

EFEITO DA FASE FERRÍTICA SOBRE A CORROSÃO LOCALIZADA DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO TIPO AISI 304

Cristina Costa Machado Lombardi
Lalgudi Venkataraman Ramanathan
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam alta resistência à corrosão geral aquosa, entretanto, são susceptíveis a várias formas de corrosão localizada. Neste trabalho foi avaliado o comportamento de corrosão localizada do aço 304 com diferentes teores de ferrita introduzida através de adições de silício e por meio de tratamentos térmicos. Foram realizados ensaios de imersão prolongada e medidas eletroquímicas.

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos por sua excelente resistência contra a corrosão generalizada em meios levemente agressivos, por boas propriedades mecânicas e boa soldabilidade, motivo pelos quais são amplamente utilizados, tanto a altas como a baixas temperaturas. Entretanto, esses aços apresentam reduzida resistência contra a corrosão localizada principalmente em meios contendo íons agressivos, tal como o íon cloreto.

A presença da fase ferrítica no aço inoxidável austenítico tem demonstrado melhora na resistência à corrosão sob tensão fraturante, à corrosão por pite, e à corrosão intergranular^(1,2). A formação da ferrita delta no aço inoxidável austenítico ocorre na presença de elementos estabilizadores da fase ferrítica, tais como silício, molibdênio e vanádio, ou por meio de tratamentos térmicos⁽³⁾.

Kajimura e co-autores⁽⁴⁾ observaram que a adição de mais que 3% de silício ao aço inoxidável melhora sua resistência à corrosão em ácido nítrico. Wilde⁽¹⁾ concluiu que a adição de 4,45% de silício aos aços inoxidáveis 18Cr-8Ni diminui a velocidade de corrosão por pite da liga para aproximadamente 2%, enquanto aumenta a susceptibilidade à corrosão em frestas. Em termos de susceptibilidade à corrosão intergranular, Wilde⁽²⁾ observou que a presença de silício aumenta significativamente a resistência das ligas sensibilizadas.

A sensibilização do aço inoxidável austenítico ocorre quando é aquecido e mantido dentro da faixa de temperatura crítica de 550° a 850°C⁽⁵⁾, ou sob resfriamento lento através desse intervalo de temperatura. A sensibilização da liga aumenta a corrosividade do aço inoxidável.

Este trabalho tem como finalidade estudar o comportamento de corrosão localizada do aço inoxidável austenítico Tipo AISI 304 com vários teores de ferrita introduzida através de adições de silício e por meio de tratamentos térmicos de maneira individual e combinada.

MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas foram fundidas com a composição básica do aço inoxidável AISI 304, em forno de indução à vácuo e diferentes teores de silício foram adicionados. Foram obtidas cinco ligas com teores de silício variando entre 0,62 a 4,73%. As composições das ligas foram obtidas através de Fluorescência de Raios-X, na Tabela 1 são mostradas essas composições.

Tabela 1 Composição química das ligas experimentais.

% em peso	Liga				
	1	2	3	4	5
C	0,068	0,070	0,067	0,069	0,068
Mn	1,380	1,390	1,520	1,530	1,550
P	0,033	0,019	0,017	0,019	0,020
S	0,008	0,008	0,007	0,009	0,008
Cr	18,230	19,300	19,100	18,900	18,600
Ni	8,160	9,000	9,600	9,400	9,100
Mo	0,040	0,090	0,090	0,090	0,100
Ti	0,002	0,002	0,003	0,002	0,002
Si	0,620	0,920	1,510	2,460	4,730
N ^b	524	532	550	512	521

b: ppm

As ligas foram solubilizadas à temperatura de 1200°C por 1h, subsequentemente foram envelhecidas a 480°C por 10 e 100h, a 600°C por 1 e 20h e a 700°C por 1 e 20 h, sob atmosfera de argônio, seguidas de têmpera em água. Posteriormente, foi realizado ensaio magnético⁽⁶⁾, para a determinação dos teores de ferrita delta das ligas.

Três tipos de ensaios foram realizados para determinação do comportamento de corrosão por pite. (a) Imersão de amostras solubilizadas em solução de FeCl₃ 10% a 25°C por 96h, com o pH ajustado para 0,9. As velocidades de corrosão foram calculadas em termos de miligramas de perdas de peso por decímetro quadrado por dia, mdd. (b) Medidas

de polarização potenciodinâmicas anódicas, de amostras solubilizadas e envelhecidas, em solução de NaCl 3,5% a 25°C, com uma velocidade de varredura de 10 mV/s no intervalo de 0 a 1500 mV. O ensaio foi conduzido em uma célula eletroquímica padrão com um eletrodo de referência de calomelano saturado e um eletrodo auxiliar de platina. O potencial de pite, E_p , foi determinado através de curvas potencial vs densidade de corrente. (c) Medidas de polarização potenciostáticas, de amostras solubilizadas, em solução de NaCl com concentrações de 100, 1.000 e 10.000 ppm de íons cloreto a 25°C. Foram determinados os potenciais de nucleação de pite, E_{np} , das amostras. Foi assumido como E_{np} o potencial mais baixo no qual a amostra não mostrasse nenhum pite após 16h de exposição. Cada amostra era inicialmente polarizada em um potencial de 10 mV abaixo de seu E_p , após a polarização a amostra era observada em microscópio óptico para a verificação dos pites, caso houvesse formação de pites a amostra era polarizada em um potencial com 10 mV a menos que o anterior.

Para avaliar as ligas em relação a resistência à corrosão em frestas, foram realizadas medidas potenciodinâmicas anódicas cíclicas em amostras solubilizadas, em solução de NaCl 3,5%. As curvas foram obtidas com uma velocidade de varredura de 10 mV/s no intervalo de -100 a 1000 mV e voltando para -100 mV. A partir das curvas foram retirados os E_p e os potenciais de repassivação, E_{rp} .

Ensaio de corrosão intergranular foi conduzido em amostras solubilizadas e envelhecidas. Foi realizado teste de ataque com ácido oxálico para classificação das microestruturas das amostras e teste de imersão em HNO_3 fervente a 65% em peso por 48h⁽⁷⁾. As velocidades de corrosão foram calculadas em termos de milímetros de penetração por ano, mmpy.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de ferrita delta das ligas solubilizadas e envelhecidas são mostrados nas Tabelas 2. Observa-se um aumento no teor de ferrita delta com o aumento do teor de silício nas ligas. As ligas com médios e altos teores de silício apresentaram, de modo geral, uma diminuição no teor de ferrita delta com o aumento da temperatura de envelhecimento. Com o aumento do tempo de envelhecimento também foi notado uma diminuição no teor de ferrita.

Nas Tabelas 3 são apresentadas as mudanças microestruturais observadas nas ligas envelhecidas em relação as ligas apenas solubilizadas. Os espaços em branco na planilha indicam as ligas que não mostraram mudanças significativas. Os precipitados observados ao longo dos contornos de grão são similares em forma e distribuição aos mencionados na literatura e devem ser provavelmente carbonetos ricos em cromo. Pode-se observar que nas ligas com teores de silício mais elevados a precipitação de carbonetos nos contornos de grão ocorreu apenas na interface austenita-ferrita.

Tabela 2 Teores de ferrita delta das ligas solubilizadas a 1200°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

Liga	Teor de ferrita delta (%)	
	1200°C - 1h	
1	0,2 + 0,08	
2	2,2 + 0,5	
3	4,1 + 0,1	
4	10,6 + 2,5	
5	45,0 + 2,5	
Liga	1200°C - 1h / 480°C	
	10h	100h
1	0,4 + 0,1	0,4 + 0,02
2	1,8	2,3 + 0,2
3	4,2 + 0,2	2,3 + 0,07
4	10,2 + 0,6	9,0 + 0,8
5	44,3 + 1,2	33,0 + 2,3
Liga	1200°C - 1h / 600°C	
	1h	20h
1	2,1 + 0,1	2,9
2	2,4 + 0,5	2,4
3	4,4 + 0,09	3,8 + 0,3
4	9,0 + 0,1	9,3 + 0,6
5	36,0 + 2,3	35,0 + 3,0
Liga	1200°C - 1h / 700°C	
	1h	20h
1	2,6 + 0,02	2,2
2	3,6	3,2 + 0,07
3	4,1 + 0,2	3,7 + 0,3
4	8,9 + 0,07	8,3 + 0,4
5	41,5 + 2,1	31,0 + 0,5

Corrosão por pite:

Ensaio de imersão prolongada em solução de FeCl 10%. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 1. Podemos observar que a velocidade de corrosão por pite diminui com o aumento do teor de silício e essa diminuição é mais pronunciada com o aumento do volume da solução pela área superficial da amostra. As baixas velocidades de corrosão das amostras em solução com menor volume podem ser atribuídas a rápida saturação da solução com cloretos de metais complexados.

Medidas de polarização potenciodinâmicas. Na Figura 2 são apresentadas as curvas de polarização anódicas obtidas para as ligas solubilizadas e nas Tabela 4 são mostrados os valores dos E_p obtidos das curvas das ligas solubilizadas e envelhecidas.

Tabela 3 Mudanças microestruturais das ligas solubilizadas a 1200°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

Liga	480°C			
	10h		100h	
1				
2				
3				
4				(o)
5				(o)
Liga	600°C			
	1h		20h	
1	(*)		(*)	
2			(*)	# o
3			(*)	# o
4			(*)	# o
5				# o
Liga	700°C			
	1h		20h	
1	*		*	
2	* # o		* # o	
3	(* # o o		# # o o	
4	# # o o		# # o o	
5	# # o o		# # o o	

* precip. no contorno austenita-austenita
 # precipitados na interface austenita-ferrita
 o precipitados dentro dos grãos de ferrita
 () poucos precipitados

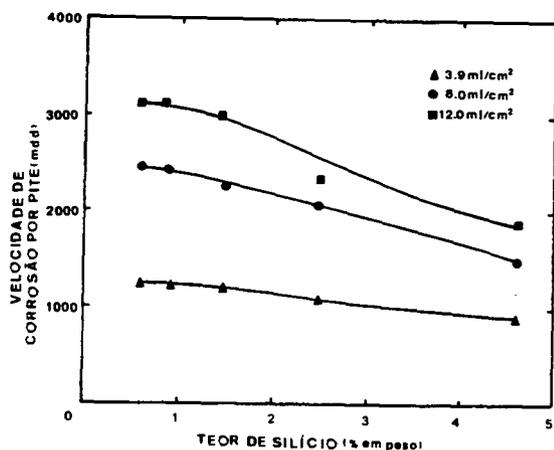


Figura 1 Velocidade de corrosão por pite em solução de FeCl₃ 10% em função do teor de silício das ligas experimentais.

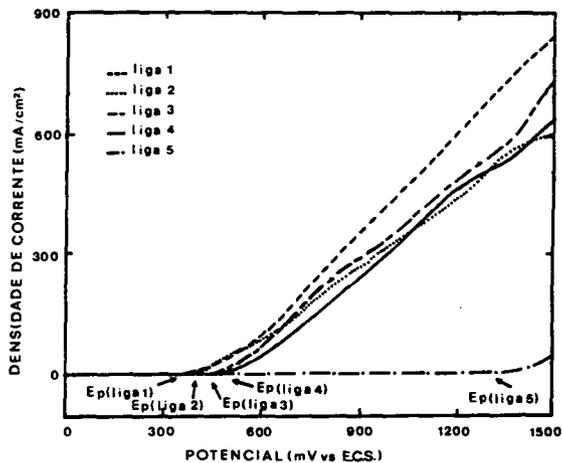


Figura 2 Curvas de polarização anódica em NaCl 3,5% a 25°C das ligas solubilizadas a 1100°C por 1h. Velocidade de varredura 10 mV/s.

As ligas apenas solubilizadas apresentaram um aumento no Ep com o aumento do teor de silício. Com o aumento da temperatura e tempo de envelhecimento houve uma tendência de diminuição do Ep. Essa diminuição está relacionada com a diminuição do teor de ferrita com o envelhecimento das ligas.

Medidas de polarização potenciostáticas.
 Os Enp obtidos estão plotados na Figura 3. O Enp de cada liga diminuiu linearmente com o aumento da concentração de Cl⁻ no eletrólito. Com o aumento do teor de silício das ligas um acréscimo nas inclinações das retas foi observado. Portanto, o Enp diminui mais drasticamente nas ligas com teores de silício mais elevados em relação ao aumento da concentração de Cl⁻ na solução. Em solução com baixas concentrações de Cl⁻ o silício tem uma maior influência na resistência a iniciação de pite.

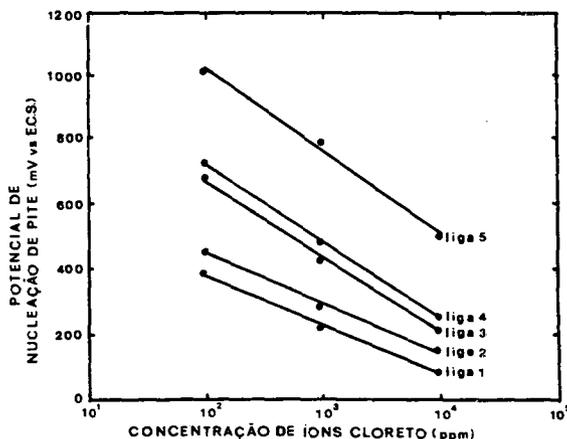


Figura 3 Potenciais de nucleação de pite das ligas solubilizadas em função da concentração de Cl⁻ na solução.

Tabela 4 Potenciais de pite, em solução de NaCl 3,5% a 25°C, das ligas solubilizadas a 1200°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Liga	Potenciais de pite (mV vs E.C.S.)	
	1200°C - 1h	
1	318	
2	318	
3	430	
4	503	
5	1253	
Liga	1200°C - 1h / 480°C	
	10h	100h
1	348	225
2	313	246
3	479	311
4	559	494
5	1307	1227
Liga	1200°C - 1h / 600°C	
	1h	20h
1	227	232
2	308	166
3	411	223
4	481	238
5	973	917
Liga	1200°C - 1h / 700°C	
	1h	20h
1	194	128
2	196	118
3	228	220
4	346	332
5	913	>1500

Corrosão em frestas:

Medidas de polarização potenciodinâmicas cíclicas. Na Figura 4 é ilustrada a curva da liga 1 solubilizada, as demais curvas obtidas são similares a esta. Na Tabela 5 são apresentados os E_p e os E_{rp} . O valor ($E_p - E_{rp}$) é considerado como determinante da susceptibilidade da liga à corrosão em frestas⁽¹⁾. Os valores ($E_p - E_{rp}$) para as ligas aumentaram com o teor de silício representando um aumento na susceptibilidade à corrosão em frestas.

Corrosão intergranular:

Ensaio de imersão prolongada em solução de HNO_3 fervente. Os resultados do teste são mostrados na Tabela 6. As ligas que apresentam traços nos resultados da Tabela 6

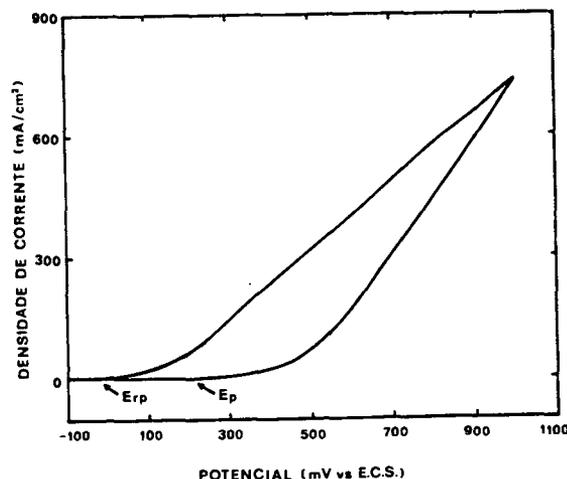


Figura 4 Curva de polarização anódica cíclica, em solução de NaCl 3,5% a 25°C, da liga 1 solubilizada. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Tabela 5 Potencial de pite e repassivação, em solução de NaCl 3,5% a 25°C, das ligas solubilizadas a 1000°C por 1h. Velocidade de varredura 10 mV/s.

Liga	E_p (mV vs ECS)	E_{rp} (mV vs ECS)	$E_p - E_{rp}$ (mV vs ECS)
1	211	-10	231
2	252	-29	281
3	405	-20	425
4	476	-10	486
5	>1000	—	—

foram classificadas em teste de ataque com ácido oxálico como não susceptíveis à corrosão intergranular. As ligas 1 e 2 envelhecidas a 600°C por 20h e a 700°C sofreram completa sensitização, apresentando velocidades de corrosão acima do valor aceitável para as ligas austeníticas (0,75 mmpy⁽⁵⁾). As demais mostraram baixas velocidades de corrosão. Pode-se observar que as ligas com maiores teores de silício não sofreram sensitização. Comparando as mudanças microestruturais (Tabelas 3) com os resultados, de modo geral, observa-se que as ligas que sofreram sensitização foram as que apresentavam estruturas totalmente austenítica e com grandes quantidades de precipitados de carbonetos ao longo dos contornos de grão ou as com menores teores de silício que apresentavam precipitados nos contornos austenita-austenita, nas interfaces austenita-ferrita e dentro dos grãos de ferrita. As ligas com maiores teores de silício não sofreram sensitização. A presença de uma grande quantidade de ferrita na liga austenítica pode evitar a corrosão intergranular, pois a precipitação de carbonetos de cromo não se fará de uma forma contínua nos contornos austenita-austenita, ou seja, o carboneto precipitará nos contornos ferrita-ferrita que pela sua geometria não formam redes contínuas.

Tabela 6 Velocidade de corrosão intergranular das ligas solubilizadas a 1200°C e envelhecidas em diferentes temperaturas e tempos.

Liga	Velocidade de corrosão (mppy)	
	1200°C - 1h	
1	—	—
2	—	—
3	—	—
4	—	—
5	—	—

Liga	1200°C - 1h / 480°C	
	10h	100h
1	—	—
2	—	—
3	—	—
4	—	—
5	—	—

Liga	1200°C - 1h / 600°C	
	1h	20h
1	—	1,07
2	—	1,88
3	—	0,65
4	—	—
5	—	—

Liga	1200°C - 1h / 700°C	
	1h	20h
1	1,39	1,44
2	1,14	0,98
3	0,19	0,17
4	0,22	0,20
5	0,20	0,20

CONCLUSÕES

1. A quantidade de ferrita delta no aço inoxidável Fe-18Cr-8Ni aumenta com o teor de silício.
2. A resistência à corrosão por pite das ligas solubilizadas, em solução de FeCl₃, aumenta com o teor de silício.
3. O Ep das ligas solubilizadas, em solução de NaCl, aumenta com o teor de silício, que indica uma diminuição na susceptibilidade à corrosão por pite. Com o envelhecimento dessas ligas há uma diminuição no Ep indicando um aumento na susceptibilidade à corrosão por pite.
4. O E_{np} das ligas solubilizadas diminui linearmente com o aumento do log[Cl⁻] no eletrólito
5. A susceptibilidade à corrosão em frestas, em solução de NaCl, aumenta com o teor de silício nas ligas solubilizadas.
6. As ligas solubilizadas e as envelhecidas a 480°C por 10 e 100h e a 600°C por 1h não são susceptíveis à corrosão intergranular em solução de HNO₃. A adição de mais que

1,51% de silício nas ligas envelhecidas a 600°C por 20h e a 700°C por 1 e 20h resulta na diminuição da susceptibilidade à corrosão intergranular.

7. A maior resistência à corrosão por pite e à corrosão intergranular das ligas contendo silício está provavelmente associada à formação de uma película passiva mais resistente. O aumento da resistência à corrosão intergranular das ligas com maiores teores de ferrita está relacionado com a sua microestrutura onde não são formadas redes contínuas de zonas empobrecidas em cromo.

REFERÊNCIAS

- (1) WILDE, B. E. The influence of silicon on the pitting corrosion resistance of 18Cr-8Ni stainless steel. *Corrosion*, 42(3): 147-51, 1986.
- (2) WILDE, B. E. Influence of silicon on the intergranular corrosion behavior of 18Cr-8Ni stainless steels. *Corrosion*, 44(10):699-704, 1988.
- (3) CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos*. 5.ed. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1982.
- (4) KAJIMURA, H.; OGAWA, K.; NAGANO, H. Development and modification of stainless steels for nuclear fuel reprocessing plants. In: NORDBERG, H. & BJORKLUND, J. eds *Applications of stainless steel: proceedings of the conference, held in Stockholm June 9-11, 1992*. s.l., Kristianstads, 1992.
- (6) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard practice for steel casting, austenitic, alloy, estimating ferrite content thereof*. (ASTM A800-82). In: *ANNUAL book of ASTM standards, part 1: Ferrous castings; ferroalloys; shipbuilding*. 1984, p.528-34.
- (7) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels*. (ASTM A262). In: *ANNUAL book of ASTM standards, part 10: Metals-physical, mechanical, corrosion testing*. 1980, p.1-27.

ABSTRACT

The influence of adding up to 4.7wt% Si to AISI 304 on the pitting corrosion resistance and intergranular corrosion resistance has been studied. The alloys were prepared by melting in a vacuum induction furnace and annealed at 1200°C for 1 hours followed by quenching. Prolonged immersion tests in FeCl₃ and anodic polarization measurements in 3.5% NaCl revealed that with increasing Si the tendency of the alloy to pit decreased and the pitting potential increased. The susceptibility to intergranular corrosion as determined through Huey tests also decreased with Si content. The overall influence of Si in the alloy on the corrosion behavior is considered to be due to incorporation of Si in the surface film and consequent improvement in adhesion as well as reduction in defects within the film.