

ANÁLISE DA CORROSÃO POR PITE E CORROSÃO INTERGRANULAR EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS E DUPLEX FUNDIDOS¹

Rodolfo Libardi²
Carla Giometti³

Resumo

O presente trabalho avaliou a corrosão por pite e corrosão intergranular em aços inoxidáveis austeníticos e duplex fundidos na condição de solubilizados a 1.200°C e sensibilizados a 675°C. Foram realizados os ensaios de corrosão intergranular de acordo com a norma ASTM A262 – Prática E, ensaios de corrosão por pite segundo a norma ASTM G48 – Prática A nas temperaturas ambiente e a 50°C por 72 horas.

Palavras-chave: Corrosão por pite; Corrosão intergranular; Aços inoxidáveis austeníticos e duplex.

ANALYSIS OF PITTING AND INTERGRANULAR CORROSION IN AUSTENITIC AND DUPLEX STAINLESS STEELS CASTINGS

Abstract

This study evaluated the pitting and intergranular corrosion in austenitic and duplex stainless steels castings in condition solution annealed at 1200°C and sensitized at 675°C. The test were performed to intergranular corrosion in accordance with ASTM 262 – Practice E and pitting corrosion ASTM G48 – A Practical at 50°C and 22°C ± 2°C temperature for 72 hours.

Key words: Pitting corrosion; Intergranular corrosion; Austenitic and duplex steels.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Professor Doutor da Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Metodista de Piracicaba, Piracicaba, SP, rlibardi@unimep.br.

³ Aluna do curso de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Metodista de Piracicaba, Piracicaba, SP. Projeto de iniciação científica FAPESP, cgfranca@unimep.br.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis constituem um grupo de aços de alta liga com base nos sistemas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni. Eles podem ser classificados em: Ferríticos, Martensíticos, Austeníticos, Ferríticos – Austeníticos (duplex/ superduplex) e Endurecíveis por precipitação. Os aços inoxidáveis resistentes a corrosão intergranular e corrosão por pites são os aços austeníticos e duplex/superduplex respectivamente.

Se duas partes de uma estrutura metálica que estão em contato com um eletrólito são de potencial diferente, eles formam uma célula eletroquímica, denominada célula de corrosão. A diferença de potencial pode resultar de diferenças no material (diferenças de fases, contornos de grão, inclusões, segregação) ou de diferenças do meio (exposição ao ar, pH, convecção, temperatura).⁽¹⁾

A corrosão intergranular ocorre nos aços inoxidáveis devido à formação de uma zona empobrecida de 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 se encontrava em solução sólida no aço, difundem-se para os contornos de grão, formando carbonetos, diminuindo a resistência a corrosão.⁽²⁾

A corrosão por pite são cavidades (buracos, furos), geralmente com o diâmetro da superfície igual ou menor que sua profundidade. A corrosão intergranular é um ataque localizado e adjacente ao contorno de grão com pequena corrosão dos grãos.⁽³⁾ Pite geralmente ocorre em metais com camada passivadora em ambientes agressivos.⁽⁴⁾

1.1 Corrosão Intergranular nos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos tornam-se sensibilizados ou suscetíveis a corrosão intergranular quando aquecidos aproximadamente entre 500°C e 800°C.⁽³⁾ Nesta faixa de temperatura em função do carbono do aço inoxidável e do tempo de permanência ocorre a precipitação de carboneto de cromo ($Cr_{23}C_6$). Os carbonetos que precipitam nos contornos de grãos contém ferro também, e sua fórmula é escrita como $(Cr,Fe)_{23}C_6$. Alguns tratamentos térmicos causam a precipitação de compostos de fósforo, tais como $(Cr, Ni, Fe)_3P_2$ ou de intermetálicos $(Fe, Cr)Mo_2$ nos contornos de grão ou a fase σ (sigma), contendo Fe, Cr, Ni e Mo. Esses precipitados causam um ataque seletivo no contorno do grão.⁽¹⁾

A Figura 1 mostra os limites entre os estados sensibilizados e não sensibilizados de um aço AISI 304 em função da porcentagem de carbono.⁽⁴⁾

A precipitação de carbonetos de cromo no contorno de grão provoca um empobrecimento de cromo na vizinhança. A célula de corrosão forma-se entre a zona pobre em cromo agindo como o ânodo e o núcleo do grão como o cátodo. A pequena razão de superfície ânodo/cátodo leva a uma corrosão rápida das regiões anódicas.⁽¹⁾ Segundo Fontana a região do contorno de grão pobre em cromo, assume-se que pode chegar a 2% Cr, não resiste à corrosão em muitos ambientes corrosivos.⁽³⁾

1.2 Corrosão por Pite

Corrosão por pite ou puntiforme ocorre na superfície de metais com camada passivadora durante a exposição à anions agressivos. Cloretos causam os mais sérios problemas devido sua presença em muitos meios tais como água do mar, sal

nas estradas, nos alimentos e na indústria química. Muitos metais e suas ligas estão sujeitos a este tipo de corrosão (por exemplo: ferro, nickel, cobre, alumínio, aços), mas cromo é uma das poucas exceções, que resistem a pite em ambientes agressivos.⁽⁵⁾ A corrosão por pite se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas nas superfícies metálicas produzindo cavidades que apresenta o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro.⁽⁶⁾

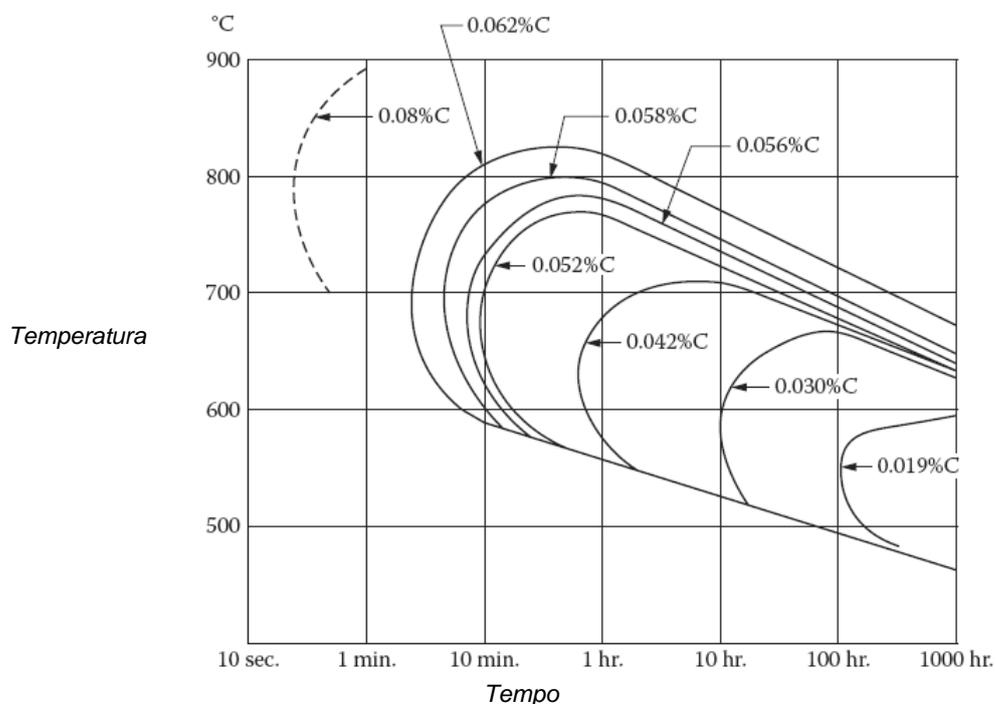


Figura 1. Curvas de Temperatura - Tempo - Sensibilização do aço inoxidável AISI 304 com diferentes porcentagem de carbono em uma solução de CuSO_4 e H_2SO_4 contendo cobre metálico. As curvas mostram o tempo requerido para precipitação de carboneto em função da % de Carbono.⁽⁴⁾

A célula de corrosão forma-se entre o pite em crescimento (ânodo) e a superfície passiva vizinha (cátodo). Devido à relação de superfície ânodo/cátodo ser muito pequena a dissolução do pite pode ser muito rápida. Há duas formas de estudo da resistência de um metal por pite: testes de imersão na presença de um agente oxidante e determinação eletroquímica do potencial por pite.⁽¹⁾

Pites ocorrem menos frequentemente em superfícies polidas do que rugosas. O ataque por pite aumenta em aços inoxidáveis do tipo 18-8 encruados e preferencialmente o ataque por pite ocorre nas bordas de muitos aços inoxidáveis trabalhados.⁽³⁾

A resistência de um aço inoxidável depende de sua composição. Aumentando as adições de cromo, molibdênio e/ou nitrogênio a resistência a corrosão por pite aumenta.⁽⁷⁾ A fórmula mais comumente utilizada para o equivalente à resistência por pite (PRE) é dada pela Equação 1. Os valores dos elementos de liga são dados em porcentagem em peso. Quanto maior o valor de PRE, maior a resistência ao ataque por pites.^(7,8) A Figura 2 mostra as diversas formas dos pites.

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3(\% \text{Mo}) + 16(\% \text{N}) \quad (1)$$

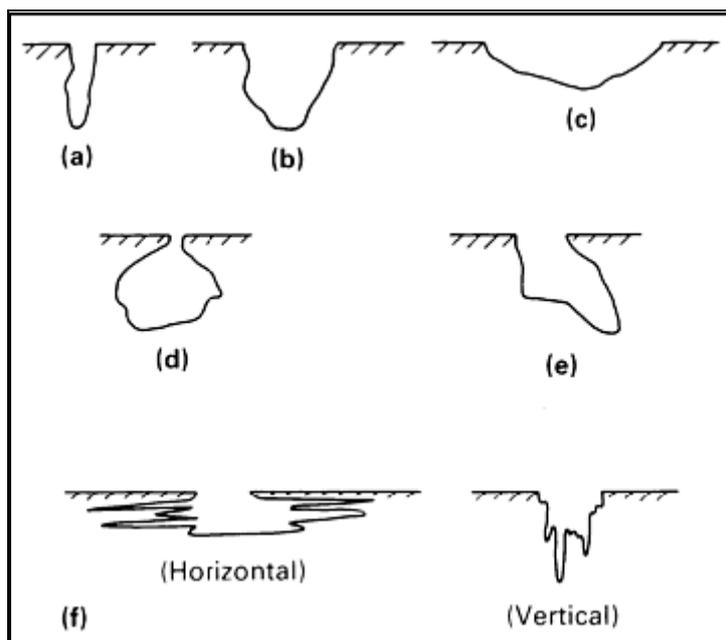


Figura 2. Variações na forma transversal dos pites; (a) estreito e profundo; (b) elípticos; (c) largo e raso; (d) de subsuperfície; (e) subcotação; e (f) formas determinadas por orientação da microestrutura.⁽⁹⁾

As inclusões de sulfeto desempenham um papel importante na iniciação dos pites nos aços inoxidáveis. Para os aços AISI 304 e AISI 316 e todos aços inoxidáveis livres de titânio, o enxofre combina-se com o manganês (forma-se sulfeto de manganês) que atua como sítios de formação de pites. O cromo pode substituir o manganês para formar sulfetos (Mn,Cr) S. O titânio previne a formação de sulfetos de manganês. Pites podem iniciar sobre outras inclusões, óxidos, silicatos ou na própria superfície passiva, quando o potencial de eletrodo ou a concentração de cloretos aumenta.⁽¹⁰⁾

1.3 Objetivo

Este trabalho teve por objetivo comparar os resultados do ensaio de corrosão por pite entre os aços inoxidáveis austeníticos e os aços duplex fundidos e o efeito da temperatura de ensaio de acordo com a norma ASTM G48 prática A.⁽¹¹⁾ Este trabalho também comparou a suscetibilidade à corrosão intergranular entre os aços na condição de solubilizado a 1.200°C e sensibilizado à 675°C por 2 horas, através dos ensaios de corrosão segundo a norma ASTM A262 prática E.⁽¹²⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos de prova para os ensaios de corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex foram obtidos a partir de blocos em “U” apenas a peça e retiradas as “bananas” (Figura 3). Esses aços foram denominados de 1, 2, 3 e 4 cuja composição química é dada na Tabela 1. Foram calculados os valores do cromo equivalente (Cr_{eq}), níquel equivalente (Ni_{eq}) e o equivalente à resistência por pite (PRE). De acordo com a norma ASTM 351⁽¹³⁾ os aços 1 e 2 são classificados como CF8 e CF8M respectivamente e segundo a norma ASTM A995/A995M-09⁽¹⁴⁾ os aços 3 e 4 são classificados como Grau 1B: CD4MCuN e Grau 5A: CE3MN respectivamente.

As amostras foram solubilizadas a 1.200°C por 2 horas e duas amostras de cada aço sensitizada a 675°C por 2 horas.

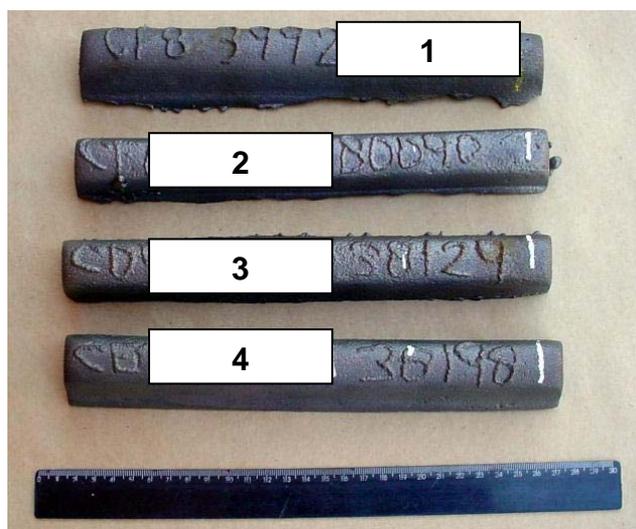


Figura 3. Amostras seccionadas dos blocos apensos (“bananas”).

Tabela 1. Composição química dos aços em porcentagem (análise por espectrometria óptica, fornecida pela empresa Labteste)

Elementos	Identificação do Aço			
	1	2	3	4
C [%]	0,071	0,079	0,034	0,028
Si [%]	0,96	0,86	0,91	0,94
Mn [%]	0,84	0,86	0,77	0,77
P [%]	0,029	0,034	0,0031	0,0034
S [%]	0,0003	0,006	0,004	0,010
Cr [%]	20,17	18,29	25,05	25,24
Ni [%]	8,35	9,23	5,25	7,83
Mo [%]	0,43	2,21	2,14	4,34
Cu [%]	0,19	0,38	3,05	---
N [%]	0,091	0,096	0,15	0,21
Cr _{eq} [%]	22,04	21,94	28,55	30,99
Ni _{eq} [%]	13,63	14,91	11,15	15,35
PRE	27,05	27,12	34,51	42,92

Fe: rest.

O procedimento experimental foi desenvolvido segundo as normas técnicas ASTM G48 e ASTM A262.

2.1 ASTM G48 Prática A

As dimensões das amostras foram obtidas conforme a norma ASTM G48 prática A, onde se recomenda um corpo de prova padrão de 25 mm x 50 mm x 5 mm. As amostras foram lixadas com lixa grana 120, em todas as seis faces. A solução consiste na dissolução de 100 g de cloreto férrico hidratado (FeCl₃.6H₂O) em 900 ml

de água destilada e filtrado para retirar as partículas insolúveis. As amostras foram imersas na solução por 72 horas em suas respectivas temperaturas, sala climatizada ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) e banho maria ($50 \pm 2^\circ\text{C}$). Foi feito o registro das massas antes e após os ensaios com uma balança BG 200, da marca *Gehaka*, com precisão de 0,001 g. Foi feito a análise visual e o registro fotográfico assim como a perda de massa, suficientes para caracterizar a resistência a pites.⁽¹¹⁾

2.2 ASTM A262 Prática E

As amostras foram cortadas com dimensões de 75 mm X 20 mm x 5mm e a superfície lixada com lixa grana 120. A solução utilizada foi 100 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) diluído em 700 ml de água destilada, adicionou-se 100 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e completou a solução até 1.000 ml com água destilada. As amostras (02 de cada vez) foram posicionadas no fundo do erlenmeyer. Adicionou-se cobre eletrolítico granulado sobre toda a superfície e a seguir a solução de sulfato de cobre. Foi feito o aquecimento até a temperatura de ebulição quando iniciou a contagem do tempo. As amostras permaneceram por 18 horas na solução em ebulição. Foram retiradas, lavadas, secas e submetidas ao ensaio de dobramento à 180° . A Figura 4 mostra o esquema do ensaio da prática E.

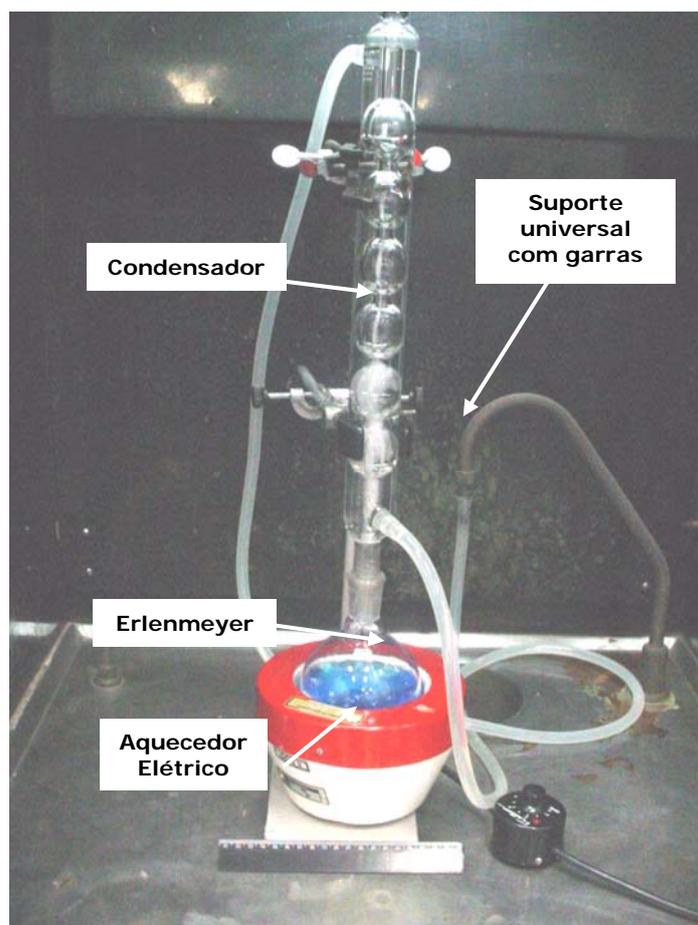


Figura 4. Esquema de montagem da aparelhagem do ensaio de corrosão intergranular.

3 RESULTADOS

3.1 Ensaio de Corrosão por Pite

A Tabela 2 mostra os valores obtidos dos corpos de prova ensaiados na temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$ na condição de solubilizado e na condição de precipitado. A letra S identifica os aços na condição de solubilizado e a letra P na condição de solubilizado e precipitado a 675°C . A Tabela 3 mostra os resultados obtidos na temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ somente para os aços 2, 3 e 4 na condição de precipitado.

Tabela 2. Massa dos CPs ensaiados na temperatura de 50°C

Corpo de Prova	Massa Inicial [g]	Massa Final [g]	Massa Perdida [g]
1 S	40,619	36,168	4,451
2 S	41,317	38,054	3,263
3 S	39,827	37,885	1,942
4 S	40,287	39,840	0,447
1 P	40,018	35,248	4,770
2 P	41,070	36,266	4,804
3 P	39,057	34,875	4,182
4 P	40,664	38,407	2,257

S = Solubilizado a 1.200°C ; P= Solubilizado a 1.200°C e precipitado a 675°C .

Tabela 3. Massa dos CPs ensaiados na temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$

Corpo de Prova	Massa Inicial [g]	Massa Final [g]	Massa Perdida [g]
2 P	39,873	38,064	1,809
3 P	39,818	39,227	0,591
4 P	40,312	39,855	0,457

P= Solubilizado a 1.200°C e precipitado a 675°C .

A Figura 5 mostra o registro fotográfico das amostras ensaiadas na temperatura de 50°C e a Figura 6 as amostras ensaiadas na temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

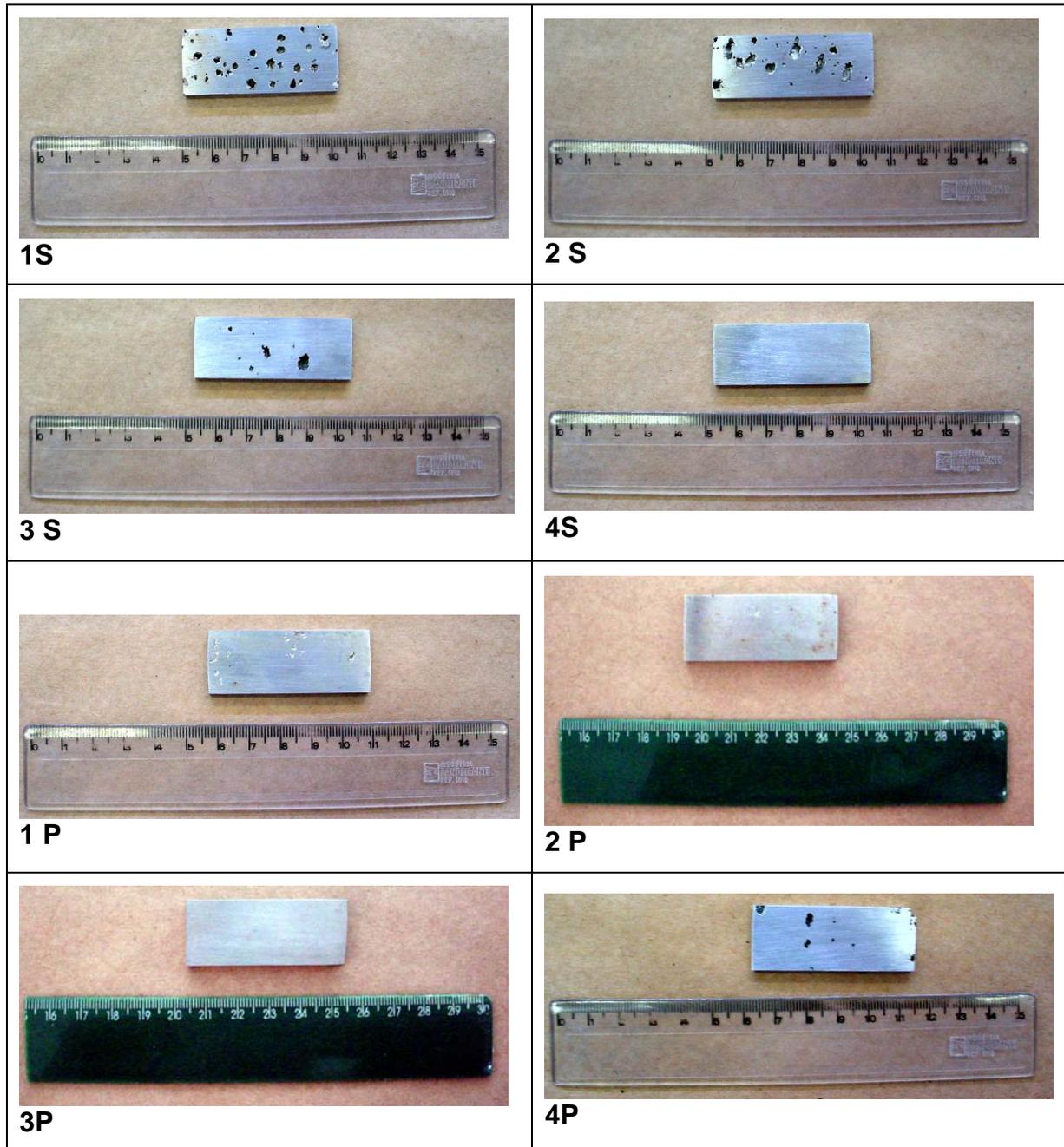


Figura 5. Registro fotográfico das amostras ensaiadas na temperatura de 50°C.

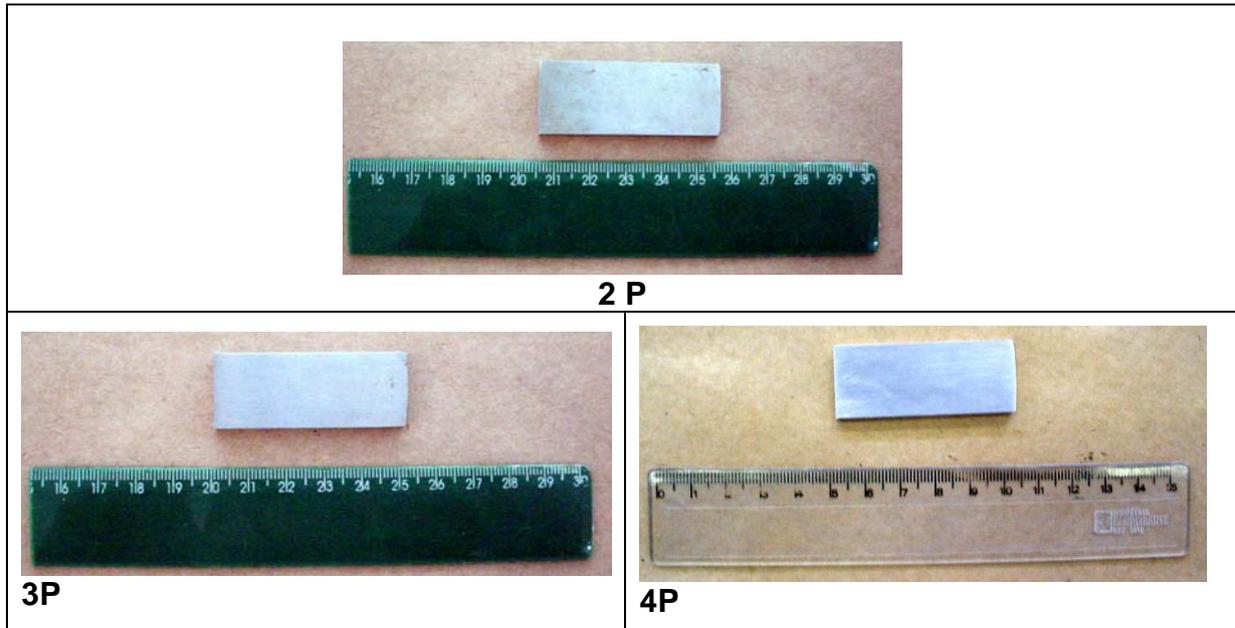


Figura 6. Amostras ensaiadas na temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.2 Ensaio de Corrosão Intergranular

A Figura 7 mostra os corpos de prova após o ensaio de dobramento. Observe que os aços inoxidáveis duplex precipitados (3P e 4P) não apresentaram ductilidade suficiente para serem dobrados a 180° . Na Figura 8 é mostrada a superfície da região do dobramento obtida num estereoscópio.

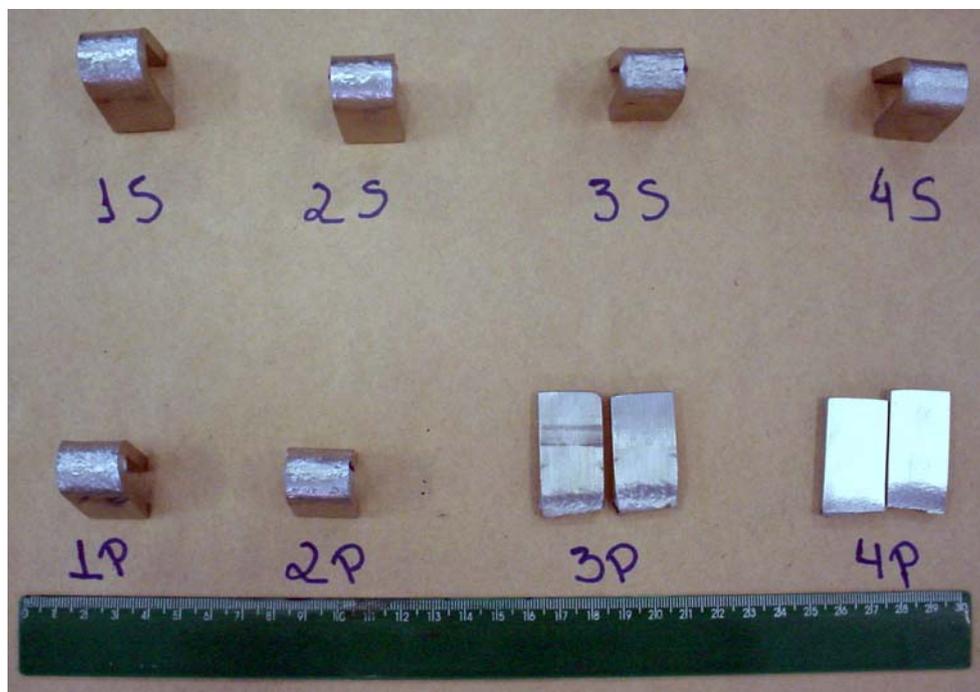


Figura 7. Corpos de prova após o ensaio de dobramento.

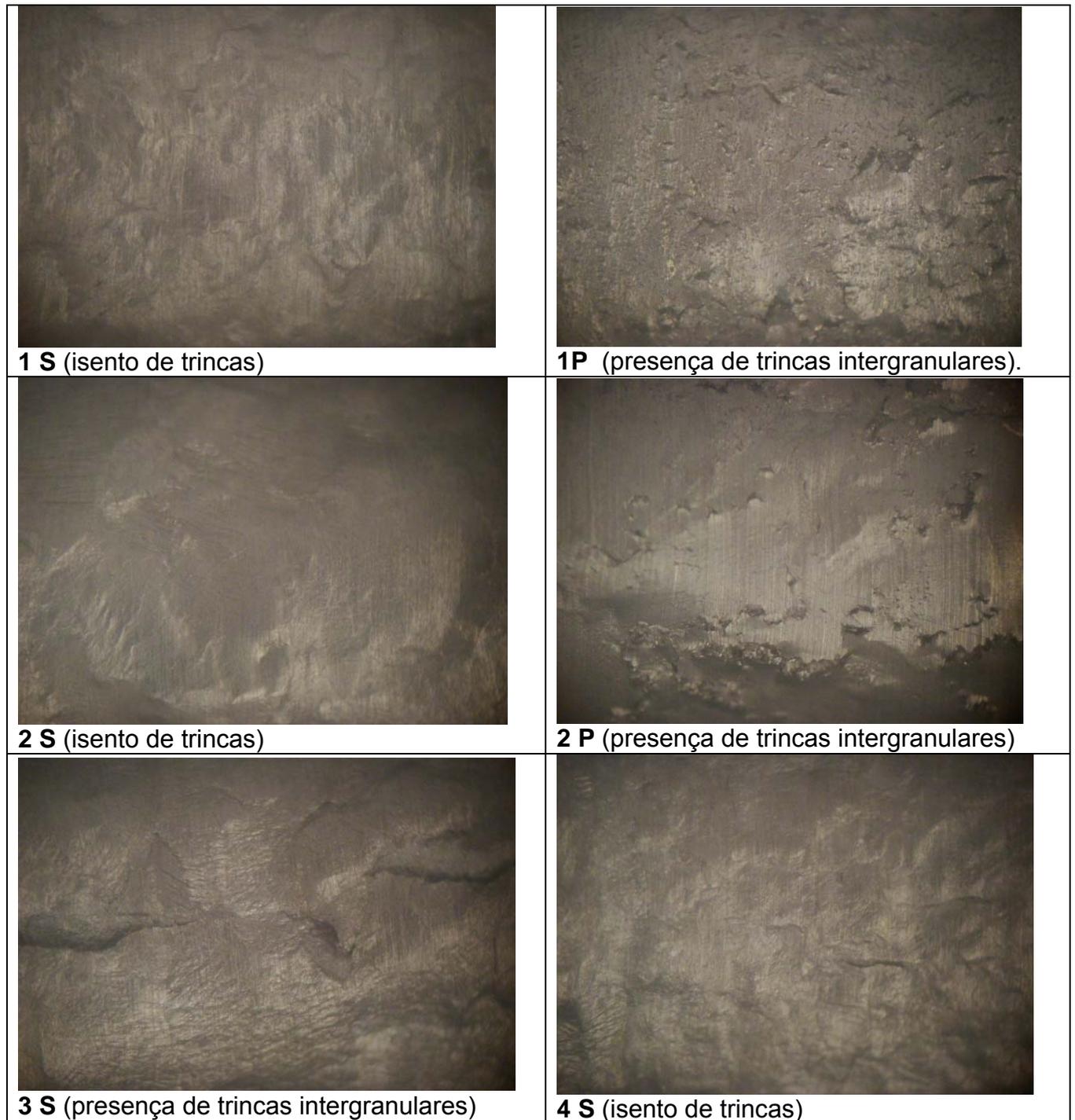


Figura 8. Região da superfície dobrada obtida no estereoscópio (15X).

4 CONCLUSÕES

Em relação ao ensaio de corrosão por pites podemos afirmar que:

- os aços inoxidáveis austeníticos e duplex fundidos apresentaram corrosão por pite tanto na condição de solubilizado como precipitado. Os aços duplex apresentaram menor perda de massa devido seu maior PRE; e
- o aumento na temperatura de ensaio de 22°C para 50°C ± 2°C levou a uma maior perda de massa tanto para os aços inoxidáveis austeníticos como duplex.

Em relação ao ensaio de corrosão intergranular podemos afirmar que:

- os aços inoxidáveis austeníticos solubilizados não foram suscetíveis a corrosão intergranular, mas com teor de carbono de 0,07% e precipitados a 675°C apresentaram trincas intergranulares devido a precipitação de carboneto de cromo.
- o aço inoxidável duplex identificado pelo número 4 (tipo CE3MN) solubilizado não apresentou trincas intergranulares enquanto que o de número 3 (tipo CD4MCuN) mesmo na condição de solubilizado apresentou trincas após o ensaio de dobramento.
- os aços inoxidáveis duplex precipitados a 675°C romperam-se durante o ensaio de dobramento devido a perda de ductilidade pela precipitação de uma ou mais fases: fase σ , carbonetos ($M_{23}C_6$) e nitretos (M_2N).

Agradecimentos

À FAPESP pela bolsa de Iniciação científica: Processo n° 2011/10723-4.

A UNIMEP pela infraestrutura fornecida para a realização dos ensaios.

À empresa UPP pela usinagem dos corpos de prova.

À empresa LABTESTE pelas análises químicas e ensaios de dobramento.

REFERÊNCIAS

- 1 LANDOLT, D. Corrosion and Surface Chemistry of Metals, cap 7, 55pg. Disponível em http://www.crcnetbase.com/page/materials_science_ebooks. Corrosion: Corrosion and Surface Chemistry of Metals Último acesso em Fev.2011.
- 2 NUNES, L. de P. Fundamentos de resistência à corrosão. 1ª Ed., Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 2007, 330 p.
- 3 FONTANA, M. G. "Corrosion Engineering", Ed. Mc Graw-Hill, 3ªed., 1986, pg 63-75.
- 4 ASM Metals Handbook, "Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection", Vol. 13, 1992.
- 5 Strehblow, H.H. Mechanisms of Pitting Corrosion, cap 8, 43 pg. Disponível em http://www.crcnetbase.com/page/materials_science_ebooks: Corrosion: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice: Último acesso: Jan. 2011.
- 6 GENTIL, V., "Corrosão", 3ª Edição, Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996, pg. 41.
- 7 Corrosion and Corrosion Properties of Stainless Steels: Part One. Disponível em <http://www.keytometals.com>. Último acesso: Jan.2011.
- 8 ASM Metals Handbook, "Welding, Brazing, and Soldering", Vol. 6, 1993.
- 9 Norma ASTM G46 – 94 (Reapproved 2005) - Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion.
- 10 BAROU, B. Further Insights on the Pitting Corrosion of Stainless Steels, cap 10, 37 p. Disponível em http://www.crcnetbase.com/page/materials_science_ebooks: Corrosion: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice: Último acesso: Fev. 2011.
- 11 Norma ASTM G48 – 11 - Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution
- 12 Norma ASTM A262 -10 - Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.
- 13 Norma ASTM A351/351M – 10. Standard Specification for Castings, Austenitic, for Pressure-Containing Parts.
- 14 Norma ASTM A995/A995M – 09. Standard Specification for Castings, Austenitic-Ferritic (Duplex) Stainless Steel, for Pressure – Containing Parts.