

CORROSÃO POR PITES E POR FRESTAS EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO P304A

André Rezende de Figueiredo Oliveira, Laboratório de Tribologia e Materiais, arfoliveira@femec.ufu.br

Henara Lillian Costa Murray, Laboratório de Tribologia e Materiais, ltm-henara@ufu.br

José Daniel Biasoli de Mello, Laboratório de Tribologia e Materiais, ltm-demello@ufu.br

Resumo. Os aços inoxidáveis podem apresentar corrosão localizada. Este trabalho tem como objetivo investigar a corrosão por pites e por frestas em aços inoxidáveis austeníticos P304A (18%Cr; 8%Ni). Para investigar o processo de formação destes pontos de corrosão, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica em soluções aquosas com 3,54% de NaCl, comparando-se assim os potenciais de corrosão em ensaios realizados em dois tipos de células, um que favorece e outra que não favorece a corrosão por frestas. Os materiais em estudo foram utilizados na forma de chapas de 6 mm de espessura. Também foram realizados ensaios em amostras com diferentes acabamentos superficiais (acabamento superficial inserido pelo processo de laminação e lixamento utilizando papel abrasivo de SiC com granulometria de 600 mesh). De forma geral, os resultados mostraram que as condições de ensaio onde se favorece a corrosão por fresta e onde a superfície apresenta maior rugosidade apresentam menores potenciais de corrosão.

Palavras chave: Aço inoxidável austenítico P304A, corrosão por pites; corrosão por frestas.

1. INTRODUÇÃO

Apesar de serem desenvolvidos para resistir à corrosão, os aços inoxidáveis podem sofrer ataques por corrosão localizada, em particular corrosão por pites e corrosão por frestas. Segundo ROBERGE (2000), a corrosão por pites trata-se de um dos principais tipos de falha por corrosão em aços inoxidáveis em processos industriais químicos.

A corrosão por pites está diretamente ligada à ruptura do filme passivo, o que, geralmente, acontece na presença de halogenetos. O processo de corrosão em matérias com estas características ocorre a partir de imperfeições mecânicas ou inclusões na camada passiva do metal, que permitem a penetração de íons agressivos que irão interagir com os íons metálicos do material. Devido à reatividade química dos halogenetos, estes podem substituir elementos da película, tais como o íon OH^- , gerando uma grande solubilização dos íons metálicos.

Segundo ALONSO-FALLEIROS (1998), entre os fatores que influenciam a corrosão em aços inoxidáveis em processos químicos, estão: a temperatura ambiente, a agitação ou estagnação do fluido eletrólito, a limpeza da superfície da peça, o acabamento superficial, a microestrutura, a presença de inibidores de corrosão no ambiente, o potencial do eletrólito e a densidade de íons halogenetos presentes na solução.

Outros autores relatam que a microestrutura destes materiais também influenciam na formação destes pontos de corrosão. Durante o processo siderúrgico, à medida que o lingote se resfria, pequenas partículas ricas em enxofre permanecem fundidas após a solidificação dos principais constituintes do aço. Essas partículas medem cerca de um micrometro. A região ao redor destas partículas possui uma menor concentração de cromo. Isto ocorre pois durante o resfriamento do aço, as partículas de impurezas absorvem o cromo da região ao seu redor, deixando uma pequena porção de aço que não é inoxidável. Pode-se minimizar este problema através da adição de agentes estabilizadores. Por exemplo, a resistência à corrosão por pites tende a melhorar com a adição de titânio devido à sua precipitação na forma de sulfetos, minimizando a concentração de sulfetos de manganês. (BUCHER, 2004)

O potencial crítico de pite também aumenta com a adição de nióbio e de molibdênio. O excesso de nióbio em solução sólida contribui para formação de um filme de óxido superficial enriquecido com íons de nióbio. Além disto, estes íons contribuem para a maior estabilização da camada passiva, ou seja, dificultam a quebra do filme passivo promovido por íons agressivos (SOUSA e KURI, 1995).

A corrosão por frestas ocorre quando existir no contato do material com o eletrólito uma fresta com geometria tal que permita a penetração da solução e que esta, por sua vez, permaneça estagnada no local. Íons gerados por reações eletroquímicas são conduzidos para regiões externas adjacentes à fresta, onde participam das reações de redução. A reação catódica de redução do oxigênio não pode ser sustentada na área da fresta, induzindo um caráter anódico na célula. Este desequilíbrio anódico pode levar à criação de condições ambientais altamente corrosivas na fresta. Segundo ROBERGE (2000), a corrosão localizada do aço inoxidável depende fortemente das condições de microambiente, sendo estas decisivas para o surgimento de corrosão localizada tipo pites ou frestas.

Desta forma, este trabalho busca avaliar a capacidade de realização de ensaios corrosivos em aços inoxidáveis em células de corrosão desenvolvidas para este fim. Para tanto, realizaram-se testes onde foi variado o formato da região de contato entre a célula e a amostra, bem como, a superfícies com acabamentos superficiais diferentes, de forma a identificar sob quais condições as corrosões por frestas e por pites podem ocorrer.

2. METODOLOGIA

Para aplicação e controle dos parâmetros eletroquímicos, foi utilizado uma potenciostato EC-Lab® SP-150 da BioLogic Science Instruments. Os ensaios foram realizados com a utilização de três eletrodos: o eletrodo de trabalho (amostra), um eletrodo de referência (calomelano saturado com o prolongamento capilar de Luggin) e um contraeletrodo de platina em forma de tela (Figura 1.a). A montagem foi realizada utilizando uma célula de corrosão construída de PVC. Através desta célula é possível variar o tipo de corrosão na superfície na amostra de aço inoxidável. (Figura 1.b)

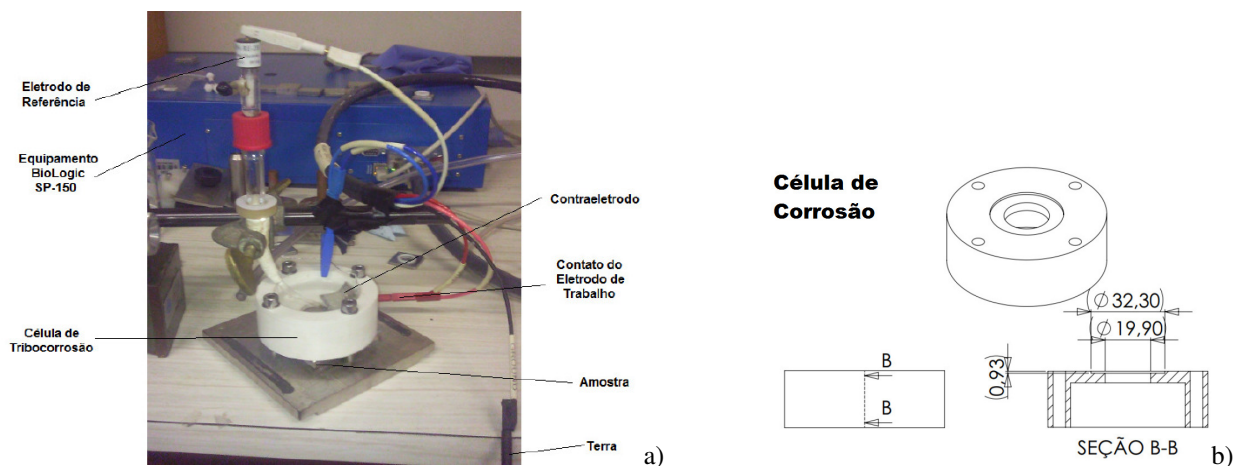


Figura 1. a) Montagem do conjunto para os testes de corrosão. b) Projeto da Célula de Corrosão.

Como amostra foi utilizada aço inoxidável austenítico P304A (18%Cr; 8%Ni), dureza 195 ± 3 Kgf/mm², no formato de chapas de espessura de 0,006 m e 0,050 m de largura e comprimento. A superfície da amostra foi previamente preparada por processo de lixamento utilizando lixas com granulometria 80, 240, 320, 400 e 600, sendo que esta última resulta em uma superfície apropriada para o ensaio de corrosão (ASTM G119-09). Também foram realizados ensaios com amostras contendo textura típica do processo de laminação, de forma a verificar a variação do potencial de corrosão por pites com o acabamento superficial das amostras.

O meio corrosivo é constituído de uma solução de NaCl-3,54% em peso. A temperatura de foi de $24 \pm 1^\circ\text{C}$ e a velocidade de aplicação do potencial de 1 mV/s, seguindo recomendações da Norma Técnica ASTM G119-09 (2011).

Os ensaios potenciodinâmicos de corrosão foram realizados em células de corrosão construídas em PVC (Figura 2). As células se diferenciam pelo tipo do anel de vedação. A célula mostrada na Figura 2.a favorece o surgimento de corrosão por fresta, enquanto a outra célula (C-2) inibe o surgimento da corrosão por fresta, favorecendo o surgimento de corrosão por pite. Foram realizados ensaios em sete superfícies em cada célula.

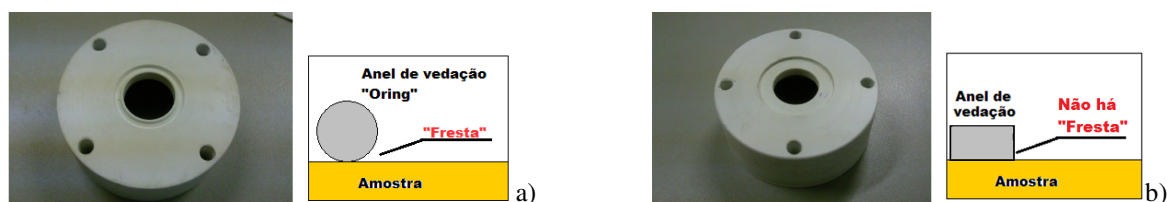


Figura 2. a) Na célula C-1 (Anel de vedação tipo *Oring*). b) Célula C-2, anel de vedação de secção retangular.

A célula C-1 utiliza um anel de vedação tipo *oring*, o que forma uma fresta no contato com a superfície da amostra.

Para avaliar os processos de formação dos pontos de corrosão (pites e/ou frestas) foi realizada varredura utilizando interferômetro a laser da marca UBM MESSTECHNIK. Para construir imagem 3D via interferometria, deve-se selecionar os parâmetros de medição (área de medição, densidade de pontos na direção x, densidade de pontos na direção y, taxa de medição e modo de medição). Foram utilizados como parâmetros de medição densidade de 1000 x 100 pontos, taxa de medição de 300 pts/s e modo de medição contínuo. Após a realização da medição, as imagens foram analisadas utilizando-se o software *Digital Surf MountainsMap Universal®*, versão 3.0.

Para quantificar os pontos de corrosão na superfície das amostras ensaiadas foi realizada contagem dos mesmos a partir de ampliação de 2X das imagens capturadas por máquina fotográfica digital convencional. A área de corrosão delimitada pelo anel de vedação é de $3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 3.a mostra resultados típicos corrosão por fresta, ensaio realizados com a célula C-1 e a Fig. 3.b mostra corrosão por pite, célula C-2. No ensaio realizado na célula C-1 também surgem pites de corrosão, porém em uma densidade menor (1×10^4 pites/m²) enquanto na célula C-2 surgem pites de corrosão na ordem de 5×10^4 pites/m².

Na montagem utilizando a Célula C-1 verifica-se praticamente corrosão por fresta na região próxima às paredes do anel de vedação da célula, que provavelmente proporciona altas concentrações de oxigênio ou altas concentrações de íon cloreto em um região muito pequena (0,025 a 0,1 mm).

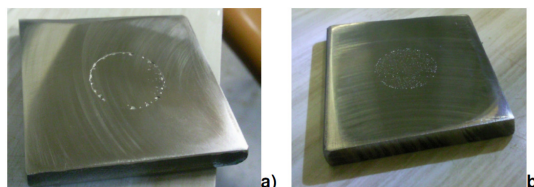


Figura 3. Ensaio realizado utilizando células de corrosão diferentes. a) Corrosão por fresta; b) Corrosão por pite.

A Fig.4.a, mostra a topografia superficial de uma fresta típica, medida através de interferometria laser, obtida em uma amostra de aço P304A. A Fig. 4.b mostra como foi medido o valor médio para a profundidade das frestas obtidas ($175 \pm 31,46 \mu\text{m}$). O procedimento experimental foi realizado em sete ensaios ($n = 7$).

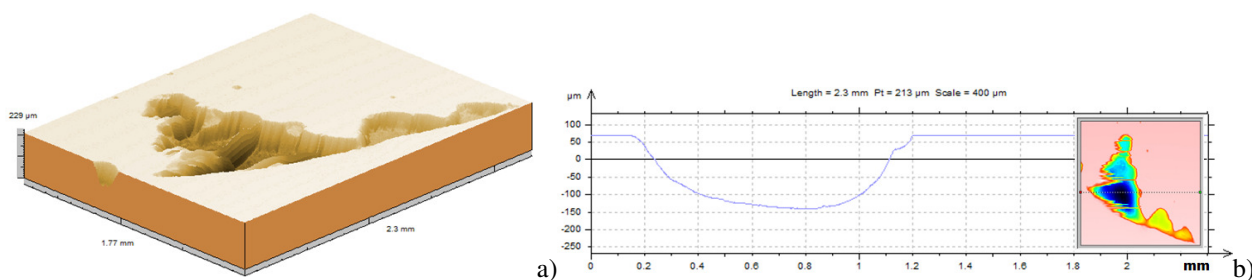


Figura 4. Imagem 3D, construída por interferometria laser de uma fresta típica (a) e perfil mostrando um valor médio para a profundidade (b).

A célula C-2 possui um anel de vedação de secção retangular, ou seja, não forma uma região em fresta com a superfície da amostra. A Fig. 5, mostra resultado de interferômetro laser realizado na superfície da amostra que sofreu corrosão por pite. A Figura 5.a mostra uma imagem 3D de um pite típico isolado. Pela Figura 5.b pode-se verificar suas dimensões médias, como largura e profundidade do pite de corrosão. Profundidades de pite $59,17 \pm 14,93 \mu\text{m}$ e largura de pite de $225,71 \pm 59,9 \mu\text{m}$.

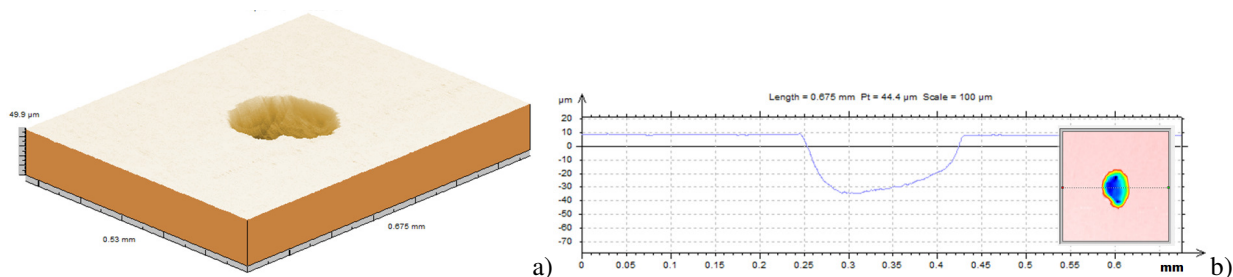


Figura 5. Imagem 3D (a) e perfil (b) de um pite de corrosão típico na superfície da amostra de aço inoxidável P304A.

Os resultados potenciodinâmicos mostram um potencial médio de $151 \pm 27 \text{ mV}$ para as amostra onde surgem frestas. Trata-se de um valor baixo para o potencial de corrosão por pite ($268 \pm 33 \text{ mV}$). Estes resultados mostram que há um favorecimento na formação da região anódica-catódica, provavelmente induzida pela fresta existente na montagem utilizando a célula C-1.

Na Figura 6.c, observa-se resultado para ensaio de corrosão utilizando amostra sem lixamento superficial, verifica-se que o potencial de corrosão cai para um valor de $119 \pm 21 \text{ mV}$. Este valor mostra que a qualidade superficial interfere diretamente no processo corrosivo, criando pontos de diferentes concentrações de halogenetos. As irregularidades da superfície produzem número elevado de microambientes na superfície da amostra, favorecendo a corrosão localizada e consequentemente diminuindo o potencial de corrosão registrado. (Figura 7).

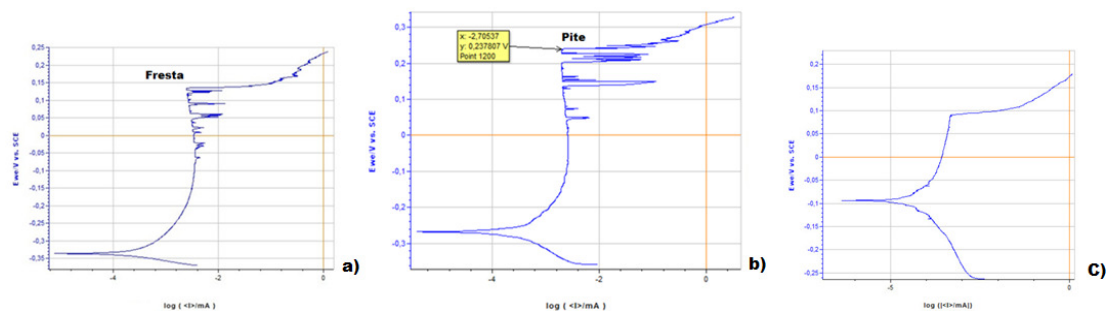


Figura 6. Resultados típicos obtidos nos ensaios potenciodinâmicos. a) Corrosão por fresta, lixa #600, célula C-1; b) Corrosão por pite, lixa #600, célula C-2; c) ensaio de corrosão, amostra sem lixamento.

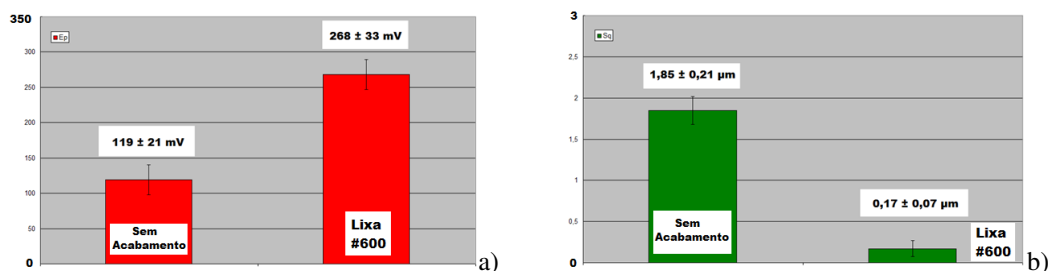


Figura 7. Resultado típico para o potencial de corrosão (a) para amostra sem acabamento e resultados de variação de potencial de pite relacionado à variação da rugosidade superficial (b). (n = 7)

O acabamento superficial influencia no potencial de corrosão, onde, quanto menor a variação de rugosidade superficial, menor a condição para formação de pites de corrosão. Quando mais “lisa” a superfície, mais difícil será a formação de pontos de corrosão, uma vez que, o pH se mantém homogêneo na superfície em questão. Se a rugosidade da superfície é elevada, existe a concentração de halogenetos, (Cl^- neste caso), mais facilmente o material sofre esta forma de corrosão.

4. CONCLUSÕES

Ensaio de corrosão realizados em aço inoxidável austenítico P304A propiciaram a ocorrência de corrosão por pites e de corrosão por fretas, onde estes são governados pelas condições de microambientes.

As células de corrosão desenvolvidas se mostraram capazes de controlar estes microambientes, de forma a favorecer um ou outro tipo de corrosão localizada.

O acabamento superficial das amostras influenciou o potencial de corrosão, enfatizando que concentração de halogenetos em pontos micrométricos influencia diretamente no desencadeamento do processo catalítico de corrosão localizada em aços inoxidáveis austeníticos.

5. REFERÊNCIAS

- Alonso-Falleiros, N., Wolyne, S. Effect of niobium on corrosion resistance to sulfuric acid f 430 ferritic stainless steel. Materials Research, São Carlos, SP, v. 1, n. 1, p. 39-45, 1998.
- Bucher, L. - Tese Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, “*Etude de l'endommagement en fatigue thermique des aciers inoxydables F17TNb et R20-12 pour application automobile*” – CDM/École des Mines de Paris, 2004.
- Manual EC-Lab – Software, Versão 10.1x, 2011.
- Norma Técnica ASTM G119-09, 2011
- Roberge, P.R., Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill Handbooks, p.1-54. 2000.
- Sousa, C. A. C.; Kuri, S. E., “*Relationship between niobium content and pitting corrosion resistance in ferritic stainless steels*”, Materials letters 25, out-1995, p57-60.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.