

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES NA ADIÇÃO DE METAL DE SOLDA AUSTENÍTICO EM MATRIZ FERRÍTICA E ADIÇÃO DE METAL DE SOLDA FERRÍTICO EM MATRIZ AUSTENÍTICA

Carlos A. Picone^a, Ricardo Gomes Pereira^b, Luiz C. Casteletti^c, Sérgio A. Spinola Machado^d, Germano Tremiliosi Filho^e, Cesar A. Duarte Rodrigues^f.

Abstract

Austenitic and ferritic stainless steels are essential in a wide range of applications in industrial processes and in some situations occur the need to joint such steels by welding process. Austenitic stainless steels have a good general corrosion resistance and also to pitting besides presenting a good weld ability. Ferritic stainless steels on the other hand are resistant to crevice and pitting corrosion but may present in some cases, difficulties in welding. In this work, a spot weld of austenitic stainless steel in a ferritic stainless steel matrix and aspot weld of ferritic stainless steel in a austenitic matrix, were evaluated and compared with respect to general and pitting corrosion resistance. The medium used was natural seawater, and polarization curves were employed together with the electrochemical parameters caused by the addition. The pitting corrosion resistance was 600 mV higher in the ferritic matrix in comparison with the austenitic matrix. The analysis of the weld points showed that corrosion resistance in the region of austenitic matrix with ferritic steel filler is greater than that in the area of the ferritic matrix with addition of austenitic steel, with corrosion current in the order of 3 nA/cm². Also, the ferritic matrix with austenitic weld steel showed a higher pitting potential when compared to the austenitic matrix with the addition of weld ferritic steel.

Keywords: pitting corrosion resistance, welding, austenitic stainless steels, ferritic stainless steels, natural seawater.

Resumo

Os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos são fundamentais em uma ampla gama de aplicações nos processos industriais, ocorrendo em algumas situações, a necessidade do uso conjunto de tais aços ligados pelo processo de soldagem. Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam resistência à corrosão em geral e ao pite e boa soldabilidade. Os aços inoxidáveis ferríticos são resistentes à corrosão por frestas e ao pite, e podem apresentar em alguns casos, dificuldades de soldagem. Neste trabalho, pontos de solda de aço inoxidável austenítico na matriz de aço inoxidável ferrítico e adição de pontos de solda de aço inoxidável ferrítico na matriz de aço inoxidável austenítico, foram avaliados quanto a resistência à corrosão e ao pite em água do mar natural, empregando-se polarização potenciodinâmica e obtendo-se os parâmetros eletroquímicos decorrentes da adição. A resistência à corrosão por pites foi 600 mV superior na matriz ferrítica em comparação com a austenítica. A análise nos pontos de solda mostrou que a resistência à corrosão na região da matriz austenítica com metal de adição ferrítico é maior do que a região da matriz ferrítica com adição de metal austenítico,

^a Doutor-Professor, Físico, Físico-Químico – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira- FEIS- DFQ-UNESP.

^b Mestrando-Estudante, Físico – Escola de Engenharia de São Carlos – EESC- DEMM-USP.

^c Doutor-Professor, Engenheiro de Materiais – Escola de Engenharia de São Carlos – EESC- DEMM-USP.

^d Doutor-Professor, Químico – Instituto de Química de São Carlos – IQSC- DFQ- GMEME-USP.

^e Doutor-Professor, Químico – Instituto de Química de São Carlos – IQSC- DFQ- GE-USP.

^f Doutor-Pesquisador, Engenheiro de Materiais – Instituto de Química de São Carlos – IQSC- DFQ- GE -USP.

com corrente de corrosão da ordem de 3 nA/cm^2 , e que a matriz ferrítica com metal de adição austenítico exibe maior potencial de pite comparado com a matriz austenítica com adição de metal de solda ferrítico.

Palavras-chave: resistência à corrosão por pites, soldagem, aço inoxidável austenítico, aço inoxidável ferrítico, água do mar natural.

Introdução

Os aços inoxidáveis empregados nesse estudo são o austenítico do tipo AISI 316L e o ferrítico do tipo 444. Do ponto de vista do emprego os dois aços têm boas características de resistência à corrosão e soldabilidade. A ausência de níquel nos ferríticos melhora o desempenho, em relação aos austeníticos, em ambientes contendo enxofre a temperaturas elevadas e a estrutura austenítica é estabilizada à temperatura ambiente, pela presença de níquel e outros estabilizadores como manganês.¹

Os aços austeníticos são os mais comuns entre os aços inoxidáveis, sendo utilizados na indústria aeronáutica e automobilística, petroquímica, farmacêutica e de papel. Na aplicação em temperaturas altas desses aços, o coeficiente de expansão térmica dos austeníticos é 60% maior do que o dos ferríticos e sua condutividade térmica 30% maior.

O aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 444 é utilizado em tubos para trocadores de calor e evaporadores, tanques para fermentação e armazenamento na fabricação de vinhos, equipamentos da indústria de alimentos e petróleo. Uma de suas características é a elevada resistência à corrosão por pite, devido ao teor de cromo e molibdênio. Pode ser utilizado em vários processos de solda e quando houver necessidade de adição de metal de solda, é sugerido o 316L.

O objetivo desse trabalho é a verificação da resistência à corrosão por pites em água do mar natural na adição de metal de solda austenítico em matriz ferrítica e adição de metal de solda ferrítico em matriz austenítica pela comparação dos parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas e da microestrutura após os ensaios de corrosão.

Metodologia

Foram utilizadas chapas de aço inoxidável tipo AISI 316 e tipo AISI 444, com dimensões de 40 x 40 x 2 mm, nas quais foram feitos furos de 3mm de diâmetro, onde depositou-se solda pelo processo TIG. Nas chapas do aço inoxidável tipo AISI 316, foi depositado material retirado do aço inoxidável tipo AISI 444 e nas chapas do tipo AISI 444 foi depositado material retirado do aço inoxidável tipo AISI 316. Esses materiais foram lixados e polidos com pasta de diamante, até atingir aspecto espelhado, limpos em acetona, álcool etílico e água destilada em ultrassom. O ataque metalográfico foi realizado com água régia e reativo Vilella. A resistência à corrosão e ao pite em água do mar natural da praia de Meireles Fortaleza-CE, pH = 7,32, T = 25,3°C, foi investigada empregando-se um Potenciostato-Galvanostato – Autolab – 302. Célula Eletroquímica com compartimento de 50 mL de eletrólito, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e eletrodo auxiliar de platina. Empregou-se o software GPES e o Aplicativo Origin 6.0 Professional para o tratamento das curvas de polarização potenciodinâmicas. As micrografias foram obtidas pelo Microscópio Ótico Marca Zeiss com câmera acoplada modelo AxioCam ERc 5s e Estereoscópio Marca Zeiss Modelo Stereo Discovery V8 com câmera acoplada modelo AxioCam ERc 5s. Para a obtenção da composição química dos aços empregou-se Espectrometria por Emissão Óptica, realizada num espectrômetro modelo ARL 34000, com o software LAB, utilizando para

calibração padrões secundários e como referência a norma ASTM E 2055-99 - Standard Practice for referencing test methods for chemical analysis of metals and related metals.

Resultados e discussão

As composições químicas dos aços ferrítico tipo AISI 444 e austenítico tipo AISI 316L, estão colocadas na **Tabela 1**.

Tabela1- composição química (% em peso) dos aços ferrítico, tipo ASI 444 e austenítico, tipo AISI 316L.

Aço	C	Mn	Si	P	Ni	S	Mo	Cu	Ti	Cr	V	Nb	Al	Fe
444	0,025	0,386	0,575	0,029	0,000	0,011	1,789	0,047	0,150	16,453	0,062	0,182	0,002	balanço
316 L	0,024	1,515	0,519	0,028	9,835	0,000	2,258	0,139	0,043	16,550	0,157	0,066	0,002	balanço

A comparação entre o aço ferrítico e o austenítico, mostra o aumento dos seguintes elementos majoritários: Manganês, Níquel, Molibdênio e Cromo. E entre os minoritários somente o cobre e o vanádio. Decaindo os conteúdos de enxofre, titânio e nióbio.

O aspecto típico das curvas densidade de corrente vs. potencial estão inseridas na **Figura 1**. Observa-se nessa figura, os potenciais nos quais são iniciados os pites sobre os materiais pela influência agressiva do íon cloreto. A curva em vermelho, relacionada com o aço inoxidável ferrítico, tipo AISI 444, está muito acima daquelas dos outros materiais, demonstrando que o rompimento dos filmes de proteção à corrosão por pites, inicia-se muito tempo depois do que no aço austenítico tipo 316 L e dos outros materiais.

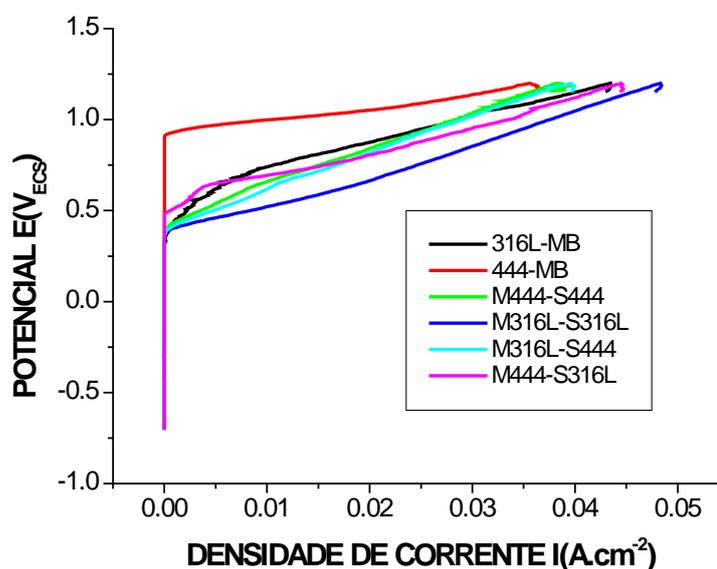


Figura 1 – Curvas típicas da densidade de corrente vs. potencial para os aços austenítico tipo 316L (316L-MB), ferrítico, tipo 444 (444-MB) e regiões Metal- Solda , M316L-S444, M444-S316L, M444-S444,M316L-S316L em água do mar natural.

As curvas de polarização potenciodinâmicas (log. da densidade de corrente vs. potencial), estão ilustradas na **Figura 2**.

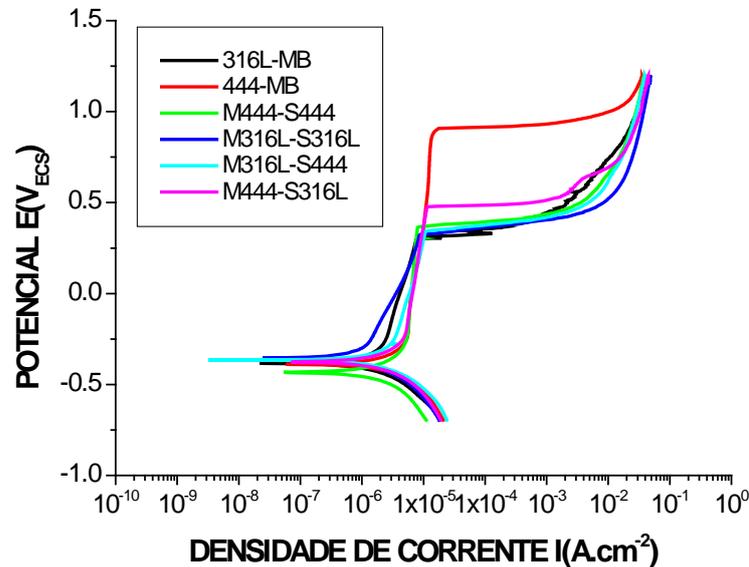


Figura 2 – Curvas de polarização potenciodinâmicas, para os aços austenítico tipo AISI 316L, tipo AISI 444 e regiões Metal-Solda: M316L-S444, M444-S316L, M444-S444, M316L-S316L em água do mar natural.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas estão inseridos na **Tabela 2**.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos dos aços e regiões de adição.

Material	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA.cm ⁻²)	E_{pite} (mV)	I_{pite} (μA.cm ⁻²)	R_p (KΩ.cm ⁻²)
316 L-MB	-384	21,79	300	7,79	60,53
444 - MB	-390	58,59	907	17,59	33,26
M444-S444	-432	53,47	367	8,73	45,21
M316L-S316L	-356	24,29	324	8,92	83,53
M316L-S444	-365	3,23	343	10,89	42,49
M444-S316L	-377	70,19	477	11,45	40,94

O comportamento dos materiais segue a seguinte ordem decrescente em relação ao início da corrosão (potencial de corrosão), em meio à água do mar natural: M444-S 444, Metais Base, M444-S316 L e M316L-S444 e a seguir M316L-S316L, embora praticamente pode-se considerar que não ocorram diferenças muito significativas, nesse processo. O material que sofre maior degradação é o ferrítico com adição do austenítico, e o que sofre menor degradação (densidades de corrente) é o austenítico adicionado com ferrítico. Em relação à ocorrência de pites, é verificado que o aço inoxidável ferrítico possui potencial de pite 600 mV superior ao aço inoxidável austenítico. Quanto à solda, o aço inoxidável ferrítico com adição do aço inoxidável austenítico é superior aos outros materiais e mesmo ao metal de base austenítico. A densidade de corrente de pite é maior para o metal de base 444, decrescendo na

seguinte ordem M444-S316L, M316L-S444, M316L-S316L, M444-S444 e finalmente, metal base 316L. A agressividade (Resistência de polarização), em meio à água do mar natural, segue quase a mesma ordem observada para os pites.

Na **Figura 3**, são visualizadas micrografias óticas de quatro regiões de corrosão do metal austenítico, com solda do mesmo metal austenítico e da interface entre esses metais.

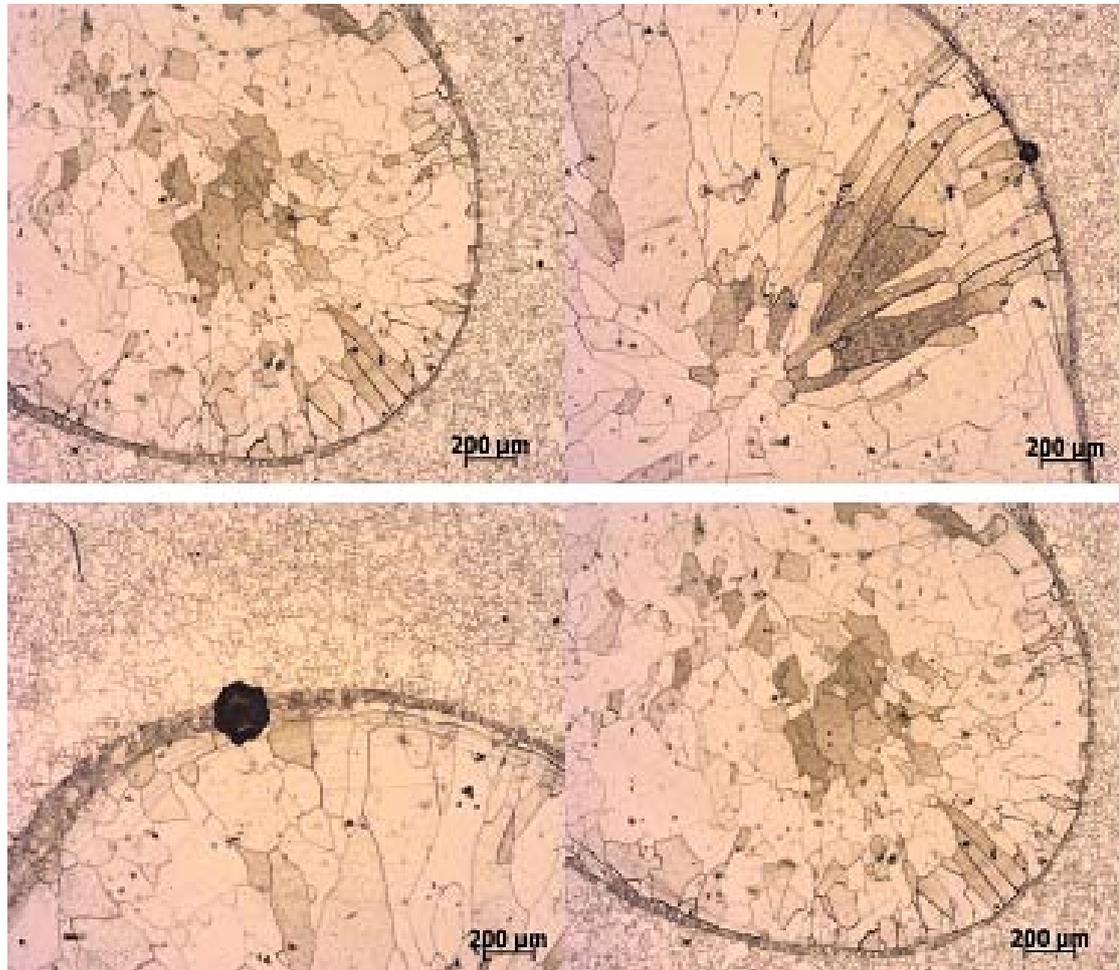


Figura 3 – Microestrutura do aço inoxidável austenítico (ataque água régia) e adição do mesmo aço inoxidável austenítico, após corrosão.

A microestrutura do metal austenítico mostra o crescimento de grãos, devido ao processo de aquecimento do metal austenítico adicionado. Pites maiores e em maior quantidade na região da solda. Na interface metal de base- metal de adição ocorre pite com dimensão muito superior aos anteriores, enquanto que na matriz foram observados alguns pites e de dimensões próxima aos da interface metal de adição-matriz.

A **Figura 4**, ilustra 6 locais na região de corrosão da matriz austenítica com a adição de metal ferrítico. Os maiores pites e em maior quantidade são encontrados na matriz austenítica. Na região de interface entre a matriz e o metal de adição também existem alguns pites de dimensão menor que os da matriz. Ocorre crescimento de grãos no metal de adição ferrítico.

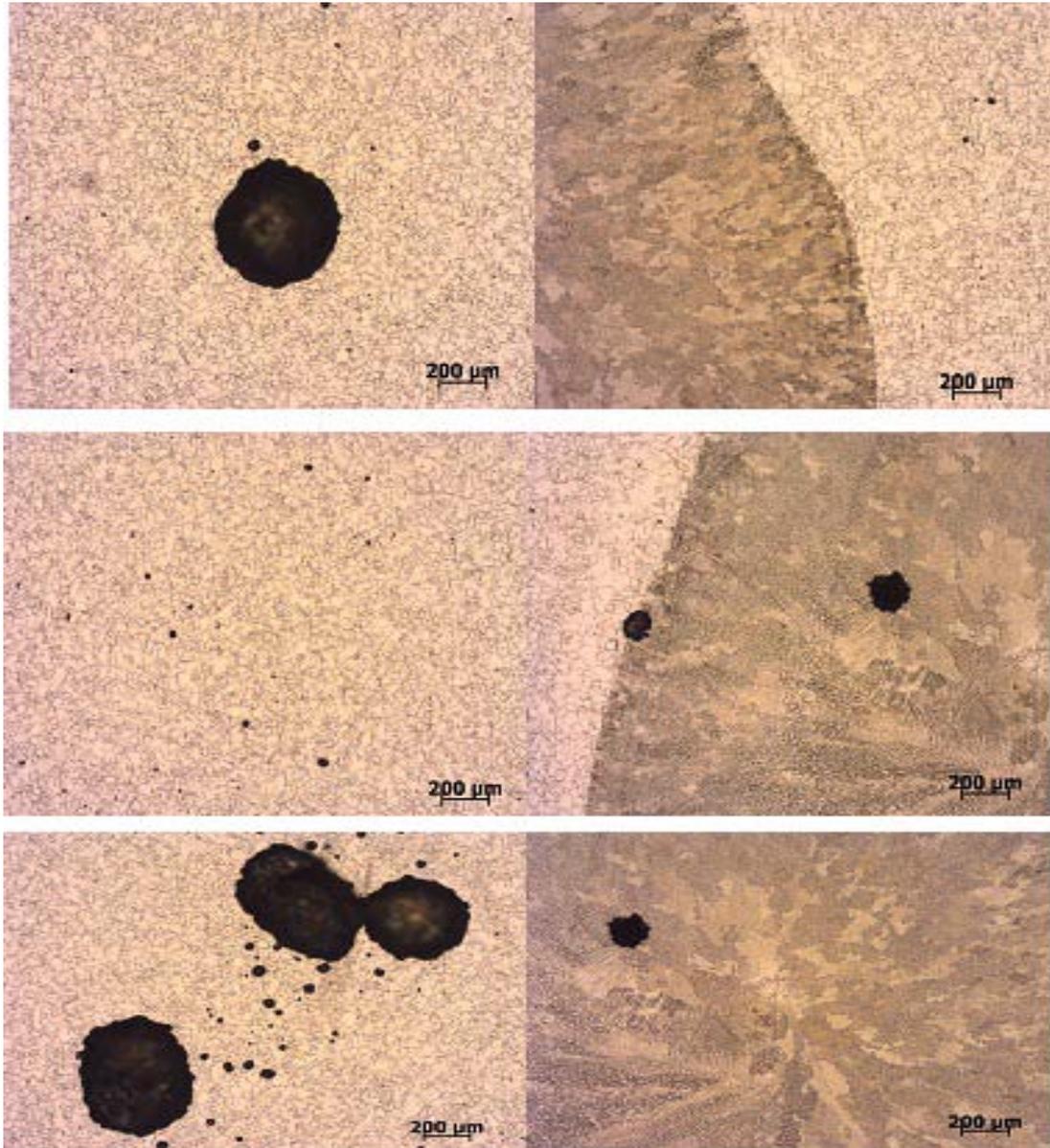


Figura 4 – Microestrutura do aço inoxidável austenítico (ataque água régia), adicionado com aço inoxidável ferrítico, após corrosão.

Na adição de metal austenítico em matriz ferrítica, a quantidade de pites é maior na região de metal adicionado, porém na matriz ferrítica sua dimensão é superior, conforme **Figura 5**.

A interface entre os dois materiais é muito atacada e a microestrutura na região do metal austenítico adicionado possui o aspecto de grande deterioração e envelhecimento, o que mostra a agressividade do meio sobre essa região. Esse aspecto também está relacionado ao fato de que o potencial de pite, sendo superior aos demais (exceto à base ferrítica), quando é rompido o filme de proteção a corrente possui um valor mais elevado e produz pites com maiores dimensões. Quando esse material é comparado com a matriz ferrítica (444-MB) é visto que a mesma por possuir potencial de pite 430 mV maior, possui corrente de pite também maior e uma resistência de polarização menor.

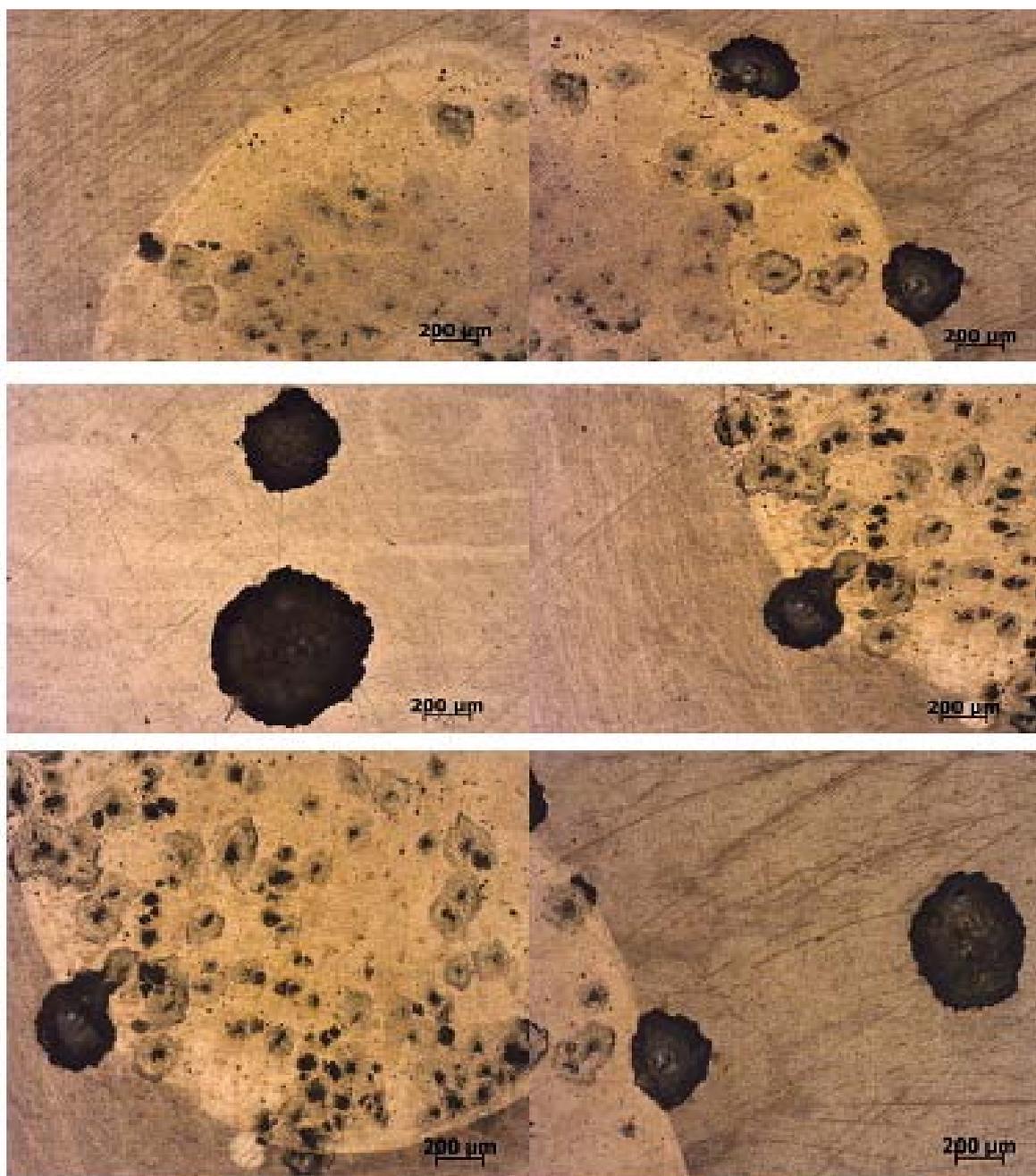


Figura 5 – Microestrutura do aço inoxidável ferrítico, adicionado com austenítico (ataque água régia), após corrosão.

A adição de metal ferrítico em matriz ferrítica está ilustrada na **Figura 6**, em quatro regiões de corrosão distintas. É observado crescimento de grãos na região do metal adicionado. Embora exista uma grande quantidade de pites nessa região, as suas dimensões são muito inferiores aos que aparecem na matriz de base, conforme é mostrado nas duas micrografias à direita na **Figura 6**.

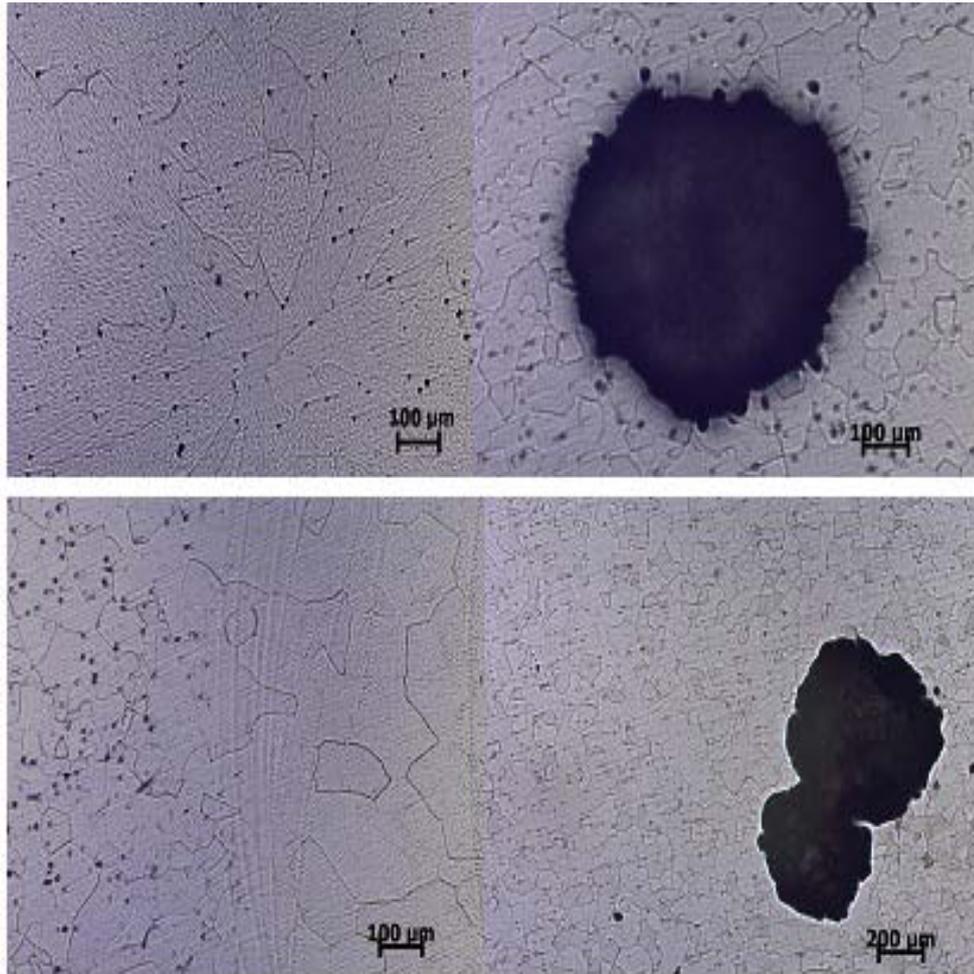


Figura 6 – Microestrutura do aço inoxidável ferrítico, com adição do mesmo aço inoxidável ferrítico (ataque reativo vilella), após corrosão.

É necessário enfatizar que nesses ensaios de corrosão, as medidas foram realizadas sobre o metal adicionado, a zona termicamente afetada (ZTA) e o metal de base indistintamente. Portanto os resultados obtidos referem-se ao comportamento do material em relação à resistência à corrosão e ao pite como um todo, sob a influência do meio eletrolítico, desse modo as reações que se processam dependem de qual das regiões tornaram-se anódicas e catódicas e da microestrutura obtida no processo de adição do metal.

Em relação à resistência à corrosão por pites, o melhor material é a matriz ferrítica, seguido pela matriz ferrítica com adição de metal austenítico e matriz ferrítica com adição de metal ferrítico. Deve ser observado que quanto maior o potencial de pite, maior será a corrente de pite e como conseqüência a diminuição da resistência de polarização. O metal ferrítico

quando adicionado à matriz austenítica promove o aumento da resistência ao pite e segue o mesmo padrão em relação ao potencial, corrente e resistência de polarização.

Conclusões

- A resistência à corrosão por pites foi 600 mV superior na matriz ferrítica em comparação com a austenítica.
- A resistência à corrosão na região da matriz austenítica com metal de adição ferrítico é maior do que a região da matriz ferrítica com adição de metal austenítico.
- O material mais resistente à corrosão por pites é a matriz ferrítica, seguido pela matriz ferrítica com adição de metal austenítico e matriz ferrítica com adição de metal ferrítico.
- O metal ferrítico quando adicionado à matriz austenítica promove o aumento da resistência à corrosão e ao pite.

Referências bibliográficas

- [1] SILVA, A.L.V.C., MEI, P.R., Aços e ligas especiais, São Paulo: Brasil, Edgard Blücher LTDA, 2006.
- [2] GENTIL, V, *Corrosão*, Rio de Janeiro: Brasil, LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., pp. 43-70, 2007.
- [3] AMERICAN SOCIETY FOR METALS. *Metals handbook: Corrosion: Environments and Industries*. Metals Park, 2006. v. 13C.
- [4] PADILHA, A.F., GUEDES, L.C. Aços Inoxidáveis austeníticos- microestrutura e propriedades. Ed.Hermes, Brazil, 1994.
- [5] ROBERG, P.R., *Corrosion Basics: An Introduction*. 2nd Ed. USA, Texas, Houston, Nace International., 2006.
- [6] WOLYNEC, S., *Técnicas Eletroquímicas em corrosão*, São Paulo: Brasil, Edusp – Editora da Universidade de São Paulo., pp. 87-146, 2003.
- [7] CRAIG, B.D., *Fundamental aspects of corrosion films in corrosion science*, New York: USA, Plenum Press, 1991.
- [8] SILVA, A.L.V.C., MEI, P.R., Aços e ligas especiais, São Paulo: Brasil, Edgard Blücher LTDA, 2006.