100 AUSTENITIC STAINLESS STEEL IN NaCl AND NaBr SOLUTIONS

Abstract

This work studied the grain size influence on pitting corrosion of UNS S30100 austenitic stainless steel in 0.6M NaCl and 0.6M NaBr solutions. To obtain different grain sizes, the material was annealed at 1200°C between 30 min and 24 h. Grain size measurements were done following ASTM E112-04. Cyclic potentiodynamic polarization tests were conducted in the mentioned solutions, over polished surfaces, and after the tests specimens were observed by optical microscopy. In all heat treatment conditions pits can be found just after immersion in 0.6M NaCl, showing the high aggressive condition promoted by chloride ions. However, 0.6M NaBr solution allowed the determination of pitting potential for UNS S30100, and showed that pitting corrosion resistance is higher in the large grain size specimens.

Key words: Austenitic stainless steel; UNS S30100; Grain size; Pitting corrosion.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrimagn@fei.edu.br

³ Aluna do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, daniele_bruno@hotmail.com

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem o objetivo de avaliar a influência do tamanho de grão na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis, utilizando para isso ensaios de polarização cíclica em soluções 0,6M NaCl e 0,6M NaBr e o aço inoxidável austenítico UNS S30100 recozido a 1200°C por tempos de até 24 horas, obtendo-se com isso diferentes tamanhos de grão. A seguir encontra-se breve revisão de literatura sobre os temas que serão discutidos.

Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura CFC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à ambiente. Os mais comuns são modificações da clássica liga 18/8 (18% Cr e 8% Ni), o mais popular material resistente à corrosão por mais de 70 anos. Dentre os mais comuns, o UNS S30100 foi originalmente desenvolvido para aplicações que demandem, aliada a resistência à corrosão, alta resistência mecânica, a qual é obtida graças a grande capacidade de encruamento. Este aço inoxidável apresenta composição química nominal 16-18%Cr - 6-8%Ni - <2%Mn - <1%Si - <0,15%C, e como propriedades mecânicas típicas limite de escoamento de 276 MPa, limite de resistência 758 MPa e alongamento total em 50 mm de 60%.⁽¹⁾

Para eliminar o encruamento e reverter a transformação martensítica induzida por deformação, levando a uma estrutura de grãos de austenita, o aço UNS S30100 é recozido em temperaturas entre 1010°C e 1120°C. Isto evita a faixa de temperaturas onde é possível a precipitação de carbonetos de cromo (entre 425°C e 900°C), além de permitir a total dissolução de carbonetos deste tipo possivelmente presentes na estrutura. Tal procedimento, aliado a resfriamento rápido após o recozimento, mantém o carbono e o cromo em solução sólida, aumentando a resistência a corrosão, particularmente a intergranular. Nota-se também que em temperaturas superiores a 1095°C pode ocorrer crescimento indesejável dos grãos.⁽²⁾

Corrosão por Pite

A corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais temidas nos aços inoxidáveis, pois nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. Caracterizada por ataque corrosivo extremamente localizado, inicia-se pela quebra localizada da película passiva existente em aços inoxidáveis. Segundo Sedriks,⁽³⁾ o pite ocorre na presença de íons agressivos, particularmente o cloreto, que substituem moléculas de água da película passiva e levam a formação de íons metálicos complexos, removendo a película. A presença principalmente de íons cloreto inibe a passivação do local afetado, tendo este alta taxa de dissolução. Para compensar a presença dos cátions metálicos, os ânions cloreto migram para a região afetada, balanceando as cargas elétricas envolvidas. Este aumento da concentração local de cloretos leva à hidrólise da água, resultando na formação de ácido clorídrico, e diminuindo o pH local. Com isso, a taxa de corrosão aumenta, levando a aumento da concentração de cloretos localmente, fazendo da corrosão por pite um processo autocatalítico.

Assim sendo, a região anódica passiva pode ser prematuramente interrompida, levando à ocorrência de corrosão por pite. Numa curva de polarização, a ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente, e o potencial

eletroquímico onde este ocorre é chamado potencial de pite (E_{pite}). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão.⁽³⁾

No entanto, não só a presença de íons agressivos pode levar a quebra prematura e localizada da película passiva, gerando corrosão localizada. Contornos de grão, fases precipitadas e suas interfaces, zonas empobrecidas em cromo, inclusões não metálicas como as de sulfeto de manganês (de fácil dissolução, gerando sítios de corrosão localizada) e planos de escorregamento ativos atuam como defeitos da película passiva, facilitando a ação destrutiva dos íons agressivos.

Guo e Ives⁽⁴⁾ demonstram que íons brometo são mais agressivos que íons cloreto a aços inoxidáveis de teores elevados de molibdênio (como o UNS S31254, com 6%Mo), levando a menores valores de E_{pite} . Contudo, os autores mostram que o aço inoxidável UNS S30100 apresenta E_{pite} de aproximadamente 300 mV_{ECS} em solução 0,6 M NaBr, enquanto em solução 0,6M NaCl este valor é de aproximadamente 50 mV_{ECS}. Assim, soluções contendo brometo são menos agressivas que aquelas contendo cloreto para o aço UNS S30100.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As barras de 19,05 mm de diâmetro recebidas pelo Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI (LabMat-FEI) foram cortadas, gerando corpos-de-prova para a caracterização microestrutural e para os ensaios eletroquímicos. A composição química do material estudado pode ser avaliada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (% massa) do aço em estudo.

C	Cr	Si	Mo	Ni	Mn	S	P	Fe
0,046	17,66	0,28	0,25	7,91	1,44	0,029	0,026	balanço

Os corpos-de-prova foram recozidos a 1200°C entre 30 minutos e 24 horas, utilizando forno tubular e sob atmosfera de N₂ para evitar oxidação excessiva, com posterior resfriamento em água. O tamanho de grão das amostras na seção transversal das barras foi determinado por estereologia quantitativa de amostras metalográficas polidas e atacadas eletroliticamente com solução 10% ácido oxálico a 6 Vcc por até 120 segundos, utilizando-se sistema digital de análise de imagens e respeitando-se a ASTM E 112-04.⁽⁵⁾ As medidas foram realizadas na seção transversal das barras.

As amostras utilizadas para confecção dos corpos-de-prova para ensaios eletroquímicos (chamadas de eletrodo de trabalho) tiveram todas as faces lixadas até a obtenção de superfície com acabamento conferido por lixa de granulação 600 *mesh*. Em seguida as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos com superfície de observação correspondente a seção transversal da barra. A seguir, as amostras sofreram lixamento e posterior polimento utilizando pasta de diamante de granulação 6 μm, 3 μm e 1 μm.

Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos em solução de 0,6M de cloreto de sódio (NaCl), ou em solução 0,6M de brometo de sódio (NaBr), mantida a 22±1°C. A polarização teve início após 5 minutos de imersão, partindo do potencial de circuito aberto, realizando uma varredura contínua, ocorrendo a reversão do sentido de varredura quando atingida a densidade de corrente anódica de 10⁻³ A/cm², com velocidade de varredura de 1mV/s.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A medição de tamanho de grão após o recozimento a 1200°C entre 30 minutos e 24 horas foi possível através da medição de interceptos médios na seção transversal das barras após o ataque eletrolítico em solução de ácido oxálico, e estes resultados levaram ao cálculo do diâmetro médio planar dos grãos, indicado neste trabalho por d e mostrados na Figura 1.

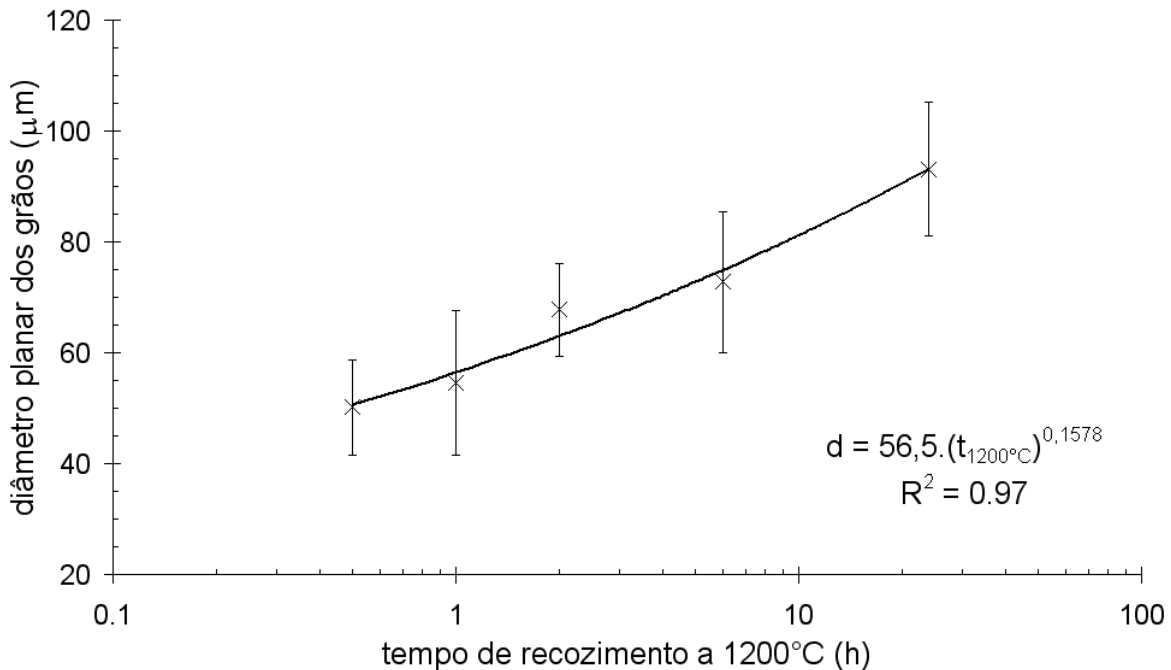


Figura 1. Diâmetro planar dos grãos medido na seção transversal das barras em estudo em função do tempo de recozimento a 1200°C.

Na Figura 2 encontram-se exemplos típicos das curvas de polarização obtidas em solução 0,6M NaCl. Nota-se que nenhuma das amostras apresentou trecho passivo, sendo portanto impossível a determinação de potencial de pite, mesmo com diferentes tamanhos de grão. No entanto, ao término dos ensaios as amostras apresentavam-se severamente atacadas, com inúmeros pites e de grande profundidade, o que levou a conclusão já no início da polarização pites haviam nucleado e propagado durante a varredura de potencial.

Ensaio de imersão por 24 h de amostras lixadas até a condição superficial fornecida por lixa de granulometria 600 *mesh* confirmaram tal hipótese: para todas as condições de tratamento a 1200°C houve a nucleação e propagação de pites apenas na imersão, sob circuito aberto. A Figura 3 mostra um dos pites observados na amostra tratada por 6 horas a 1200°C, após 24 horas de imersão em solução 0,6M NaCl.

As curvas de polarização cíclica em solução 0,6M NaBr confirmam as observações de Guo e Ives,⁽⁴⁾ mostrando a menor agressividade e o menor poder de nucleação de pites apresentado pelos íons brometo no aço UNS S30100. Na Figura 4 nota-se a presença de trecho anódico passivo para as amostras tratadas por 6 h e 24 h a 1200°C, de onde é possível extrair valores de E_{pite} . As amostras tratadas por 0,5 h, 1h e 2h apresentaram apenas trecho ativo, como as polarizações realizadas em solução de NaCl. Deste modo, atribuiu-se como potencial de pite para estas condições o potencial de circuito aberto detectado no início dos ensaios, assumindo

que a nucleação de pites se deu já na imersão dos corpos-de-prova. Na Tabela 2 encontram-se os valores de E_{pite} em solução 0,6M NaBr sob superfícies polidas em função do tempo de tratamento a 1200°C.

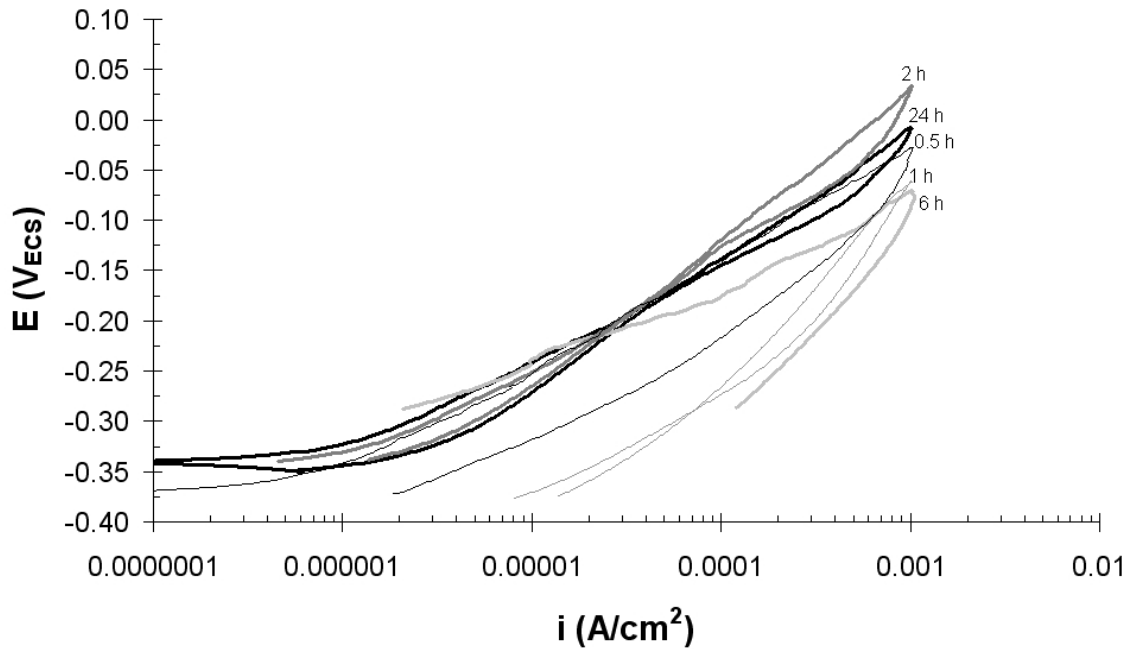


Figura 2. Curvas típicas de polarização cíclica do aço UNS S30100 em solução 0,6M NaCl para cada um dos tempos de tratamento a 1200°C.



Figura 3. Observação de pite na amostra tratada por 6 horas a 1200°C após 24 horas de imersão em solução 0,6M NaCl.

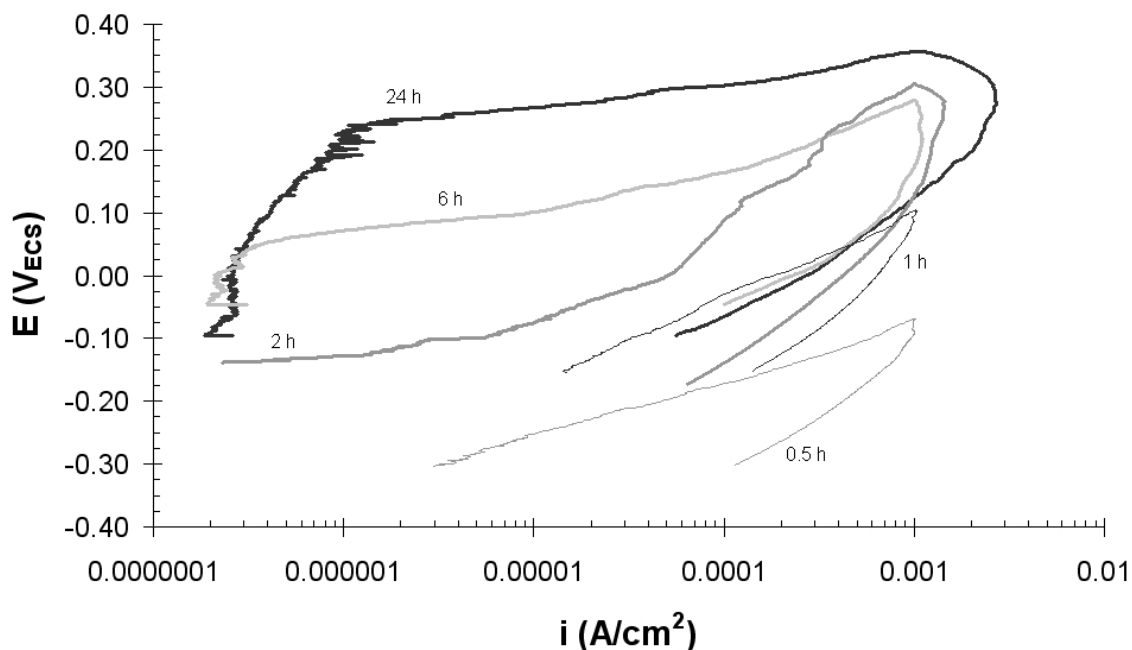


Figura 4. Curvas típicas de polarização cíclica do aço UNS S30100 em solução 0,6M NaBr para cada um dos tempos de tratamento a 1200°C.

Tabela 2. Potenciais de pite (E_{pite}) em solução 0,6M NaBr sob superfícies polidas em função do tempo de tratamento a 1200°C.

Tempo de tratamento a 1200°C (h)	0,5	1	2	6	24
E_{pite} (mV _{ECS})	-150	-300	-140	57	239

Para relacionar defeitos microestruturais à locais preferenciais a formação de pites, após os ensaios de polarização em solução 0,6M NaBr sob superfícies polidas foi realizado ataque eletrolítico com solução 10% ácido oxálico a 6 V_{cc} por 60 segundos, permitindo a revelação da microestrutura. Na Figura 5 têm-se micrografias típicas obtidas, onde se nota que os pites ocorrem sempre associados a contornos de grão e/ou contornos de macla.

4 DISCUSSÃO

Com os dados experimentais aqui obtidos pode-se traçar a Figura 6, onde o tempo de tratamento a 1200°C e o diâmetro médio planar dos grãos podem ser relacionados aos potenciais de pite obtidos nos ensaios em solução 0,6 M NaBr, assumindo que os valores de E_{pite} para as amostras que apresentaram curvas de polarização apenas com trecho anódico ativo (aquelas tratadas por 0,5 h, 1 h e 2 h a 1200°C – Figura 4) são iguais ao potencial de circuito aberto obtido no início dos ensaios.

Nota-se na Figura 6 que as amostras tratadas por até 1 hora não apresentam relação entre o potencial de pite e o tamanho de grão encontrado nas microestruturas. Provavelmente isto se dá devido ao maior número de sítios ativos para nucleação de pites, já que o menor tamanho de grão leva a maior fração linear de contornos de grão e macla na superfície de polarização.

Todavia, nas amostras com tamanho de grão superior a 60 μm , e particularmente naquelas tratadas por 6 h e 24 h há definição do potencial de pite, que é tanto maior quanto maior é o tamanho de grão, ou seja, quanto menor é a quantidade de sítios

ativos para a nucleação de pites. A Figura 5, contudo, reforça a relação entre corrosão por pite e defeitos microestruturais, já que todos os pites observados encontram-se em contornos de grãos ou de macla. Nota-se também que o valor de potencial de pite observado para a amostra tratada por 24 h a 1200°C é próximo àquele encontrado em literatura.⁽⁴⁾

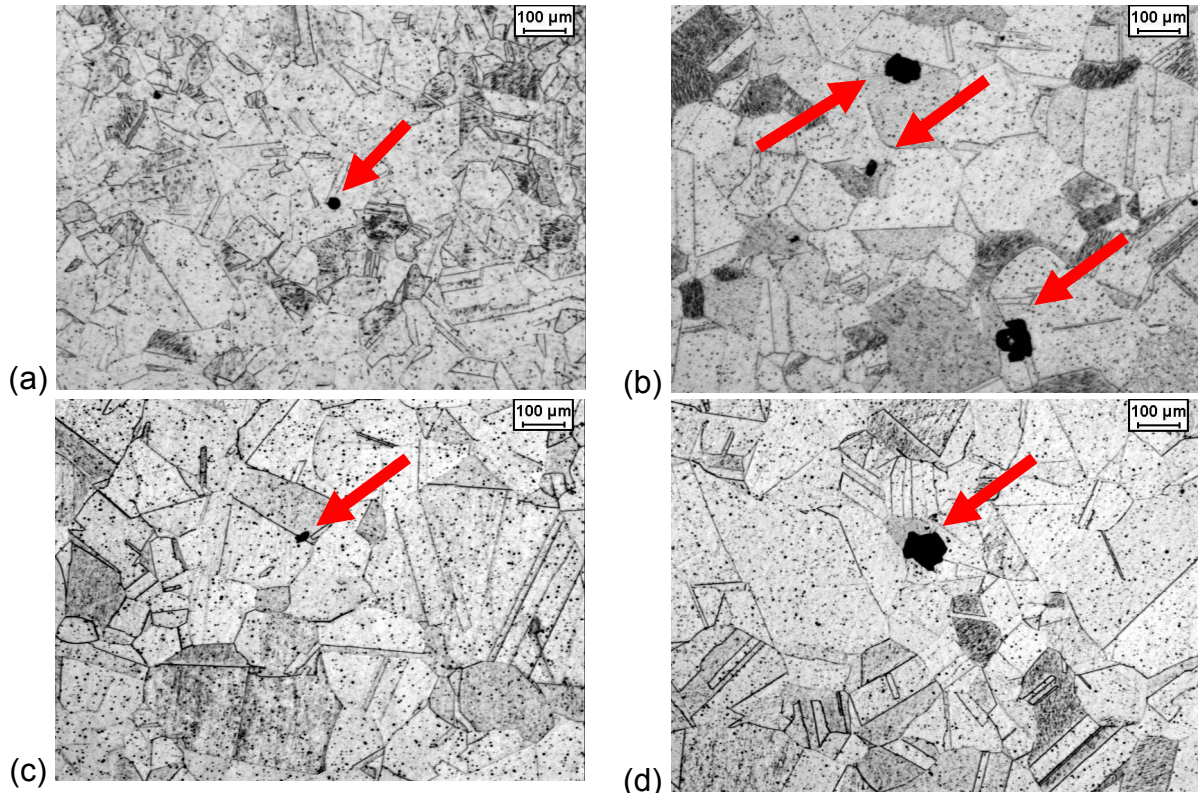


Figura 5. Micrografia do aço inoxidável austenítico UNS S30100 solubilizado a 1200°C por (a) 0,5 h, (b) 2h, (c) 6 h e (b) 24h, ambos após polarização cíclica em 0,6M NaBr, apresentando pites nos contornos de grão e nos contornos de macla, sendo alguns indicados por setas. A observação dos contornos foi possível graças a ataque eletrolítico em solução 10% ácido oxálico posterior à polarização cíclica.

5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- Em todas as condições de tratamento as amostras do aço UNS S30100 apresentaram pite apenas na imersão em 0,6M NaCl, mostrando que esta solução é muito agressiva ao aço UNS S30100 e impossibilitando seu uso para determinação do potencial de pite. No entanto, a solução de 0,6M NaBr permitiu a determinação de potencial de pite durante a polarização cíclica do aço UNS S30100.
- A corrosão por pite ocorreu nos contornos de grão e contornos de macla durante a polarização cíclica em 0,6M NaBr, observando-se ainda que o potencial de pite medido sobre superfícies polidas aumenta com o tamanho médio dos grãos para diâmetros planares superiores a 60 µm.

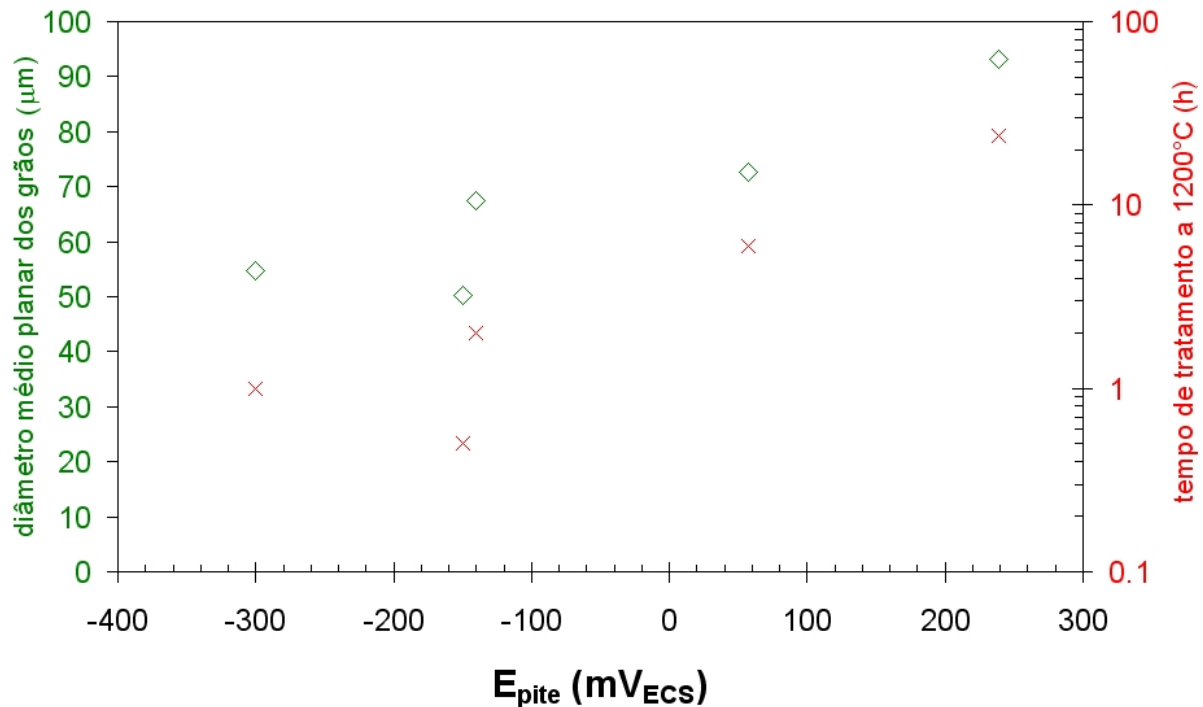


Figura 6. Potenciais de pite em solução 0,6M NaBr em função do diâmetro médio planar dos grãos e do tempo de tratamento a 1200°C do aço UNS S30100

REFERÊNCIAS

- 1 SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. Wiley-Interscience: New York, 1996, p. 13-24.
- 2 **Heat treating** In: ASM Specialty Handbook – Stainless Steels, ASM, Metals Park, USA, 1994, p. 290-313.
- 3 SEDRIKS, A. J. **Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels**. Corrosion, v. 42, n. 7, Jul. 1986, p. 376-89.
- 4 GUO, R.; IVES, M.B. **Pitting Susceptibility of Stainless in Bromide Solutions at Elevated Temperatures**. Corrosion, v.46, n.2, Fev. 1990, p.125-129
- 5 ASTM E 112-04, **Standard test methods for determining average grain size**. ASTM – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 2004, Committee E-4 (mídia eletrônica)