

RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO E CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS ENTRE TEMPERATURAS DE 25° E 240°C EM FUNÇÃO DO ACABAMENTO SUPERFICIAL*

Francisco Geraldo Toledo Junior¹
Geovane Martins Castro²

Resumo

Os aços inoxidáveis possuem características essenciais para um bom acabamento quando o que se busca é estética e boa resistência à oxidação. Quando se especifica um aço inoxidável, o acabamento é um dos aspectos relevantes que devem ser considerados. O acabamento possui uma importante influência em algumas características do material como, por exemplo, na facilidade da limpeza e na resistência à oxidação / corrosão. Há uma grande variedade de acabamentos. Através de ensaios de oxidação a quente, medição de potencial eletroquímico, medição de dureza a baixa carga (microdureza) e medição da tensão residual via difração de raios x foi possível perceber uma diferença entre os acabamentos 2D, 2B, RO, BB, N°4 e N°6. A medição de tensão residual mostrou qualitativamente que o aumento de dureza e o forte amarelamento ocorrido no material com determinados acabamentos é função de uma deformação elástica na superfície imposta durante alguns dos processos de fabricação desses aços. Esse mecanismo é relevante e interfere na resistência a oxidação e corrosão nos casos estudados.

Palavras-chave: Amarelamento; Acabamento; Tensão Residual.

RESISTANCE TO RUST AND CORROSION OF STAINLESS STEEL BETWEEN TEMPERATURES 25° AND 240°C DEPENDING ON THE SURFACE FINISH

Abstract

Stainless steels have essential characteristics for a good finish when what is sought is aesthetic and good oxidation resistance. When specifies a stainless steel, the finish is one of the important aspects to be considered. The finish has an important influence on certain properties of the material, for example, ease of cleaning and resistance to oxidation / corrosion. There are a wide variety of finishes. Through hot oxidation test, measuring electrochemical potential, low-load hardness measurement (hardness) and measurement of residual stress through X-ray diffraction was possible to notice a difference between 2D, 2B finishing, RO, BB, 4 and 6. The measurement of residual voltage showed qualitatively that the hardness increase and strong yellowing occurred in the material with certain finishes is due to an elastic deformation imposed on the surface during some of the manufacturing processes of these steels. This mechanism is relevant and interferes with the oxidation and corrosion resistance in the cases studied.

Keywords: Yellowing; Finishing; Residual stress.

¹ Graduando em Engenharia Metalúrgica, Aluno de Iniciação Científica, Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - UNILESTE, Coronel Fabriciano, Minas Gerais, Brasil

² Engenheiro, Mestre e Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Pesquisador da APERAM, Timóteo, Minas Gerais, Brasil

1 INTRODUÇÃO

A utilização de aços inoxidáveis nas mais diversas aplicações se dá principalmente pela sua capacidade de resistir à oxidação e corrosão em diversos meios onde outros materiais falham, por possuir propriedades mecânicas que permite uma gama variada de projetos e excelente aparência superficial quando o apelo é estético.

Os aços inoxidáveis podem ser fornecidos em diversos acabamentos superficiais que são descritos na tabela 1 abaixo segundo a ASTM 480.

Tabela 1. Tipos de acabamento superficial dos aços inoxidáveis

Tipo	Descrição	Aparência
ASTM 480 2D	Produto laminado a frio, recozido e decapado.	Superfície fosca
ASTM 480 2B	Produto laminado a frio, recozido, decapado e processado no laminador de encruamento com cilindro brilhante	Superfície com muito brilho.
ASTM 480 N°4 (“Lixado” na Aperam)	Produto laminado a frio, recozido, decapado, lixamento final em uma face com lixa #60 obtendo rugosidade típica de 0,30µm Ra e processado no laminador de encruamento.	Superfície escovada e fosca.
ASTM 480 N°6 (“Satin Finish” na Aperam)	Satin Finish: acetinado. Trata-se de produto laminado a frio, recozido, decapado, processado no laminador de encruamento e com lixamento acetinado em uma face obtendo rugosidade típica de 0,08µm Ra.	Superfície escovada com aspecto acetinado e com rugosidade menor que os acabamentos lixados
ASTM 480 BB (“Polido” na Aperam)	BUFFING BRIGH: Produto laminado a frio, recozido, decapado, processado no laminador de encruamento com cilindro brilhante e com polimento final em uma face.	Superfície com maior brilho.
ASTM 480 RO (“IL” na Aperam)	ROLLED ON: Produto laminado a frio, recozido e decapado, processado no laminador de encruamento com cilindro rugoso em duas faces.	Superfície escovada e com brilho.

Fonte: Aperam, 2015

1.1 Revisão da Literatura

Um dos métodos para avaliar a tendência à corrosão denomina-se potencial de eletrodo ou potencial eletroquímico, que depende do metal e da concentração da solução em que o metal está imerso (PADILHA, 2000).

Com o aumento da temperatura a oxidação de aços inoxidáveis ocorre por mecanismos difusionais nas sucessivas camadas de óxidos formados nas superfícies desses materiais (CASTRO, 2005).

As condições de formação da camada passiva influenciam na razão de Cr/Fe dessa camada. Materiais que sofreram processo mecânico final para obtenção de acabamentos possuem razão de Cr/Fe menor, que material que não sofreram esse processo. Isso ocorre, pois as camadas são formadas ao ar atmosférico, enquanto que as demais são formadas nos tanques de passivação na presença de HNO₃ (GONÇALVES; MANTEL; CARVALHO, 2001).

O amarelamento está associado ao aquecimento (oxidação), sujeira e degradação da superfície. É devido ao incremento de ferro na camada de óxido. Conforme a

norma ASTM E-313, o amarelamento é um atributo da percepção da cor pelo qual se define a cor amarela de um objeto a partir do seu início.

Medições de tensão residual têm mostrado que superfícies de materiais que sofreram polimento mecânico em processos industriais possuem deformações elásticas bem próximas a superfície. Essa deformação aumenta a energia interna próxima à superfície que ativa com mais facilidade os mecanismos de oxidação e corrosão (TOLEDO JUNIOR; CASTRO, 2015).

Para tanto, esse trabalho tem como objetivo caracterizar e comparar a resistência à oxidação e corrosão entre temperaturas de 25°C a 300°C de aços inoxidáveis em função do acabamento superficial.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As análises foram feitas no Centro de Pesquisas da Aperam – Unidade de Timóteo/MG utilizando amostras de alguns aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos oriundas do processo produtivo, conforme tabela abaixo (Tabela 2):

Tabela 2. Normatização e composição Química dos aços utilizados

Aço e Normatização			Composição Química							
Aperam	Internacional	Família	C (%)	Cr (%)	Ni (%)	Nb (%)	Ti (%)	Cu (%)	N (ppm)	Fe (%)
304A	ASTM AISI 304	Austenítico	0,04	18,2	8,0	--	--	--	500	Balanço
304N			0,04	18,2	8,0	--	--	1,6	320	
409A	ASTM AISI 409	Ferrítico	0,01	11,0	--	--	0,16	--	130	
430A	ASTM AISI 430		0,05	16,2	--	--	--	--	500	
430F			0,02	16,2	--	0,4	--	--	220	
439	ASTM UNS S43035 type 439		0,01	17,2	--	0,2	0,2	--	120	

Fonte: Aperam, 2015

A metodologia da análise e a caracterização das amostras foram divididas em medição do potencial eletroquímico, ensaio de oxidação, medição de dureza, medição de tensão residual via difração de raios-x.

A tabela 3 mostra as dimensões e os materiais utilizados nesse estudo.

Tabela 3. Amostras utilizadas com dimensões de 50 x 80mm

Aço	Acabamento ASTM 480	Espessura (mm)
304A	2B e BB 2p	0,8
304N	2B e BB 1p	0,6
409A	2B	0,5
430A	2B, RO, BB, N°4 e N°6	0,6
430F	2B	0,6
439A	2D, 2B, RO, N°4 e N°6	0,5 à 0,9
441A	2B e N°4	1,2
444A	2B e N°4	0,6

(*) 304N BB 1p significa que foi dado apenas um passe de polimento na linha de polimento e 304A BB 2p foram dados dois passes de polimento para as faces com acabamento BB.

Para a medição da oxidação na superfície da amostra foi utilizado o parâmetro “Yellowing Index – Ye” que é um número calculado através de colorimetria ou espectrofotometria, que indica o grau da cor amarela num objeto. As amostras foram caracterizadas antes e após o ensaio de oxidação utilizando-se do espectrofotômetro Byk Gardner – Modelo Spectro-Guide Sphere.

A medição do potencial eletroquímico foi realizada utilizando-se de multímetro e eletrodo de referência de calomelano (ECS). Utilizado como eletrólito água potável nas amostras antes do teste de oxidação no forno. O tempo de imersão foi de 5 minutos. A figura 1 mostra o esquema de montagem.

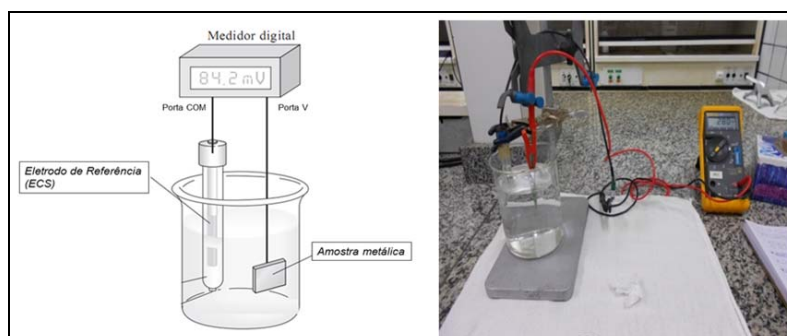


Figura 1. Esquema e montagem das amostras realizada
Fonte: Os autores.

As medições de microdureza foram realizadas utilizando-se de microdurômetro de marca Leitz Wetzar. As cargas utilizadas foram de 50g. Foram realizados 10 identificações em cada face das amostras apenas nos acabamentos 2B, BB, N°4 e N°6. Não houve alteração da dureza após o ensaio de oxidação.

Os testes de oxidação foram feitos em forno mufla (marca Vulcan, modelo 3-550) com atmosfera controlada de ar comprimido para garantir suprimento constante de oxigênio que é essencial para oxidação do material.

As medições de tensão residual foram realizados utilizando o Difratômetro de Raio-X (DRX) de marca Toshiba através do método de $\text{Sen}\Psi^2$. Utilizou-se o tubo de cobre, sendo os ângulos de difração $2\theta = 137^\circ$ para aços ferríticos (CCC e plano 222) e $2\theta = 146^\circ$ para aços austeníticos (CFC e plano 331).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Temperatura de 25°C

3.1.1 Amarelamento ao longo do tempo

A dissertação de mestrado de Paulo Ernesto F. Côrtes (CÔRTEZ, 2009) teve como resultado um quadro onde foram armazenadas as amostras, não permitindo o contato direto com a atmosfera e mantido a temperatura de 25°C. Em 2011 e 2015 foi-se realizado medições para observar a evolução do amarelamento ao longo dos anos, os resultados podem ser vistos na tabela 4.

Tabela 4. Resultados de amarelamento ao longo dos anos

Condição	05/10/2006			25/05/2011			07/10/2015		
	Material	Ye		Ye		Ye		Ye	
Ambiente	304A - N°4	12,14		12,83		13,07			
	430A- RO	3,27		4,10		4,68			
	430E - N°4	10,29		12,51		12,93			
	439A - N°4	9,15		11,17		11,84			

Observa-se um amarelamento da superfície ao longo dos anos, atingindo um máximo de 3 pontos em 9 anos no aço 430E (ambiente) com acabamento N°4 que

permaneceu desde sua produção, em local fechado sem contato direto com a atmosfera e em temperatura ambiente. Entende-se que a camada passiva continua a se formar.

3.1.2 Medição do potencial eletroquímico

As amostras foram caracterizadas de forma qualitativa usando como eletrólito água potável sendo que quanto mais positivo, mais nobre se mostra a superfície analisada.

A Figura 2 mostra o comparativo dos aços analisados em função do acabamento.

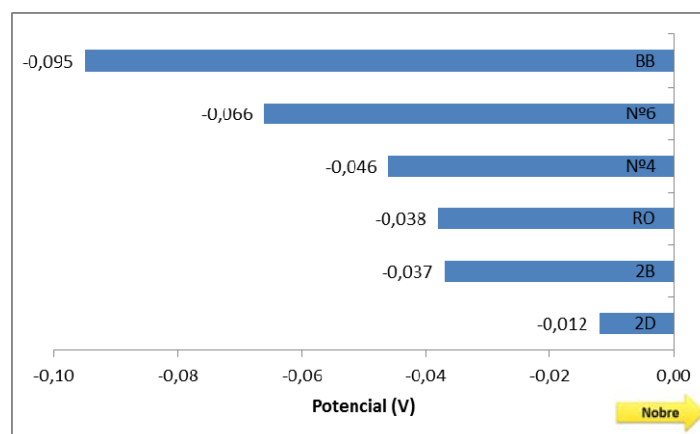


Figura 2. Potencial eletroquímico médio para os diversos acabamentos

Pode-se notar que os materiais com acabamento BB se mostraram menos nobre que os demais materiais, e o acabamento 2D o mais nobre. Materiais com trabalho mecânico na superfície tendem a se tornar menos nobres que os demais. Caso esses materiais sejam colocados ligados na forma de pilhas, o metal mais negativo sofrerá oxidação, enquanto que o mais positivo sofrerá redução, mas que de uma forma geral as diferenças observadas não são relevantes, pois a diferença entre eles é muito pequena.

3.2 Aumento da temperatura

Foi realizado ensaios para tempo de 15, 30, 180 (3 horas) e 1440 minutos (24 horas). Observou-se que o acabamento e a temperatura são parâmetros mais importantes que o tempo de exposição, mantendo o mesmo comportamento de ganho de Y_e à medida que se aumenta o tempo.

A figura 3 e 4 mostram o ganho de amarelamento em função do material (aço e acabamento) em testes de oxidação a 240°C por 3 horas. É possível observar a influencia do acabamento superficial na resistência a oxidação.

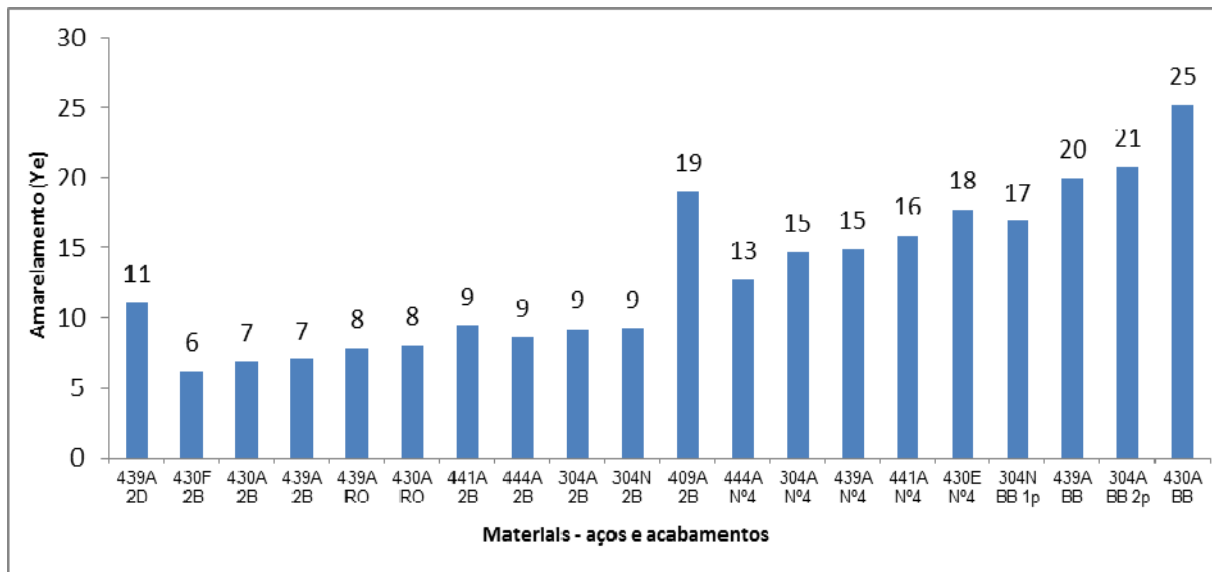


Figura 3. Incremento no amarelamento em ensaios a 240°C por 3 horas em diferentes materiais

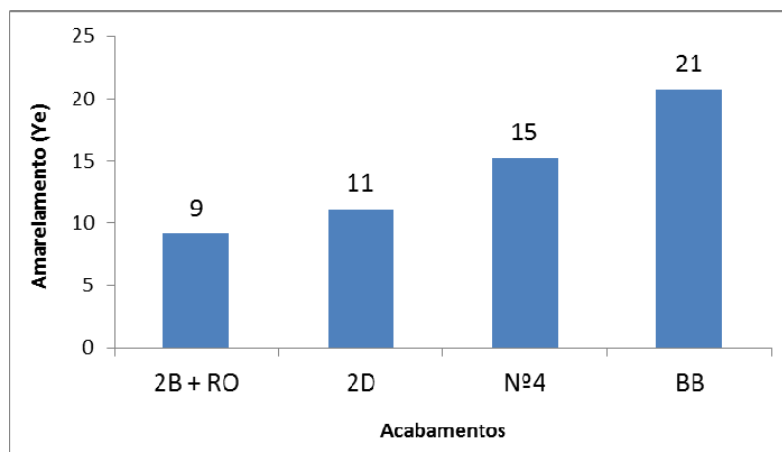


Figura 4. Incremento médio no amarelamento em ensaios a 240°C por 3 horas em diferentes materiais em função do acabamento.

Com base nesse resultado, não é possível afirmar que a diferença de 3 pontos no Ye para os aços com 1 e 2 passes no polimento é devido ao processo de polimento ou a composição química dos aços.

É possível observar que os acabamentos N°4 e BB influenciam na reatividade da superfície, nesse caso camadas passivas menos ricas em cromo, amarelam mais. O acabamento 2D se mostra inferior aos acabamentos 2B e RO, porém superior aos acabamentos N°4 e BB. Quando se observa por método de obtenção dos acabamentos, os acabamentos que tiveram como ultimo processo um passe de encruamento se mostram superiores aos acabamentos que sofreram processamento mecânico.

É importante considerar que existe uma diferença na composição química da camada passiva nos acabamentos 2B, BB, N°4 e N°6, pois as mesmas são formadas em condições diferentes. Sendo a camada passiva do acabamento 2B, 2D e RO formada através da decapagem com HNO₃ (original) enquanto que a superfície BB, N°4 e N°6 teve sua camada original removida e outro filme passivo foi formado em condições diferentes das iniciais (formado ao ar).

É notável o destaque no ganho de amarelamento para o aço 409A, mesmo sendo com acabamento 2B. Esse ganho se dá em função da sua composição química com

menor cromo que influencia diretamente na resistência a oxidação e corrosão dos aços inoxidáveis.

Na figura 5 observa-se o ganho de Ye em função do acabamento para um mesmo aço na temperatura de 240°C no tempo de 3 horas. Os acabamentos 2D e RO são similares ao 2B, enquanto que o acabamento BB se mostra similar ao acabamento N°4. É observado o mesmo comportamento em função do acabamento em relação aos outros aços.

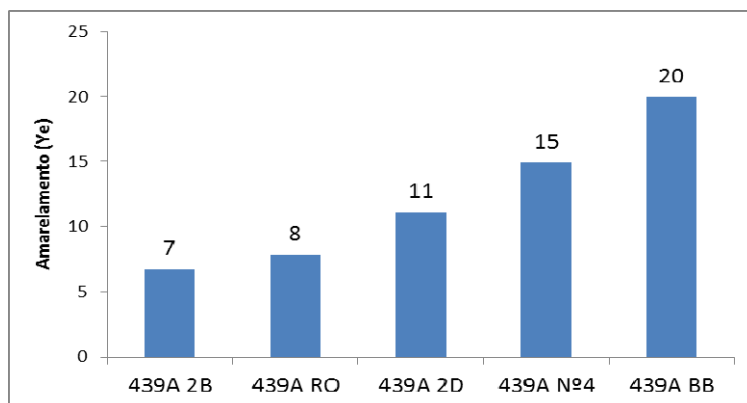


Figura 5. Ganho de Ye no aço 439 em diferentes acabamentos para o tempo de 3 horas a 240°C

3.3 Medição de dureza a baixa carga (microdureza)

Os resultados mostrados na figura 6 são medidas das amostras anteriores ao teste de oxidação. Não foram realizadas medições da dureza nos acabamentos 2D e RO, pois possuem o mesmo acabamento em ambas as faces. Não sendo possível sua comparação no mesmo material.

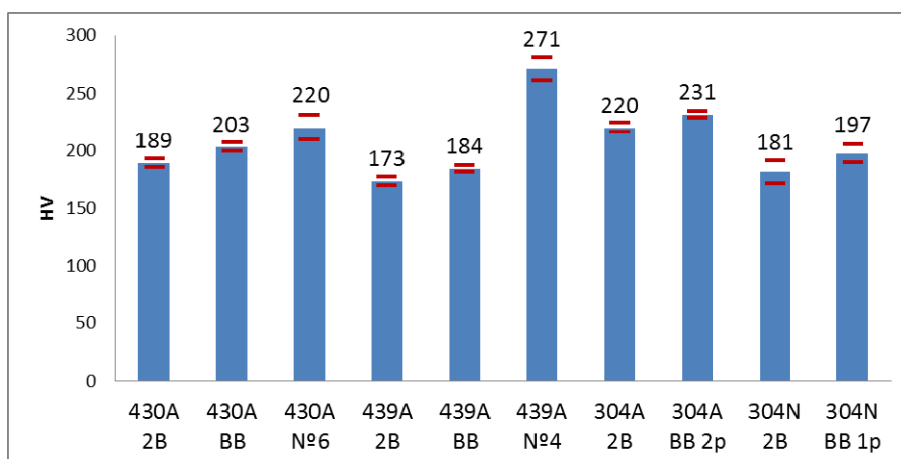


Figura 6. Microdureza média em função do material e acabamento para os aços 430A, 439A, 304A e 304N.

Os resultados mostraram que a dureza na face com acabamento BB, N°4 e N°6 se difere da face 2B. A alteração da dureza na superfície é em função de uma deformação imposta na superfície dos materiais durante o processo na linha de polimento e lixamento automático utilizados no processo produtivo.

Outros ensaios mostraram que a indentação para o uso da carga de 50g na superfície é em torno de 2,5µm, ou seja, a dureza está sendo medida nos grãos da superfície.

3.4 Medição de Tensão Residual na superfície

Após a coleta de dados pelo difratômetro de raios x, os dados foram tratados utilizando-se do software X'Pert Stress. Os resultados mostrados nas figuras 7 são de caráter semi quantitativo em função de o tubo utilizado ser de cobre.

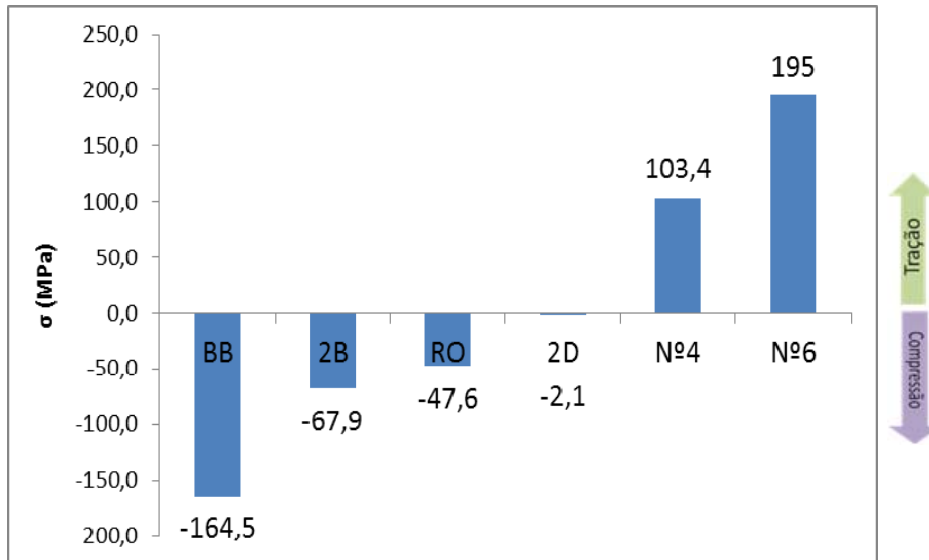


Figura 7. Tensão residual média por acabamento

Os valores de tensão com sinais negativos indicam que são tensões de compressão e os de sinais positivos indicam que são tensões de tração.

Os acabamentos 2B, RO e BB indicaram tensão de compressão que eram esperadas em função do processo produtivo final dos mesmos, sendo o acabamento 2B e RO finalizados com um passe de encruamento via Skin Pass e o acabamento BB finalizado via processo de polimento por rolos que imprime tensões de compressão no material.

O acabamento 2D praticamente não apresentou tensões residuais, aumentando assim a confiabilidade da medição, pois após o processo de recozimento o material não sofre nenhum processo que poderia imprimir tensões residuais.

Os acabamentos N°4 e N°6 apresentaram tensões residuais de tração. Necessita-se de maior estudo para entender o motivo das tensões de tração ao invés das tensões de compressão.

3.5 Constante de oxidação Kr

A figura 8 mostra a curva de amarelamento em função do tempo para o aço 439 nos acabamentos N°4 e RO na temperatura de 240°C e tempos de 15, 30, 60, 180 e 1440 minutos.

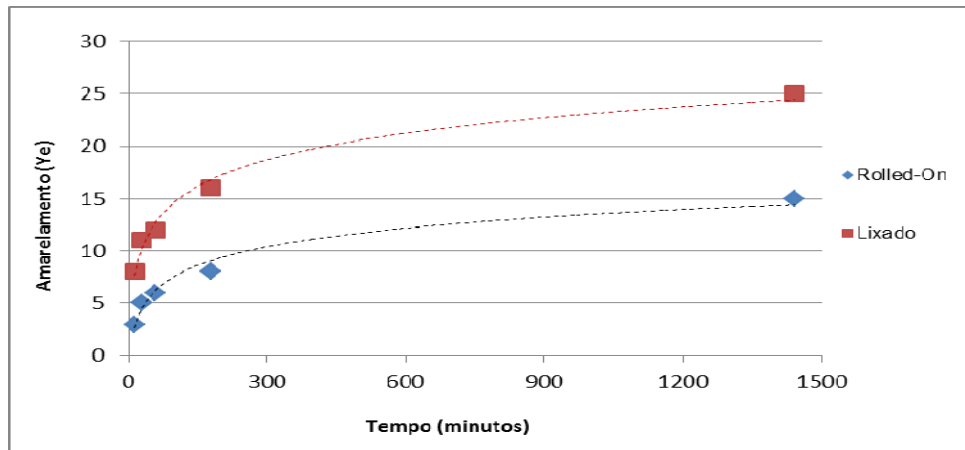


Figura 8. Amarelamento a 240°C ao longo do tempo no aço 439A

Observa-se que quanto maior o tempo, maior a diferença no incremento do amarelamento entre o N^o4 e o RO. O incremento no amarelamento segue, aproximadamente, a uma lei parabólica, como é a cinética de oxidação a quente do aço inox. O incremento no amarelamento é, provavelmente, o incremento de ferro na camada de óxido. Sendo assim deve ser calculado em função da difusão do ferro na camada de óxido (difusão em não metais).

Considerando o Q (energia de ativação) do 439A de 237kJ/mol (SABIONI, *et al*, 2003), calculando o k_r através de Arrhenius com base nos tempos de 15, 30 e 60 minutos que aproximam a uma lei linear, temos os valores citados na figura 9 abaixo. Quanto maior o k_r menor a resistência a oxidação. O termo k_r ("r") é o mesmo k_p ("p"), porém considerando cinética linear, para facilitar o cálculo e a ilustração.

Não se tem dados suficientes para calcular a cinética de oxidação, pois não foi realizada a avaliação do ganho de massa pela área nas amostras. Porém, utilizando como referência o ganho do amarelamento, que é função da difusão do Fe na camada de óxido, calculou-se a constante de oxidação do aço 439A em função do acabamento N^o4 e RO a 240°C. Sendo assim os valores apresentados na figura 9 são apenas semi quantitativos, mostrando que o acabamento N^o4 tem uma menor resistência à oxidação em relação ao acabamento RO.

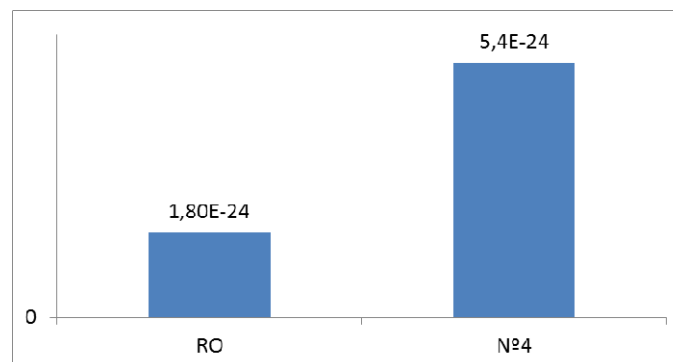


Figura 9. Constante de oxidação K_r [$\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^4 \cdot \text{s}^{-1}$] no aço 439A a 240°C

Os valores de k_r confirmam os resultados de potencial eletroquímico e oxidação a 240°C obtidos, mostrando a mesma tendência em relação ao acabamento N^o4 e RO.

4 CONCLUSÃO

Os acabamentos 2B, 2D e RO possuem maior resistência à oxidação e corrosão na temperaturas de 25 à 240°C em relação aos acabamentos BB, N°4 e N°6, estando fortemente ligado ao acabamento e não ao tipo de aço. O conhecimento dessas características é importante para a escolha mais assertiva do acabamento em função da aplicação dos materiais.

O ensaio de tensão residual demonstrou que o aumento de dureza e o forte amarelamento ocorrido no material com acabamento BB, N°4 e N°6 tem relação com as deformações impostas durante os processos produtivos de acabamento, que aumentam a reatividade da superfície já prejudicada pela camada passiva com razão de Cr/Fe menor.

Agradecimentos

Agradeço a Aperam South América pelo financiamento da bolsa de iniciação científica e a liberação para o uso dos equipamentos do Centro de Pesquisas na unidade de Timóteo – MG no ano de 2015.

Agradeço ao Centro Universitário do Leste de Minas Gerais – UNILESTE pela oportunidade de realizar esse trabalho em parceria com a Aperam South America.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Padilha AF. Materiais de engenharia. Curitiba: Hemus Livraria, distribuidora e editora S.A.; 2000.
- 2 Castro GM. Estudo da oxidação a quente no aço inoxidável ferríticos ABNT 430 [tese de mestrado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2005.
- 3 Toledo Junior FG; Castro GM. Influencia do acabamento superficial na resistência a oxidação de aços inoxidáveis. In: 15º Enemet – Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, ABM. Rio de Janeiro, 2015.
- 4 Gonçalves IN; Mantel M; Carvalho JAN. Influência do acabamento superficial na resistência à oxidação a baixa temperatura de aços inoxidáveis. In: 57º Congresso Nacional da ABM, ABM. São Paulo, 2002.
- 5 Cortês PEF. Desenvolvimento de acabamento Rolled-On em aço inoxidável [tese de mestrado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2009.
- 6 Sabioni ACS; Huntz AM; Luz EC; Mantel M; Haut C. Comparative Study of High Temperature Oxidation Behavior in ABNT 304 and ABNT 439 Stainless Steels. Materials Research. Vol. 6, 2003, p. 179-185.