

Projeto de pesquisa

INFLUÊNCIA DO GRAU DE ENCRUAMENTO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO UNS S30100

Candidata: Daniella Caluscio dos Santos nº FEI: 11.103.082-1
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco[#]

Início: março de 2007

Provável conclusão: dezembro de 2007

Departamento de Engenharia Mecânica
Centro Universitário da FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Saboia de Medeiros

[#] Engenheiro metalurgista – EPUSP – 1993.
Mestre em engenharia – EPUSP – 1996.
Doutor em engenharia – EPUSP – 2001.
Professor do Departamento de Engenharia Mecânica da FEI, rodrmagn@fei.edu.br

RESUMO DO PROJETO

Os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura CFC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à ambiente. Os mais comuns são modificações da clássica liga 18/8 (18% Cr e 8% Ni), o mais popular material resistente à corrosão por mais de 70 anos; dentre estes, o UNS S30100 foi originalmente desenvolvido para aplicações que demandem boa resistência mecânica aliada a resistência à corrosão. Dentre as formas de corrosão possíveis nos aços inoxidáveis, a corrosão por pite uma das formas de corrosão mais temidas, já nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. Caracterizada por ataque corrosivo extremamente localizado, inicia-se pela quebra da película passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces. Considerando estes fatos, o objetivo deste projeto é determinar os potenciais de pite, de proteção, de corrosão e o trabalho de repassivação do aço UNS S30100 em solução 0,6 M de NaBr, verificando a influência do tamanho de grão do aço em estudo nestas variáveis e na morfologia dos pites formados após polarização cíclica na solução mencionada.

Palavras-chave:

1. Corrosão por pite
2. Polarização cíclica
3. Encruamento
4. Aço inoxidável austenítico
5. UNS S30100

I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1. Aços inoxidáveis austeníticos

Aços com teores de cromo livre na matriz superiores a 11% tem a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva; tal película, protegendo o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos), confere grande resistência à corrosão: estes aços, deste modo, recebem a denominação inoxidáveis. Além disso, a adição de outros elementos de liga (como molibdênio, níquel e nitrogênio) aumenta ainda mais a resistência à corrosão (SEDRIKS, 1996).

Os aços inoxidáveis austeníticos recebem esta denominação por apresentarem a fase austenita (a estrutura FCC do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à ambiente. Os mais comuns são modificações da clássica liga 18/8 (18% Cr e 8% Ni), o mais popular material resistente à corrosão por mais de 70 anos (SEDRIKS, 1996; ASM, 1994). Dentre os mais comuns, o UNS S30100 foi originalmente desenvolvido para aplicações que demandem, aliada a resistência à corrosão, alta resistência mecânica, a qual é obtida graças a grande capacidade de encruamento. Este aço inoxidável apresenta composição química nominal dada pela Tabela I.1 e propriedades mecânicas típicas apresentadas na Tabela I.2.

Tabela I.1: composição química nominal (% massa) do aço UNS S30100. Valores individuais indicam teores máximos. (SEDRIKS, 1996)

C	Cr	Ni	Si	Mn	S	P	Fe
0,15	16-18	6-8	1,0	2,0	0,030	0,045	balanço

Tabela I.2: propriedades mecânicas típicas do aço UNS S30100 na condição recozida. (SEDRIKS, 1996)

σ_{LE} (MPa)	σ_{LR} (MPa)	A_T^{50mm}	Dureza
276	758	60	85 HRB

Durante a deformação plástica, o aço UNS S30100 apresenta endurecimento não só devido ao encruamento, mas também como resultado de transformação martensítica induzida por deformação, particularmente em temperaturas abaixo da ambiente (SEDRIKS, 1996). Duas são as transformações induzidas por deformação experimentadas pela austenita, havendo formação de martensita ϵ , de estrutura hexagonal compacta, e a martensita α' , de estrutura cúbica de corpo centrado e ferromagnética. Para eliminar o encruamento e reverter a transformação martensítica, levando a uma estrutura de grãos de austenita, o aço UNS S30100 é recozido em temperaturas entre 1010°C e 1120°C. Isto evita a faixa de temperaturas onde é possível a precipitação de carbonetos de cromo (entre 425°C e 900°C), além de permitir a total dissolução de carbonetos deste tipo possivelmente presentes na estrutura. Tal procedimento, aliado a resfriamento rápido após o recozimento, mantém o carbono e o cromo em solução sólida, aumentando a resistência a corrosão, particularmente a intergranular. Nota-se também que em temperaturas superiores a 1095°C pode ocorrer crescimento indesejável dos grãos (ASM, 1994).

I.2. Corrosão por pite

Segundo SOLOMON e DEVINE (1982), a corrosão por pite é uma das formas de corrosão mais temidas nos aços inoxidáveis, pois nem sempre sua identificação pode ser efetuada por inspeção visual. Caracterizada por ataque corrosivo extremamente localizado, inicia-se pela quebra da película passiva em regiões onde esta apresenta defeitos como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces; segundo SEDRIKS (1986), o pite pode ocorrer apenas pela presença de íons cloreto, que substituem moléculas de água da película passiva e levam a formação de íons metálicos complexos, removendo a película. A presença principalmente de íons cloreto inibe a passivação do local afetado, tendo este alta taxa de dissolução através de reação anódica; para compensar a presença dos cátions metálicos, os ânions cloreto migram para a região afetada, balanceando as cargas elétricas envolvidas. O aumento da concentração local de cloretos leva à hidrólise da água, resultando na formação de ácido clorídrico:

diminuindo o pH local, a taxa de corrosão aumenta, levando a aumento da concentração de cloretos localmente, fazendo da corrosão por pite um processo autocatalítico.

A presença de pites pode não só provocar vazamentos em tanques, tubulações e recipientes, como também levar a outras causas de falha como corrosão sob tensão, fragilização por hidrogênio, ou fadiga associada à corrosão.

De modo geral, afirma-se que a resistência à corrosão por pite nos aços inoxidáveis é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$ (SEDRIKS, 1986).

I.3. Técnicas eletroquímicas e relação com microestrutura

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface de um corpo-de-prova dependem do potencial de eletrodo a que a superfície está submetida, e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim, a varredura contínua de potencial e o correspondente registro da corrente gerada permitem o estudo do comportamento eletroquímico de um material, gerando a curva de polarização deste material (STANSBURY, 1985; SEDRIKS, 1986).

A polarização potenciodinâmica é a técnica para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se ou no potencial de corrosão (aquele que se estabelece quando da imersão do material na solução, também chamado de potencial de circuito aberto) ou em potenciais onde predominam reações catódicas (aqueles menores que o potencial de corrosão), elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. A velocidade de varredura, a composição da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial e a temperatura de ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (STANSBURY, 1985; SEDRIKS, 1986). A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área de material exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente.

Na Figura I.1 tem-se um esquema típico de uma curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, onde podem ser observadas regiões denominadas catódica e anódica, esta última subdividida em regiões ativa, passiva e transpassiva. Na porção catódica, ou nos potenciais abaixo do potencial de corrosão (E^*), a taxa de dissolução de metal é baixa, devido a predominância de reações catódicas, como a de evolução de hidrogênio ($2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$). Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir daí tem início o trecho anódico da curva de polarização.

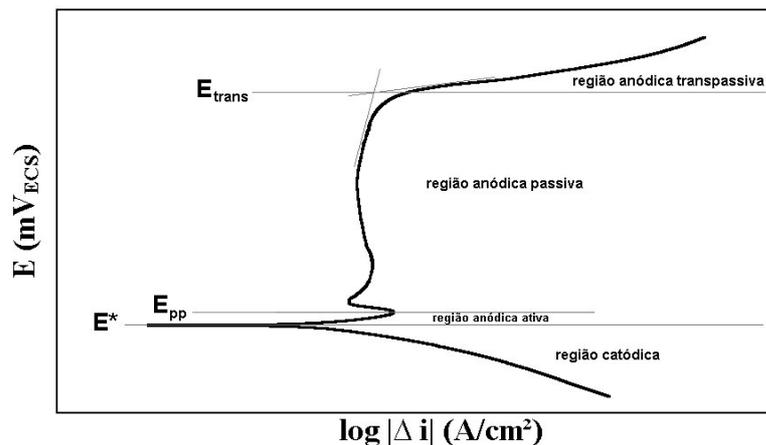


Figura I.1. Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva (MAGNABOSCO, 2001).

Todo o trecho anódico da curva de polarização representa a faixa de potencial na qual pode ocorrer a dissolução anódica (corrosão) do metal ou reações de interface metal / solução, podendo haver redução ou oxidação de compostos da solução utilizada. Na região anódica ativa a densidade de corrente cresce com o aumento de potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Em alguns

materiais, como os aços inoxidáveis, atingindo-se um valor máximo de corrente há, devido a formação de películas aderentes ou a estabilização de um determinado equilíbrio (metal/íon, metal/óxido ou metal/hidróxido) redução da densidade de corrente: tem início então a região anódica passiva, caracterizada nos aços inoxidáveis por baixa densidade de corrente, e portanto baixa, ou praticamente nenhuma, taxa de corrosão.

A ocorrência da região passiva nos aços inoxidáveis, iniciada no potencial indicado na Figura I.1 por E_{pp} , se deve a formação de película passiva, caracterizada por excelente aderência à superfície, ausência de condutividade elétrica, pequena espessura e alta capacidade de auto-regeneração (WEST, 1970). Segundo SEDRIKS (1986), um modelo de película passiva é o apresentado na Figura I.2: há a formação de um filme de óxidos hidratados, de estrutura próxima a de um gel, protegendo o metal do contato com a solução corrosiva. Na eventualidade de quebra desta película, expondo o metal base à solução, haverá a formação de íons metálicos, principalmente de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH^+ ; este tipo de composto é “capturado” por moléculas de água e se liga ao filme em forma de gel, havendo liberação de íons H^+ , e isto marca a regeneração da película passiva.

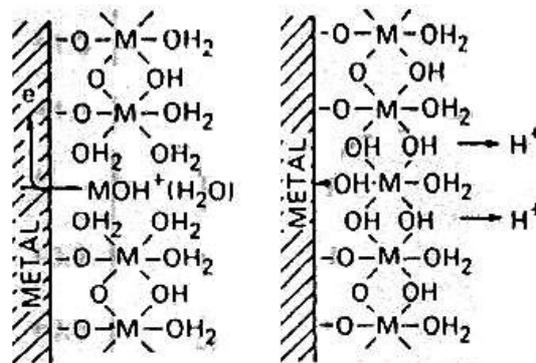


Figura I.2. Modelo de película passiva e repassivação (SEDRIKS, 1986).

O contínuo aumento do potencial leva ao início da região anódica transpassiva, marcada pelo aumento da densidade de corrente causado pela desestabilização das películas ou dos equilíbrios formados na região passiva, indicado na Figura I.1 por E_{trans} . Nos aços inoxidáveis, por exemplo, as películas formadas predominantemente por Cr_2O_3 podem se dissolver na forma de íons cromato, CrO_4^{2-} . Pode ainda ocorrer a reação de evolução de oxigênio, de acordo com as reações (WEST, 1970; SOLOMON e DEVINE, 1982):



Apesar das excelentes propriedades protetivas das películas passivas dos aços inoxidáveis, pode ocorrer localmente a quebra da passividade, levando a fenômenos de corrosão localizada como a corrosão por pite. Segundo SEDRIKS (1986), uma das causas de quebra da película passiva é a presença de íons cloreto, os quais podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película (as pontes $H_2O-M-OH_2$ mostradas na Figura I.2), criando complexos cloreto/metalo como os mostrados na Figura I.3. Estes complexos são solúveis, e são facilmente removidos da película, expondo mais uma vez o metal base ao meio corrosivo, liberando os íons cloreto: tem início um processo autocatalítico e localizado de corrosão que origina, por exemplo, os pites.

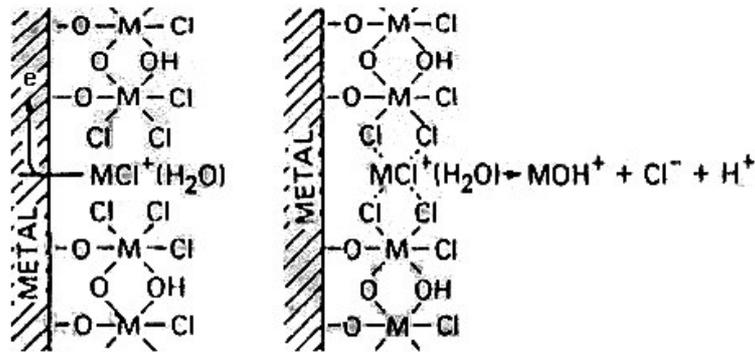


Figura I.3. Quebra da película passiva pela ação de íons cloreto (SEDRIKS, 1986).

No entanto, não só a presença de íons cloreto pode levar a quebra prematura e localizada da película passiva, gerando corrosão localizada: o metal mostrado nos esquemas das Figuras I.2 e I.3 é, na verdade, uma entidade complexa, como mostra a Figura I.4. A quebra da película passiva, deste modo, pode ocorrer em fases precipitadas e nas suas interfaces, zonas empobrecidas em cromo, inclusões não metálicas como as de sulfeto de manganês (de fácil dissolução, gerando sítios de corrosão localizada) e planos de escorregamento ativos que geram defeitos superficiais.

Assim sendo, a região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, levando à ocorrência de corrosão por pite. Numa curva de polarização, a ocorrência de pite gera um grande aumento de densidade de corrente, e o potencial eletroquímico onde este ocorre é chamado potencial de pite (E_{pite}). Quanto mais elevado for este potencial, maior a resistência do material à formação de pites de corrosão (SEDRIKS, 1986).

Para o estudo de corrosão localizada em aços inoxidáveis, e particularmente em estudos de corrosão por pite, utilizam-se as curvas de polarização cíclicas em soluções contendo íons cloreto, onde a varredura de potencial inicia-se via de regra no potencial de corrosão, elevando-se o potencial até que uma dada densidade de corrente é atingida; a partir deste ponto a varredura de potencial é realizada no sentido inverso, na mesma velocidade de varredura de potencial. Uma curva típica de polarização cíclica é a representada na Figura I.5.

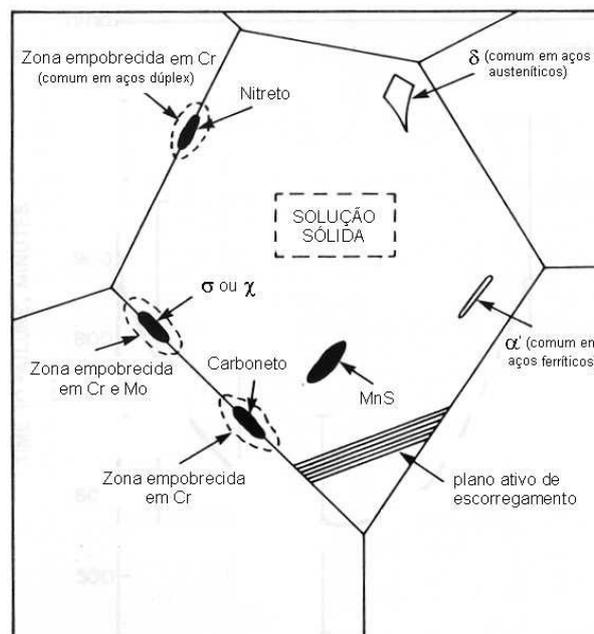


Figura I.4. Diagrama esquemático das variáveis metalúrgicas que podem afetar a passividade de aços inoxidáveis (SEDRIKS, 1986).

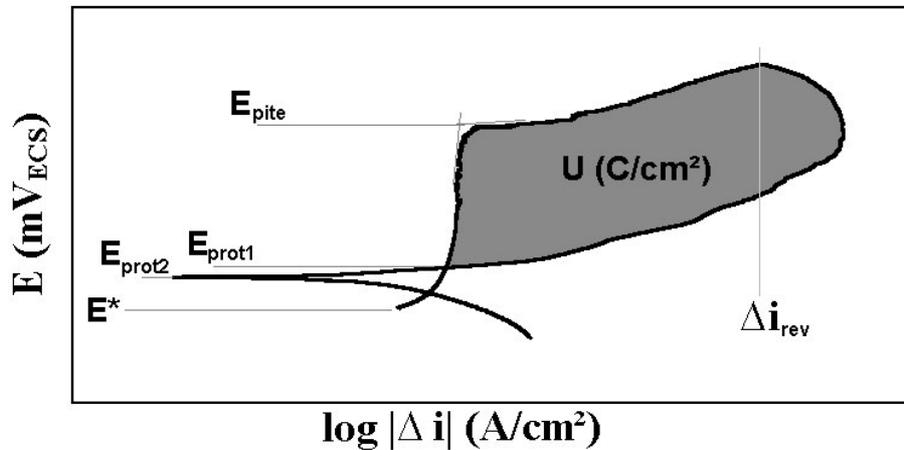


Figura I.5. Esquema de curva de polarização cíclica de um aço inoxidável em solução contendo íons cloreto. E^* : potencial de circuito aberto. E_{prot1} e 2: potencial de proteção. E_{pite} : potencial de pite. Δi_{rev} : densidade de corrente de reversão (MAGNABOSCO, 2001).

O potencial de pite, indicado na Figura I.5 por E_{pite} , representa a resistência do material ao início da formação de pites; quando estes se iniciam e começam a crescer, a densidade de corrente aumenta rapidamente. Atingida a densidade de corrente de reversão Δi_{rev} (que, quanto maior, leva a maior penetração ou alargamento do pite, ou ainda um maior número de pites formados) a varredura de potencial é revertida, caminhando para potenciais catódicos. No momento em que a curva descendente cruza a curva original tem-se o chamado potencial de proteção (E_{prot1}), que recebe este nome pois abaixo de E_{prot1} não existe possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, sendo o material imune a ocorrência de pites. Alguns autores, como **KELLY (in: BABOIAN, 1995)** descrevem ainda como potencial de proteção o potencial abaixo de E_{prot1} onde ocorre a reversão de corrente para valores catódicos, chamado de E_{prot2} , onde por também não existir possibilidade de quebra da película passiva ou de sua não regeneração, o material é imune a ocorrência de pites.

Entre a reversão de varredura de potencial e E_{prot1} ocorre a repassivação dos pites formados: assim, a área destacada na Figura I.5 corresponderia ao trabalho (U) necessário para a repassivação do pite formado, e portanto para o impedimento de seu crescimento. Pode-se concluir portanto que quanto maior o trabalho U , menor a resistência do material à propagação dos pites formados; citando **POTGIETER (1992)**: “... It is well know that the area of the hysteresis loop gives an indication of the pitting corrosion resistance of an alloy. The larger the area of the loop, the smaller the resistance to pitting.”.

GUO e IVES (1990) demonstram que íons brometo são mais agressivos que íons cloreto a aços inoxidáveis de teores elevados de molibdênio (como o UNS S31254, com 6%Mo), levando a menores valores de E_{pite} . Contudo, os autores mostram que o aço inoxidável UNS S30100 apresenta E_{pite} de aproximadamente 300 mV_{ECS} em solução 0,6 M NaBr, enquanto em solução 0,6M NaCl este valor é de aproximadamente 50 mV_{ECS} . Assim, soluções contendo brometo são menos agressivas que aquelas contendo cloreto para o aço UNS S30100.

II. PROJETO DE PESQUISA

II.1. Objetivos

O objetivo deste projeto é determinar os potenciais de pite, de proteção, de corrosão e o trabalho de repassivação do aço UNS S30100 em solução 0,6 M de NaBr, verificando a influência do grau de encruamento do aço em estudo nestas variáveis e na morfologia dos pites formados após polarização cíclica na solução mencionada.

II.2. Materiais e métodos

II.2.1. Recursos humanos e materiais

Além da dedicação do professor-proponente como orientador (que trabalha em regime de tempo integral nesta Instituição), será necessária uma bolsa de iniciação científica, pelo período de 10 meses, para aluna pré-selecionada.

A composição química do material obtido na forma de barras de 19,05 mm de diâmetro, já usinadas na forma de corpos-de-prova para ensaios de tração, encontra-se na Tabela II.1.

Tabela II.1: composição química (% massa) do aço em estudo.

C	Cr	Si	Mo	Ni	Mn	S	P	Fe
0,046	17,66	0,28	0,25	7,91	1,44	0,029	0,026	balanço

II.2.2. Métodos

De trabalhos de iniciação científica anteriormente conduzidos, e recentemente apresentados em congressos nacionais (**Magnabosco e Melo, 2005; Magnabosco e Bruno, 2006**), extraem-se as condições de recozimento a utilizar neste estudo: as amostras serão recozidas a 1200°C por 8 horas, utilizando forno poço e sob atmosfera de N₂ para evitar oxidação excessiva, com resfriamento em água para evitar a precipitação de carbonetos de cromo e a sensitização das amostras.

Dos corpos-de-prova de tração recozidos e polidos, serão produzidas amostras com 10%, 15%, 25%, 40% e 60% de deformação plástica uniforme através de tração uniaxial, realizada na máquina de ensaios universal MTS 810.25 do CDMatM-FEI, obtendo-se desta forma amostras com diferentes graus de encruamento para os ensaios eletroquímicos. Para avaliar a formação de martensita α' serão realizadas medidas magnéticas com ferritoscópio.

Serão então determinados os tamanhos de grão, medidos por estereologia quantitativa de amostras metalográficas polidas e atacadas eletroliticamente em solução 10% de ácido oxálico, utilizando-se sistema digital de análise de imagens e respeitando-se a ASTM E 112-96.

As amostras utilizadas para confecção dos corpos-de-prova para caracterização microestrutural e ensaios eletroquímicos (chamadas de eletrodo de trabalho) terão todas as faces lixadas até a obtenção de superfície com acabamento conferido por lixa de granulação 600 *mesh*. Em seguida as amostras serão embutidas em resina termofixa de cura quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos com superfície de observação correspondente a seção longitudinal da barra. A seguir, sofrerão lixamento e posterior polimento utilizando pasta de diamante de granulação 6 μm , 3 μm e 1 μm .

Os ensaios de polarização cíclica serão conduzidos em solução de 0,6M de brometo de sódio mantida a 22±1°C. A polarização terá início após 5 minutos de imersão, do potencial de circuito aberto (E^*), realizando uma varredura contínua, ocorrendo a reversão do sentido de varredura quando atingida a densidade de corrente anódica de 10⁻³ A/cm², com velocidade de varredura de 1mV/s. Serão determinados os potenciais de pite, de proteção, de corrosão e o trabalho de repassivação (definidos na Figura I.5), e a morfologia dos pites será caracterizada através de observação da superfície ensaiada por microscopia óptica. Os ensaios eletroquímicos serão conduzidos no potenciostato do CLQ-FEI, utilizando como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado e como contra-eletrodo um fio de platina enrolado em formato espiral, com área exposta pelo menos 3 vezes superior à do eletrodo de trabalho.

II.3. Plano de trabalho e cronograma

Para cumprir as metas anteriormente propostas, o trabalho será dividido conforme descreve o cronograma mostrado na Tabela II.2.

Tabela II.2: cronograma global de atividades do projeto.

Atividade	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Revisão bibliográfica	■	■	■		■			■		
tratamentos térmicos e encruamento		■								
caracterização microestrutural		■	■							
ensaios eletroquímicos				■	■	■	■	■	■	
Análise dos resultados		■	■	■	■	■	■	■	■	■
Elaboração de relatório parcial				■	■					
Elaboração do relatório final									■	■

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASM, 1994, “Heat treating” IN: ASM Specialty Handbook – Stainless Steels, ASM, Metals Park, USA, pp. 290-313.
- ASTM E 112-96A, “Standard test methods for determining average grain size”, ASTM – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1997, Committee E-4, pp. 1-23.
- GUO, R.; IVES, M.B. Pitting Susceptibility of Stainless in Bromide Solutions at Elevated Temperatures. Corrosion, v.46, n.2, Fev. 1990, p.125-129.
- KELLY, R. G. *Pitting* In: BABOIAN, R (ed), “Corrosion tests and standards”. ASTM Philadelphia 1995 p. 166-74.
- MAGNABOSCO R., “Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)”, Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Magnabosco, R.; Mélo, D. *Influência do tamanho de grão no comportamento mecânico de aço inoxidável UNS S30100*. 60º Congresso Internacional Anual da ABM – 25 a 28 de julho de 2005 – Belo Horizonte (anais em mídia eletrônica, “CD-ROM”).
- R. Magnabosco, D. Bruno. Influência do tamanho de grão na corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS S30100 em soluções de NaCl e NaBr. 61º Congresso Anual da ABM, 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro, Brasil, p. 244-251.
- Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 1995, 181 p.
- POTGIETER, J. H. *Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels*. British corrosion journal v. 27 n. 3 1992 p. 219-23.
- SEDRICKS, A. J. *Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels*. Corrosion n. 7 v. 42 jul. 1986 p. 376-89.
- SEDRICKS, A. J., 1996, “Corrosion of stainless steels”. Wiley-Interscience:New York, 1996 pp. 13-24.
- SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio 1982 p. 693-756.
- STANSBURY, E. E. *Potentiostatic etching*. IN: METALS Handbook 9. ed. Metals Park : ASM, 1985. v. 9: Metallography and microstructures p.143-7.
- WEST, J. M. *Electrodeposition and corrosion processes*. London : VRN 2. ed. 1970 p. 86-105.