



# Os Aços Inoxidáveis

E a Resistência à Corrosão

---

Cadernos Técnicos Aperam - volume 5

# ÍNDICE

## **Introdução**

:: A siderurgia e a natureza

## **Como se formam os aços inoxidáveis: Filmes passivos**

:: O filme passivo

:: O paradoxo da passividade

:: Um resumo sobre os filmes passivos

## **Um aliado contra a corrosão**

:: Resistência à corrosão e sensibilização

:: Sensibilização

## **Aços inoxidáveis: Acabamentos e resistência à corrosão**

:: Especificação: O que levar em conta?



# 1. Introdução

Todos os metais - salvo exceções, como o ouro e a platina - têm grande tendência a reagir em presença do meio ambiente, formando óxidos, hidróxidos e outros compostos químicos. Ou seja, têm tendência à corrosão. Observa-se esse processo até mesmo nos principais elementos encontrados nos aços inoxidáveis, como ferro, cromo e níquel, e nos demais, como magnésio, molibdênio, titânio, nióbio, alumínio e cobre.

Um desses materiais em particular, o cromo, possibilita a formação de uma película que protege as ligas de aços inoxidáveis de ataques subsequentes: o filme passivo. E esse fenômeno, pelo qual o metal ou a liga deixam de ser corroídos, quando termodinamicamente deveríamos esperar o contrário, é conhecido como passividade.

Em geral, podemos dizer que quanto maior a tendência à oxidação de um material, maior a facilidade com que os filmes passivos são formados, o que, aparentemente, pode ser considerado como o "paradoxo" da passividade.



# 1.1. A siderurgia e a natureza

A natureza transforma permanentemente os metais em compostos, por meio de reações espontâneas onde se libera energia. Por isso, encontramos os metais na natureza na forma de óxidos, hidróxidos e sais. A siderurgia tem uma missão oposta: transformar esses minérios em ligas ou em metais mais ou menos puros. As reações na siderurgia são opostas às que ocorrem na natureza e, por esse motivo, não são espontâneas: precisam de energia para acontecer (ver figura 1).

Os metais e as ligas obtidos na siderurgia tendem, com o tempo, a se transformarem em compostos deles mesmos. Este processo natural, conhecido como corrosão, acarreta prejuízos que, em alguns países, podem chegar a **3% do PIB**. Por isso, há séculos os seres humanos desenvolvem barreiras contra a corrosão, buscando minimizar esses problemas, já que é impossível eliminá-los. Pintar uma superfície metálica, utilizar revestimentos, fazer metalizações, são algumas das formas encontradas.

Outra maneira é desenvolver ligas mais resistentes à corrosão. Dessa frente de combate, participam os aços inoxidáveis.

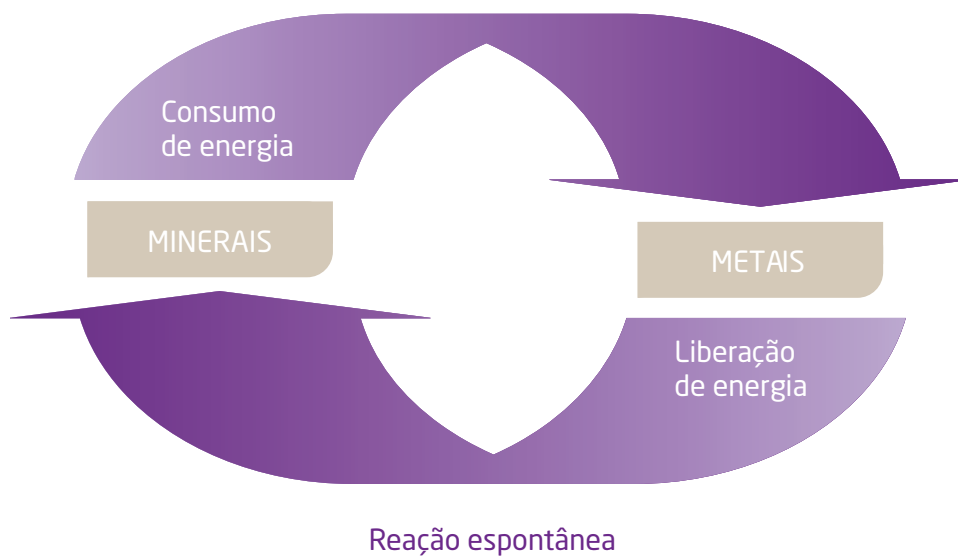


Figura 1

## 2. Como se formam os aços inoxidáveis: Filmes passivos

O fenômeno da passividade é estudado há muitos anos.

A primeira experiência, realizada há cerca de 180 anos, foi feita com aço carbono (nessa época não havia aços inoxidáveis) em meios nítricos. Uma amostra de aço carbono, colocada em um béquer com ácido nítrico diluído, era atacada rapidamente, o que se manifestava através da produção de vapores nitrosos. Outra amostra, idêntica, colocada em outro béquer com ácido nítrico concentrado (que é mais oxidante que o nítrico diluído), não era atacada. E o mais interessante: se o ácido nítrico fosse diluído com adição água, até chegar à mesma concentração presente no primeiro béquer, o aço carbono continuava sem ser atacado.

A única diferença entre as duas amostras de aço carbono é que a segunda havia permanecido durante certo tempo em ácido nítrico concentrado. Assim, chegou-se à conclusão de que, provavelmente, o ácido nítrico concentrado havia formado um filme na superfície do aço e que este filme protegia a amostra de um ataque posterior com ácido nítrico diluído.

Para demonstrar a formação do filme, a amostra foi riscada. Imediatamente vapores nitrosos se desprenderam da parte riscada, tornando-a vulnerável novamente ao ataque do ácido nítrico diluído.



## 2.1. O filme passivo

A definição da forma e da estrutura do filme passivo tem passado por várias revisões ao longo do tempo. Atualmente, pesquisadores o consideram um oxi-hidróxido de ferro e cromo, formado principalmente pela reação entre a liga de ferro-cromo e a água presente no ambiente (chuva, umidade do ar).

Existem várias alternativas para criar filmes passivos em aços inoxidáveis e os filmes formados são, em cada caso, diferentes, mas sempre mantendo o conceito de serem hidróxidos de ferro e cromo. A parte do filme próxima ao metal-base é uma região onde predominam os óxidos. Na parte mais externa, onde ocorre a adsorção de moléculas de água, predominam os hidróxidos. Com o tempo, o filme é enriquecido em óxidos e também em cromo.

Por serem revestidos por películas nas quais predominam os óxidos, é natural concluir que os aços inoxidáveis apresentam melhor desempenho em meios oxidantes do que em meios redutores. Meios oxidantes ajudam a formar e reter filmes passivos; já os meios redutores os destroem ou não permitem sua formação. Assim, em um ácido oxidante, como o ácido nítrico, os aços inoxidáveis são altamente resistentes, mas em um ácido redutor, como o ácido sulfúrico, o aumento no teor de cromo nas ligas de ferro-cromo expõe o material à corrosão.



## 2.2. O paradoxo da passividade

Aços inoxidáveis são materiais muito resistentes à corrosão em um grande número de meios, pois eles têm a capacidade de reagir facilmente com o ambiente para formar filmes passivos. Poderíamos dizer que eles se tornam resistentes à corrosão precisamente porque não são resistentes à oxidação. Isso porque o óxido formado, de cromo, protege o material.

Em geral, dois tipos de meios são capazes de destruir o filme passivo em aços inoxidáveis: **(1)** meio redutor de ácido e **(2)** meio contendo cloretos (dependendo do teor e temperatura de cloretos). O meio redutor de ácido desestabiliza o filme passivo, causando lacunas de oxigênio, enquanto o meio com cloretos pode desestabilizar o filme capturando cátions metálicos e criando espaços metálicos.

## UM RESUMO SOBRE OS FILMES PASSIVOS:

- A passividade não é um fenômeno exclusivo dos aços inoxidáveis. A maioria dos metais forma filmes passivos.
- Os filmes passivos são extraordinariamente finos. Nos aços inoxidáveis possuem espessura aproximada de 30 a 50 angstroms (um angstrom é o resultado da divisão de 1mm por dez milhões) e isso cria grandes dificuldades para uma interpretação definitiva sobre sua forma e natureza.
- Quanto mais oxidável é um metal, maior é sua tendência para formar filmes.
- A formação desses filmes é favorecida pela presença de meios oxidantes. Os filmes formados em meios oxidantes (como é o caso do ácido nítrico, frequentemente utilizado em banhos de decapagem) são mais resistentes.
- Nos aços inoxidáveis, o filme passivo se forma, aparentemente, pela reação entre a água e o metal-base, e está constituído por um oxi-hidróxido dos metais cromo e ferro.
- Este filme passivo possui duas regiões distintas: uma, mais próxima ao metal, onde predominam os óxidos, e outra, mais próxima do meio ambiente, onde predominam os hidróxidos.
- Ele não é estático: com a passagem do tempo, existe uma tendência ao crescimento dos óxidos (não dos hidróxidos) e também um enriquecimento de cromo.
- O filme passivo dos aços inoxidáveis é muito fino e aderente. Os aços inoxidáveis formam e conservam filmes passivos em uma grande variedade de meios, o que explica a elevada resistência à corrosão destes materiais e abre campo para uma vasta gama de utilizações.
- Os aços inoxidáveis apresentam boa resistência à corrosão em meios oxidantes (que facilitam a formação e a conservação dos filmes passivos).







### Nosso aço inox no coração da nova estrutura de confinamento seguro de Chernobyl

Em 1986, logo após o acidente, um sarcófago de concreto foi construído em torno do reator acidentado da usina de energia nuclear, localizada na Ucrânia, como forma de limitar a dispersão dos materiais radioativos.

Porém, nos últimos anos, foram detectadas rachaduras no sarcófago. Para resolver o problema, as autoridades ucranianas encomendaram a construção de uma armadura gigante de metal na forma de um arco com duas vigas de concreto: o **New Safe Confinement (NSC)**.

Devido aos altos requisitos de resistência à corrosão, durabilidade, contenção da radioatividade e propriedades mecânicas o aço inoxidável foi a opção mais adequada para a confecção da cobertura (no caso, com **aço 316**). A expectativa mínima de vida é de 100 anos.

### 3. Um aliado contra a corrosão

O sucesso do aço inoxidável em ambientes corrosivos está claramente relacionado à facilidade com que esse material forma e retém filmes passivos em uma ampla variedade de meios. Essa característica, aliada a um conjunto de propriedades mecânicas e à boa soldabilidade, explica a diversidade de usos do produto nas indústrias alimentícia e química, nas indústrias de celulose e petróleo, na chamada linha branca e em utensílios doméstico, em sistema de escapamento automotivo, na construção civil e na arquitetura e dentre outras aplicações.



## 3.1. Resistência à corrosão e sensibilização

Em sua vida útil, um dos desafios enfrentado pelos aços inoxidáveis é o da ação corrosiva provocada pelo ânion cloreto, Cl<sup>-</sup>. Dependendo da concentração de cloretos, da temperatura e do pH, três formas de corrosão podem ocorrer: por pites (figura 2), por frestas (figura 3) e sob tensão (figura 4).

A corrosão por pites e a corrosão por frestas são extraordinariamente localizadas e bastante parecidas, pelo menos na forma como se propagam. Na corrosão por frestas é necessário que exista um interstício, criado na construção do equipamento (um problema de projeto) ou resultante do próprio processo produtivo (como uma incrustação ou depósito nas paredes do aço). Os austeníticos possuem melhor resistência que os ferríticos às corrosões por pites e em frestas.

A corrosão sob tensão envolve normalmente três fatores: meio agressivo (presença de cloretos), temperatura e tensões, sejam estas aplicadas ou residuais do processo de fabricação. A corrosão sob tensão é o calcanhar de Aquiles dos aços inoxidáveis austeníticos. Um grande aumento no teor de níquel diminui o risco de corrosão sob tensão. Os aços inoxidáveis ferríticos são imunes a esta forma de corrosão (figura 5).

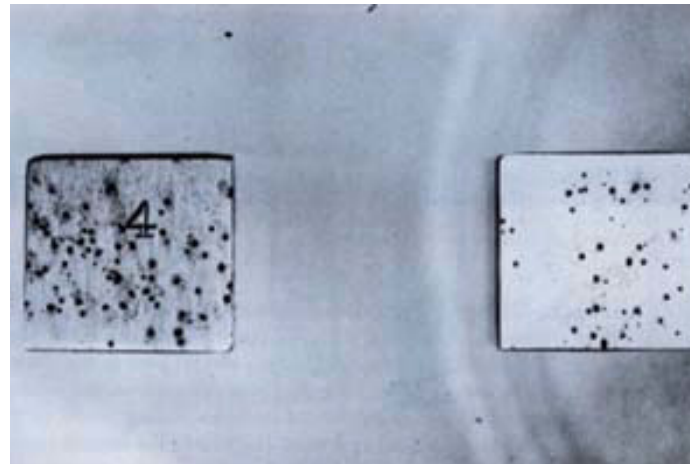


Figura 2

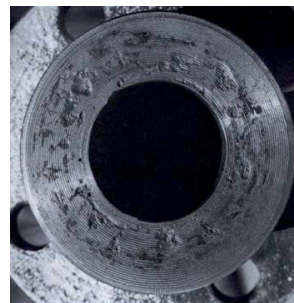


Figura 3



Figura 4

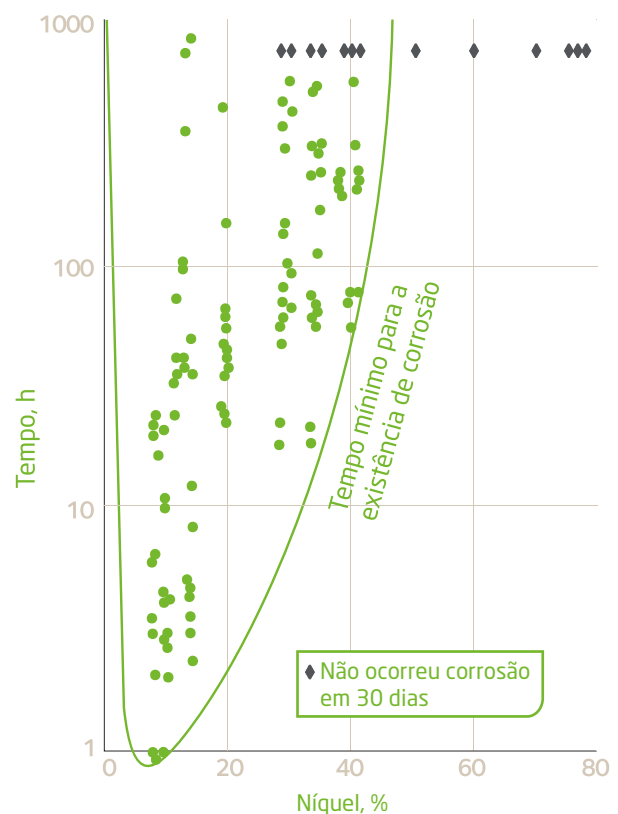


Figura 5





## Sensitização

Quando os aços 304, 316 e 317 são submetidos a temperaturas entre 425° e 850° C, o carbono e o cromo se combinam e se precipitam como carboneto de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ). Esta precipitação ocorre preferencialmente nos contornos dos grãos, o que provoca um empobrecimento de cromo nessas regiões. O fenômeno é conhecido como sensitização.

Um material sensitizado pode ostentar quantidades de cromo tão baixas que as regiões adjacentes aos grãos já não terão a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Como o empobrecimento do cromo ocorre nas adjacências dos contornos de grão, esse tipo de corrosão é conhecido como intergranular.

Os materiais sensitizados são também mais propensos às demais formas de corrosão.

## 4. Aços inoxidáveis: Acabamentos e resistência à corrosão

Como os aços inoxidáveis sofrem várias agressões em sua superfície nas várias práticas industriais a que são submetidos para se transformarem nos produtos para os quais foram especificados, recomendamos prestar muita atenção ao acabamento final das peças fabricadas.

Mas é importante ter em mente que o poder oxidante necessário para um determinado meio formar uma película passiva na superfície do material é sempre maior que o poder oxidante necessário para preservá-lo. Por isso, pode ser conveniente atacar um pouco a superfície dos aços inoxidáveis para estimular a formação de um filme passivo mais robusto.

Por exemplo, para obter superfícies acabadas com o mínimo possível de rugosidade, pode ser necessário e conveniente esmerilha-las ou lixá-las. Outro exemplo: é sempre conveniente remover os óxidos formados nas operações de soldagem com o uso de ácidos na forma de gel ou pasta ou na forma de soluções líquidas. Em particular, o tratamento das superfícies dos aços inoxidáveis (austenítico ou ferrítico) com uma solução de ácido nítrico de 15 a 20% por 20 a 30 minutos ajuda muito a formar um filme passivo mais estável, homogêneo e resistente.



## 4.1. Especificação: O que levar em conta?

Durante a fase de especificação do projeto, um entendimento correto das propriedades dos aços inoxidáveis e do meio em que serão empregados é essencial para a seleção do material apropriado.

O mesmo aço inoxidável, em um determinado meio, pode se comportar de diferentes maneiras, dependendo de seu acabamento. Entre os aços lixados, o que tem menor rugosidade é mais resistente a corrosão, principalmente se considerarmos a corrosão por pites (figura 6). As medições de potenciais de pite em aços inoxidáveis com diferentes acabamentos lixados (120 a 600 *meshes*) demonstram grandes diferenças, que podem levar o mais rugoso a não resistir.

A permanência em ácido nítrico (usado em banhos de decapagem) melhora muito a resistência à corrosão. Quanto mais tempo em solução de ácido nítrico, mais resistente o material se torna (ver figura 7). Nesse caso, o filme passivo que se forma é muito superior ao de aço inoxidável não tratado com ácido nítrico.

Em uma operação de lixamento, o filme passivo é removido. Considerando que este filme é formado pela reação entre a liga e a água, entendemos que o mesmo volta a se formar pela condensação da umidade do ar sobre a superfície metálica, que é sempre considerada uma superfície fria, favorável à condensação. Mas o filme só é formado se as condições ambientais o permitirem. A água ataca a superfície metálica e dois mecanismos diferentes podem ocorrer: a formação do filme passivo ou (dependendo do meio ambiente e dos contaminantes) a dissolução pela água, com corrosão.

O jateamento, por exercer um efeito de compressão, melhora a resistência à corrosão sob tensão dos aços inoxidáveis austeníticos, mas, ao mesmo tempo, ao aumentar a rugosidade da superfície, faz com que a resistência à corrosão por pites diminua.

Os materiais lixados e também alguns acabamentos polidos possuem mais tendência a oxidação que os materiais com acabamento 2B, particularmente em aplicações com temperaturas superiores a 200°C.

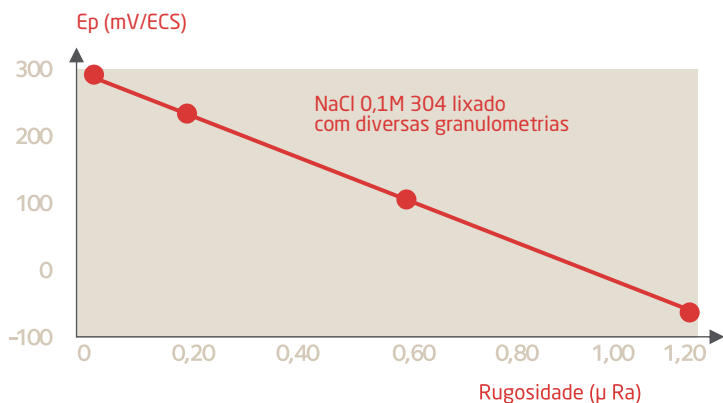


Figura 6

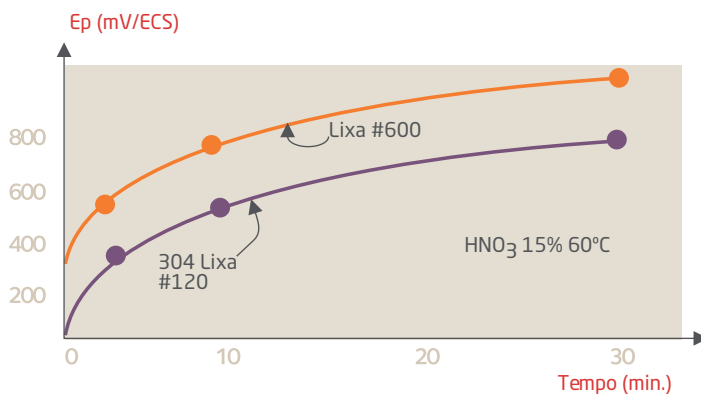


Figura 7



aperam