



Tema: Corrosão

INFLUÊNCIA DA PORCENTAGEM DA FASE FERRITA DELTA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO*

Carolina Passanante¹
 Mariana Perez de Oliveira²
 Wilmar Calderón Hernandez³
 Duberney Hincapié Ladino³
 Neusa Alonso-Falleiros⁴

Resumo

Aços Inoxidáveis Supermartensíticos surgiram na indústria petroquímica como um material alternativo para confecção de dutos, devido principalmente ao sinergismo de suas propriedades mecânicas e de corrosão. Com esta nova demanda, tornou-se necessária a caracterização deste material em suas diversas propriedades, destacando-se neste trabalho o efeito da microestrutura na resistência à corrosão. Objetivou-se, portanto, o estudo da resistência à corrosão por pite de um aço inoxidável supermartensítico 13Cr-5Ni-2Mo-Nb em função da fração volumétrica de ferrita-delta (δ) presente na microestrutura. A variação da ferrita-delta foi alcançada através de tratamentos de recozimento, a 1.050°C, durante diferentes tempos (de 0,5h a 48h). As amostras foram submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica em eletrólito contendo 3,5% NaCl, naturalmente aerado. Quantificou-se, ainda, a porcentagem de ferrita em cada uma das condições através de ataque eletrolítico com solução 20% NaOH. Os resultados obtidos evidenciaram a diminuição desta fase com o aumento do tempo de recozimento, chegando praticamente à sua eliminação com tratamento de 48h. Paralelamente, a resistência à corrosão por pite deste aço foi melhorada de modo proporcional à diminuição da fase ferrita, resultando em um aumento de aproximadamente 115 mV da pior para a melhor condição, comprovando que, de fato, a presença de ferrita-delta prejudica as propriedades de resistência à corrosão localizada.

Palavras-chave: Aços Inoxidáveis Supermartensíticos; Corrosão por Pite; Ferrita-Delta.

INFLUENCE OF DELTA-FERRITE PHASE PERCENTAGE IN THE PITTING CORROSION RESISTENCE OF A SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL

Abstract

Supermartensitic Stainless Steels have appeared at the petrochemical industry as an alternative material for pipelines production, due to the synergism of its mechanical and corrosion properties. With this new demand, a characterization of the different properties of this steel became necessary, among them the microstructure effect on the corrosion resistance. So, the aim of this work was study the pitting corrosion resistance of a 13Cr-5Ni-2Mo-Nb supermartensitic stainless steel as a function of delta-ferrite phase percentage at the microstructure. The changes of delta-ferrite volume fraction was achieved through annealing treatments (1,050°C) with different times, by 4h up to 48h. The samples were submitted for potentiodynamic polarization, using a 3,5% NaCl electrolyte, with no deaeration. The delta-ferrite was quantified by optical microscopy, using electrolytic etching (20% NaOH) to reveal this phase. Obtained results showed a decrease of delta-ferrite percentage with increasing annealing time, reaching an almost free delta ferrite microstructure for 48h treatment. At the same time, the pitting corrosion resistance of this steel was improved proportionally to the delta-ferrite elimination, showing an average of 115 mV by the worst to the best condition, evidencing that the delta-ferrite phase present in the microstructure is detrimental to localized corrosion properties.

Keywords: Supermartensitic Stainless Steel; Pitting Corrosion; Delta-Ferrite.

¹ Engenheira Metalúrgica, Graduada, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP, Brasil.

² Engenheira Metalúrgica, Mestrando, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, São Paulo, SP, Brasil.

³ Engenheiro Mecânico, Doutorando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Engenheira Metalúrgica, Doutora, Docente, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da USP, São Paulo, SP, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos, materiais de uso recente na indústria petroquímica, vêm sendo estudados buscando-se determinar suas propriedades físicas e químicas mediante exposição a diferentes condições de serviço. Os principais ramos de estudo deste aço encontrados hoje na literatura são soldabilidade e propriedades mecânicas, seguidos por estudos de resistência à corrosão em meios contendo cloretos, H_2S e CO_2 [1,2]. Entretanto, os efeitos da microestrutura em função de tratamentos térmicos nestes aços são, ainda, pouco explorados.

Para aços inoxidáveis em geral, existe uma ampla gama de elementos de liga utilizados buscando-se diversas melhorias [3], tal o Nb, por exemplo, que age como refinador de grão para obterem-se melhores propriedades mecânicas, e sequestrador de carbono (preferencialmente ao cromo) para evitar problemas relacionados à corrosão intergranular [4]. A presença de elementos de liga influencia as fases presentes no aço, sendo que uma pequena variação do teor de um elemento pode fazer com que o sistema entre em um campo de estabilidade de outra fase, alterando consideravelmente a microestrutura final. Um exemplo é o surgimento de ferrita-delta em matrizes martensíticas, uma fase metaestável a temperatura ambiente, rica em cromo e outros elementos ferritizantes, proveniente do processo de solidificação do material [5].

Encontram-se resultados de pesquisas realizadas com aços inoxidáveis austeníticos que relatam um efeito prejudicial da fase ferrita-delta na resistência à corrosão por pite, devido principalmente ao empobrecimento local de cromo da matriz austenítica ao redor das ilhas de ferrita e ao aumento da área de interfaces δ/γ , fatores estes que tornam essas regiões sítios preferenciais para nucleação de pites. [6,7]

Para aços inoxidáveis supermartensíticos, encontra-se na literatura poucos dados sobre ferrita-delta, sempre relacionados à sua presença em juntas soldadas, devido à fusão e conseqüente nucleação desta fase. Carrouge e Bhadeshia [8] constataram que a presença de ferrita-delta na microestrutura martensítica diminui a energia absorvida no impacto e aumenta a temperatura de transição dúctil-frágil de um aço 13Cr-6,5Ni-2,5Mo. Ainda, realizaram análises através de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e observaram que as ilhas de ferrita encontradas na microestrutura possuem maiores teores de cromo e molibdênio (elementos ferritizantes) do que a matriz martensítica, conforme mostrado na Tabela 1. Wang et. al. [9] obtiveram as mesmas constatações para um aço 12,5Cr-4,5Ni-0,5Mo-Ti. A Figura 1 mostra um diagrama de fases para tal composição, calculado pelos autores através do uso do software Thermo-Calc, onde é possível observar um campo expandido de ferrita-delta para temperaturas acima de, aproximadamente, 1300°C. Kondo et. al. [10] afirmam ainda que esta fase em meio a uma matriz martensítica também é prejudicial à corrosão sob tensão em presença de sulfeto.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Tabela 1. Teores aproximados de Cr, Ni e Mo (% em massa) obtidos por Carrouge e Bhadeshia [8] através de EDS. Adaptado

Fase	Composição		
	Cr	Ni	Mo
Ferrita-Delta	13,5 ± 0,9	4,8 ± 1,0	2,6 ± 0,4
Martensita (Matriz)	11,7 ± 0,3	7,0 ± 0,4	1,7 ± 0,2

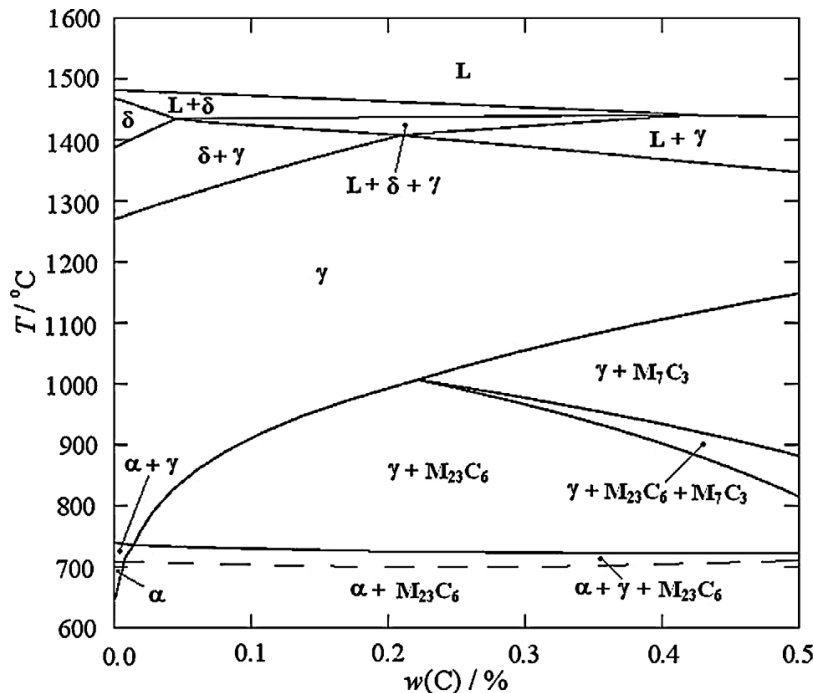


Figura 1. Diagrama de fases para um aço 12,5Cr-4,5Ni-0,5Si-0,6Mn-0,5Mo, calculado por Wang et. al. através do software Termo-Calc. [9]

Quanto às propriedades mecânicas, Subramaniam et. al. [11] estudaram um aço 13Cr-5Ni-2Mo-Nb em função da temperatura de revenimento, constatando que a temperatura de 600°C, para tratamentos com duração de 2 horas, apresentam o melhor conjunto de propriedades. Antes dos tratamentos de revenimento, os autores fizeram um tratamento de normalização a 1050°C durante 30 minutos, seguido de têmpera, obtendo uma microestrutura totalmente martensítica. Ainda, concluíram que a adição de Nb ao aço eleva a resistência à corrosão por pite.

Baseado nestas informações encontradas sobre aços inoxidáveis supermartensíticos, buscou-se neste trabalho complementar os dados já existentes através do estudo da influência da fase ferrita-delta na resistência à corrosão do material em meios contendo cloreto, a fim de determinar se esta heterogeneidade microestrutural é prejudicial ao material em questão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado para este trabalho de pesquisa foi uma chapa de aço inoxidável supermartensítico doada pelas instituições *Mc Master University* e *North Eastern University of China*, laminada a quente, com espessura final de 12mm. A composição química deste aço é apresentada na Tabela 2.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Tabela 2. Composição química do aço inoxidável supermartensítico

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti
0.022	0.41	0.48	0.016	0.006	12.91	5.16	2.05	0.01	0.11	0.0043

2.1 Tratamentos Térmicos

A variação da fração volumétrica de ferrita-delta nas amostras ensaiadas foi possível através de tratamentos térmicos de recozimento, a 1050°C, durante diferentes tempos: 0,5h, 4h, 8h, 16h, 24h e 48h. Ambos os tratamentos foram realizados em atmosfera inerte de argônio. As amostras tratadas foram usinadas até a forma de barras, com seção transversal quadrada de 1 cm de lado, recozidas, temperadas ao ar, seguido de revenimento durante 2 horas a 600°C com resfriamento em óleo.

2.2 Ensaio Eletroquímico

Após as etapas de tratamento térmico, as amostras foram cortadas em cubos, embutidas em resina de cura a quente e lixadas até #600. Em seguida, foram realizados ensaios de resistência à corrosão por pite em eletrólito contendo 0,6M NaCl (3,5% em massa) em água destilada e deionizada, naturalmente aerado, através do método de polarização potenciodinâmica. As curvas foram levantadas com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, sem sobretensão, imposta a partir do potencial de circuito aberto. Os ensaios foram realizados em um Potenciostato da PAR, modelo 273A, a temperatura ambiente (22°C, $\pm 2^\circ\text{C}$). O eletrodo de referência utilizado foi o de Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) e o contra-eletrodo foi um fio de platina.

2.3 Metalografia

Para a quantificação da fase ferrita-delta, as amostras foram lixadas até #1200, polidas com pasta de diamante até 1 μm e suas microestruturas foram reveladas através de ataque eletrolítico com 20%NaOH como eletrólito. As imagens foram obtidas através de microscopias ótica e eletrônica de varredura. Por fim, a fração volumétrica da fase ferrita-delta foi quantificada através do software Image J, disponível nos computadores do PMT/EPUSP.

3 RESULTADOS

Em primeiro lugar, foi feito um exame metalográfico na amostra Tal Como Recebida (TCR), para efeito de conhecimento. Sua microestrutura é apresentada na Figura 2. A Figura 3 mostra a microestrutura das amostras recozidas por diferentes tempos, temperadas e revenidas como descrito no item 2 deste trabalho, apresentando a evolução da fração volumétrica da fase ferrita com o tempo de tratamento. É possível observar, em ambas as figuras, a presença de inclusões não metálicas (fase escura arredondada) e grãos de ferrita-delta (fase escura alongada na direção de laminação do material).

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

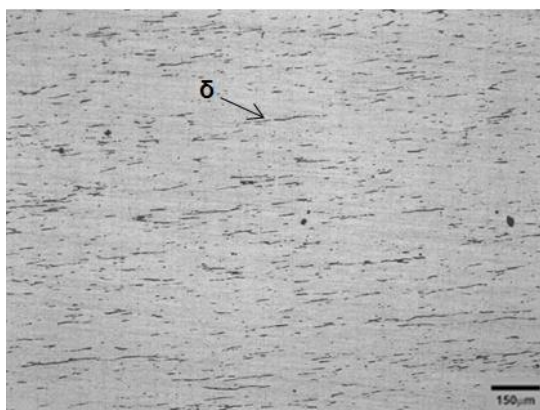


Figura 2. Amostra tal como recebida. Ataque eletrolítico com eletrólito contendo 20%NaOH, microscopia ótica, 100x.

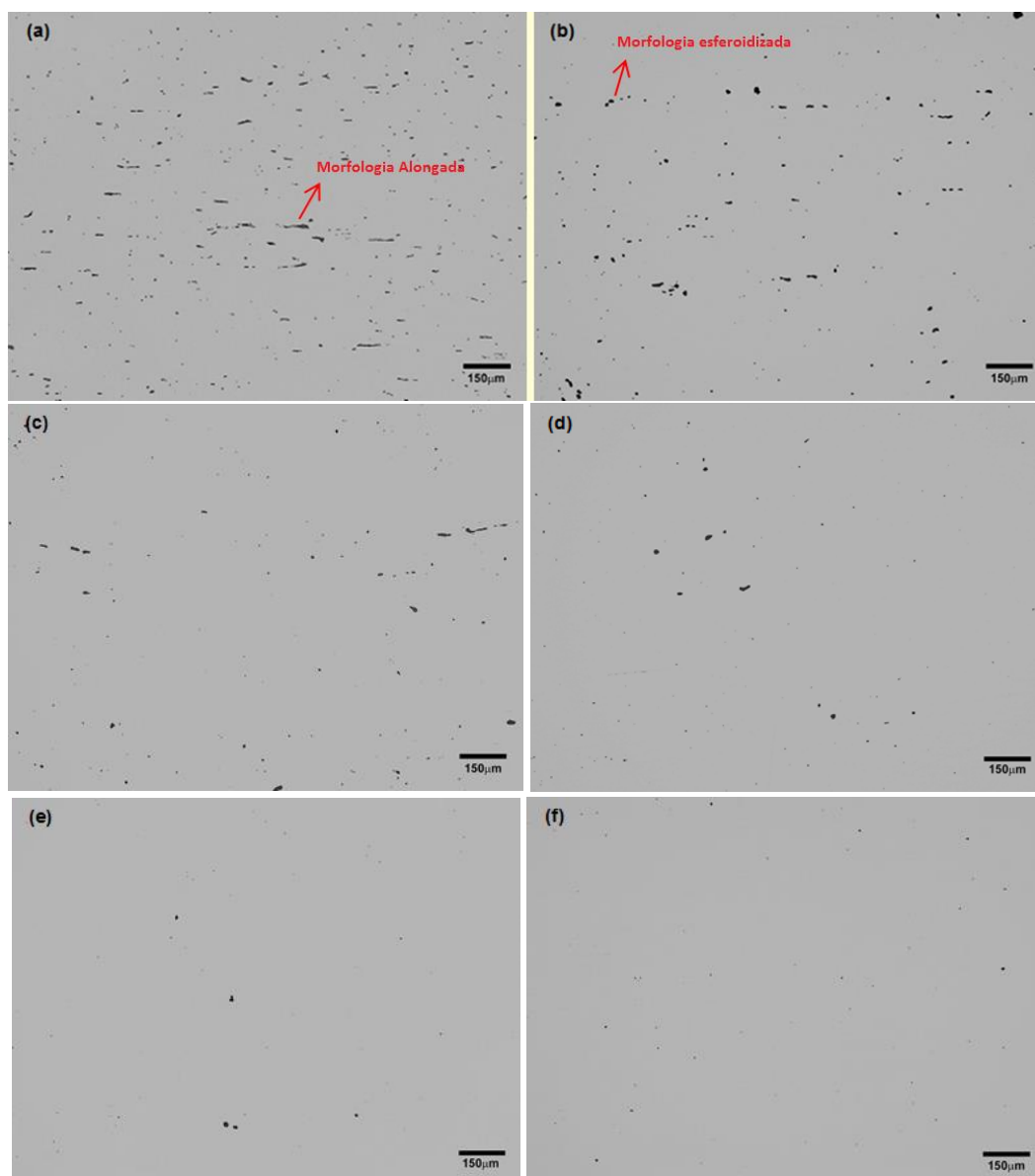


Figura 3. Presença de ferrita-delta (fase escura). Ataque eletrolítico com eletrólito contendo 20%NaOH, microscopia ótica, 100x. (a) Amostra recozida por 0,5 hora. Destaque para a morfologia alongada da fase ferrita-delta; (b) Amostra recozida por 4 horas. Destaque para a morfologia esferoidizada da ferrita-delta; (c) Amostra recozida por 8 horas; (d) Amostra recozida por 16 horas; (e) Amostra recozida por 24 horas; (f) Amostra recozida por 48 horas.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

A Figura 4 mostra graficamente o decaimento da fração de ferrita-delta em função do tempo de recozimento, até praticamente sua eliminação a 48 horas de tratamento.

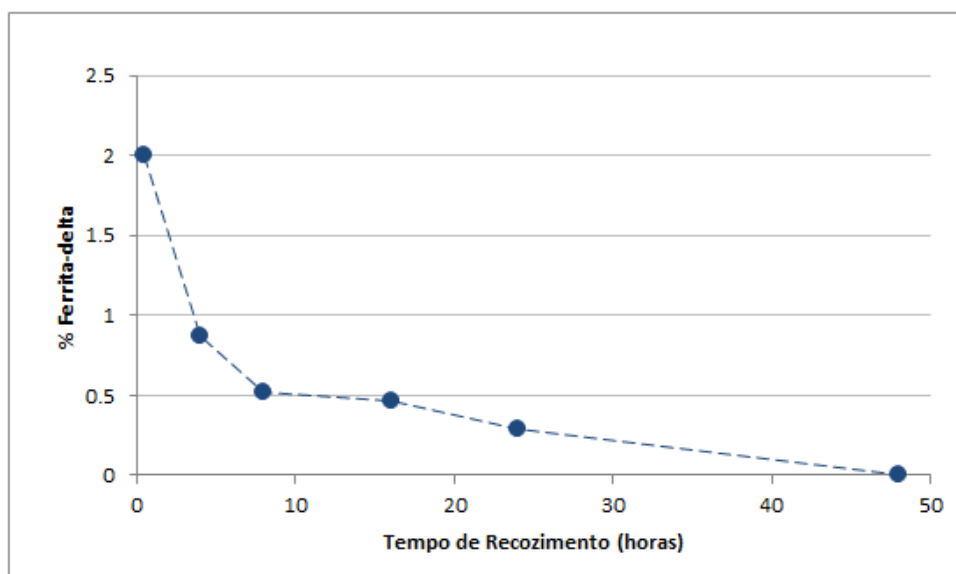


Figura 4. Evolução da fração volumétrica de ferrita-delta com o aumento do tempo de recozimento.

Para avaliar a influencia da fase ferrita na resistência à corrosão por pite, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica. A Figura 5 apresenta uma curva de polarização para cada condição de ensaio. A morfologia dos pites encontrados é apresentada na Figura 6.

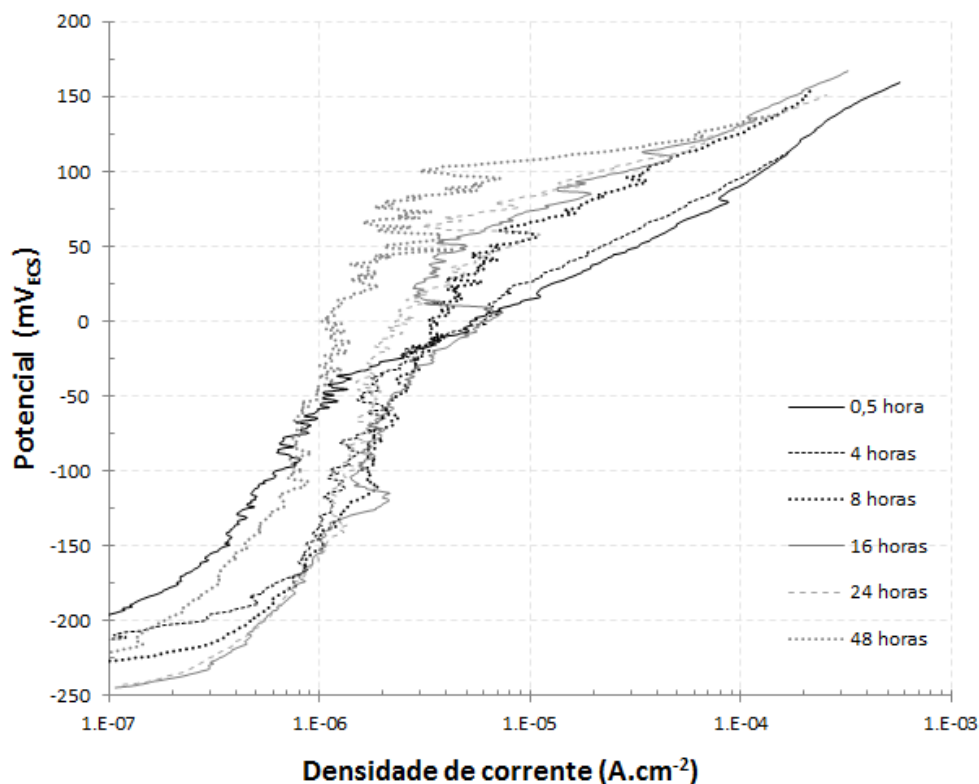


Figura 5. Curvas de Polarização Potenciodinâmica para amostras recozidas por diferentes tempos. Eletrólito: 0,6M NaCl.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

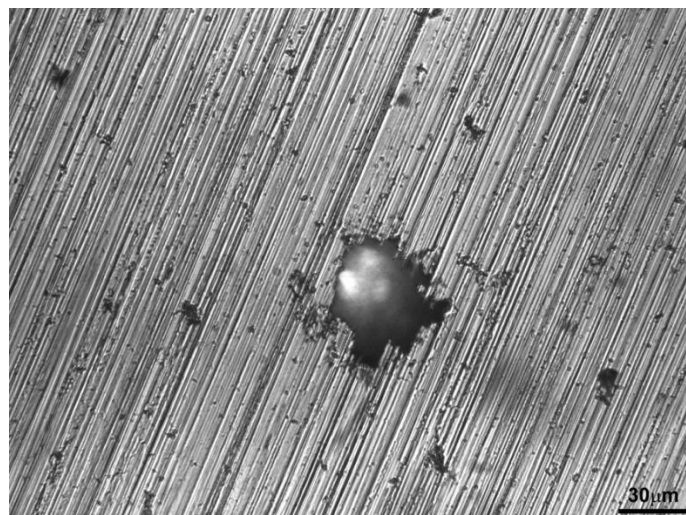


Figura 6. Morfologia dos pites encontrados após os ensaios de Polarização Potenciodinâmica. Aumento de 500x, microscópio ótico. Amostra recozida a 0,5 hora, tal como ensaiada. Acabamento superficial em lixa #600.

A Tabela 3 mostra os valores de potencial de pite e seus respectivos valores de desvio padrão, obtidos através dos ensaios de polarização potenciodinâmica, para os diferentes tempos de recozimento. Para a obtenção destes valores, foram realizados 5 ensaios em cada condição. A Figura 7 representa, graficamente, os valores desta tabela.

Tabela 3. Valores de potencial de pite obtido para as amostras TCR e recozidas por diferentes tempos.

Potencial de Pite	0,5 horas	4 horas	8 horas	16 horas	24 horas	48 horas
Média	-15	-19	63	70	89	95
Desvio Padrão	68	62	35	41	44	19

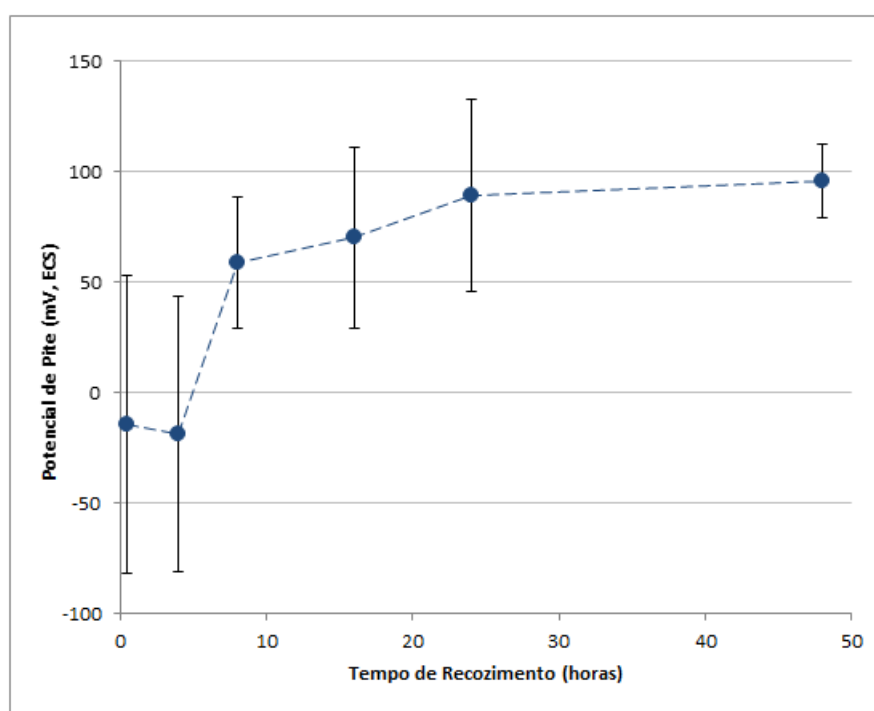


Figura 7. Valores de potencial de pite para as amostras recozidas por diferentes tempos.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

4 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos mostraram que a eliminação da ferrita-delta é possível através do aumento do tempo de recozimento, etapa esta controladora do processo, caracterizada pela difusão dos átomos de Fe e elementos de liga. A partir da análise dos vários tempos de recozimento, pode-se observar, além da diminuição gradual da fase ferrita, a formação de uma morfologia esferoidizada desta fase, fenômeno este característico de sistemas controlados por difusão que resulta na diminuição de interfaces, buscando-se um estado de menor energia.

Quanto à influência da microestrutura na resistência à corrosão por pite, encontrou-se uma diferença de aproximadamente 115 mV da condição recozida a 0,5 hora (2% de ferrita delta na microestrutura) para a condição recozida a 48 horas (microestrutura 100% martensítica), evidenciando que a presença desta fase interfere negativamente na resistência à corrosão. Na Figura 7, apresentada anteriormente, observa-se o comportamento das diferentes amostras no meio agressivo, onde os valores elevados de desvio padrão para as microestruturas contendo ferrita mostram a instabilidade que esta fase impõe ao sistema, dado que a condição livre de ferrita (48 horas de recozimento) apresentou baixa dispersão: ± 19 mV para a ausência de ferrita contra ± 68 mV para 2% de ferrita.

Como citado pelas referências [6, 7], espera-se que a fase ferrita-delta tenha um teor maior de cromo que a matriz martensítica. Como esta ferrita é proveniente da fase líquida, durante a solidificação, a difusividade do elemento cromo é favorecida, sendo este elemento consumido pelo crescimento do grão de ferrita, o que possibilita um empobrecimento local de seu teor no líquido circundante ao novo grão, que se transformará futuramente em austenita com a continuidade da solidificação. Além deste possível empobrecimento em cromo, existe ainda como agravante a instabilidade característica das interfaces (regiões preferencialmente atacadas quimicamente).

Os resultados obtidos neste trabalho confirmam a existência destes fatos apresentados, sendo as regiões imediatamente vizinhas aos grãos de ferrita-delta consideradas sítios preferenciais de nucleação de pites. Tal evidência é constatada por três principais motivos: (i) a elevação do potencial de pite com a eliminação da ferrita, o que indica a diminuição de interfaces e a homogeneização de cromo da matriz reaustenitizada; (ii) a morfologia esferoidizada dos grãos de ferrita delta (como destacado na Figura 3) com o aumento do tempo de tratamento, buscando minimizar a quantidade de interfaces; (iii) a elevada dispersão dos resultados para os sistemas considerados mais instáveis (heterogeneidade microestrutural + alta quantidade de interfaces) frente à baixa instabilidade do sistema considerado estável (homogeneidade microestrutural + baixa quantidade de interfaces).

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados, foi possível concluir que a existência da fase ferrita-delta na microestrutura do aço inoxidável supermartensítico é prejudicial à resistência à corrosão por pite. Atribuiu-se este enfraquecimento ao empobrecimento local de cromo na matriz devido aos grãos ferríticos e à elevada quantidade de interfaces δ/γ . Além disso, concluiu-se que tais interfaces são sítios preferenciais de nucleação de pites, constatação feita principalmente devido à alta dispersão dos resultados para os sistemas com maior quantidade de interfaces.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e à Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo (FUSP) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelos esforços despendidos para que a realização desta pesquisa fosse possível.

REFERÊNCIAS

- 1 Dhooge A, Deleu E. Weldability and fracture toughness of three martensitic 13% Cr stainless steel grades. Stainless Steel World 99 Conference. 1999; p.355.
- 2 Griffiths A, Turnbull A. Corrosion and cracking of weldable 13 wt-%Cr martensitic stainless steels for application in the oil and gas industry. Corrosion Engineering, Science and Technology. 2003;38(1):21-50.
- 3 Myers LP. Effect of chromium on the structure and properties of stainless steels; Snape E. Effect of Nickel on the structure and properties of wrought and cast stainless steels; Carson RO, Graham RG. Effect of Molybdenum on the structure and properties of wrought and cast stainless steels; Lula RA, Bernstein IM. Residual and minor elements in stainless steels. In: Peckner D, Bernstein IM. Handbook of Stainless Steels. New York: McGraw-Hill Book Company; 1977. Cap. 11-14.
- 4 DeArdo AJ. Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel. In: Niobium – Science & Technology. Proceedings of the International Symposium Niobium 2001 (Niobium 2001 Limited); 2001; Florida, USA. p.427-500.
- 5 Sedriks AJ. Composition, Structure and Mechanical Properties. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 1996. Corrosion of Stainless Steels (Second Edition); p.16-18.
- 6 Manning PE, Duquette J. The effect of temperature (25°–289°C) on pit initiation in single phase and duplex 304L stainless steels in 100 ppm Cl⁻ solution. Corrosion Science. 1980;20:597-609.
- 7 Szklarska-Smialowska Z. Pitting Corrosion of Metals. NACE. 1986; Houston, TX.
- 8 Carrouge D, Bhadeshia HKDH, Woollin P. Effect of δ-ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. Science and Technology of Welding and Joining. 2004;9(5):377-389.
- 9 Wang P, Lu SP, Xiao NM, Li DZ, Li YY. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr–4Ni martensitic stainless steel. Materials Science and Engineering A. 2010;527:3210-3216.
- 10 Kondo K, Ogawa K, Amaya H, Ueda M, Ohtani H. Development of weldable super 13Cr martensitic stainless steels for flowline. In: The International Society of Offshore and Polar Engineers. Proceedings of The Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference; 2002; Kitakyushu, Japan. p.303-309.
- 11 Xiaoping M, Lijun W, Oliveira MP, Chunming L, Subramanian S. Baosteel BAC 2013. H-95 – H105.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.