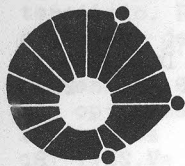
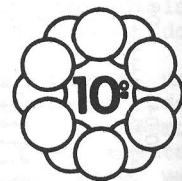


EFEITO DA ADIÇÃO DE SILÍCIO SOBRE A MICROESTRUTURA E A CORROSÃO POR PITE DE AÇOS INOXIDÁVEIS Fe-18Cr-8Ni



UNICAMP

Cristina S.C. Machado e Lalgudi V. Ramanathan
 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
 INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
 C.P. 11049 - 05422-970 - Pinheiros - São Paulo



cbecimat

Os aços inoxidáveis (AI) da série 300 têm sido muito utilizados embora apresentarem reduzida resistência à corrosão por pite em meios contendo íons cloreto. Será apresentada do neste trabalho a influência da adição de Si ao AI 304 sobre a microestrutura e a corrosão por pite. Os estudos de corrosão consistiram em (a) ensaios de imersão em FeCl₃ e (b) medidas de polarização anódicas em solução de NaCl. A adição de até 4,7% de Si ao AI 304 aumentou o teor de ferrita delta até 27%. A tendência das ligas para formar pites diminui com o aumento do teor de Si, o que pode ser atribuído a incorporação de Si na película superficial.

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos por apresentar excelente resistência a corrosão generalizada, porém exibem variada resistência à corrosão localizada. Uma das formas de corrosão localizada que os aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis é a corrosão por pite. A presença de pequenas quantidades de ferrita em aços inoxidáveis austeníticos tem sido considerada como prejudicial em termos de comportamento de corrosão localizada, entretanto, aços inoxidáveis duplex com aproximadamente 50% de ferrita tem demonstrado melhor resistência à corrosão [1]. A adição de elementos estabilizadores da fase ferrita, tais como, Si, Mo e V aos aços inoxidáveis austeníticos tem sido estudada e os resultados têm mostrado que esses elementos reduzem a susceptibilidade à corrosão por pite [2,3]. Segundo Wilde, a adição de 4,45% de Si ao aço inoxidável 18Cr-8Ni diminuiu a velocidade de corrosão por pite da liga para aproximadamente 2% enquanto aumentou a susceptibilidade à corrosão em fresta [4]. Nesse trabalho tem sido estudado o efeito da adição de até 5% de Si na corrosão por pite do aço inoxidável AISI 304.

MATERIAIS E MÉTODOS

Aço inoxidável 304 foi fundido em forno de indução a vácuo e diferentes teores de Si foram adicionados. São mostradas na Tabela 1 as composições das ligas. As amostras foram so-

lubilizadas a 1100°C por 1h, seguidas de tempera em água.

As amostras para caracterização microestrutural foram embutidas, lixadas, polidas e atacadas eletroliticamente, e então observadas nos microscópios óptico e eletrônico de varredura.

Três tipos de ensaios foram realizados para determinação do comportamento de corrosão por pite. (a) Imersão por 96h em solução de FeCl₃ 10% com pH 0,9 a 25°C. As velocidades de corrosão foram calculadas em termos de miligramas de perda de peso por decímetro quadrado por dia (mdd). (b) Medidas de polarização potenciodinâmicas anódicas em solução de NaCl 3,5% aerada com uma velocidade de varredura de 10 mV/s no intervalo de 0 a +1500 mV. O ensaio foi conduzido em uma célula eletroquímica padrão com um eletrodo de referência de calomel saturado e um eletrodo auxiliar de platina. O potencial de pite, "Ep", foi determinado através de curvas potencial vs densidade de corrente. (c) Medidas potencioestáticas foram realizadas em soluções de NaCl aeradas com concentrações de 10², 10³ e 10⁴ ppm de Cl⁻ a 25°C. Para cada amostra foi feita uma varredura potencioestática iniciando do "Ep" e diminuindo em intervalos constantes de 10 mV até encontrar o potencial de nucleação de pite, "Enp". Foi assumido como "Enp" o potencial mais baixo no qual a amostra não mostrava nenhum pite após 16h de exposição. Após cada exposição a amostra era observada em

TABELA 1 - Composição química das ligas experimentais.

AISI	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% em peso)										
	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N (ppm)	Ti	Si	Ferrita (%)
1	0,068	1,38	0,033	0,008	18,23	8,16	0,04	524	0,002	0,62	5,33
2	0,070	1,39	0,019	0,008	19,30	9,00	0,09	532	0,002	0,92	8,33
3	0,067	1,52	0,017	0,007	19,10	9,60	0,09	550	0,003	1,51	10,10
4	0,069	1,53	0,019	0,009	18,90	9,40	0,09	512	0,002	2,46	13,50
5	0,068	1,55	0,020	0,008	18,60	9,10	0,10	521	0,002	4,73	26,00

microscópio óptico para verificação dos pites. As superfícies das amostras após polarização potenciostática em solução de NaCl 3,5% aerada em seus "Ep" por 1 a 15 minutos foram observadas em microscópio eletrônico de varredura. Também foram observadas no microscópio óptico as superfícies das amostras após polarização potenciostática a 900 mV em NaCl 3,5% aerado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da adição de Si sobre a microestrutura

Osteores de ferrita delta das ligas foram estimados por meio do diagrama de Schaeffler [5] e são mostrados na abela 1. Pode-se observar que o teor de ferrita aumenta com a quantidade de Si na liga.

Observações no microscópio óptico das amostras solubilizadas revelaram que a liga 1 apresenta uma estrutura totalmente austenítica (Fig. 1). Comparações das estruturas das ligas 2-5 mostram que com o aumento da quantidade de Si os grãos de ferrita aumentam de tamanho passando de pequenos pontos até grandes partículas coalescidas

COMPORTAMENTO DA CORROSÃO LOCALIZADA

Ensaio de corrosão por pite em solução de FeCl₃

São mostradas na Fig.2 as velocidades de corrosão por pite de diferentes ligas em solução de FeCl₃. A velocidade de corrosão por pite diminuiu com o aumento do teor de Si e essa diminuição é mais pronunciada com o aumento do volume da solução pela área superficial da amostra. A velocidade de corrosão por pite com a adição de 4,7% de Si diminuiu para aproximadamente 60% comparada com o aço inoxidável 18 Cr-8Ni. Este valor, embora significativo, não foi tão grande quanto a encontrada por Wilde [3]. As baixas velocidades de corrosão das amostras em solução com menor volume podem ser atribuídas a rápida saturação da solução com cloretos de metais complexados. Os resultados da observação no microscópio óptico das superfícies com pites estão resumidos na Tabela 2.

TABELA 2 - Observações superficiais após teste de corrosão por pite em solução de FeCl₃, 10%.

LIGA	DESCRIÇÃO
1	Vários pites grandes um ao lado do outro formando grandes buracos e pites muito pequenos por toda a superfície.
2	Vários pites grandes por toda a superfície e alguns pites muito pequenos.
3	Alguns pites médios e poucos pites pequenos.
4	Alguns pites médios e poucos pites pequenos.
5	Poucos pites pequenos

Ensaio eletroquímico para determinação do "Ep"

As curvas de polarização anódica em solução de NaCl 3,5% aerada das várias ligas são mostradas na Fig.3. O "Ep" é caracterizado pelo aumento na densidade de corrente. Nota-se que as ligas com maiores teores de Si apresentaram potenciais de pite mais elevados. Assim houve um aumento na resistência à pite com o aumento do teor de Si nas ligas.

Ensaio eletroquímico para determinação do "Enp"

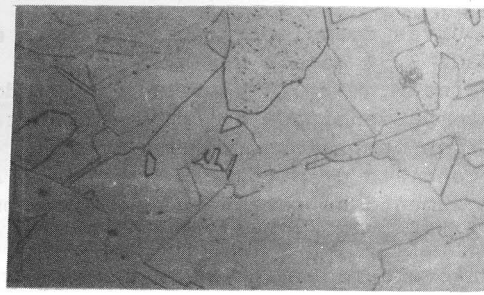
Os "Enp" obtidos em ensaios potenciostáticos estão plotados na Fig.4. Os "Enp" de cada liga diminuiu linearmente com o aumento da concentração de Cl⁻, e com o aumento do teor de Si nas ligas houve um acréscimo nas inclinações. Portanto, o "Enp" diminuiu mais drasticamente nas ligas com teores de Si mais elevados em relação ao aumento da concentração de Cl⁻ na solução; e em soluções com baixas concentrações de Cl⁻ o Si tem uma maior influência na resistência a iniciação de pite.

Avaliação da superfície das amostras após polarização potenciostática

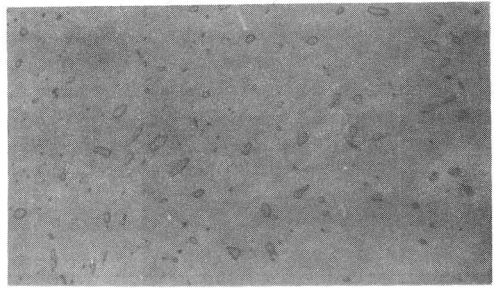
A liga 1, quando polarizada, mostrou grãos preferencialmente atacados, isto é, alguns grãos com maior número de pites que outros. Nas ligas com silício os pites nuclearam tanto na fase austenítica como na fase ferrítica sendo que a maior parte deles nuclearam próximos aos contornos austenita/ferrita.

DISCUSSÕES GERAIS

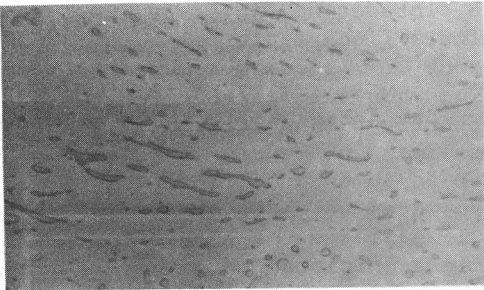
A liga 1 solubilizada a 1100°C apresentou estrutura austenítica e as ligas com Si apresentaram estrutura duplex, ou seja, austenítica e ferrítica. A quantidade de ferrita delta nas ligas aumentou com o teor de Si. Em meios contendo íons cloreto todas as ligas apresentaram pites, entretanto, o potencial de pite, locais de nucleação de pite e números de pites variaram com a composição da liga. Nas ligas duplex os pites nuclearam próximos aos contornos de grão austenita/ferrita. O potencial de pite aumentou com o teor de Si nas ligas. A maior resistência à corrosão por pite das ligas contendo Si devem estar associadas a formação de um filme contínuo e quase livre de defeitos de Cr₂O₃ com SiO₂ na fase ferrítica, comparado com o filme de Cr₂O₃ descontínuo formado sobre o aço austenítico.



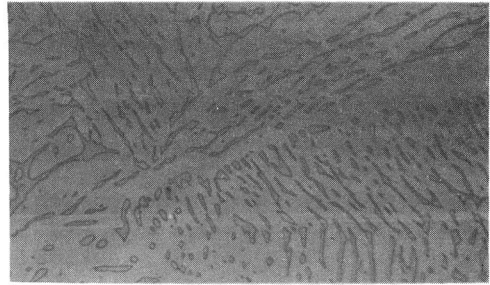
(a)



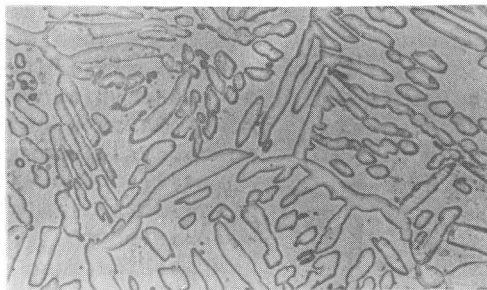
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURA 1 - Micrografias Ópticas: (a) liga 1, (b) liga 2, (c) liga 3, (d) liga 4 e (e) liga 5. Aumento 200X.

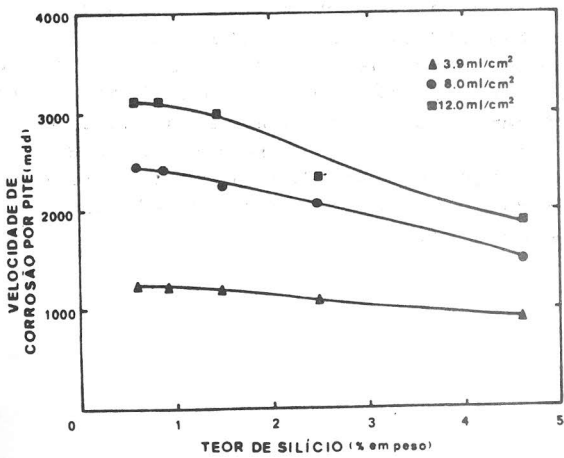


FIGURA 2 - Velocidade de corrosão por pite das ligas experimentais em solução de FeCl₃ 10%.

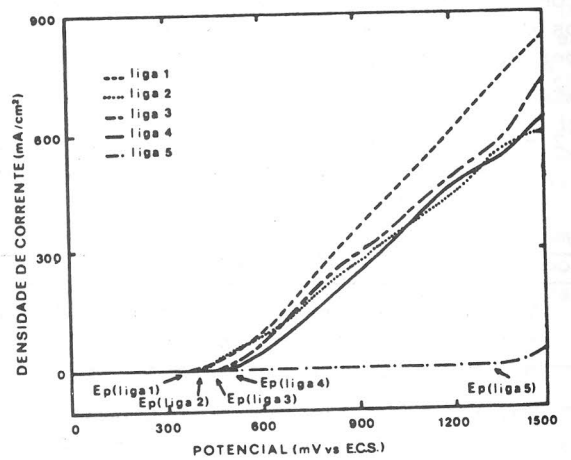


FIGURA 3 - Curvas de polarização anódica das ligas a 10 mV/s em solução de NaCl 3,5% aerada a 25°C.

SUMMARY

Stainless steels of the 300 series have been widely used in spite of their low pitting corrosion resistance in chloride solutions. In this paper the influence of Si additions to AISI 304 on the microstructure and pitting behavior have been presented. Both $FeCl_3$, immersion tests and anodic polarization measurements in NaCl solutions have been carried out. The addition of upto 4.7% Si to AISI 304 increased the δ ferrite content to upto 27%. The pitting tendency of the alloys decreased with increase in Si content and has been attributed to the incorporation of Si in the passive film.

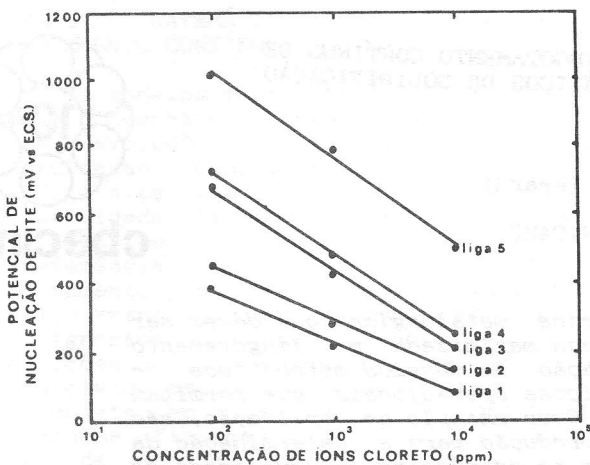


FIGURA 4 - Potencial de nucleação de pite das ligas em função da concentração de Cl^- na solução.

CONCLUSÕES

1. A adição de até 4,5% de Si ao aço inoxidável AISI 304 resulta em um aumento do teor de ferrita delta até 27%.
2. A resistência à corrosão por pite aumenta com o teor de Si na liga e esse aumento é mais pronunciado com o aumento do volume da solução pela área superficial da amostra.
3. O potencial de pite das ligas solubilizadas aumenta com o teor de Si, esse aumento indica uma diminuição na susceptibilidade à corrosão por pite.
4. O potencial de nucleação de pite diminui linearmente com o aumento da concentração de Cl^- no eletrólito. Em soluções com menores concentrações de Cl^- o Si tem uma maior influência na resistência a iniciação por pite.

REFERÊNCIAS

- [1] Sedriks, A.J., "Corrosion of Stainless Steels", John Wiley and Sons, New York (1979).
- [2] Tomashov, N.D., Chernova, G.P., Marcova, O.M., Effect of Supplementary Alloying Elements on Pitting Corrosion Susceptibility of 18Cr-14Ni Stainless Steel, "Corrosion", 20(5), 1964, pp.166-173.
- [3] Sedriks, A.J. Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels, "Corrosion", v.42 (7), 1986, pp.376-389.
- [4] Wilde, B.E. The Influence of Silicon on the Pitting Steel, "Corrosion", v.42 (3), 1986, pp.147-151.
- [5] Linert, G.E. "Metals Eng. Quart.", v. 7, 1967, p.10.