

# AVALIAÇÃO DA CORROSÃO POR PITE EM AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS UNS S44400 TRATADOS TERMICAMENTE E ANALISADOS EM ENSAIO DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA

Nathalia Fernandes Martins <sup>1</sup>; Susana Marraccini Giampietri Lebrão <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

<sup>2</sup> Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

**Resumo.** *Os aços inoxidáveis, principalmente o ferrítico UNS S4440, estão sendo cada vez mais utilizados pela indústria petroquímica por manterem suas qualidades mecânicas, em temperaturas elevadas, e pela resistência a corrosão. O custo deste material é considerado alto, quando comparado ao aço-carbono, entretanto suas propriedades e sua eficiência tornam o investimento mais vantajoso. Para avaliar a resistência à corrosão por pite do UNS S4440, o aço foi submetido a tratamento térmico a 850°C por 40 horas e a 650°C por 50 horas, para precipitação de fases intermetálicas e secundárias, respectivamente. Além disso, foi realizado ensaio de polarização potenciodinâmica, com o auxílio do potenciostato, e posteriormente, análise metalográfica, segundo a norma ASTM E3, para identificação dos precipitados em cada tratamento térmico. No ensaio de polarização, o material tratado termicamente a 850°C e 650°C apresentou ligeira diminuição no potencial de pite em relação à amostra solubilizada. Com a microscopia óptica da análise metalográfica observou-se que essa diferença de potencial deve-se a precipitação de fases secundárias nas amostras termicamente tratadas.*

## Introdução

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas com teores de cromo livre superiores a 10%, e por isso têm a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva, esta será responsável por proteger o aço da ação de agentes corrosivos, conferindo grande resistência à corrosão (Neto, 2009). Quanto maior a quantidade de cromo mais estável é a película passiva, porém o excesso de cromo pode afetar as propriedades mecânicas e de soldagem, sendo necessária a adição de elementos de liga para melhorar a resistência à corrosão (Botton, 2008).

Os aços inoxidáveis definidos como ferríticos são caracterizados por possuírem cromo como elemento principal, variando de 10,5% a 30% (Botton, 2008), e uma estrutura essencialmente ferrítica, portanto composta de ferrita e carbonetos. Dentre as propriedades destes aços inoxidáveis nota-se uma resistência, relativamente baixa, ao impacto e problemas ligados a soldagem, pois neste caso, o aço fica propício ao crescimento de grão na área termicamente afetada ocorrendo precipitação nos contornos de grão, e comprometendo a tenacidade e a resistência à corrosão (Mei, 1988).

A maioria dos aços inoxidáveis ferríticos, principalmente quando aquecidos a temperaturas altas, são suscetível a sensibilização, por conta da precipitação de carbonetos e nitretos que formam, no contorno do grão precipitado, regiões pobres em cobre, as chamadas regiões sensibilizadas. Por esse motivo no aço do tipo UNS S44400 são adicionados titânio e nióbio, pois estes elementos de liga formam carbonetos e nitretos mais estáveis, por precipitarem em temperaturas mais elevadas (Botton, 2008).

Dentre os aços inoxidáveis ferríticos destaca-se o UNS S44400, que vem sendo cada vez mais utilizados nas indústrias químicas e petroquímicas, devido a sua composição química (Miranda, 2009; Dias, 2002; Nascimento, 2004; Silva, 2005).

O UNS S44400 contém elementos de liga estabilizadores como o titânio e o nióbio, baixos níveis de carbono e nitrogênio e aumento de molibdênio, em relação aos outros aços inoxidáveis ferríticos. Esta associação de elementos melhora a soldabilidade e a resistência à corrosão (Botton, 2008) e a redução de níquel, em relação aos aços austeníticos, favorece economicamente a utilização do aço (Lima, 2007). Já a utilização de elementos de liga como o molibdênio, que torna o material mais resistente à corrosão por pite, gera aumento na taxa de formação de fases intermetálicas, como sigma, chi e Laves, fragilizando o material (Park, 2005).

A corrosão por pite caracteriza-se por gerar cavidades em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica, conforme observado na figura 1. A formação dessa cavidade, de pequeno diâmetro e razoável profundidade, está associada à descontinuidade local da camada passiva provocada pelo contato do aço com ambientes agressivos, sendo o meio contendo íon cloreto um dos mais efetivos, já que causa uma alteração na curva de polarização anódica (Panossian, 1993).

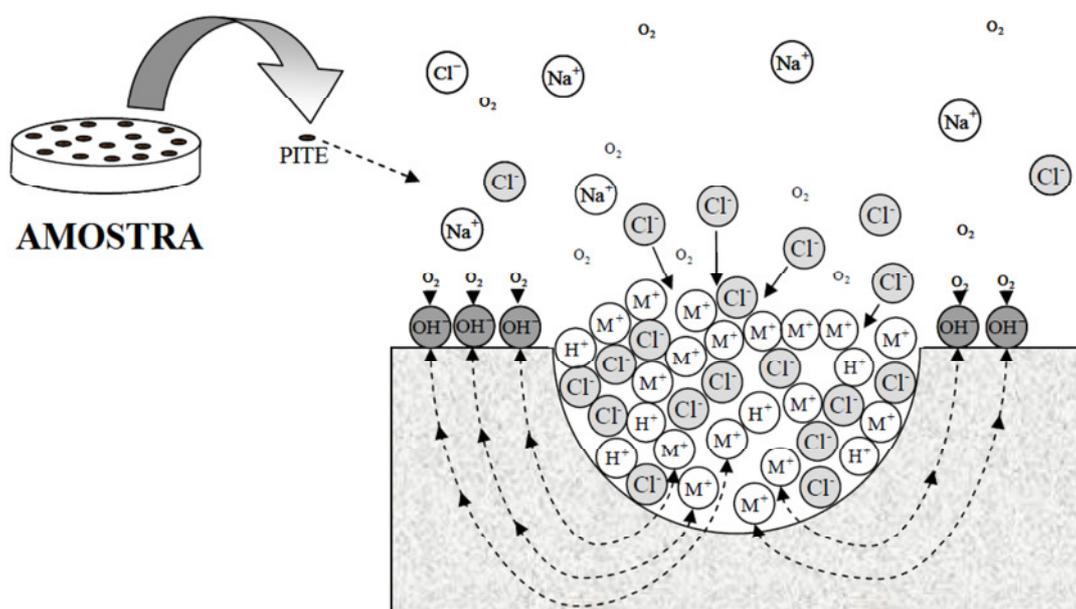


Figura 1 – Demonstração da ocorrência de corrosão por pite por meio do transporte de elétrons (Botton, 2008).

Para identificar os efeitos da corrosão por pite os aços inoxidáveis passam por análises metalográficas e são submetidos a ensaios de polarização potenciodinâmica em 3,5% NaCl, e este valor de solução aquosa normalmente é utilizado na maioria dos casos de corrosão por pite. Na técnica potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio na direção anódica, a partir de certo potencial de corrosão e com uma velocidade de varredura padronizada (Neto, 2009). Na figura 2 pode-se observar uma curva característica deste tipo de ensaio.

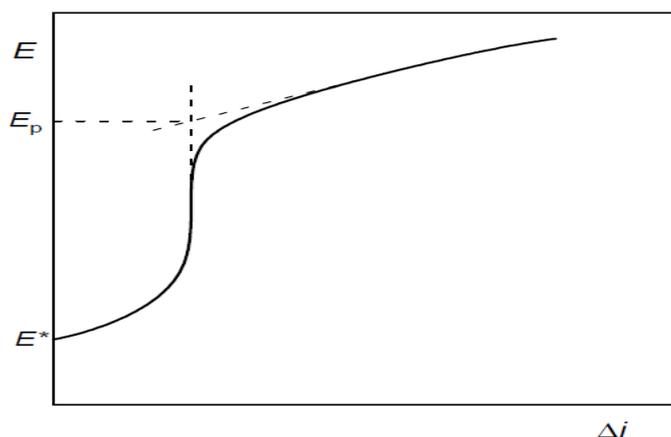


Figura 2 – Representação da curva de polarização, sendo  $E^*$  o potencial de corrosão e  $E_p$  o potencial de pite (Wolynec, 2000).

Neste trabalho será avaliada a corrosão por pite no aço inoxidável ferrítico UNS S44400 por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica e de análises metalográficas, que caracterizam a formação de precipitados no aço. A partir dos resultados será analisada a interferência da formação dos precipitados na resistência a corrosão por pite.

### Materiais e Métodos

As amostras de aço UNS S444000 foram retiradas de chapa laminada a frio e composição química fornecida pelo fabricante ArcelorMittal, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do aço UNS S44400 (ArcelorMittal, 2009).

%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Ti	%Nb
0,0104	0,1197	0,448	0,0285	0,0003	17,679	0,222	1,9201	0,152	0,1883

As amostras do aço foram separadas para receber três formas distintas de tratamento térmico, sendo uma forma com o aço solubilizado a 1050°C por 40 minutos e as outras duas formas sentizadas a 850°C por 48 horas e a 650°C por 50 horas, para precipitação de fases de Laves, chi e sigma e para a precipitação de carbonetos, respectivamente (Leonardo, 2011).

Os corpos de prova foram preparados em duplicatas e embutidos, em baquelite, com área exposta de 1 cm<sup>2</sup> e 1 cm de profundidade. Já que o objetivo era avaliar a corrosão por pite e minimizar a ocorrência de corrosão nas frestas, lixaram-se as faces do aço com lixa #600. O contato elétrico do eletrodo de ensaio com o aço foi feito a partir de um furo por rosca na lateral do baquelite (Botton, 2008).

Após a preparação dos corpos de prova foram realizadas as curvas de polarização com o auxílio do potenciostato PAR273 A da Princeton conectado a microcomputador controlado pelo software Eletrochemistry PowerSuit (Botton, 2008).

Para realização das curvas, utilizou-se no trabalho como eletrodo de referência o calomelano saturado, um contra-eletrodo ligado ao fio de platina e um eletrodo de trabalho. A amostra foi submersa na solução de 3,5% NaCl e após 300 s, para estabilização da amostra com a solução, foi iniciada a polarização com velocidade de varredura de 1 mV.s<sup>-1</sup>, revertendo o sentido da varredura quando a densidade de corrente atingia 10<sup>-3</sup> A.cm<sup>-2</sup> e encerrando o processo quando a densidade se aproximava do valor inicial. Os corpos de prova foram lavados com água destilada e secos em álcool

etílico e jato de ar quente, para posteriormente serem observados em microscopia óptica (Botton, 2008).

As amostras foram submetidas à análise metalográfica, sendo preparadas segundo a norma ASTM E3 (2007) seguidas de ataque eletrolítico em solução de hidróxido de sódio, persulfato de amônia e Vilella, e visualização da microestrutura em microscópio ótico. Para a caracterização de carbonetos as amostras tratadas termicamente sofreram ataque eletrolítico 6 V até 60 segundos em solução de 10% de persulfato de amônia. Para a determinação das fases sigma, chi e Laves as amostras foram atacadas eletroliticamente com 6 V por até 10 segundos em solução de hidróxido de sódio (Metals Handbook, 1980).

## Resultados e Discussão

Os corpos de provas tratados termicamente e feitos em duplicata foram submetidos ao ensaio de polarização. Os valores de potencial de corrosão e de pite estão expostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultado das curvas de polarização feitas no aço UNS S44400 em diferentes tratamentos térmicos.

<b>Tratamento Térmico</b>	<b><math>E_{\text{corrosão}}</math> (mV)</b>	<b><math>E_{\text{pite}}</math> (mV)</b>
650° C por 50 horas	- 300	295
650° C por 50 horas	- 288	298
850° C por 48 horas	- 323	340
850° C por 48 horas	- 299	325
1050° C por 40 minutos	- 216	400
1050° C por 40 minutos	- 279	385

Os valores apresentados no potencial de corrosão ( $E_{\text{corrosão}}$ ) representam o ponto de valor nulo de corrente, onde a densidade da corrente anódica e catódica são iguais em módulo. Os valores de potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) revelam o aparecimento do primeiro pite estável após um aumento brusco na densidade de corrente, e este valor é obtido pela intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento (WOLYNEC, 2000).

Conforme mostra a Tabela 2 a 650°C as amostras apresentaram menor potencial de pite e um potencial de corrosão superior ao do aço solubilizado a 1050°C. A 850°C houve um pequeno aumento no potencial de pite e o potencial de corrosão foi menor do que a 650°C sensitizado. A 1050°C o aço solubilizado apresentou o maior potencial de pite e de corrosão, mostrando que sua camada passiva é resistente e que precisa de maior potencial para estabilizar a densidade de corrente.

A Figura 3 também retrata os resultados obtidos pelas curvas de polarização, mas de forma gráfica, para facilitar a visualização dos resultados.

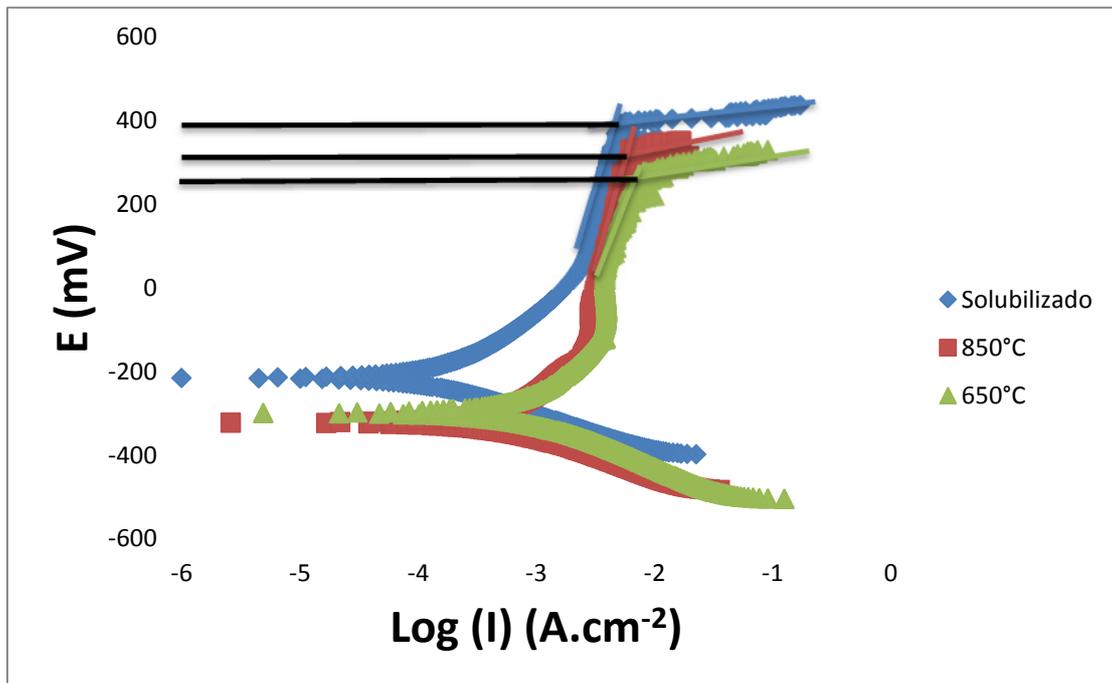


Figura 3 – Curvas de polarização do UNS S44400 solubilizado a 1050°C, sensitizado a 850°C e a 650°C.

Com a finalização do ensaio de polarização, as amostras foram lixadas em lixa de #220, #320, #400 e #600 e depois foram polidas para que fosse possível iniciar a análise metalográfica.

Os resultados da análise metalográfica, visualizados por meio da microscopia óptica, estão representado nas micrografias das figuras 4 a 9.

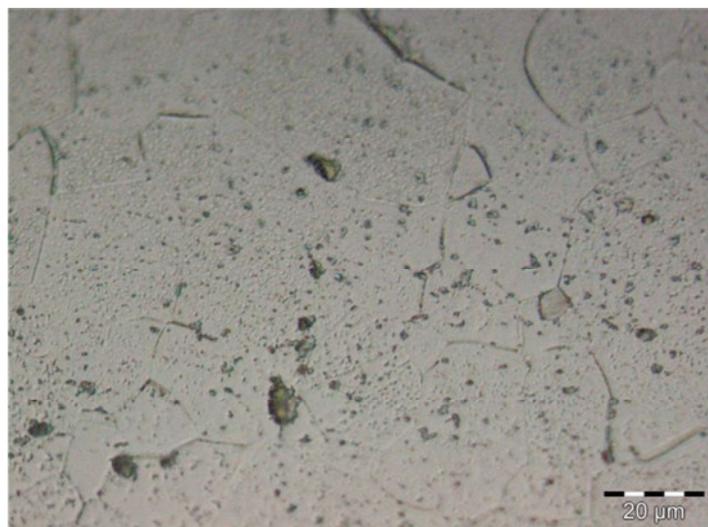


Figura 4 – Micrografia do aço UNS S44400 tratado a 650°C por 50 horas com ataque eletrolítico de hidróxido de sódio (1000x).

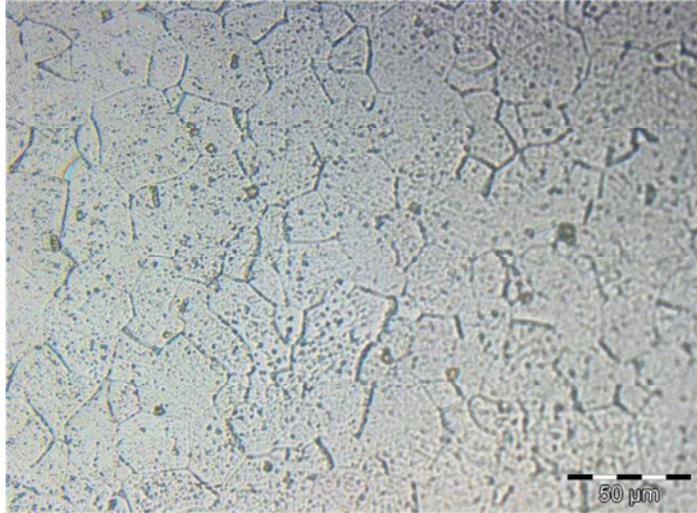


Figura 5 – Micrografia do aço UNS S44400 tratado a 650°C por 50 horas com ataque eletrolítico de persulfato de amônia (500x).

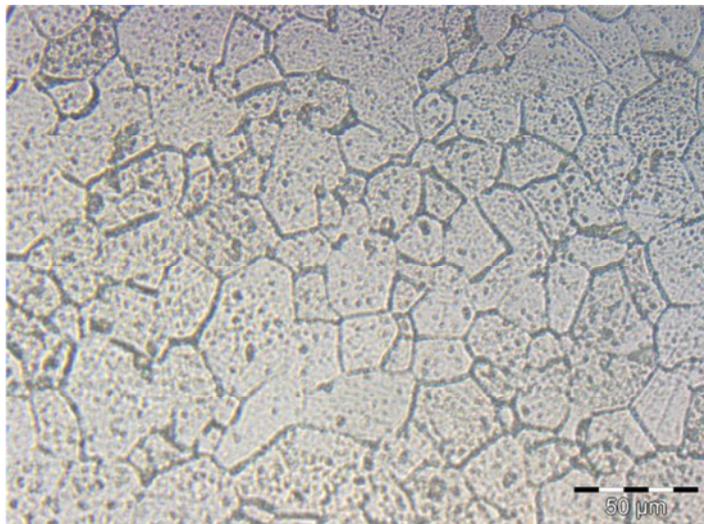


Figura 6 – Micrografia do aço UNS S44400 tratado a 850°C por 48 horas com ataque eletrolítico de Vilella (500x).

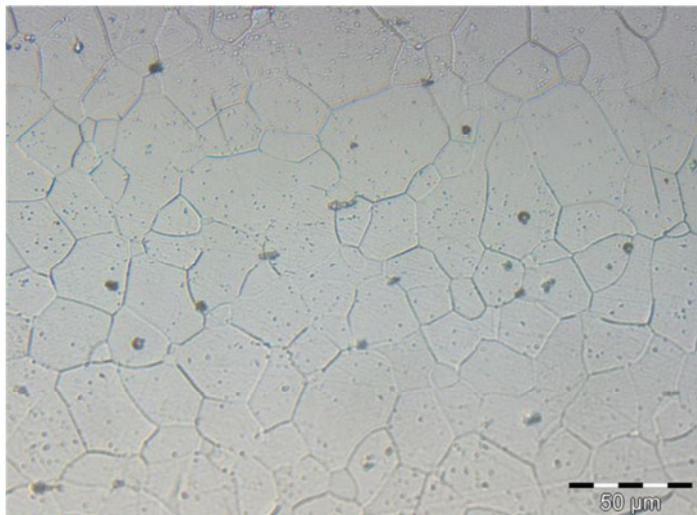


Figura 7 – Micrografia do aço UNS S44400 tratado a 850°C por 48 horas com ataque eletrolítico de persulfato de amônia (500x).

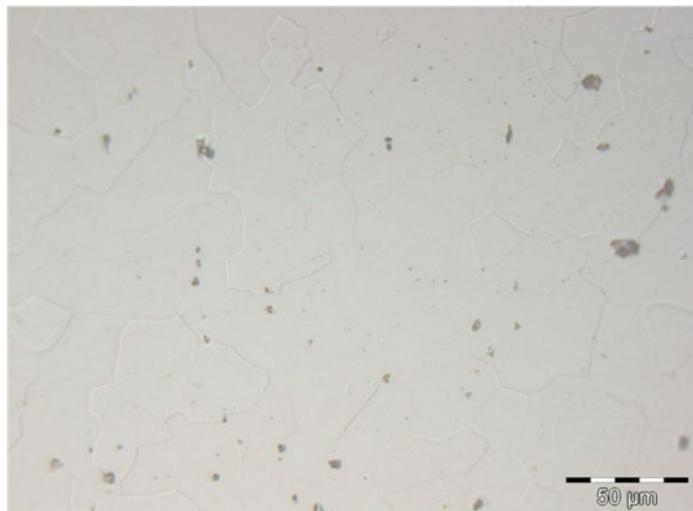


Figura 8 – Micrografia do aço UNS S44400 tratado a 850°C por 48 horas com ataque eletrolítico de hidróxido de sódio (500x).

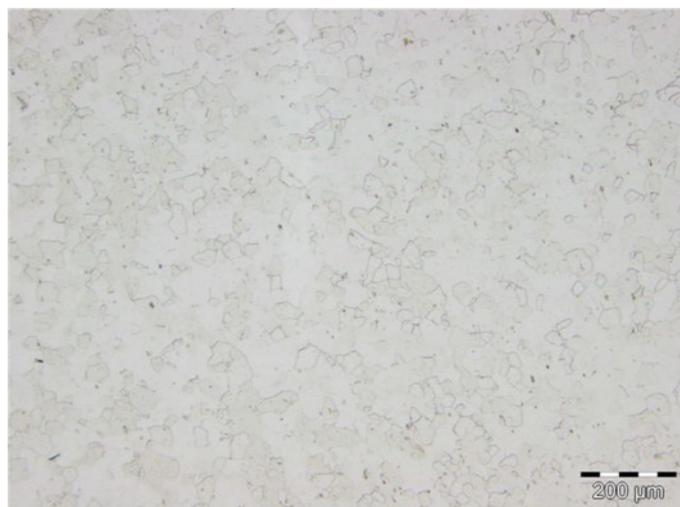


Figura 9 – Micrografia do aço UNS S44400 solubilizado a 1050°C por 40 minutos com ataque eletrolítico de Vilella (100x).

Nota-se que o aço sensitizado a 650°C apresentou mais precipitados quando atacado pelo persulfato de amônia, isso evidência a presença de carbonetos e carbonitretos de cromo nesta temperatura. Já no aço sensitizado a 850°C, a presença maior de precipitados ocorre quando o mesmo é atacado eletroliticamente por Vilella, o que representa não só a presença de carboneto de cromo e de fases intermetálicas, mas também de outras fases secundárias que não foram identificadas. No caso do aço solubilizado a 1050°C não há evidências de precipitação de fases secundárias.

Segundo Sedriks (1996), quando a temperatura que os aços são tratados supera 500°C a formação da fase sigma é responsável pela fragilização, porém quando esta temperatura atinge entre 400-700°C a precipitação de carboneto e nitreto é mais rápida, sendo assim o aço tratado a 650°C sofre maior corrosão por pite do que o aço a 850°C.

Com o resultado do ensaio de polarização e da análise metalográfica pode-se observar que a presença de precipitados é um indicativo para ocorrência de corrosão por pite, uma vez que o pite ocorre em áreas anódicas na superfície do aço. Por esse motivo, o potencial de pite do aço solubilizado é maior que o potencial dos aços sensitizados.

A Tabela 3, apresentada a seguir, foi retirada da literatura para auxiliar na compreensão dos resultados obtidos experimentalmente. Por meio desta pode-se analisar que a precipitação de fases de carboneto, como  $M_{23}C_6$  e MC, ocorre quando o aço está em condições semelhantes ao do aço sensitizado a  $650^{\circ}C$ , uma vez que a temperatura e a composição química do aço favorecem essa forma de precipitação. Já para o aço sensitizado a  $850^{\circ}C$ , a precipitação mais plausível é a da fase Sigma, porém, como foi demonstrado na análise metalográfica, podem existir outras fases mesmo que em menores quantidades.

Tabela 3 – Constituintes de fases secundárias, observados em aços inoxidáveis ferríticos (Sedriks, 1996).

Fases	Relatos da Composição	Observações
$M_{23}C_6$	$(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$ $(Cr_{17}Fe_{4.5}Mo_{1.5})C_6$ $(Fe,Cr)_{23}C_6$	Fase não tão comum nos aços inoxidáveis ferríticos. Os precipitados de carbonetos formam-se a $500-950^{\circ}C$ , mas na faixa de $650-700^{\circ}C$ a formação é mais rápida, esses precipitados são responsáveis pelo desenvolvimento de outras fases secundárias.
MC	TiC NbC	Observado em ligas com adições de Titânio (Ti) ou Nióbio (Ni). Possui carbonetos muito estáveis. Geralmente contêm algum nitrogênio.
Sigma ( $\sigma$ )	FeCr FeMo Fe(Cr,Mo) $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	Formação a partir de $\delta$ -ferrita é muito mais rápida do que a partir da austenita, isso é resultado de elementos estabilizadores da fase ferrita. O potencial de fragilização da liga está abaixo $595^{\circ}C$ . A fase é formada após um longo tempo de exposição a temperaturas de $650-900^{\circ}C$ .
Chi ( $\chi$ )	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ $(Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$ $M_{18}C$	Observada em ligas contendo Molibdênio (Mo). Chi precipita, geralmente, quando o aço é exposto a $730-1010^{\circ}C$ , variando com a composição da liga.
Laves ( $\eta$ )	$Fe_2Mo$ $(Ti_{21}Mo_9)$ $(Fe_{50}Cr_5Si_5)$	Forma-se em ligas com quantidades substanciais de Molibdênio (Mo), Titânio (Ti) ou Nióbio (Ni), após a exposição prolongada de $600-1100^{\circ}C$ .

## Conclusões

O aço inoxidável ferrítico UNS S44400, após sensitizado a  $650^{\circ}C$  e  $850^{\circ}C$  por um longo período de tratamento, apresentou no ensaio de polarização menor potencial de pite em relação ao aço solubilizado, isso representa a fragilização da camada passiva que recobre a superfície do aço quando o mesmo é sensitizado.

O aumento na temperatura provoca essa fragilização, devido à precipitação de fases secundárias, como apresentado na Tabela 2. Os precipitados são sítios preferencialmente anódicos que favorecem a formação do pite.

No ensaio de polarização as amostras de aços tratados a  $650^{\circ}C$  e  $850^{\circ}C$  não apresentaram diferenças relevantes entre seus potenciais de pite e de corrosão, isso demonstra a resistência do aço inoxidável ferrítico quanto à corrosão e salienta que a

formação de precipitados neste período de tratamento não é suficiente para provocar uma alteração brusca em seus potenciais de corrosão.

Para o aço inoxidável ferrítico tratado a 1050°C não há indícios de corrosão por pite, uma vez que em temperatura muito elevada ocorre a solubilização do aço que o torna isento de precipitação de fases secundárias.

## Referências Bibliográficas

- ASTM E3 – 01 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2007.
- Botton, T. (2008) *Estudo comparativo da resistência á corrosão em meio ácido e em meio contendo cloreto dos aços inoxidáveis UNS S44400, UNS S30430 e UNS S31630, obtidos por laminação a quente*. Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Miranda, E.F. (2009) *Comportamento quanto à corrosão de aços inoxidáveis na produção do biodiesel*. Dissertação apresentada ao Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul.
- Dias, J.C.N.; Oliveira, R.C.B.; Correia, A.N.; de Abreu, H.F.G. ; Sobral, A.V.C. (2002) Estudo da ocorrência de corrosão em aços inoxidáveis AISI 316L e 444 utilizados na indústria petroquímica. 6º *COTEQ-Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos*, Salvador, Bahia.
- Nascimento, A.M.; Sobral-Santiago, A.V.C.; Sant’ana, H.B.; Machado, J.P.S.E.; Silva, C.C. (2004) Comportamento corrosivo de aços inoxidáveis utilizados como revestimentos em refinarias de petróleo. *Rev. Tecnologia*, **25**, 65-73.
- Leonardo, J. (2011) Avaliação da corrosão por pite em aços inoxidáveis ferríticos UNS S44400 tratados termicamente. *I Seminário de Pesquisa do Grande ABC*, São Caetano do Sul.
- Lima, L.L.L. (2007) *Metodologia para avaliação da corrosão da zona termicamente afetada de aço inoxidável ferrítico AISI 439 soldado*. Dissertação, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- Mei, P.R.; Silva, A.L.C. (1998) *Aços e ligas especiais*. 2ª ed. Sumaré, SP: Eletrometal S. A. Metais Especiais.
- Metals Handbook, Metallography (1980) 8ª edição.
- Neto, H.V.C. (2009) *Influência da temperatura de ensaio e de tratamento térmico na resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316*. Dissertação, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- Panossian, Z. (1993) Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: IPT.
- Park, C.J.; Ahn, M.K.; Kwon, H.S. (2005) Influences of Mo substitution by W on the precipitation kinetics of secondary phases and the associated localized and embrittlement in 29%Cr ferritic stainless steels. *Materials Science & Engineering*, Elsevier.
- Sedriks, A.J. (1996) Corrosion of stainless Steel. 2ª ed. A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Silva, C.C.; Machado, J.P.S.E.; Sant’ana, H.B.; Farias, J P. (2005) Estudo da sensibilização causada pelo ciclo térmico de soldagem no aço inoxidável superferrítico AISI 444. *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador, Bahia.
- Wolyniec, S. (2000) Técnicas eletroquímicas em corrosão. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.