

CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO UNS S44400 EM FUNÇÃO DO ACABAMENTO SUPERFICIAL¹

Tatiana Botton²
Neusa Alonso-Falleiros³

Resumo

O objetivo do trabalho é avaliar a influência do acabamento superficial de Usina (principalmente a etapa de decapagem) sobre a resistência à corrosão por pite do aço inoxidável ferrítico UNS S44400 (material da ArcelorMittal Inox Brasil, ex-Acesita SA), através de ensaios de polarização em 3,5%NaCl. Os ensaios foram realizados para chapas laminadas a quente, recozidas e decapadas em Usina. O padrão de comparação foi o acabamento de lixa #600. As curvas de polarização foram obtidas com uso de célula plana e eletrodo de referência de Ag/AgCl, objetivando-se obter o potencial de pite. As curvas de polarização mostraram que o acabamento superficial tem grande influência na resistência à corrosão por pite, ou seja, o banho de decapagem realizado durante o processo de produção do material garante um aumento na resistência à corrosão por pite. Os resultados são explicados através da composição química do aço, que inclui Mo, Nb e Ti. A comparação deste aço com aços austeníticos comerciais (UNS S30403 e S31603) mostrou que sua resistência à corrosão por pite é superior àquela do 304L e é próxima a do 316L.

Palavras-chave: UNS S44400; Corrosão por pite; Acabamento superficial; Decapagem.

PITTING CORROSION OF FERRITIC STAINLESS STEEL UNS S44400 IN RELATION TO FINISHING SURFACE

Abstract

The main purpose of this work is the evaluation of pit corrosion resistance with a polarization test in 3,5%NaCl of a ferritic stainless steel UNS S44400, from ArcelorMittal Inox Brazil (ex-Acesita SA), hot rolled, annealed and pickling mill finish. The results were compared with samples abraded using silicon carbide paper to a 600-grit finish in laboratory. The polarization curves were obtained by a flat cell with a reference electrode of Ag/AgCl to achieve the pit potential. The results showed the influence of finishing in the pitting corrosion resistance, whose results are explained by the chemical composition like Mo, Nb and Ti. Comparing this ferritic with two other austenitic stainless steels, UNS S30403 and S31603, it has a pitting corrosion resistance higher than 304L and very similar of 316L.

Key words: UNS S44400; Pitting corrosion; Finishing surface; Pickling.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Engenheira da ArcelorMittal Inox Brasil, antiga Acesita

³ Professora do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

1 INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje os aços inoxidáveis austeníticos são mais comumente conhecidos e utilizados no mercado por apresentarem excelentes propriedades mecânicas combinadas com ótima resistência à corrosão. No entanto, seu custo tem se tornado muito elevado, principalmente devido à presença do elemento de liga Ni, cujo preço varia diariamente em função da bolsa de Londres, LME (*London Metal Exchange*). Apesar de os aços inoxidáveis ferríticos serem os mais antigos, durante muitos anos grandes esforços foram despendidos para o desenvolvimento dos austeníticos, e somente na década de 90 se reiniciou o interesse pelos ferríticos. Desta forma, empresas, institutos e universidades, acentuaram seus esforços no desenvolvimento de projetos científicos e processos produtivos em aços inoxidáveis ferríticos, fato que justifica o objetivo de estudo do presente trabalho.

Diante deste cenário torna-se cada vez mais atraente a possibilidade de utilização dos inoxidáveis ferríticos, que são isentos da variação do preço do Ni.

Assim, ao final deste trabalho, informações técnicas servirão de argumento para justificar a aplicação dos aços inoxidáveis ferríticos no que se refere principalmente à resistência à corrosão por pite em meio contendo cloreto; para tanto, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica em 3,5%NaCl, no aço inoxidável ferrítico 444 em comparação com dois austeníticos já consagrados no mercado, o 304L e 316L.

O aço inoxidável 444 faz parte do grupo dos ferríticos que contém baixos níveis de C e N e elementos estabilizadores tais como o Ti e Nb que se combinam com C e N presentes na matriz, além do Mo que auxilia na resistência à corrosão do material.⁽¹⁾

A principal função do Nb e Ti na composição química é preservar a resistência a corrosão do material, garantindo que o máximo de Cr esteja presente em solução sólida na matriz ferrítica, além de gerar um refinamento do tamanho de grão. Tudo isso contribui positivamente para o desempenho do material, principalmente quando há necessidade de algum processo de soldagem.⁽²⁾ A maioria dos aços ferríticos é susceptível a sensitização, ou seja, devido à precipitação de carbonetos e nitretos, geralmente do tipo Cr_{23}C_6 e Cr_2N , forma-se uma região próxima aos carbonetos e nitretos com baixo teor de Cr. Normalmente, a precipitação ocorre nos contornos de grão e, a região pobre em cromo é chamada de região sensitizada. Nota-se que a quantidade de Cr no carboneto Cr_{23}C_6 é muito superior à presença de C, sendo este carboneto o principal responsável pelo fenômeno da sensitização. Estabilizar o material consiste em acrescentar elementos de liga, tais como Ti, Nb, Zr, Ta e V, que formem carbonetos, nitretos ou até carbonitretos mais estáveis do que os que se formam com o Cr, ou seja, se formam em temperaturas mais elevadas que os precipitados de Cr. A sensitização ocorrerá, em geral quando o material é aquecido a uma temperatura superior a 900°C. Para evitar este fenômeno que prejudica a resistência à corrosão, o material deverá conter C e N suficientemente baixos, a fim de evitar a formação dos precipitados. No entanto, no processo de produção, a redução destes elementos, C e N, resulta num custo excessivo, daí a necessidade da estabilização do material.⁽³⁾

O efeito benéfico do Mo sobre a resistência à corrosão, na presença de íon cloreto, é apresentado na literatura e discutido em termos da reconstituição da película passiva quando da dissolução deste elemento nos pontos de quebra da película passiva.^(4,5)

A corrosão por pite consiste de pequenas cavidades localizadas que se formam na superfície do material quando em contato com um meio agressivo, sendo o pite uma das formas mais destrutivas de corrosão, pois a partir do momento que se inicia pode causar perfurações em equipamentos com um pequeno percentual de perda de massa. O pite não é facilmente detectável devido as suas dimensões e, além disto, na maioria das vezes está encoberto com o produto de corrosão. Trata-se de uma forma de corrosão difícil de ser medida quantitativamente, pois não existe um padrão, eles se formam com diferentes tamanhos e profundidades, sendo que em muitos casos demoram meses ou anos para iniciarem e crescerem. Por este motivo, trata-se de uma forma de corrosão perigosa, uma vez que o pite pode surgir provocando falha do equipamento sem aviso prévio. Em alguns casos, os pites que não causam perfuração são toleráveis em equipamentos de engenharia devido a razões econômicas.⁽⁶⁻⁹⁾

Por estes motivos se torna importante a utilização de aços com resistência à corrosão por pite em meios contendo cloreto, um dos principais agentes agressivos dos aços inoxidáveis.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios de polarização cíclica em 3,5%NaCl, a fim de se conseguir informações sobre o desempenho quanto à resistência à corrosão por pite do aço UNS S44400, comparativamente aos aços UNS S30403 e UNS S31603, cedidos pela ArcelorMittal Inox Brasil (ex-Acesita) como chapas laminadas a quente. A Tabela 1 apresenta a composição química dos materiais.

Tabela 1: Composição química dos aços estudados, laminados a quente (% em massa).

UNS S	Neste trabalho	Espessura (mm)	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	C	N	Mn	Si	P	S
44400	444	3,00	17,7	0,18	1,78	0,14	0,16	0,0061	0,016	0,10	0,30	0,024	0,0031
30403	304L	3,00	18,2	8,0	0,09	0,003	0,007	0,014	0,055	1,35	0,41	0,036	0,0019
31603	316L	3,00	17,0	10,0	2,02	0,003	0,012	0,014	0,043	1,39	0,47	0,026	0,0011

O aço 444 deve ser estabilizado conforme especificação UNS, pela fórmula $[0,20+4(C+N)] < (Ti+Nb) < 0,8$. Substituindo-se os valores da composição química do material tem-se o seguinte resultado: $0,2884 < 0,3 < 0,8$. Portanto, o material encontra-se corretamente estabilizado conforme previsto pela norma. O teor de Nb do aço 444 corresponde a 0,16%; seu efeito é o de estabilizar C e N, semelhantemente ao elemento Ti. Em Usina, o aço 444 foi recozido na faixa de 950°C a 970°C, seguido de decapagem. Na Tabela 2 tem-se a descrição das condições e identificação adotada nas avaliações da resistência à corrosão por pite.

Tabela 2: Descrição dos históricos mecanotérmicos e dos acabamentos superficiais.

Acabamento	Identificação
Laminado a quente, recozido e decapado, seguido de lixamento em laboratório até #600.	LL
Laminado a quente, recozido e decapado, solubilizado em laboratório e lixado até #600.	SL-LL
Material tal como recebido: laminado a quente, recozido e decapado.	RD

Para realização do ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica em 3,5%NaCl foi necessária a utilização de uma célula eletroquímica plana, onde foi utilizado como eletrodo de referência o eletrodo de prata / cloreto de prata (Ag/AgCl). Como contra-

eletrodo, empregou-se uma rede quadrada de platina com aproximadamente 2 cm de lado. O eletrodo de trabalho é o próprio corpo-de-prova que foi fixado na célula plana, conforme Figura 1. A célula foi então preenchida com aproximadamente 300 ml de solução de 3,5% NaCl, naturalmente aerada. Após 300s de exposição da amostra à solução, iniciava-se a polarização a partir do potencial de corrosão, realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de 1 mV/s, revertendo o sentido quando a densidade de corrente atingia 10^{-3} A/cm²; o ensaio encerrava-se quando se atingia potencial igual ao potencial inicial. No final da polarização, os corpos-de-prova eram lavados com água destilada e deionizada, sendo então secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente, para posterior observação em microscópio óptico. Os ensaios foram repetidos dez vezes por condição, e a temperatura de ensaio foi mantida em $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$.

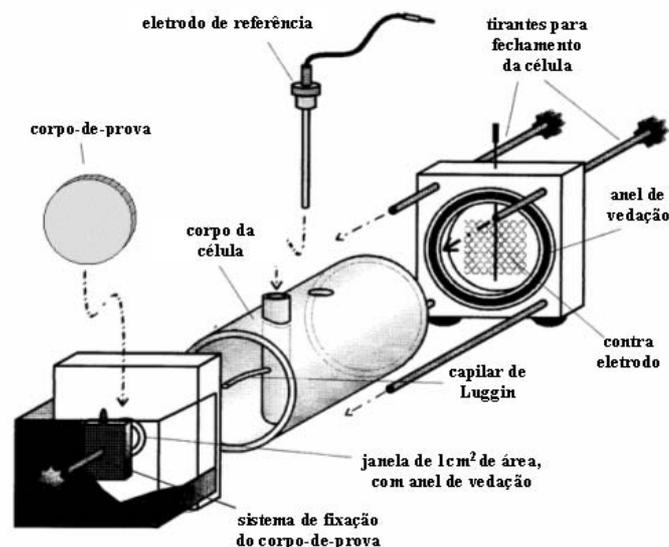


Figura 1: Esquema da célula eletroquímica plana.⁽⁸⁾

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios potenciodinâmicos em 3,5%NaCl permitiram a obtenção do potencial de pite (E_p).

Antes porém, a polarização cíclica também permite a leitura do potencial de proteção ou repassivação (E_{pp}). A leitura de E_{pp} pode ser feita de duas maneiras: através do cruzamento da curva de reversão com o trecho passivo ou através da leitura do potencial onde a densidade de corrente torna-se nula. Nas curvas obtidas não foi possível nenhuma das duas leituras. Como mostra nas Figuras 2, 4 e 6 a curva de reversão atingiu, na maioria dos casos, o potencial de corrosão inicial ainda em condições de elevada densidade de corrente de crescimento dos pites. Isto mostra que uma vez nucleados, os pites não se repassivam com facilidade e que não há diferença significativa entre as resistências à repassivação dos pites entre os diferentes aços.

A Figura 2 apresenta curvas típicas obtidas para a condição LL. Nota-se que o 304L possui a menor resistência à corrosão por pite dos três materiais. Por sua vez, o aço 444 apresentou desempenho intermediário. Este resultado representa o efeito da composição química e da microestrutura obtida com o histórico térmico de cada material, uma vez que o acabamento de Usina foi removido pelo lixamento das

amostras. O desempenho superior do aço 444, comparativamente ao 304L, se deve aos teores de 1,78%Mo além das adições de Ti, Nb, e dos baixos teores de C e Mn. Já o aço 316L mostra o efeito do teor de Ni e de maior adição de Mo (~2,0%). A Figura 3 apresenta o aspecto das superfícies após polarização observadas em microscópio óptico.

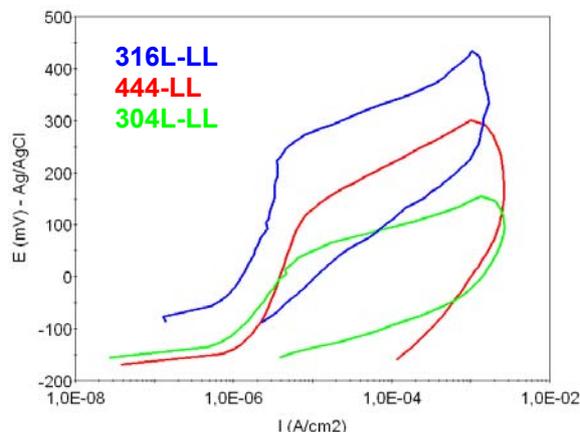


Figura 2: Curvas de polarização em 3,5% NaCl para acabamento de lixa #600. O maior potencial de pite é o do aço 316L-LL, seguido pelos aços 444-LL e 304L-LL.

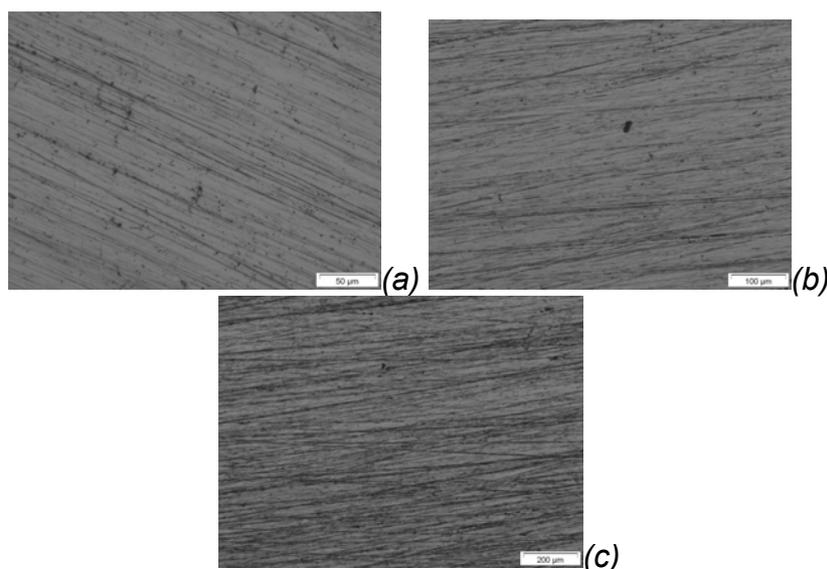


Figura 3: Aspecto da superfície submetida ao ensaio de polarização cíclica. Nota-se a presença de pites (a) 444-LL; (b) 304L-LL; (c) 316L-LL.

Os valores médios de E_p estão apresentados na **Tabela 3**. Os aços austeníticos, 304L e 316L forneceram E_p de $43\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e $345\text{mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, respectivamente. No entanto, consultando a literatura constata-se que o valor obtido para o material 304L recozido em Usina está muito inferior ao esperado, que seria de aproximadamente 185mV .⁽¹¹⁾ Para explicar tal comportamento realizaram-se em laboratório tratamentos de solubilização, a 970°C para o aço 444, a 1.040°C para o 304L e 1.050°C para o 316L, por 40 min, seguidos de resfriamento em água cujos resultados estão apresentados na Figura 4 e na Tabela 3. Nota-se que a resistência relativa entre os aços permaneceu a mesma. No entanto, os valores obtidos para E_p são maiores. Em microscópio óptico foram observados pites em todos os materiais (Figura 5).

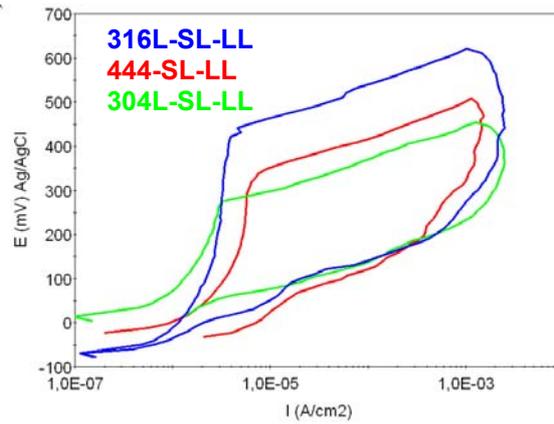


Figura 4: Curvas de polarização após tratamentos de solubilização e lixamento até #600. A seqüência do desempenho é a mesma da condição LL, no entanto, os valores de E_p são maiores.

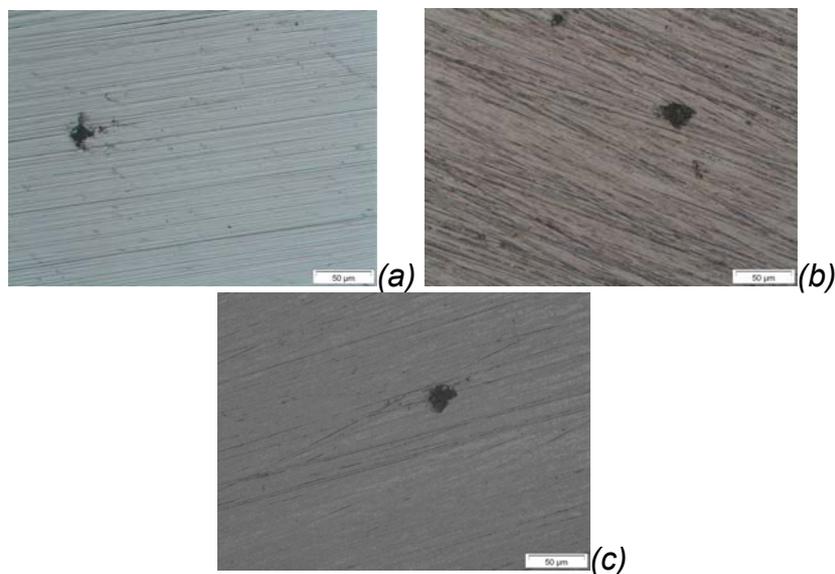


Figura 5: Aspecto da superfície submetida ao ensaio de polarização cíclica. Nota-se a presença de pites. a) 444-SL-LL; b) 304L-SL-LL; c) 316L-SL-LL.

Por sua vez, as Figuras 6 e 7, referem-se à condição recozida e decapada em Usina (RD). Novamente, a seqüência de resistência à corrosão por pite, entre os aços, permaneceu a mesma. Uma característica desta condição foi uma grande dispersão nos resultados. Apesar disso, pode-se notar que o valor do potencial de pite é sempre superior ao resultado obtido nos casos anteriores, mostrando que a decapagem tem um efeito benéfico sobre a passivação.

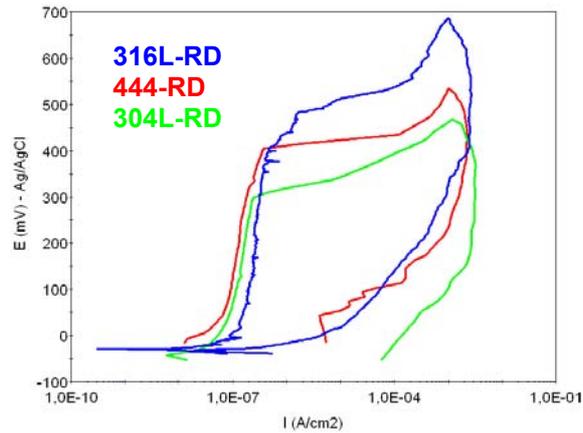


Figura 6: Curvas de polarização em 3,5% NaCl para acabamento de Usina. Nota-se que o aço com maior E_p é o 316L, seguido pelos aços 444 e 304L.

Após levantamento das curvas de polarização, não foi possível identificar alterações na superfície do material em microscópio óptico, ou seja, o aspecto superficial era o mesmo antes e após polarização. Observou-se que a decapagem dissolve regiões de forma generalizada, sem grande profundidade e, ao mesmo tempo, deixa outras regiões sem ataque. Provavelmente as regiões dissolvidas na decapagem são aquelas que continham inclusões ou outras imperfeições de menor resistência à corrosão. Após a dissolução destas imperfeições a superfície apresenta rugosidade, mas está limpa para formar a camada passiva. O resultado geral é o aumento do E_p . Essa morfologia originada na decapagem de Usina, não permitiu a observação dos pites formados nos ensaios da Figura 6. Por tal motivo, foram realizados ensaios de polarização com reversão em uma densidade de corrente maior do que aquela empregada nos ensaios padrão (que era de 10^{-3} A/cm²), com a finalidade de acentuar a corrosão por pite; a densidade escolhida foi de 10^{-1} A/cm². A morfologia da superfície, em cada caso, está apresentada nas Figuras 7, 8 e 9.

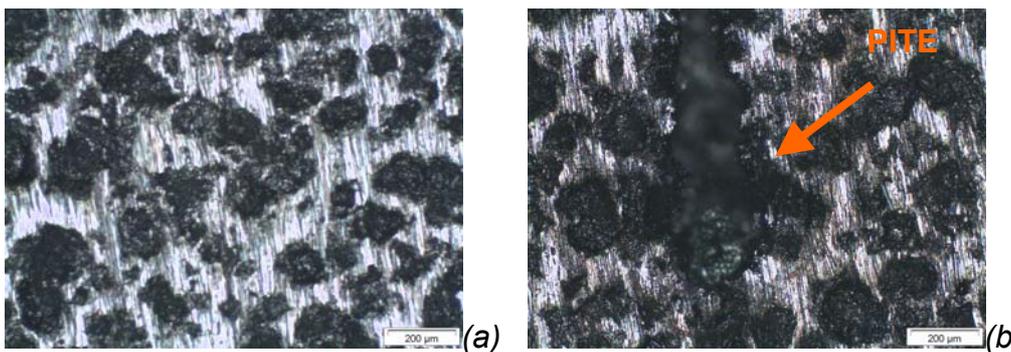


Figura 7: Aspecto da superfície antes e após ensaio de polarização cíclica para o aço 444-RD. Nota-se a presença de pites. a) antes do ensaio; b) após ensaio.

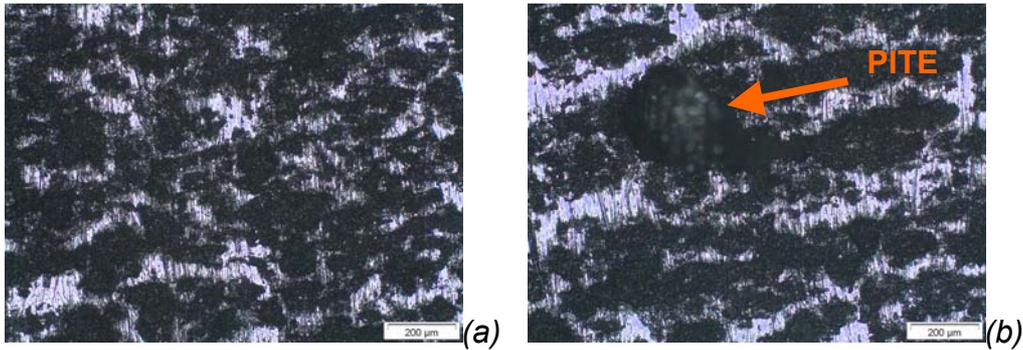


Figura 8: Superfície antes e após ensaio de polarização cíclica para o aço 304L-RD. Nota-se a presença de pites. a) antes do ensaio; b) após ensaio.

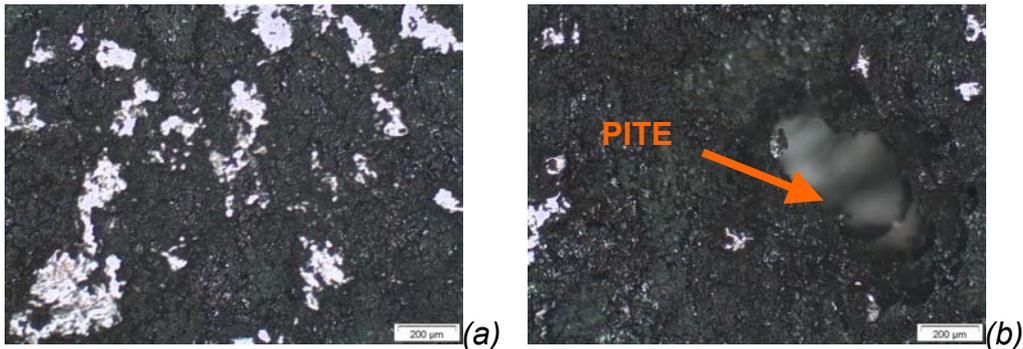


Figura 9: Superfície antes e após o ensaio de polarização cíclica para o aço 316L-RD. Nota-se a presença de pites. a) antes do ensaio; b) após ensaio.

Tabela 3: Média e desvio padrão dos potenciais de pite.

Aço	E_p (mV) – Ag/AgCl		
	444	304L	316L
LL	77 ± 38	43 ± 13	345 ± 83
SL-LL	336 ± 37	294 ± 48	374 ± 54
RD	500 ± 173	274 ± 70	568 ± 167

Comparando-se os valores de potencial de pite (Figura 10) apresentados na Tabela 3 para os acabamentos de lixa #600 (LL) e recozido e decapado em Usina (RD), nota-se que o aço 304L teve seu E_p médio alterado de $43 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ para $274 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, enquanto que no aço 444 o aumento foi de $77 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ para $500 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Para o 316L também houve um aumento: de $345 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ para $568 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Para o aço 444, a decapagem se mostra necessária para o aumento do E_p quando o tratamento de solubilização é o da Usina; já para o aço 316L, o potencial de pite apresenta um aumento após a decapagem, no entanto, ele já é um potencial de pite relativamente alto devido aos efeitos da composição química (presença de Mo). Em todos os casos, quanto o tratamento é realizado em laboratório obtém-se E_p maior. A justificativa pode ser a melhor homogeneização do teor de Cr e Mo em solução sólida, uma vez que na Usina o processo é contínuo, podendo não atingir as condições ideais de temperatura e tempo.

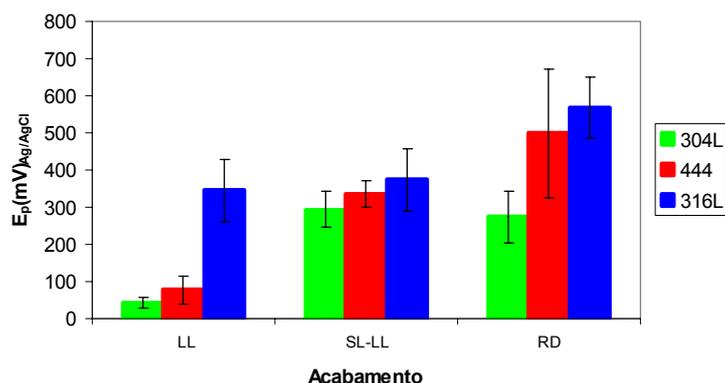


Figura 10: Comparativo do E_p dos aços e seus respectivos acabamentos.

4 CONCLUSÕES

- Os ensaios de polarização cíclica em 3,5%NaCl mostraram que além da composição química, o acabamento superficial e o tratamento térmico tem influência na resistência à corrosão por pite. Mantendo-se o mesmo histórico térmico e acabamento superficial, o potencial de pite aumenta na seguinte seqüência: 304L; 444; 316L. Por sua vez, não foram observadas diferenças no potencial de proteção, parâmetro que mede a facilidade ou não de repassivação de pite.
- Os ensaios de pite após tratamento térmico de solubilização mostraram que um bom controle deste parâmetro durante o processo de produção pode representar um ganho significativo na resistência à corrosão por pite de todos os aços.
- O banho de decapagem realizado durante o processo de produção do material na ArcelorMittal Inox Brasil (ex-Acesita) garante ao material um aumento na resistência à corrosão por pite.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ArcelorMittal Inox Brasil *pele apoio à esta pesquisa.*

REFERÊNCIAS

- 1 **METALLURGY AND PROPERTIES OF WROUGHT STAINLESS STEELS.** In: ASM SPECIALTY HANDBOOK: Stainless Steels. Materials Park, ASM International, p.13-65, 1984.
- 2 **BAROUX, B. BERANGER, G. LACOMBE, P.** *Stainless Steels.* Lês Editions de Physique Les Ullis, p. 507-547; p. 25-35; p. 551-591, 1993.
- 3 **GORDON, W.; BENNEKOM, A.** *Review of stabilization of ferritic stainless steels.* Materials Science an Technology, v.12, p.126-131, 1996.
- 4 **VIGNAL,V; OLIVE, J.M.; DESJARDINS, D.** *Effect of molybdenum on passivity of stainless steels in chloride media using ex situ near field microscopy observations* Corrosion Science 41, p. 869-884, 1999.
- 5 **BASTIDAS, J.M.; TORRES, CL; CANO, E.; POLO, J.L.** *Influence of molybdenum on passivation of polarized stainless steels in a chloride environment* Corrosion Science 44, p.625-633, 2002
- 6 **FONTANA, M.G.** *Corrosion Engineering International Edition.* 3rd ed. McGraw-Hill. p.63-73. 1987.

- 7 **SEDRIKS, A.J.** *Corrosion of stainless steels*. John Wiley: NY 2.ed., p. 1-4; p.35-47; p. 367-372; p.102-175, 1996.
- 8 **SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z.** *Pitting Corrosion of Metals* Natonal Association of Corrosion Engineers p. 143-200, 1986.
- 9 **DEXTER, S.C.** *Forms of Corrosion – Localized Corrosion*. In: ASM Metals Handbook v. 13 – Corrosion, 1987.
- 10 **CORDEIRO, D. B.** *Influência de Tratamentos Superficiais de Nitretação e Nitrocarbonetação, Obtidos por Plasma Pulsado, sobre a Resistência à Corrosão do Aço UNS G 10350*. São Paulo.p.44. 2001.
- 11 **REIS, L.G.** *Efeito do eletropolimento sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis*. 2005. 193 p. (Mestrado) - ESC POLITECNICA, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.