



INFLUÊNCIA DOS ÍONS BROMETO E CLORETO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS 298, 304 e 316L¹

Alexander Hincapié Ramirez²

André Mantovani Nocetti³

Neusa Alonso-Falleiros⁴

Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência de dois íons agressivos (cloreto e brometo) sobre a resistência à corrosão de diferentes aços inoxidáveis austeníticos: AISI 304, AISI 316L, e um aço contendo 17Cr-5,8Mn-4,6Ni-1,6Cu (298). Foi determinado o potencial de pite (E_p) através de polarização potenciodinâmica, em eletrólitos contendo 0,6M NaCl, (0,45M NaCl+0,15M NaBr), (0,3M NaCl+0,3M NaBr) e 0,6M NaBr. Os resultados mostraram que os aços AISI 304 e AISI 316L apresentam maiores valores de E_p em 0,6M NaCl; comportamento contrário foi encontrado para o aço 298, onde os maiores E_p foram obtidos para os eletrólitos contendo NaBr. Foram identificados sítios de nucleação de pites para os aços inoxidáveis 298, AISI 304 e AISI 316L, sendo possível observar que os pites nucleiam e crescem estavelmente em inclusões não metálicas.

Palavras-chave: Aço inoxidável; Potencial de pite; Brometo; Cloreto; Inclusão.

INFLUENCE OF BOTH BROMIDE AND CHLORIDE IONS ON PITTING CORROSION RESISTENCE OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS 298, 304 AND 316L

Abstract

The main of this work is to evaluate the influence of the aggressive ions kind (chloride and bromide) on corrosion resistance of various austenitic stainless steel: AISI 304, AISI 316L and a stainless steel containing 17Cr-5,8Mn-4,6Ni-1,6Cu (298). Was determined the pitting potential (E_p) by the potentiodynamic polarization, in electrolytes containing 0,6M NaCl, (0,45M NaCl+0,15M NaBr), (0,3M NaCl+0,3M NaBr) e 0,6M NaBr. The results shown that the stainless steels AISI 304 and AISI 316L shown higher values of E_p in 0,6M NaCl, however, the stainless steel 298 had a better performance in the electrolyte containing 0,6M NaBr. Were identified the pits' nucleation sites for 298, AISI 304 and AISI 316L stainless steels; it was possible to observe that the pits nucleate and grow stably in nonmetallic inclusions.

Keywords: Stainless steel, pit potential, bromide, chloride, inclusion.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Aluno de Pós-Graduação do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais de EPUSP.

³ Coordenador da CBA – VM.

⁴ Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis constituem um grupo de aços com uma alta porcentagem de liga, baseado nos sistemas Fe-Cr, Fe-Cr-C e Fe-Cr-Ni. Um aço é inoxidável quando seu teor de cromo é superior a 10,5% em massa⁽¹⁾. Esta porcentagem de cromo permite a formação da película passiva prevenindo assim a oxidação e corrosão do metal exposto em ambientes corrosivos.⁽¹⁾ O aço inoxidável austenítico distingue-se por associar bom desempenho mecânico e de resistência à corrosão. Estes tipos de aços são utilizados nas indústrias química, naval, têxtil, farmacêutica, petrolífera, aeronáutica entre outras.⁽²⁾ O custo envolvido na utilização de Ni como elemento de liga em aços inoxidáveis austeníticos, tem voltado a atenção dos produtores, pesquisadores e usuários, para outras alternativas de aços inoxidáveis com baixo teor deste elemento de liga, ou até mesmo sem sua adição. Os aços da série 200 são exemplo disso, onde os aços inoxidáveis austeníticos têm parte do Ni substituída pelo elemento Mn. A corrosão por pite é freqüentemente considerada como um problema entre o meio agressivo e a susceptibilidade do metal. Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados nas indústrias pela sua passividade, e a falha destes materiais geralmente está associada ao meio que contém cloreto.⁽³⁾ Freiman et al.⁽⁴⁾ estudaram o comportamento eletroquímico dos aços 17Cr14Ni com adições de Si na faixa de 0,2% – 0,5% em massa. Os estudos mostraram que o silício possui um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão quando dissolvido na austenita. No entanto, quando o Si apresenta-se na forma de inclusões causam efeitos que prejudicam a resistência à corrosão.⁽⁵⁾ Este estudo está focado na avaliação da agressividade dos íons cloreto e brometo e a influência dos microconstituintes dos materiais sobre a resistência à corrosão por pite.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras disponíveis para este trabalho eram chapas laminadas de aço AISI 304, AISI 316L – aqui identificados apenas por 304 e 316L – e uma chapa de aço identificada como aço 298 (este material não possui especificação AISI), o qual contém Ni e Mn como elementos austenitizantes. As composições químicas das amostras estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos aços 298, 304 e 316L deste trabalho

AÇO	ELEMENTOS									
	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Cu	Mo	N ₂
298	0,043	17,13	4,78	5,69	0,32	0,032	0,0018	1,547	0,024	0,0996
304	0,062	18,08	8,09	1,17	0,47	0,028	0,002	0,079	0,049	0,086
316L	0,017	15,15	9,71	1,57	0,59	0,045	0,007	0,1	2,18	-----

A caracterização microestrutural dos aços utilizou os procedimentos de embutimento e lixamento até uma granulometria de #600. O polimento das amostras foi feito eletroliticamente na superfície lixada, utilizando o ácido perclórico (5%) como eletrólito. Para revelar a microestrutura dos aços, empregou-se o ataque eletroquímico em ácido oxálico (10%), utilizando como parâmetros 6V e por um tempo de 25s. A microestrutura foi examinada em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Para os ensaios de corrosão, as amostras foram recortadas em tiras, com dimensões de cerca de 200mm x 50mm. Cada tira foi lixada até lixa #600 para

remoção dos defeitos superficiais e dos efeitos do acabamento superficial de fábrica. Antes de cada ensaio de corrosão, a superfície dos materiais foi submetida a uma nova etapa de lixamento, e posteriormente lavados e secos em jato de ar.

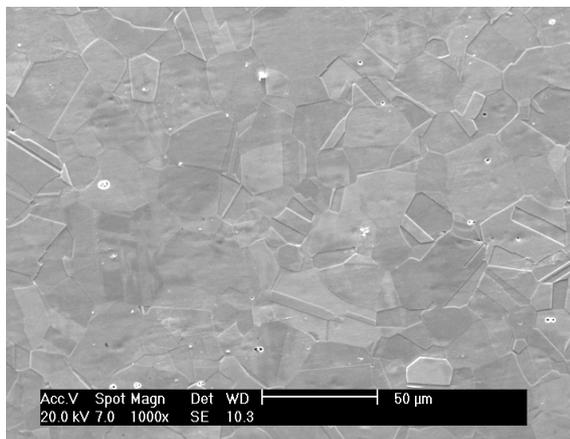
Para a realização deste ensaio foi utilizado um potenciostato e uma célula plana, contendo eletrodo de referência (Ag/AgCl) e contra-eletrodo de platina. Os eletrólitos tinham composição de: NaCl e NaBr puros (0,6M NaCl, 0,6 M NaBr) e suas misturas (0,45 M NaCl+0,15 M NaBr) e (0,3 M NaCl+0,3 M NaBr). O levantamento das curvas de polarização empregou velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} , sendo que a polarização era iniciada após 300 segundos de imersão do corpo-de-prova no eletrólito. O potencial inicial era aquele obtido com uma polarização catódica de 250 mV e a polarização terminava quando se atingia uma densidade de corrente de $10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$. Cada sistema aço/eletrólito foi ensaiado pelo menos 5 vezes, o que permitiu obter o valor médio e o desvio-padrão do E_p .

Por fim, foram realizados experimentos para determinar os sítios preferenciais de nucleação dos pites. Inicialmente, o corpo-de-prova lixado até uma granulometria de #600 foi submetido a um ensaio de corrosão por pite, onde a densidade de corrente máxima foi de $10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$. Em seguida, a superfície foi examinada em MEV visando registrar os pites que foram nucleados no material.

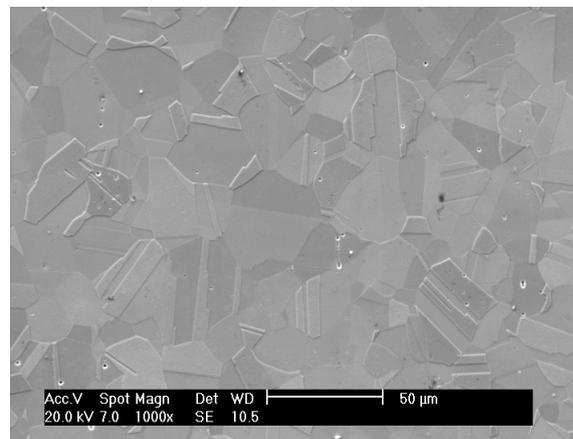
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Exames Microestruturais

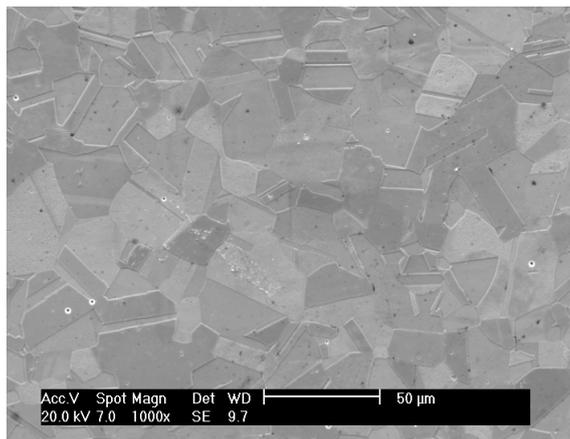
A Figura 1 apresenta a microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos 298, 304 e 316L. Nos três casos, a microestrutura consta de matriz austenítica, na qual são observadas maclas de recozimento, características dos materiais que têm baixa energia de falha de empilhamento.



(a)



(b)

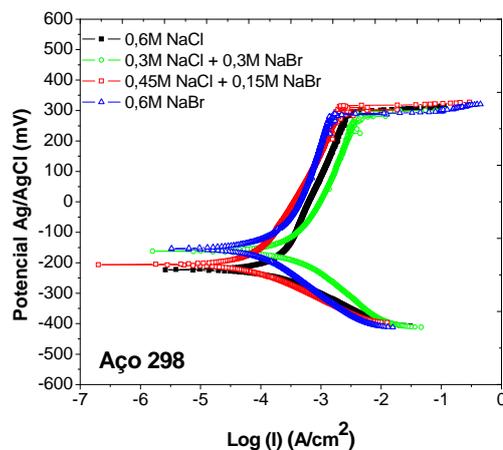


(c)

Figura 1. Imagens de elétrons secundários. (a) 298, (b) 304 e (c) 316L. Polimento e ataque eletrolíticos com ácido perclórico (5%) e ácido oxálico (10%), respectivamente. Nos três casos, nota-se a matriz constituída de grãos recristalizados de austenita e a presença de maclas. Aumento 1000x

3.2 Ensaios de Corrosão

A Figura 2 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica características dos aços inoxidáveis austeníticos 298, 304 e 316L em eletrólitos de 0,6M NaCl, (0,45 M NaCl+0,15 M NaBr), (0,3 M NaCl+0,3 M NaBr e 0,6 M NaBr). Nestes gráficos, pode-se observar que as curvas obtidas apresentam trecho catódico, seguido de um trecho passivo bem definido. Com o aumento do potencial aplicado ocorrem oscilações da densidade de corrente (característica da ocorrência de pites instáveis) até que para determinado potencial, ocorre a nucleação e crescimento de pelo menos um pite estável. O trecho catódico nestas curvas corresponde à reação catódica de oxigênio. Como os eletrólitos empregados não foram desaerados, o oxigênio dissolvido é o responsável pela curva catódica obtida. A reação catódica de hidrogênio está descartada, pois o potencial de equilíbrio dessa reação ocorre em valores bem mais baixos.



(a)

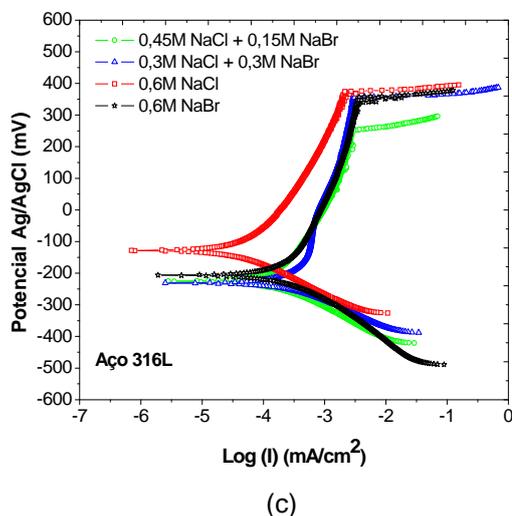
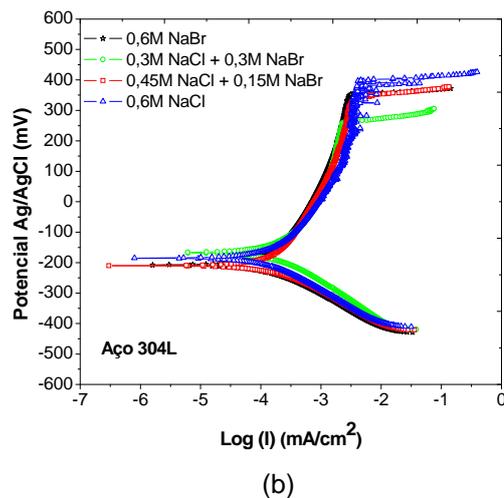


Figura 2. Curvas de polarização potenciodinâmica típicas obtidas para os aços inoxidáveis. (a) aço inoxidável 298, (b) aço inoxidável 304 e (c) aço inoxidável 316L.

A partir das curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidos os valores de E_p e calculada a média e o correspondente desvio-padrão. Esse procedimento permitiu construir o gráfico do E_p em função do teor de íon cloreto no eletrólito (Figura 3).

Lembrando que o teor total de íons agressivos no eletrólito é constante e igual a 0,6 M, a Figura 3 mostra, primeiramente, que a substituição do brometo por cloreto até 0,45 M NaCl não afeta de modo significativo a resistência à corrosão por pite dos três materiais estudados. No entanto, quando o eletrólito passa a conter 0,6 M NaCl (puro em cloreto) observa-se que, para os aços 304 e 316L, a presença de brometo estava tornando o eletrólito mais agressivo, pois na condição de 0,6 M NaCl o E_p destes aços foi mais alto do que aqueles obtidos na condição contendo brometo. Por sua vez, efeito contrário foi encontrado para o aço 298: a presença de brometo estava mantendo o eletrólito numa condição menos agressiva do que aquela do eletrólito puro em NaCl (0,6 M), pois o E_p diminuiu neste caso.

A principal diferença entre os aços 304 e 316 L é o teor de Mo. Nesse contexto, nota-se que o Mo não influenciou o comportamento quanto à presença de brometo no eletrólito. Por outro lado, a principal diferença destes dois aços com o aço 298 é a

substituição de parte do teor de Ni por Mn. Desse modo, acredita-se que a ausência de Ni seja a responsável pelo comportamento contrário obtido.

Além disso, a Figura 3 permite comparar o desempenho quanto à resistência à corrosão dos aços 298, 304 e 316 L. Nota-se que o aço mais resistente à corrosão por pite é o aço 316 L, seguido do aço 304 e, por fim, o aço 298. Novamente, a composição química é o fator determinante dessa classificação: o aço 316 L contém Mo, o qual tem efeito benéfico reconhecido em diversos trabalhos^(6,7) e o coloca à frente dos aços 304 e 298. O Ni também é citado pela literatura⁽⁸⁾ como elemento de liga que melhora a resistência à corrosão por pite; desse modo, o teor de Mn presente no aço 298 não está compensando o efeito benéfico do elemento Ni que o Mn substitui como austenitizante.

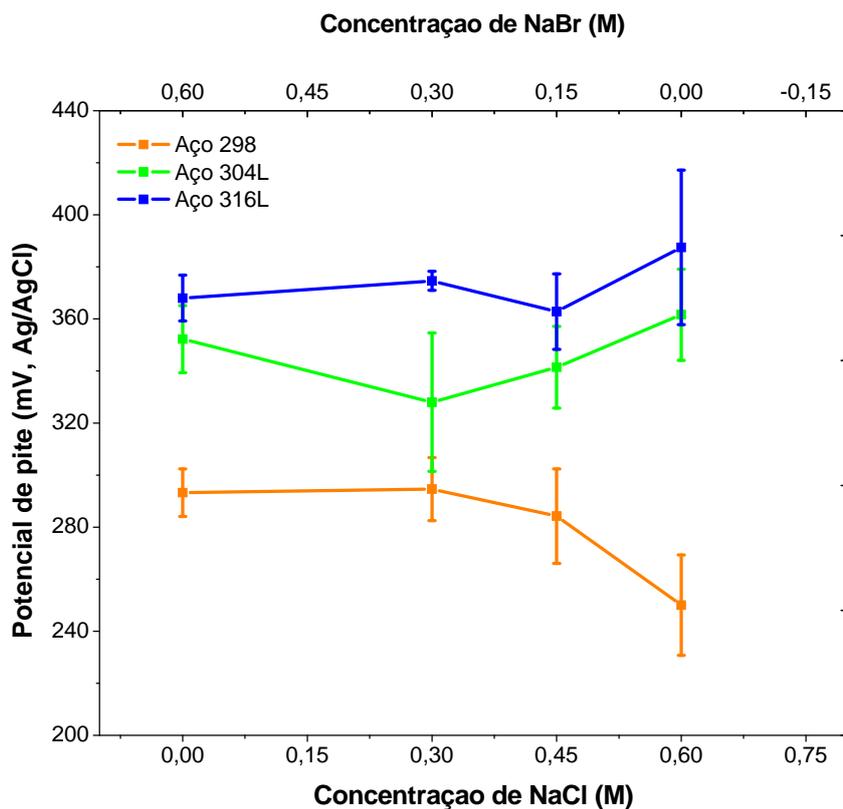


Figura 3. Influência do teor de íons agressivos cloreto e brometo sobre o E_p dos aços 298, 304 e 316L. O teor total de íons nos eletrólitos é constante e igual a 0,6M.

3.3 Sítios de Nucleação de Pite

As micrografias seguintes mostram o tipo de heterogeneidades (sítios de nucleação e crescimento estável do pite) que têm uma importante influência sobre a resistência à corrosão.

3.3.1 Aço inoxidável 298

A Figura 4 mostra a nucleação do pite em uma inclusão não metálica. É importante ressaltar que o crescimento estável do pite ocorre pela dissolução da interface matriz/inclusão. Quando a interface é corroída, concentrações críticas de íons agressivos podem ser atingidas, quando não é mais possível a repassivação do pite, criando-se um ambiente favorável para o crescimento estável do pite.

A análise por Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS) para determinar a composição química da inclusão (Figura 4(b)) mostrou tratar-se de uma inclusão rica em alumínio e oxigênio, ou seja, inclusão de óxido de alumínio.

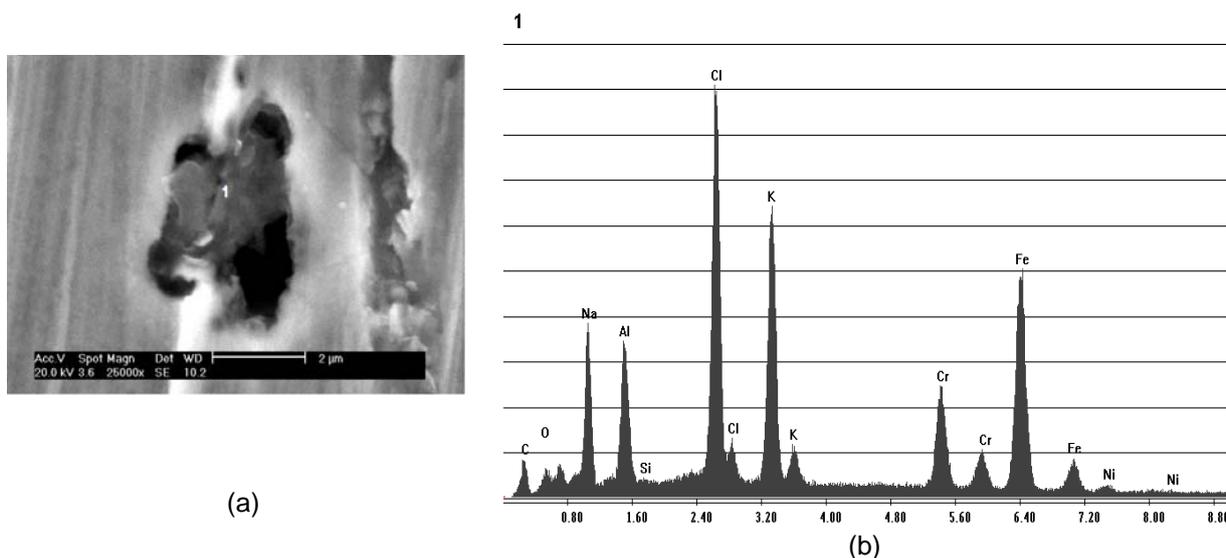


Figura 4. (a) Imagem de elétrons secundários para o aço 298. Nucleação do pite em uma inclusão não metálica de óxido de Al. Aumento de 25000x. (b) Análise por EDS da inclusão não metálica. Pite nucleado no eletrólito 0,6M NaCl.

3.3.2 Aço inoxidável 304

A Figura 5(a) exibe a nucleação do pite em uma inclusão não metálica. É possível observar no fundo do pite resíduos de corrosão. Foram feitas análises por EDS (Figura 5(b)) para determinar a composição química destes resíduos. Os resultados mostraram que esta inclusão é uma inclusão complexa rica em enxofre, bário, oxigênio, carbono e em menor porcentagem o silício. Esta inclusão possivelmente se trata de uma mistura de óxido-sulfeto de bário, eventualmente contendo Si, Cr e Fe.

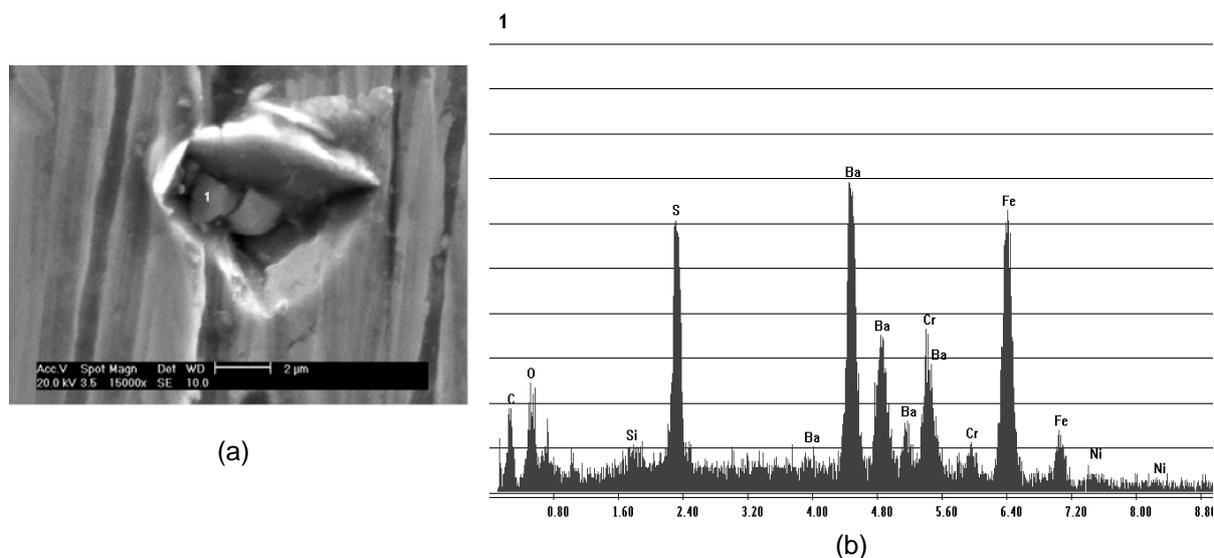


Figura 5. (a) Imagem de elétrons secundários para o aço 304. Nucleação do pite em uma inclusão não metálica, óxido-sulfeto de Ba e outros elementos. Aumento de 15000x. (b) Análise por EDS da inclusão não metálica. Pite nucleado em 0,6M NaCl.

3.3.3 Aço inoxidável 316L

A Figura 6 apresenta a nucleação de um pite em uma inclusão, a qual está sendo dissolvida. Foi feita uma análise por EDS para determinar a composição química da inclusão. Este resultado mostra uma inclusão rica em enxofre, bário, oxigênio e silício. Como no caso anterior, esta inclusão provavelmente é uma mistura de óxido-sulfeto de bário, eventualmente contendo Si, Cr e Fe.

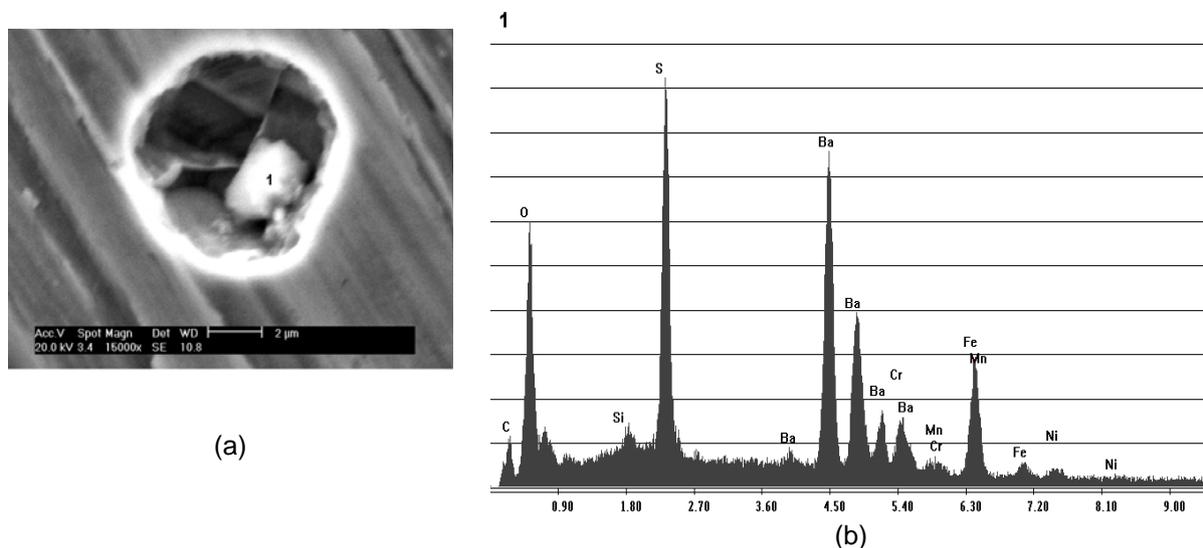


Figura 6. (a) Imagem de elétrons secundários para o aço 316L. Nucleação do pite em uma inclusão não metálica de óxido-sulfeto de bário e outros elementos. Aumento de 15000x. (b) Análise por EDS da inclusão não metálica. Pite nucleado em 0,6M NaBr.

4 CONCLUSÕES

Os aços 304 e 316L são mais susceptíveis à corrosão por pite na presença de íon brometo comparativamente ao íon cloreto. O contrário vale para o aço 298.

Na presença de NaCl e NaBr, puros ou misturas, o aço mais resistente à corrosão por pite é o aço 316L, seguido do aço 304 e, por fim, o aço 298. O teor de Mo e Ni explicam o melhor desempenho do aço 316L; a ausência de Mo, explica a posição intermediária do aço 304 e a diminuição do teor Ni no aço 298, justifica a menor resistência à corrosão por pite obtida.

As inclusões não metálicas têm um papel importante no que se refere à resistência à corrosão por pite. De certa forma, estas inclusões controlam a resistência à nucleação de pite, já que são os primeiros sítios onde ocorre o crescimento estável do pite.

Agradecimentos

O autores agradecem à ArcelorMittal Inox Brasil, à CAPES e ao CNPq pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 J. C.Lippold; D. J. Kotecki. Welding Metallurgy of Stainless Steel. New Jersey . WILEY-INTERSCIENCE, 2005.



- 2 INOX, NUCLEO. COLETÂNEA DE INFORMAÇÕES TÉCNICAS – AÇO INOXIDÁVEL. Disponível em: <http://www.blankinox.com.br/files/pdf/composicao-quimica-e-aplicacoes-dos-acos-inoxidaveis.pdf>. [Online] [Citado em: 2 de 10 de 2010.].
- 3 P. Schmuki, et al. Pites and Pores III: Formation, Properties, and Significance for Advance Materials. New Jersey : The Electrochemical Society, 2004.
- 4 L. I. Freiman, et al. Zashchita Metallov. p. 660, v. 8. 1972.
- 5 Z. Szklarska-Smialowska. Pitting Corrosion of Metals. Houston. National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1986.
- 6 M. Kaneko, H.S. Isaacs. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions. Corrosion Science , p. 1825–1834, v. 44. 2002.
- 7 A. Pardo; M.C. Merino; A. E. Coy; F. Viejo; R. Arrabal; E. Matykina. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. Corrosion Science, p.1796–1806, v. 50. 2008.
- 8 A. L. Sedriks. Corrosion of stainless steel. John Wiley: NY 2.ed. p. 102 – 150. 1996.