

CARACTERIZAÇÃO DOS MECANISMOS DE CORROSÃO PARA OS AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS AISI 414 E AISI 415 A PARTIR DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS*

Darley da Silva Lima¹
Walney Silva Araújo²

Resumo

Como parte final da cadeia de produtiva do aço, o lingotamento contínuo expõe seus rolos a elevadas temperaturas de processos, fadigas térmicas/mecânicas, desgaste abrasivo e danos causados por processos de corrosão. Os aços inoxidáveis martensíticos são os mais utilizados industrialmente e colapsam a partir do surgimento de falhas como resultado da nucleação e propagação de pites e fissuras. A corrosão por pites e em frestas são as mais frequentes e a dissolução anódica do metal é acelerada pela presença do HF, que será formado a partir da reação do CaF_2 , componente do fluxo de molde, e água em altas temperaturas. Assim, os mecanismos de corrosão dos aços AISI 414 e AISI 415 foram investigados a partir das técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica com o objetivo de se estudar a influência da concentração de NaCl no comportamento corrosivo. Os resultados mostraram que para o AISI 414, os valores de OCP foram mais negativos e as curvas de polarização tenderam para diminuição de potenciais e aumento das densidades de corrente. Já para o AISI 415, os resultados mostraram valores de OCP crescentes e gráficos de polarização tendendo para potenciais mais positivos e menores densidades de corrente.

Palavras-chave: Técnicas eletroquímicas; Aço inoxidável martensítico; Lingotamento contínuo; Corrosão.

CHARACTERIZATION OF THE CORROSION MECHANISM IN MARTENSITIC STAINLESS STEELS AISI 414 AND AISI 415 FROM ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

Abstract

As a final part of the steel production chain, continuous casting exposes its rollers to high process temperatures, thermal/mechanical fatigue, abrasive wear and corrosion damage. Martensitic stainless steels are the most widely used in industry and collapse from the emergence of failures as a result of the nucleation and propagation of pits and cracks. Pitting and crevice corrosion are the most common and the anodic dissolution of the metal is accelerated by the presence of HF, which will be formed from the reaction of CaF_2 , mold flow component, and water at high temperatures. Thus, the corrosion mechanisms of the AISI 414 and AISI 415 steels were investigated using electrochemical techniques of the open circuit potential and potentiodynamic polarization in order to study the influence of NaCl concentration on corrosive behavior. The results showed that for AISI 414, the OCP values were more negative and the polarization curves tended to decrease potentials and increase current densities. For AISI 415, the results showed increasing OCP values and polarization graphs tending towards more positive potentials and lower current densities.

Keywords: Electrochemical techniques; Martensitic stainless steel; Continuous casting; Corrosion.

¹ Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Engenheiro, Mestrando, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Pesquisa em Corrosão, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

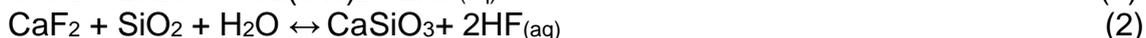
² Engenharia Química, Doutor, Professor, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Pesquisa em Corrosão, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

1. INTRODUÇÃO

Uma usina siderúrgica localizada no Estado do Ceará apresentou, recentemente, um eventual problema em sua linha de lingotamento contínuo. Revestimentos de rolos produzidos a partir de aços inoxidáveis martensíticos colapsaram em meio aos mecanismos de corrosão e às tensões induzidas no processo. A fim de se determinar as prováveis razões pelas quais as falhas ocorreram e também avaliar possíveis materiais mais adequados para tal aplicação, o estudo foi requisitado pela empresa junto à Universidade Federal do Ceará (UFC) por meio do Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC).

Dentro do processo siderúrgico o lingotamento contínuo constitui a etapa final da cadeia produtiva, onde o aço líquido será transformado em um produto sólido semi-acabado [1]. Durante a operação os rolos de lingotamento são submetidos a elevadas pressões de contato, altas temperaturas, ciclos de tensões térmicas e mecânicas, desgastes abrasivos severos por arraste de óxidos/escória, ataques corrosivos e deformações plásticas, que, seja individualmente ou em combinação, induzem tensões que irão contribuir para a nucleação de novos pontos de fissuras [2]. Tensões flutuantes no interior das camadas superficiais dos rolos podem dar origem a falhas por fadiga durante a operação. Tais tensões podem ser mecânicas, causadas pelas revoluções de cargas cíclicas com as passagens do aço lingotado, ou térmicas, devido à mudança de temperatura na superfície dos rolos quando suportam o fio solidificado, temperaturas superiores a 600°C, e quando são resfriados [3-5].

Além das tensões intrínsecas ao processo de lingotamento, o desgaste abrasivo na superfície dos rolos é um dos catalisadores para propagação de trincas e é causado principalmente pelo arraste de escórias, óxidos superficiais e depósitos minerais. Nas etapas de acabamento e nos segmentos inferiores das linhas de rodízio a oxidação da superfície do aço, na presença de vapor de água, produz óxidos que irão potencializar o desgaste abrasivo. Tal oxidação promove um aspecto de “pele de elefante”, isso devido ao ataque corrosivo nos limites dos contornos de grãos das camadas externas revestidas, assim como pontos de fissura superficiais no revestimento [6]. O conjunto de tensões cíclicas somado ao ataque corrosivo reduz a resistência à fadiga e causam um decréscimo no tempo de vida útil dos rolos. Temperaturas elevadas, grande volume de água e a presença do fluxo de molde tornam o segmento superior um ambiente agressivo quanto ao ataque corrosivo [5]. A dissolução anódica do metal é acelerada, no interior das descontinuidades devido a presença do ácido fluorídrico (HF), que será formado a partir da reação do fluoreto de cálcio (CaF₂), componente do fluxo de molde, material utilizado como lubrificante na etapa de resfriamento primário, e água em altas temperaturas. Estas reações são ilustradas abaixo pelas Equações 1 e 2:



O ambiente agressivo promove o ataque ao material a partir de mecanismos de corrosão como a por pite, sob tensão (CST) e intergranular. A maior causa dos colapsos em rolos de lingotamento está relacionada à nucleação de falhas como resultado do surgimento de fissuras e pites principalmente nas zonas reaquecidas e sobrepostas dos cordões de solda. A corrosão intergranular é decorrente da sensibilização causada pela exposição a altas temperaturas e pela precipitação de carbonetos M₂₃C₆, ricos em cromo, nos limites anteriores de grãos de austenita ou

nas ripas de martensita, que tornam a matriz adjacente deficiente em cromo e, logo, mais susceptível ao ataque corrosivo e propagação de fissuras [6-12].

Rolos de lingotamento são geralmente constituídos de um corpo sólido e de um de revestimento aplicado sobre a superfície. Os materiais utilizados industrialmente para produção de corpos de rolo são os aços baixa liga, como o AISI 4140, que apresentam alta tenacidade à fratura, alta integridade de forjamento, boa resistência à têmpera, estabilidade térmica e baixa temperatura de transição dúctil-frágil para que possam suportar todo o esforço mecânico e térmico exigido durante o processo [13,14]. Para o revestimento são necessários materiais com maior resistência à corrosão, mecânica e ao desgaste devido ao contato direto com o fio solidificado. Aços como o AISI 414N são utilizados, pois apresentam propriedades necessárias para a aplicação, dentre elas, resistência à corrosão por pite, resistência à fadiga térmica, resistência ao desgaste, boa soldabilidade e estabilidade da microestrutura em temperaturas elevadas [15].

A passividade do aço inoxidável martensítico é geralmente atribuída à formação de um filme passivo composto de uma mistura de ferro e óxido de cromo na camada superficial do material [16-19]. Geralmente a composição química dos filmes passivos varia com o tipo de liga e o pH da solução [20,21]. Em soluções básicas, o principal efeito do aumento do pH é espessamento do filme passivo, basicamente porque os óxidos de ferro são mais estáveis em soluções alcalinas [22]. Por outro lado, em soluções ácidas, um filme de óxido rico em cromo é formado devido à dissolução mais lenta desse, quando comparado ao óxido de ferro [23].

O presente trabalho foi estruturado para obter um maior conhecimento sobre os mecanismos de corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos AISI 414 e AISI 415 em soluções de NaCl a partir das técnicas eletroquímicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os aços inoxidáveis martensíticos foram fornecidos pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC). As composições químicas de ambos os materiais são expostas na Tabela 1. Os testes eletroquímicos foram realizados com eletrólitos preparados a partir soluções de NaCl em concentrações de 150, 300 e 450 ppm. O eletrodo de referência utilizado foi o (Ag / AgCl), o contraeletrodo de platina (Pt) e o de trabalho confeccionado a partir das amostras de aço embutidas em resina epóxi. A área do eletrodo de trabalho exposta à solução de teste foi de aproximadamente 0,5 cm². Antes dos testes eletroquímicos, as amostras foram preparadas com lixas de carboneto de silício até 600 grãos. Os testes foram realizados em um potenciostato-galvanostato modelo METROHM AUTOLAB. As medições foram realizadas à temperatura ambiente 25 ± 0,2 ° C, cada experimento foi realizado em triplicatas e mostraram boa reprodutibilidade. Todas as análises eletroquímicas foram iniciadas após um potencial de circuito aberto (OCP) em estado estacionário ter sido alcançado (60 min). As curvas de polarização potenciodinâmica foram medidas a uma taxa de varredura de 1 mV/s de -0,3 V_{Ag/Cl} (vs. E_{corr}) até 0,3 V_{Ag/Cl}.

Tab. 1 - Composição química AISI 414 e AISI 415.

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	P	S	N
AISI 414	0,14	0,40	1,2	1,9	12,4	0,8	0,039	-	0,012	0,060	-
AISI 415	0,05	0,7	1,5	3,5	14,5	0,8	-	0,07	0,04	0,3	0,02

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Potencial de Circuito Aberto (OCP)

A evolução do potencial de corrosão (OCP) em função do tempo para as amostras de AISI 414 e AISI 415 em soluções de NaCl de 150,300 e 450 ppm são mostradas nas Fig. 1 e Fig. 2. Na Fig. 1 pode-se observar a evolução dos potenciais com o tempo para ambas as amostras. Como tendência geral, os potenciais de corrosão (E_{corr}) para o AISI 415 foram deslocados para valores mais positivos (nobres) quando comparado às amostras do AISI 414, que tiveram como comportamento a estabilização do E_{corr} para valores mais negativos, o que indica uma superfície de corrosão mais ativa [27]. De maneira similar, os gráficos mostraram um E_{corr} instável para os primeiros 1000s, seguido de uma estabilização para valores de potenciais estacionários ao decorrer dos 3600s. Os E_{corr} estacionários obtidos para as amostras estudadas são visualizados na Tab. 2. Um valor mais positivo de OCP indica uma redução da atividade eletroquímica na superfície do metal [24-26]. O deslocamento do OCP para potenciais mais positivos sugere a formação de uma película passiva na superfície metálica, enquanto a redução do potencial sugere a ocorrência de corrosão generalizada. O aumento dos valores de E_{corr} para potenciais mais positivos pode ser interpretado como a formação de uma película passiva protetora, aderente e impermeável, indicando, termodinamicamente, que os revestimentos do AISI 415 apresentam maior resistência à corrosão [28]. Menores valores de OCP dão indícios de um aumento na atividade eletroquímica na superfície do aço, sendo caracterizado por um acúmulo de cargas negativas, provenientes da reação anódica. O comportamento observado para as amostras do AISI 414 foi de um acréscimo nos valores de OCP para os primeiros minutos de análise, seguido por uma queda para valores mais negativos no decorrer do tempo. Isso pode, possivelmente, ser caracterizado como a formação de uma camada de óxido instável, permeável, não aderente e pouca protetiva [28]. Na Fig. 1 fica comprovada a diferença entre os potenciais de corrosão para os fabricantes estudados, onde a tendência a potenciais mais negativos do AISI 414 pode ser explicado através da presença de frações de ferrita delta, que são responsáveis por tornar o material mais susceptível ao ataque corrosivo, assim como pelo menor teor de cromo e níquel quando comparado ao AISI 415 [29].

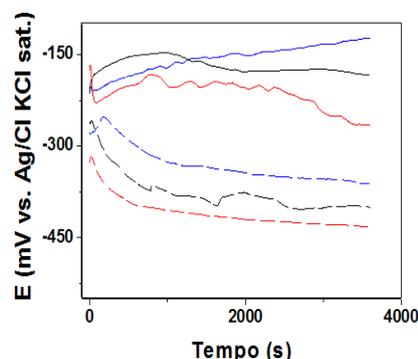


Fig. 1 - Comparativo entre OCP's para o AISI 415 (—) e AISI 414 (---), nas concentrações de NaCl de 150 ppm (azul), 300 ppm (preto) e 450 ppm (vermelho).

Tab. 2 - Potenciais de corrosão para as amostras do AISI 414N e AISI 414 nas concentrações de NaCl de 150, 300 e 450 ppm.

	NaCl 150ppm	NaCl 300ppm	NaCl 450ppm
AISI 415	-0,124 V	-0,183 V	-0,266 V
AISI 414	-0,361 V	-0,401 V	0,433 V

3.2 Polarização Potenciodinâmica

A evolução da densidade de corrente j ($A \cdot cm^{-2}$) em função do potencial E (mV vs. Ag/Cl KCl sat) para o AISI 415 e AISI 414 em soluções de 150, 300 e 450 ppm de NaCl são mostradas na Fig. 2. A literatura mostra que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é principalmente atribuída ao crescimento do filme passivo em sua superfície. As alterações e a quebra do filme passivo afetam diretamente a resistência à corrosão localizada, levando à corrosão por pite, em fresta, intergranular e sob tensão [26,30,31]. De modo geral, os gráficos tenderam à potenciais menos nobres e valores de densidade de corrente mais ativos com o aumento da concentração de NaCl, porém não foi visualizado a formação de uma camada passiva para as concentrações em estudo. Como esperado a partir dos resultados de OCP, as curvas de polarização para o AISI 415 estão deslocadas para potenciais mais nobres e para menores valores de densidade de corrente quando comparado ao AISI 414, ou seja, evidenciando um comportamento de maior resistência à corrosão. Maiores teores de cromo e níquel garantem a classe dos aços inoxidáveis martensíticos uma maior resistência à corrosão, devido aos óxidos produzidos se apresentarem de maneira mais estável e homogênea sobre a superfície dos materiais. Na Tab. 2 fez-se o comparativo a partir dos dados cinéticos obtidos pela extrapolação de Tafel, como potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de troca (i_{corr}), taxa de corrosão (CR) e resistência à polarização (RP), para cada amostra a fim de se realizar um comparativo entre os dois materiais estudados.

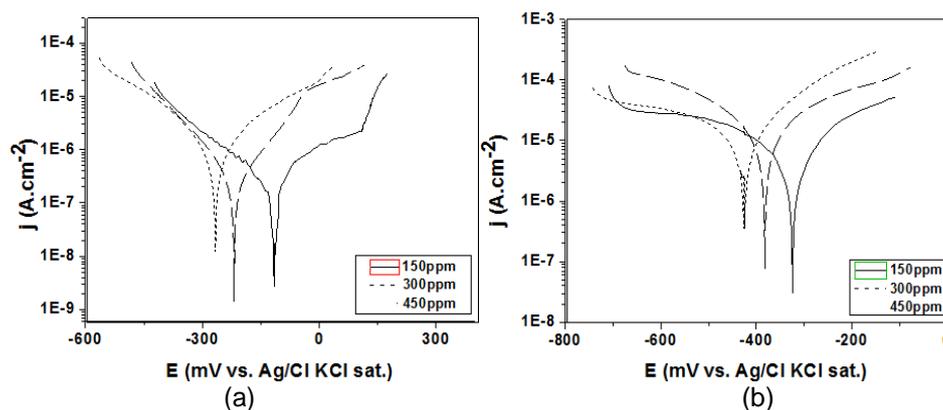


Fig. 2 - Curvas de polarização potenciodinâmica nas concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 415 (a) e AISI 414 (b).

Tab. 3 - Potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de troca (i_{corr}), taxa de corrosão (CR) e resistência a polarização (RP) para ambas as amostras nas concentrações de 150, 300 e 450 ppm de NaCl.

	NaCl (ppm)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA.cm ⁻²)	CR (mm.ano ⁻¹)	RP (kΩ)
AISI 415	150	-115,3	3,81	4,43x10 ⁻⁵	570,89
	300	-218,46	8,62	1,02x10 ⁻⁴	407,32
	450	-266,46	12,05	1,4x10 ⁻⁴	402,2
AISI 414	150	-363,45	93,15	1,08x10 ⁻³	24,73
	300	-368,92	94,38	1,1x10 ⁻³	23,92
	450	-369,19	122,19	1,42x10 ⁻³	25,58

Como observado a partir da Tab. 3, a amostra do AISI 415 apresentou valores que indicam uma maior resistência do material a processos corrosivos, sendo evidenciado por E_{corr} mais nobres (mais positivos) e por CR menores. Analisando através da i_{corr} e da RP, os resultados indicaram que há uma maior resistência à passagem de corrente, apresentando menores valores para a i_{corr} e elevada RP. O ataque corrosivo mais intenso para o revestimento do AISI 414 pode ser evidenciado a partir das imagens obtidas via microscópio óptico. Nota-se evidências de ataques pontuais por pites, mesmo para a menor concentração de NaCl, e indícios de que com o aumento da concentração, o ataque à superfície do metal se torna mais intenso. Enquanto que os revestimentos do AISI 415 não apresentaram indícios de ataque pontuais mesmo para maior concentração de NaCl, fato que pode ser explicado devido ao maior teor de cromo e níquel, mas principalmente pela presença de nitrogênio, que inibe o crescimento de grão, fortalece os interstícios, aumenta a faixa de estabilidade da camada passiva e torna o pH dentro das cavidades de pites mais alcalino, inibindo assim o ataque pontual [5].

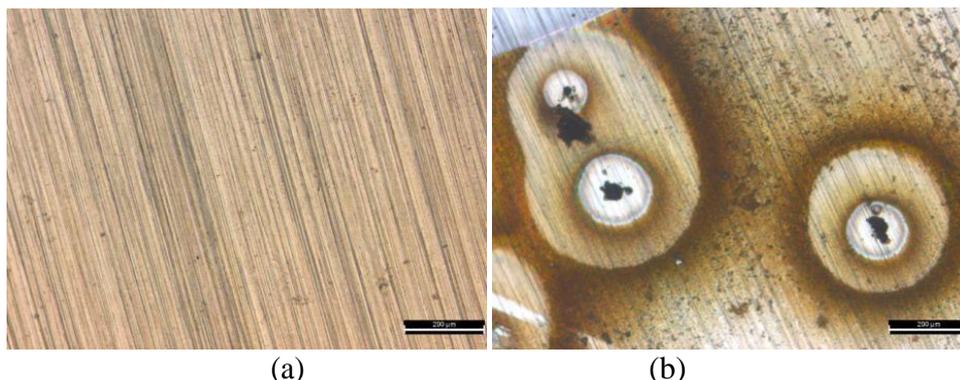


Fig. 3 - Comparativo entre micrografias ópticas com aumento de 100x para o AISI 415 (a) e AISI 414 (b), em NaCl 450 ppm.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho comparou o comportamento para os aços inoxidáveis martensíticos AISI 415 e AISI 414, em soluções de NaCl em três concentrações de 150, 300 e 450 ppm. As principais conclusões desse trabalho são:

- (a) Maiores frações de ferrita delta direcionam o AISI 414 para potências menos nobres, dando indicativos de uma maior atividade corrosiva;
- (b) A passivação dos aços inoxidáveis martensíticos em análise não ocorreu para as concentrações de NaCl propostas;
- (c) A presença de nitrogênio no aço inoxidável martensítico AISI 415 promove melhores respostas ao ataque pontual de pites;
- (d) O AISI 415 apresentou melhores respostas as análises de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica, fato que pode estar relacionado aos maiores teores de cromo e níquel, e pela presença de nitrogênio em sua composição;

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- 1 - Henrik Nordenstrom e Erik Stenback Lund, Technology and Market Study on Continuous Casting Rolls, Luleå University of Technology (2006), pp. 1-28.
- 2 - Stekly J.J. e Atamert S., Nitrogen bearing 400 series alloys for cladding continuous casting rolls, Proceedings of the 36th Mechanical Working and Steel Processing Conference – Baltimore – Maryland – USA (1994), pp. 79-86.
- 3 - Merrick S., Hardfacing extends the life of steel mill continuous casters, Welding Journal vol. 73 – Nº 4 (1994), pp. 53-56.
- 4 - B. Loosen, Surfacing Continuous Casting Rollers, Svetsaren Nº 2 (1995), pp. 29-31.
- 5 - Kondapalli S.N., Materials for continuous casting rollers, Presented at the Advanced Practices in Continuous Caster Maintenance Conference – Cambridge – UK (2007), pp. 1-12.
- 6 - Madeleine Du Toit e Johan Van Niekerk, Improving The Life of Continuous Casting Rolls Through Submerged Arc Cladding with Nitrogen-Alloyed Martensitic Stainless Steel, Welding in the World vol. 54 – Nº11/12 (2010), pp. 1-5.
- 7 - Denny A. Jones, Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall 2ª ed. (1996), pp. 235-263.
- 8 - C.A. Gervasi, CM Méndez, PD Bilmes, CL Llorente., Mater. Chem. Phys., (2011), pp. 126-178.
- 9 - C.A. Gervasi, P.D. Bilmes and CL Liorente, Metallurgical factors affecting localized corrosion of low-C 13CrNiMo martensitic stainless steels. I.S. Wang, Corrosion Research Trends, Nova Science Publishers – NY (2007), pp. 15.
- 10 - PD Bilmes, CL Llorente, CM Méndez, CA Gervasi., Corrosion Science 51 (2009), pp. 876.
- 11 - D. Thibault, P Bocher e M. Thomas, Mater. Process. Tech. (2009), 2195.
- 12 - X.P. Ma, L.J. Wang, C.M. Liu e S.V. Subramanian, Mater. Sci. Eng. A. 539 (2012), 271.
- 13 - J. McCann e P.G. Stevens, Evaluation, Development and Design of Transport Rollers in Continuous Casting Plant. Final Technical Report. Commission of the European Communities, Luxembourg (1985), pp. 1-94.
- 14 - B.D. Horn, Continuous caster rolls: Design, function and performance, Iron and Steel Engineer (July 1996), pp. 49-54.

- 15- J. Chudzicki, B.D. Horn e C. Tsai, Mechanisms of Surface Deterioration - Cladded Rolls For Continuous Slab Casting - Phase 1, 36th Mechanical Working and Steel Processing Conference – Baltimore – Maryland – USA (1994), pp. 67-77.
- 16– A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, B. Rondot e M da Cunha Belo, Electrochem. Soc. 137 (1990), 82.
- 17– I. Olefjord e L. Wegrelius, Corrosion Science 31 (1990), 89.
- 18– S. Mischler, A. Vogel, H. Mathieu e D. Landolt., Corrosion Science 32 (1991), 925.
- 19– M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki e M Da Cunha Belo, Corros. Sci. 42 (2000), 1635.
- 20– C. Sunseri, S. Piazza e F. Di Quarto, Photocurrent Spectroscopic Investigations of Passive Films on Chromium, J. Electrochem. Soc. 137 (1990), 241.
- 21– M.J. Carmezim, A.M. Simões, M.O. Figueiredo e M. Da Cunha Belo, Corrosion Science 44 (2002), 451.
- 22– S. Haupt e H.H. Strehblow, Corrosion Science 37 (1995), 43.
- 23– M.V. Cardoso, S.T. Amaral e E.M.A Martini, Corrosion Science 50 (2008), 2429.
- 24- Shu J., Bi H., Li X. e Xu Z., The effect of copper and molybdenum on pitting corrosion and stress corrosion cracking behavior of ultra-pure ferritic stainless steels, Corrosion Science 57 (2012), pp. 89–98.
- 25- Fattah-alhosseini A. e Vafaeian S., Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott–Schottky analysis and EIS measurements, J. Alloys Comp. 639 (2015) pp. 301–307.
- 26- Oguzie E.E, Li J, Liu Y, Chen D, Li Y, Yang K, e col., The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steel, Electrochim Acta. 55 (2010), pp. 5028–35.
- 27– Y. Liu, J. Li, E.E. Oguzie, Y. Li, D. Chen, K. Yang e F.H. Wang, Corrosion Science 51 (2009), 1083.
- 28- W. Stephen Tait, An Introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. (1995), pp. 1-23.
- 29– Kim S.H., Moon H.K., Kang T. e Lee C.S., Dissolution kinetics of delta ferrite in AISI 304 stainless steel produced by strip casting process (2002), pp. 1-13.
- 30- Qiu J.H., Passivity and its breakdown on stainless steels and alloys. Surf Inter Anal 33 (2002), pp. 830–833.
- 31- Zheng Z.B., Zheng Y.G., Sun W.H. e Wang J.Q., Effect of applied potential on passivation and erosion–corrosion of a Fe-based amorphous metallic coating under slurry impingement, Corrosion Science 51 (2014), pp. 115–124.
- 32- Oguzie E.E., Li J., Liu Y., Chen D., Li Y., Yang K. e col., Electrochemical corrosion behavior of novel Cu-containing anti microbial austenitic and ferritic stainless steels in chloride media, J. Mater. Science 45 (2010), pp. 5902–9.
- 33- Zhao J., Dake X., Shahzad M.B., Kang Q., Sun Y., Sun Z. e col., Effect of surface passivation on corrosion resistance and antibacterial properties of Cu- bearing 316L stainless steel, Appl. Surf. Sci. 386 (2016), pp. 371–80.