INTERCORR2008_020

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da corrosão do aço ferrítico 444 tratados termicamente em meios ácido e neutro

Régis L. Melo[1], Rafael R. Portela[2], Gustavo L. Vaz[3], Walney S. Araújo[4], Sérgio S. M. Tavares[5], Pedro de Lima-Neto[6]

Abstract

The influence of the heat treatment at 560°C, 700°C and 800°C for 1h and 24h, in the corrosion resistance of the AISI 444 stainless steel was investigated. The corrosion tests were carried out in neutral (0.5M NaCl) and acid (0.5M H_2SO_4 + 0.5M NaCl) electrolyte by monitoring the open circuit potential, linear potentiodynamic polarization and electrochemical impedance techniques. The corrosion resistance of the as-treated samples was lower than as-received material. The increase of the annealing temperature from 560°C to 700°C leads to decrease in the corrosion resistance due to the formation of precipitates rich in Fe, Mo and Si. The increase of the heat temperature to 800°C improves the corrosion resistance, which is related to the dissolution of these precipitates in the ferritic matrix.

Resumo

A influência do tratamento térmico nas temperaturas de 560°C, 700°C e 800°C, no período de 1 hora e 24 horas, na reistência à corrosão do aço inoxidável ferrítico 444 foi investigado. Os ensaios de corrosão foram realizados em meio neutro (NaCl 0,5M) e ácido (H_2SO_4 0,5M + NaCl 0,5M) por meio do monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica. A resistência à corrosão das amostras termicamente tratadas foi menor do que as amostras não-tratadas. O aumento da temperatura de têmpera de 560°C a 700°C diminui a resistência à corrosão devido a formação de precipitados ricos em Fe, Mo and Si. O aumento da temperatura de têmpera para 800°C aumenta a resistência à corrosão, no qual está relacionada a dissolução dos precipitados na matriz ferrítica.

Palavras-chave: corrosão, aço ferrítico 444, tratamento térmico**.**

Introdução

Os aços inoxidáveis ferríticos são basicamente ligas de ferro-cromo com outros elementos de liga para estabilizar a fase ferrítica numa estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado em altas e baixas temperaturas[1].

[1] Mestrando, Química – Universidade Federal do Ceará
[2] Mestrando, Química – Universidade Federal do Ceará
[3] doutorando, Química – Universidade Federal do Ceará
[4] Doutor, Engenharia Metalúrgica – Universidade Federal do Ceará
[5]Doutor, Engenharia Mecânica – Universidade Federal Fluminense
[6] Doutor, Química – Universidade Federal do Ceará

O aço AISI 444 é um aço inoxidável ferrítico 18Cr-2Mo, contendo Ti e Nb como elementos estabilizantes, que apresenta boa resistência à corrosão. A principal vantagem do aço 444 frente aos aços austeníticos, tais como os aços 304 e 316, é a sua elevada resistência à corrosão sob tensão fraturante. Entretanto, quando expostos em temperaturas na faixa de 320 a 950ºC pode ocorrer a precipitação de compostos intermetálicos. Em trabalhos anteriores observou-se os efeitos da precipitação de fase α' rica em Cr a 400°C e 475°C[2] , bem como os efeitos da precipitação de fases ricas em Fe, Mo e Si (FeMoSi, Fe_2Mo) a 700°C, 750°C e 800°C[3].

Neste trabalho são apresentos alguns resultados preliminares do estudo dos efeitos de envelhecimentos nas temperaturas 560°C, 700°C e 800°C na resistência à corrosão, em meio ácido e neutro foram investigados. Este trabalho é motivado e adquire interesse pelos seguintes fatores: a possibilidade de utilização destes aços em temperaturas elevadas, muitas vezes em regime intermitente; a freqüente realização de tratamentos térmicos em temperaturas iguais ou superiores a 760°C, por exemplo, de acordo com a norma ASTM A213[4].

Experimental

A composição química do aço AISI 444 estudado é mostrada na Tabela 1. Amostras deste aço passaram por tratamento térmico (TT) nas temperaturas de 560, 700 e 800 ºC, durante os tempos de 1 hora e 24 horas. A microestrutura foi investigada por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 1 – Composição química do aço 444.

%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Ti	%Si	%N	%Nb	%Fe
0,015	17,56	0,20	1,86	0,13	0,54	0,012	0,18	Balanço

Os ensaios eletroquímicos foram feitos em uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, utilizando um eletrodo de platina como eletrodo auxiliar, calomelano saturado como eletrodo de referência e as amostras do aço como eletrodo de trabalho, que foram embutidas em resina epóxi de forma a expor apenas uma face quadrangular de área 1 cm^2. A corrosão dos aços foi avaliada em dois meios: um meio neutro contendo apenas 0,5 mol dm^{-3} NaCl e um meio ácido com a presença de 0,5 mol dm^{-3} NaCl e a adição de 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4.

O comportamento anti-corrosivo dos aços foi avaliado por monitoramento de potencial de circuito aberto (ECA) e por técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica Linear (PPL) à 1 mV s^{-1} e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) com sinal senoidal de perturbação de 10 mV na região de freqüência de 40 kHz a 6mHz. Os ensaios de impedância foram realizados no potencial de circuito aberto. Em todos os ensaios, foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador pelos programas GPES–4 e FRA, que permitiram a aquisição e o tratamento dos dados experimentais.

Resultados e Discussões

Caracterização morfológica do aço AISI 444

As Figuras 1 e 2 apresentam as microestruturas das amostras envelhecidas por 24 horas a 700°C e 800°C, respectivamente. As partículas maiores, de forma quadrada, são nitretos de Ti e Nb existentes antes mesmo dos envelhecimentos. São também observados precipitados inter e intragranulares, menores que as partículas de (Ti,Nb)N, estes efetivamente formados no envelhecimento. Estes precipitados são fases Laves, a base de Fe, Mo e Si (FeMoSi, Fe_2Mo), que por serem relativamente grosseiras, provocam a queda da dureza do aço, conforme

determinado por Tavares et al.[3]. Os precipitados na amostra envelhecida a 800°C são mais grosseiros do que os formados a 700°C, resultado do coalescimento por difusão em temperatura mais elevada.

O material envelhecido a 560°C, ocasiona um endurecimentono aço, indicando uma possível a precipitação de um depósito no substrato, provavelmente muito mais finos e menos abundantes do que nas amostras envelhecidas a 700°C e 800°C. Acredita-se, porém, que os precipitados finos formados a 560°C sejam, a exemplo dos formados nas duas temperaturas mais elevadas, ricos em Fe, Mo e Si.

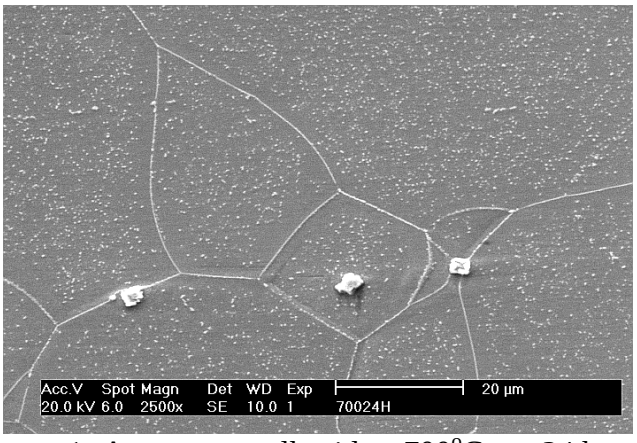

Figura 1- Amostra envelhecida a 700°C por 24 horas.

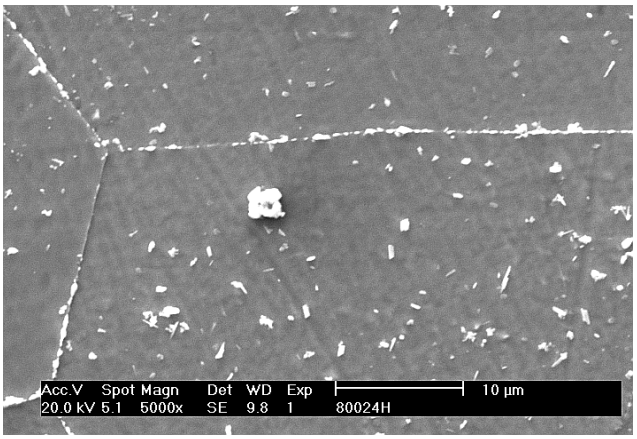

Figura 2 - Amostra envelhecida a 800°C por 24 horas

O aço AISI 444 estudado é estabilizado ao Ti e Nb, com o objetivo de evitar a precipitação de carboneto de Cr. A precipitação de fase sigma não foi observada em tratamentos de até 100 horas na faixa de 560°C a 800°C[3].

Ensaios Eletroquímicos

i. Monitoramento do ECA

A Figura 3 mostra a variação do potencial de circuito aberto, em meio ácido, para a amostra tratada termicamente durante o tempo de 1 hora. Pode-se observar que durante os primeiros minutos de imersão ocorreu um rápido aumento no potencial. O aumento do potencial é um indicativo da formação de um filme sobre a superfície do aço. Com o decorrer do tempo, houve uma diminuição na velocidade de aumento do potencial, indicando o início da estabilização do filme formado. As curvas das amostras termicamente tratadas apresentaram valores de potencial mais negativo, em relação ao aço como recebido.

Adicionalmente, verifica-se que os aços termicamente tratados nas temperaturas de 700°C e 800°C apresentam um comportamento semelhante.

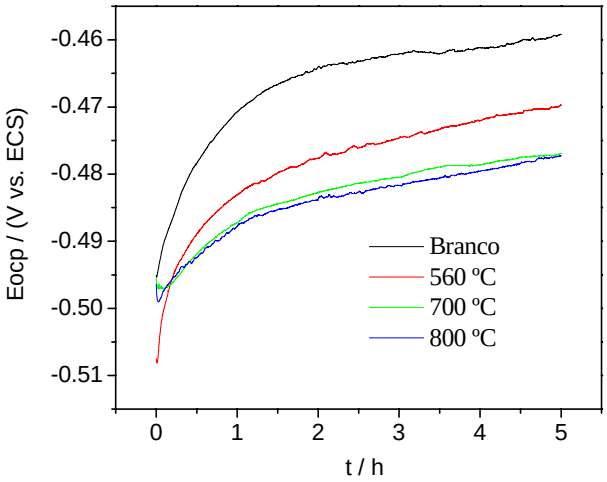

Figura 3 – Monitoramento do potencial de circuito aberto em meio ácido para as amostras tratadas termicamente durante 1 hora.

ii. Curvas de Polarização Potenciodinâmica Linear

As curvas de polarização para as amostras estudadas estão mostradas na Figura 4. Em meio neutro, as curvas são bastante semelhantes, não apresentando uma região de passivação bem definida, sendo observado apenas uma região onde ocorre uma pequena estabilização da corrente com o potencial na região de –0,1 a 0,1 V. Não foi observada nenhuma diferença significativa em relação ao tempo de tratamento térmico aplicado. Em meio ácido, observa-se uma grande região de passivação que é promovida pelo H_2SO_4 presente no meio. A amostra sem tratamento térmico possui uma maior região de passivação quando comparadas com as amostras tratadas termicamente. À medida que se aumentou a temperatura de tratamento térmico de 560°C para 700°C, a região de passivação torna-se menor. Esta diminuição observada com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como já foi sugerido, esta relacionada à precipitação de FeMoSi, que conduz ao empobrecimento localizado de Mo e Si, ambos elementos considerados importantes para estabilização do filme passivante. O pior comportamento da amostra envelhecida a 700°C esta relacionado a mais intensa precipitação de FeMoSi nesta temperatura do que a 560°C. Por outro lado, o aumento da região de passivação na amostra envelhecida a 800°C esta relacionado à difusão dos elementos Mo e Si, suavizando seus gradientes de composição. Esta hipótese é reforçada pelo fato de o tempo de exposição ser outro fator que favorece a difusão dos elementos Mo e Si.

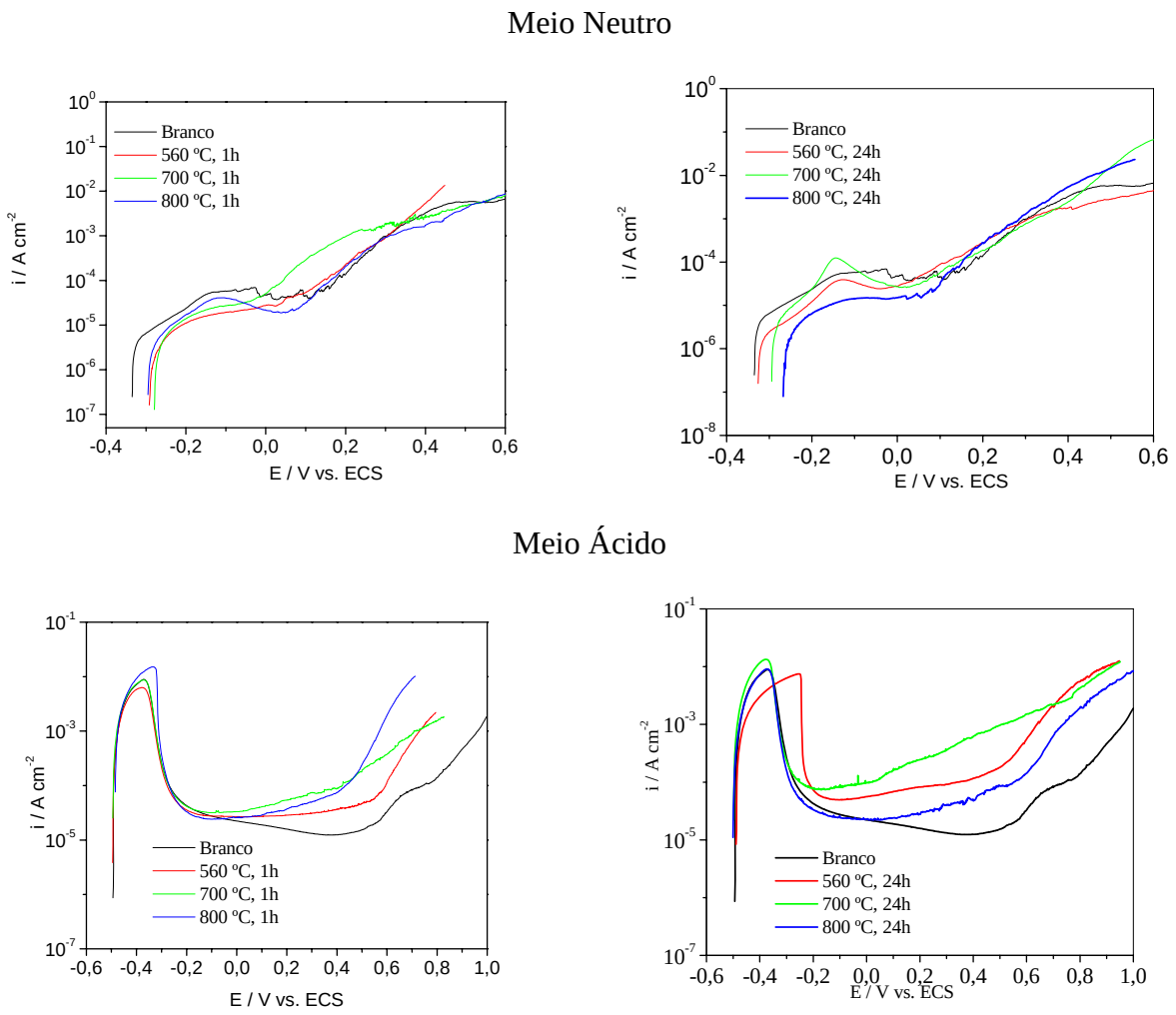

Figura 4 – Curvas de polarização termodinâmica nos dois meios estudados para as amostras sem tratamento térmico e tratadas termicamente.

iii. Diagramas de EIE

Os diagramas de Nyquist, para as amostras sem e com tratamento térmico de 1 hora, são apresentados na Figura 5. Como pode ser observado, as amostras sem tratamento apresentaram os maiores valores de resistência nos meios estudados. Em meio neutro, as amostras termicamente tratadas exibiram um arco capacitivo que não ficou claramente definido. As amostras tratadas nas temperaturas de 560°C e 800°C apresentaram um comportamento bastante semelhante. A diferença entre as amostras foi mais visível em meio ácido. Neste caso, as amostras apresentaram um arco capacitivo mais bem definido, seguido de um arco indutivo, indicando um processo de dissolução.

A amostra tratada na temperatura de 560°C mostrou o maior valor de resistência, seguida da amostra tratada a 800°C e, por fim, a amostra tratada a 700°C. Os resultados dos ensaios de impedância confirmam a tendência observada nos ensaios de polarização.

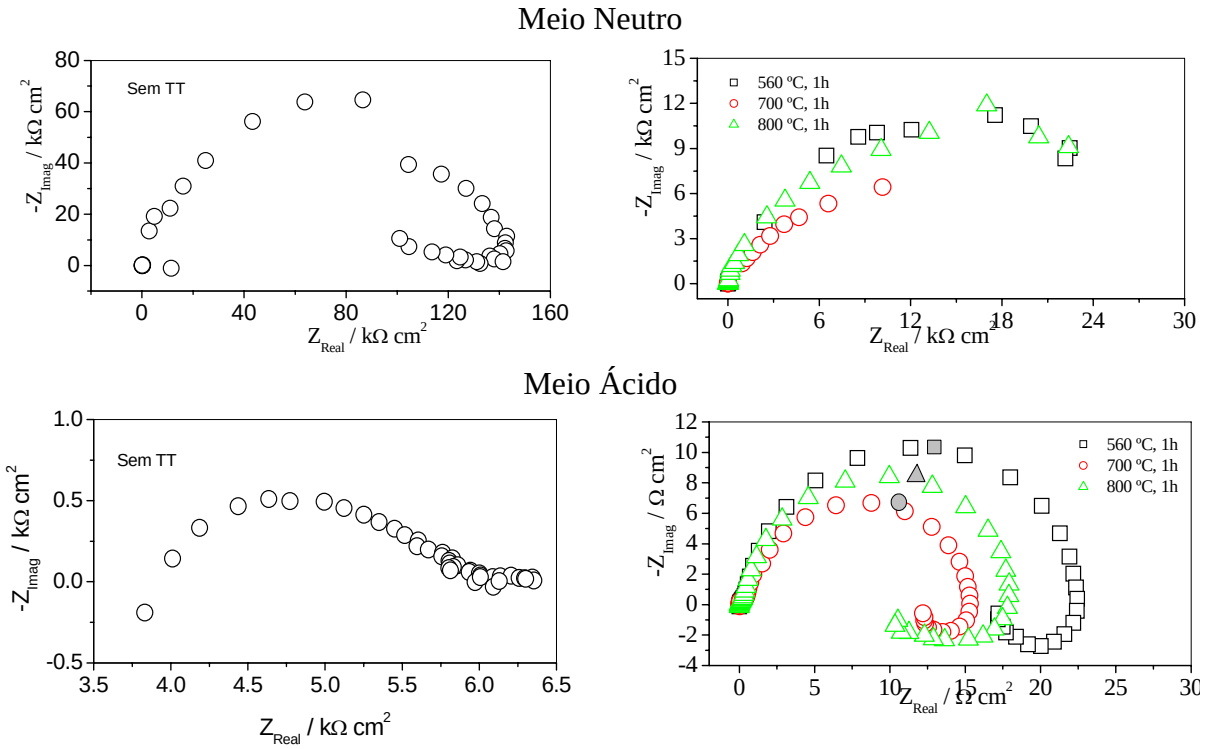

Figura 5 – Diagramas de Nyquist nos dois meios estudados para as amostras sem tratamento térmico e tratadas termicamente.

Conclusões

Conforme observado por ensaios de corrosão, em meio neutro e em meio ácido, os tratamentos térmicos a 560°C, 700°C e 800°C de curta (1h) e longa duração (24h) provocaram a diminuição da resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 444. Esta queda de resistência é devido à precipitação de fase Laves, rica em Fe, Mo e Si. A precipitação cria regiões empobrecidas nos elementos Mo e Si, que favorecem a estabilidade do filme passivante.

O pior comportamento é observado na amostra envelhecida a 700°C, condição em que os precipitados formados são relativamente grosseiros e presentes em grande quantidade. Uma pequena recuperação ocorre na amostra envelhecida a 800°C, devido à uma maior difusão de Mo e Si, que deve uniformizar a distribuição destes elementos na matriz ferrítica.

Referências bibliográficas

[1] GUIMARÃES, A. A.; MEI, P. R., Precipitation of carbides and sigma phase in AISI type 446 stainless steel under working conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 155-156, p 1681-1689, 2004.

[2] TAVARES, S. S. M.; SOUZA, J. A.; ABREU, H. F. G.; LIMA NETO, P.; NASCIMENTO, A. M.; PAIVA, J. A. C., Effects of the low temperature aging on the AISI 444 steel. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 14, n. 3, p. 367-372, 2005.

[3] TAVARES, S. S. M.; DE SOUZA, J. A.; HERCULANO, L. F. G.; DE ABREU, H. F. G.; DE SOUZA JR, C. M.; Microstructural, magnetic, and mechanical property changes in an AISI 444 stainless steel aged in the 560 ºC to 800 ºC range. **Materials characterization,** v. 59, p. 112-116, 2008.

[4] ASTM standard A-213, Specification for seamless ferritic and austenitic alloy steel boiler, superheater, and heat-exchanger tubes, West Conshohoken, PA: ASTM