



CORROSÃO POR PITES EM AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS AISI 439 E 441¹

Daniel Ramos Coelho²
Rosa Maria Rabelo Junqueira³
Margareth Spangler Andrade³

Resumo

Este trabalho objetivou a avaliação comparativa da resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis ferríticos 439 e 441 por ensaios de polarização potenciodinâmica anódica, relacionando os resultados obtidos à composição e microestrutura desses. O comportamento eletroquímico desses aços foi caracterizado por meio de análise dos parâmetros eletroquímicos obtidos de curvas de polarização anódica em meio de solução de cloreto de sódio 3% em massa. A análise da microestrutura foi realizada por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura com microanalisador de energia dispersiva – EDS, com determinação do tamanho de grão das ligas, composição, localização e morfologia das inclusões e precipitados encontrados. A análise microestrutural realizada nos aços revelou que os elementos de liga nióbio e titânio são os principais formadores de precipitados do tipo carbonetos e carbonitretos, promovendo a estabilização da ferrita e estabilização do filme passivo de cromo da liga. A análise comparativa das curvas de polarização anódica indicou uma maior resistência à corrosão para o aço ABNT 441.

Palavras-chave: Corrosão por pites; Aços inoxidáveis ferríticos; Microestrutura; Curvas de polarização anódica; Elementos de liga.

PITTING CORROSION ON FERRITICS STAINLESS STEEL AISI 439 AND 441

Abstract

This paper discusses the pitting corrosion resistance of AISI 439 and 441 ferritic stainless steels studied by potentiodynamic anodic polarization tests and the relationship between these results and the alloys microstructures. The electrochemical behavior of these steels was characterized by the analysis of electrochemical parameters obtained from the potentiodynamic polarization curves in 3% NaCl solution (m/v). The analysis of the microstructure and the grain size determination of the alloys were carried out by optical microscopy. The composition, location and morphology of the inclusions and precipitates present in the steels were characterized by Scanning Electron Microscopy with EDS. It was found that the steel alloying elements niobium and titanium are the main sources of the precipitated carbides and carbonitrides, which promote the stabilization of ferrite and of the passive chromium film of the alloys. Analysis of the potentiodynamic curves showed the best corrosion pite resistance for the AISI 441.

Key words: Pitting corrosion; Ferritic stainless steel; Potentiodynamic polarization curves; Alloying elements.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Físico, Mestre em Engenharia de Materiais – REDEMAT/UFOP.

³ Doutor, Pesquisador em C&T do CETEC – MG.



1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas Fe-Cr predominantemente ferríticas em qualquer temperatura até a fusão. Possuem entre 10%Cr e 30%Cr e baixo teor de C, em geral menor que 0,1%. Como geralmente não podem ser austenitizados, estes aços não são endurecíveis por têmpera e sua granulação só pode ser refinada por uma combinação adequada de trabalho mecânico e recozimento/recristalização. Apresentam baixo coeficiente de expansão térmica e uma alta resistência à corrosão e à oxidação, inclusive em temperaturas elevadas desde que estabilizados com elementos de liga.⁽¹⁻³⁾

Os aços inoxidáveis ferríticos tipo AISI 439 e 441 são amplamente utilizados na indústria de transformação, tendo dentre as variadas aplicações a utilização em sistemas de exaustão automotivos.^(4,5) Os elementos de liga presentes nesses aços são o nióbio e o titânio, estabilizadores da ferrita por meio da formação de carbonetos e carbonitretos, ampliando a faixa de temperaturas de trabalho sem ocorrência de transformação de fase $\alpha \rightarrow \gamma$. Estes precipitados de Nb e/ou Ti impedem a formação de carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$ e, conseqüentemente, a sensitização dos aços.^(2,6,7) Influenciam, também, a homogeneidade do filme de óxido de cromo responsável pelo bom comportamento à corrosão dos aços inoxidáveis. Segundo Gentil, elementos como Nb e Ti não alteram o comportamento do aço inoxidável no que diz respeito à corrosão por pites.^(8,9)

A presença de elementos de liga como o Nb tem, ainda, a função de controlar o crescimento dos grãos nas etapas de produção do aço, desde que não se formem nas primeiras etapas de processamento, quando nucleiam os chamados carbonitretos de nióbio primários formados junto as inclusões dispersas na liga.⁽¹⁰⁾ Estudos apresentados na literatura mostram que ligas com tamanho de grão maior possuem resistência à corrosão por pites mais elevada.⁽¹¹⁾

A corrosão por pites é um tipo de corrosão localizada, com diâmetro variando de microns até alguns milímetros e pode perfurar o material num intervalo de tempo relativamente curto. Aços inoxidáveis imersos em soluções aquosas contendo concentrações apreciáveis de íons halogênios, principalmente Cl^- , são susceptíveis ao ataque localizado e puntiforme.^(6,8) Para as ligas AISI 439 e 441 tem sido constatado que o potencial de pite é mais elevado na liga 441.⁽⁵⁾

Com o objetivo de obter os parâmetros eletroquímicos de um material em um determinado meio ensaios de corrosão que utilizam a técnica de curva de polarização anódica são utilizados. Essa técnica permite medir mudanças na densidade de corrente em função do potencial, iniciando no potencial de corrosão e varrendo no sentido de potenciais mais nobres, e então, retornando no sentido do potencial de corrosão. Dessa forma, é possível obter os principais parâmetros da corrosão, como o potencial de corrosão (E_{corr}), o potencial de pite (E_{pite}) e o valor ($E_{pite} - E_{corr}$) que está associado à susceptibilidade à corrosão por pite ou resistência à nucleação de pites.^(3,12,13)

O potencial de formação de pites (E_{pite}) é entendido como um índice de proteção da liga à ruptura da camada passiva de cromo,^(8,14) sendo o valor de ($E_{pite} - E_{corr}$) a indicação da proteção da liga entre o início do processo de corrosão e a ruptura pontual do filme passivo de cromo, ou formação do pite.⁽¹⁵⁾

O presente trabalho objetivou o estudo comparativo do comportamento à corrosão por pite em solução aquosa de NaCl 3% (m/v) dos aços AISI 439 e 441 fabricados em escala industrial. A relação entre a composição química, a microestrutura e a resistência à corrosão dos aços é discutida.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 apresenta a composição química dos aços estudados neste trabalho, fornecidos pela ArcelorMittal Inox Brasil na forma de chapas laminadas a frio.

Tabela 1: Composição química das ligas em % em massa. * Nitrogênio (N₂) em ppm

Aço	Elemento										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti	N*
439	0,010	0,16	0,39	0,031	0,0008	17,43	0,18	0,046	0,220	0,19	109
441	0,011	0,17	0,39	0,028	0,0011	18,15	0,20	0,022	0,470	0,13	103

Amostras dos aços para a caracterização microestrutural foram cortadas das chapas com dimensões de 1 por 1 cm e embutidas em resina. Estas foram lixadas, polidas com pasta de diamante de granulometria de 1 µm e atacadas em solução de água régia por 60 s. A análise das amostras foi realizada com microscópio ótico Leitz acoplado a câmera digital Kodo. A determinação do tamanho de grão foi realizada por contagem dos interceptos em um perímetro circular com média em 10 fotos com aumento de 100x de diferentes pontos da amostra. Estas amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em equipamento JEOL, modelo JSM – 5510, provido de microanalisador de energia dispersiva – EDS. O equipamento e seus periféricos permitiram avaliar a composição química dos precipitados e de inclusões presentes nas ligas, assim como a localização e distribuição desses.

Para realização dos ensaios de corrosão foram cortadas amostras com área de 1 cm² para preparação de um eletrodo de trabalho. Após o corte, as amostras foram lateralmente lixadas para retirada das rebarbas. Posteriormente, foi estabelecido um contato elétrico de cada amostra com um fio de cobre, utilizando solda capacitiva. Em seguida foi realizado o embutimento das mesmas em resina poliéster. Terminado o período de cura da resina, as amostras foram lixadas no mínimo doze horas antes da realização do ensaio de corrosão, na sequência de lixas #180, #400, e #600, lavadas e secas.

Foram levantadas curvas de polarização potenciodinâmicas em solução de NaCl 3%(m/v) a 25 °C, previamente desaerada por 30 minutos em nitrogênio gasoso de alta pureza. Os ensaios foram realizados em célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho constituído das amostras de aços AISI 439 e 441. O eletrodo de referência foi de Ag/AgCl 3M e o contra-eletrodo um fio de platina. A faixa de potencial aplicado foi de -0,6 a +1,1 V com uma velocidade varredura de 1mV/s. O equipamento utilizado para realização destes ensaios foi um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 20 da AutoLab. A partir das curvas levantadas para os dois aços foram obtidos os parâmetros eletroquímicos de potencial de corrosão (E_{corr}) e potencial de pite (E_{pite}). As curvas de polarização foram coletadas com utilização do programa aplicativo do sistema da AutoLab GPES, tratadas com o *software* Origin 6.0 e apresentadas no Excel.

3 RESULTADOS

A análise da microestrutura dos aços inoxidáveis ferríticos revelou a matriz ferrítica com grãos equiaxiais de tamanho em função da composição química do aço e, possivelmente, do processamento aplicado a cada um dos materiais durante a fabricação. A Figura 1 apresenta fotos das microestruturas e a Tabela 2 mostra o tamanho de grão medido para os dois aços. O aço AISI 441 apresentou tamanho de

grão significativamente maior. Observa-se a presença de precipitados dispersos na matriz.

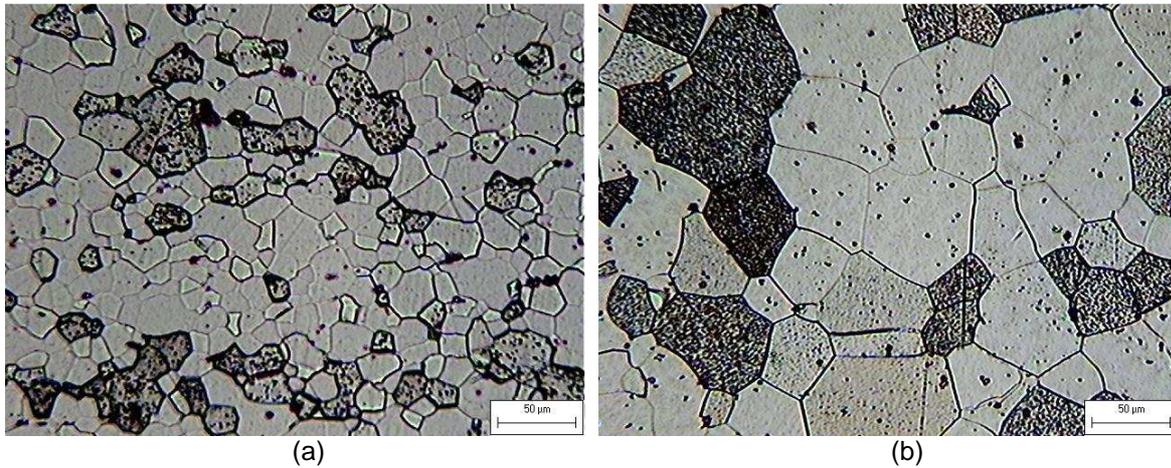


Figura 1: Imagens por microscopia ótica da microestrutura dos aços inoxidáveis ferríticos como recebidos: (a) AISI 439 e (b) AISI 441.

Tabela 2: Tamanho de grão ASTM e tamanho de grão médio (μm) das chapas cortadas em um plano perpendicular ao de laminação na direção paralela ao sentido de laminação

<i>AISI</i>	<i>TG (μm)</i>	<i>TG (ASTM)</i>
439	17,0	8,5
441	32,0	6,5

As análises realizadas por EDS e as imagens adquiridas no MEV revelaram precipitados de Nb e Ti crescendo junto as inclusões de Al e Mg e nas regiões de contorno de grão nos dois aços. No aço 441 os precipitados são observados em maior quantidade dispersos no interior dos grãos.

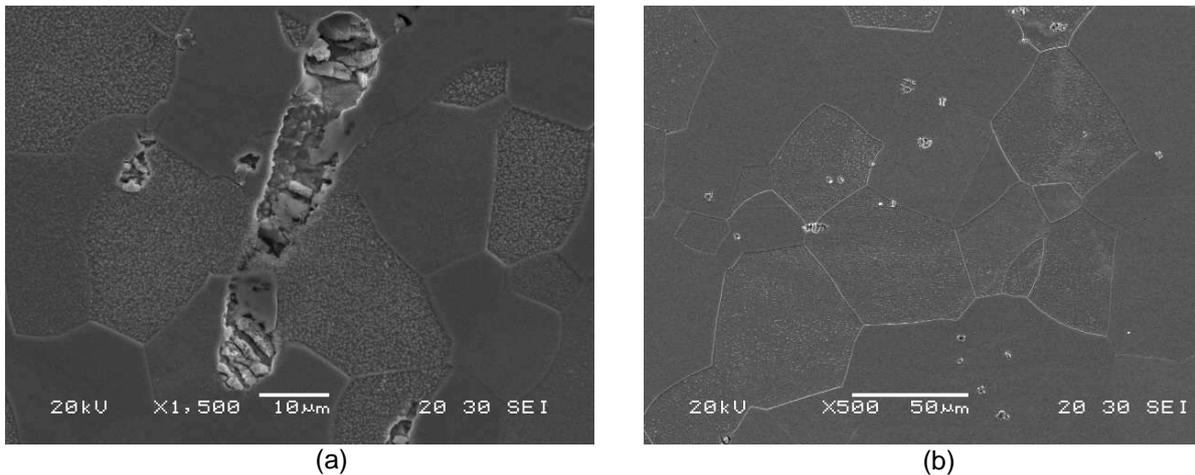
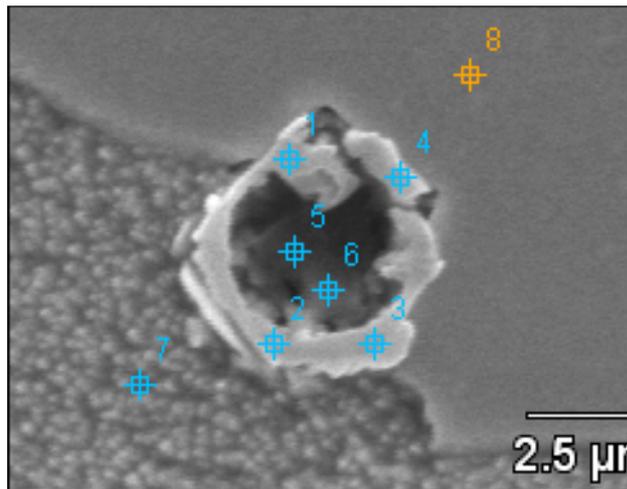


Figura 2: Micrografia eletrônica de varredura dos aços (a) 439 e (b) 441. Imagem de elétrons secundários.



a) Aço 439

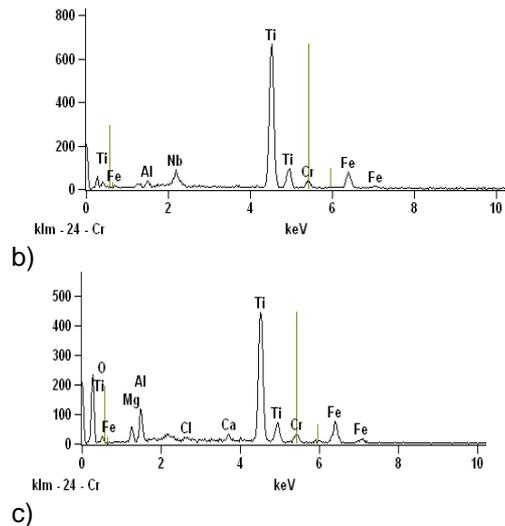
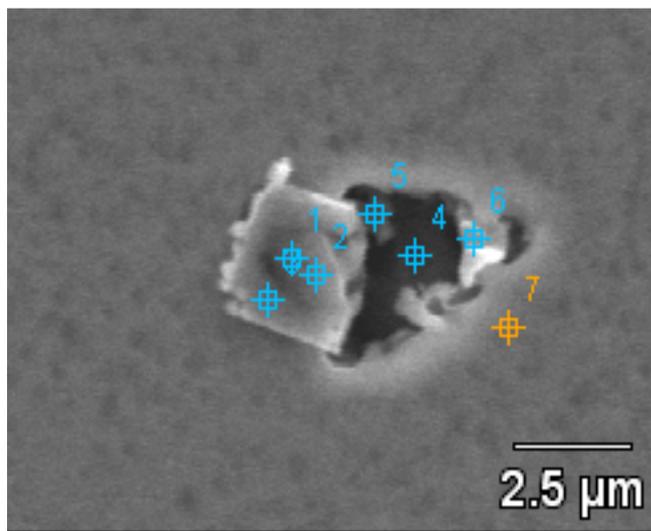


Figura 3: Micrografia eletrônica de varredura do aço 439 com voltagem de aceleração de 20KV, com representação dos espectros dos pontos (b) 1 e (c) 5. Imagem de elétrons secundários.



a) Aço 441

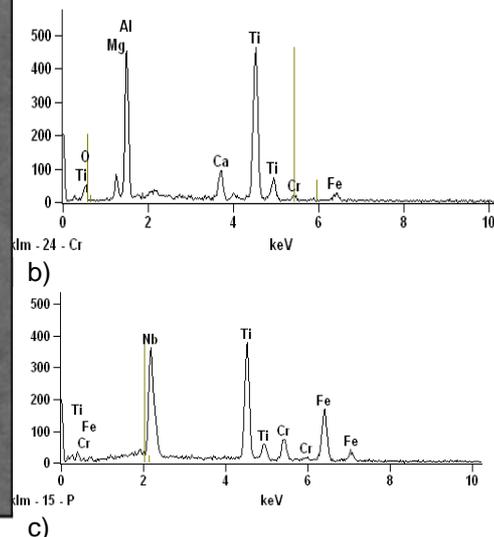


Figura 4: Micrografia eletrônica de varredura do aço 441 e voltagem de aceleração de 20KV, com apresentação dos espectros dos pontos (b) 1 e (c) 6. Imagem de elétrons secundários.

A Figura 5 apresenta as curvas típicas obtidas dos ensaios de polarização anódica dos aços AISI 439 e 441.

A Tabela 3 mostra os resultados, extraídos destas curvas, de potencial de pite (E_{pite}) e o valor de ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$), o qual tem sido relacionado à susceptibilidade a corrosão por pite ou a resistência à nucleação de pites.

Tabela 3: Valores médios do potencial de pite, E_{pite} , e de ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) obtidos para aços inoxidáveis ferríticos AISI 439 e 441

AISI	E_{pite} (V)	$E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$ (V)
439	$0,10 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,03$
441	$0,16 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,03$

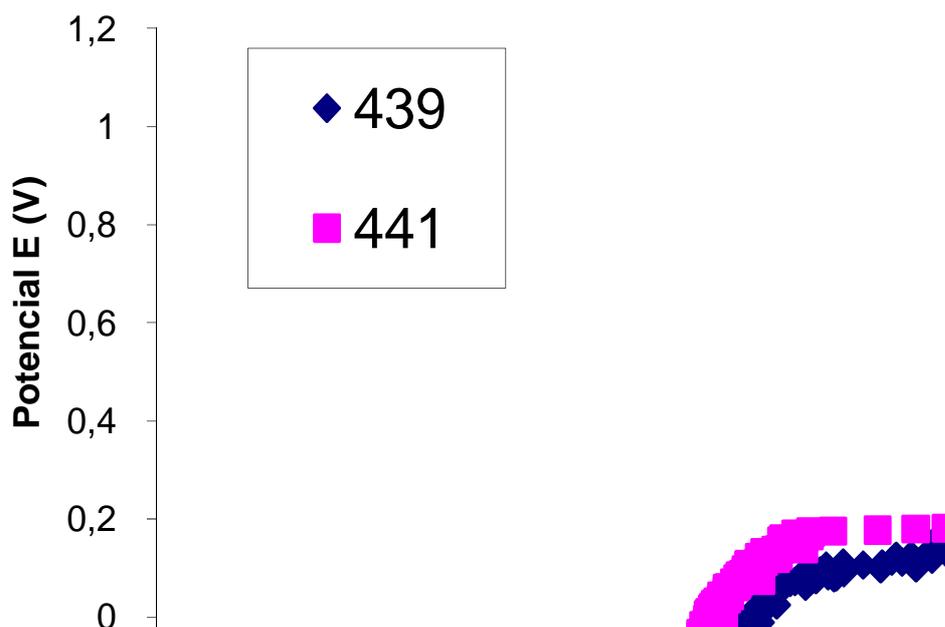


Figura 5: Curvas de polarização anódica dos aços AISI 439 e 441 obtidas neste trabalho.

4 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o aço 441 apresenta maior tamanho de grão que o 439, maior quantidade de precipitados dispersos na matriz e contornos de grão, com presença de precipitados complexos junto a inclusões do tipo precipitados primários. O aço 439 possui precipitados mais concentrados nos contornos de grãos. Os precipitados são basicamente carbonetos e carbonitretos de nióbio e titânio.

O tamanho de grão é um dos fatores que confere maior resistência à corrosão por pites, assim como o maior teor de cromo na liga. Conforme esperado, o aço 441 apresentou maior potencial de formação de pites (E_{pite}) em comparação ao aço 439. No entanto, os aços apresentarem o mesmo valor de ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) sugerindo que a resistência a nucleação de pite seja a mesma para ambos.

5 CONCLUSÕES

- O aço AISI 441 apresentou melhor resistência à corrosão por pites em solução de NaCl 3% (m/v) que o AISI 439.
- O aumento do teor de Nb no aço AISI 441 acarretou em aumento de precipitados de carbonitretos na matriz sem prejuízo do comportamento de corrosão.
- O teor de cromo mais elevado no aço AISI 441 parece ser essencial para a elevação da resistência à corrosão por pites.
- O tamanho de grão maior deste aço pode também ter influenciado este comportamento.
- Não foram observadas diferenças quanto à resistência a nucleação de pites ($E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}$) entre os dois aços em função da elevação do teor de Nb e Cr e da diferença de tamanho de grão.

Agradecimentos

Ao Prof. Leonardo E. Lagoeiro pelo apoio na utilização do MICROLAB – UFOP e à ArcelorMittal Inox Brasil pelo fornecimento das amostras de aço utilizadas neste trabalho. RMRJ e MSA agradecem a FAPEMIG a bolsa de Incentivo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Tecnológico.

REFERÊNCIAS

- 1 MODENESI P. J. Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis. SENAI, São Paulo: Osasco, 2001.
- 2 DAVIS, J. R. Stainless Steel. Materials Park, ASM Handbook Comitee, p 3-5, 445 – 446, 1994.
- 3 AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook Ohio: Metals Park; ASM v. 1, 10^a Ed., 1990.
- 4 TEROERD, F. ISSF – International Stainless Steel Forum, p. 6, 2006.
- 5 CARBÓ, H. M. Aço Inoxidável – Aplicações e Especificação. São Paulo: ACESITA S.A.; 1^a edição; 2001.
- 6 PADILHA, A. F. GUEDES, L. C. Nome do capítulo, *in*: PADILHA A. F. GUEDES L. C. Aços Inoxidáveis Austeníticos, Hemus Ltda., 1994, p. 147 – 157.
- 7 GORDON, W.; BENNEKOM, A. van, Review of stabilization of ferritic stainless Steels. Materials Science and Technology, v. 12, p 126-131, fevereiro, 1996.
- 8 GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro LTC: Livros Técnicos e Científicos, 1994.
- 9 FARIA R. A. Efeito dos elementos Ti e Nb no comportamento a fadiga de aços inoxidáveis ferríticos utilizados em sistema de exaustão de veículos automotores, REDEMAT, 2006.
- 10 HUNTZ, A. M. *et al.* Oxidation of AISI 304 and AISI 439 Stainless Steels, Materials Science and Engineering, v. A 447, p. 266 – 276, 2007.
- 11 OSÓRIO W. R., SIQUEIRA C. A., FREIRE. C. M. A., GRACIA A., Efeito das Diferentes Morfologias Eestruturais e Tamanho de Grão na Resistência á Corrosão por Pites em Amostras de Alumínio e Zinco Puros. 6^o COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 2002.
- 12 MARIANO N. A.; PIRES A. C., MUROLO J. P., KURI S. E. Avaliação da resistência à corrosão em aço inoxidável martensítico do tipo Cr-Ni em meio marinho sintético simulando atividades em águas profundas. Rev. Esc. Minas vol.59 n^o1 Ouro Preto, 2006.
- 13 MISHRA, A. K., BALASUBRAMANIAM, R., TIWARI, S. Corrosion Inhibition of 6061-SiC by Rare Earth Chlorides. v.54, n.1, p.37-46, 2007.
- 14 SANTANDRÉA, R. Análise da corrosão em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados e com teores diferentes de molibdênio, COPPE – UFRJ, 1999.
- 15 VASCONCELOS, K. O. Coloração de aços inoxidáveis por interferência pelo método de varredura triangular de correntes em solução de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas. Dissertação de Mestrado, UFSCar, 2005.