

O EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA Nb E Ti NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE NOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS¹

C.A.D Rodrigues²
C. A. R Gouvêa²
J. M. D. A. Rollo²
G. Tremiliosi-Filho³

Resumo

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (SuperMartensitic Stainless Steels-SMSS), exibem melhores propriedades de resistência mecânica, soldabilidade e resistência à corrosão, quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais. Aços SMSS microligados com Nb ou Ti foram estudados neste trabalho quanto ao aspecto de resistência a corrosão. Assim, estudos da resistência à corrosão por pite em água do mar sintética, foram realizados para três aços inoxidáveis supermartensíticos microligados com Nb (SMSS/Nb), com Ti (SMSS/Ti) e não microligado (SMSS), que serviu como referência de comparação. Adicionalmente, uma análise comparativa da morfologia dos filmes superficiais crescidos durante os ensaios de corrosão, também foi realizada. Os ensaios de corrosão foram feitos por polarização anódica, em água do mar sintética, com clorinidade de 2×10^4 ppm e em um pH de 8,2. O aço SMSS/Nb apresentou uma significativa resistência à corrosão, exibindo um potencial de pite da ordem de 1,1 V. Isto indica que o elemento Nb contribuiu efetivamente na melhora da resistência à corrosão e na estabilização do filme passivo, quando comparado aos outros dois aços aqui estudados. O filme protetor formado sobre o aço SMSS/Nb apresentou nas suas fases iniciais de crescimento, uma estrutura do tipo dendrítica, estável e sua espessura final foi da ordem de 2 μm . Os potenciais de pite para os aços SMSS/Ti e SMSS, foram de 0,215 V e 0,245 V, respectivamente, valores muito inferiores ao exibido pelo aço SMSS/Nb. Apesar, do aço não microligado apresentar um potencial de corrosão levemente superior ao do SMSS/Ti, o filme formado sobre o aço ao Ti mostrou maior estabilidade que sobre o aço não microligado.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis supermartensíticos; Nióbio; Titânio; Corrosão; Potencial de Pite.

EFFECT OF ELEMENTS Nb AND Ti ON PITTING POTENTIAL OF SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEELS

Abstract

The new class of supermartensitic stainless steels (SMSS), exhibit higher mechanical strength, toughness, weldability and corrosion resistance properties when compared to martensitic stainless steels. This work presents detailed investigations of pitting corrosion and the surface morphology of the anodic film formed on SMSS with and without microalloyed Nb or Ti. The study was carried out in synthetic seawater. The pitting corrosion potential observed for SMSS/Nb was of the order of 1.1 V, while for SMSS/Ti was of 0.215 V and for non-microalloyed SMSS was of 0.245 V. From the pitting potentials it is clear to infer that the presence of microalloyed Nb, is very effective in the stabilization of the passive film. The film formed on SMSS/Nb shows a dendrite growth and reaches a thickness of 2 μm . On the other hand, although the SMSS with and without microalloyed Ti show similar pitting corrosion resistance and pitting potential, the film growth on the microalloyed steel with Ti exhibits better performance.

Key words: Supermartensitic stainless steels; Niobium; Titanium; Pitting potential; Corrosion.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Dep. de Materiais, Aeronáutica e Automobilística – EESC.

³ Instituto de Química de São Carlos – IQSC

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis supermartensítico (SuperMartensitic Stainless Steels - SMSS), são elaborados com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo. Apresentam composição química nominal de 12 - 13 % de Cr, 4 - 6 % de Ni, 0,5 - 2,5 % de Mo, e baixos teores de carbono ($\leq 0,02$ %), nitrogênio, fósforo e enxofre ($\leq 0,003$ %).⁽¹⁻⁵⁾ Sua preparação segue a rota convencional de fundição a vácuo e os tratamentos térmico-mecânicos são os usuais aplicados aos aços inoxidáveis. Possuem valores superiores em propriedades mecânicas, soldabilidade e resistência à corrosão, quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais.⁽⁶⁻⁸⁾ Estes aços são bastante utilizados em componentes de equipamentos nas indústrias químicas, petroquímicas e mais recentemente em gasodutos e oleodutos. Principalmente pela boa relação entre a ductilidade e a resistência à corrosão em diversos meios, aliada ao seu menor custo quando comparado a um aço inoxidável Duplex usado para a mesma finalidade.

A resistência à corrosão por pite dos aços martensíticos, em solução de água do mar sintética, é baixa e apresenta potencial de pite da ordem de 100 - 140 mV, e seu valor do PRE = % Cr + 3,3 % Mo + 20 % N (pitting resistance equivalent number), é de 13, enquanto que nos aços supermartensítico é da ordem de 20. Este aumento deve se traduzir em um crescimento nos valores do potencial de resistência à corrosão, devido a presença do elemento Mo, que contribui para o aumento do PRE, o que combinado ao baixo teor de carbono, que evita a formação de fases ferríticas, que facilitam os processos corrosivos. Entretanto, para o aço SMSS de composição química contendo 0,027 % de C, 10,5 % de Cr, 6,1 % de Ni, 2,5 % de Mo, 0,001 % de S, 0,018 % de N e 0,06 % de P, no estado laminado, temperado, revenido, e que apresenta fases ferríticas, apesar de ter um PRE de 20, mostrou um potencial de resistência à corrosão de por pite de apenas 0,149 V (valor similar ao aço martensítico), em água do mar sintética com concentrações de 2×10^4 ppm de íons cloretos, pH de 7,6 e em temperatura ambiente.⁽⁹⁾ Esta similaridade de comportamento entre o SMSS e o aço martensítico foi atribuída a presença da fase ferrítica.

A resistência à corrosão por pite desta classe de aço tem sido estudada com eletrólitos que simulam água do mar com altas concentrações de cloretos. A clorinidade da água do mar artificial é normalmente mais agressiva do que em águas naturais, segundo Olsen.⁽¹⁰⁾ Quando o metal é exposto à água do mar em temperaturas abaixo de 40°C, ocorre a formação de um bio-filme sobre a superfície, aumentando a diferença de potencial entre a área catódica e anódica o que acarreta em um aumento na densidade da corrente de corrosão. Para aços inoxidáveis contendo baixos teores de elementos de liga, este filme pode conduzir a iniciação e rápida propagação da corrosão por pite.

Este trabalho apresenta os resultados do estudo de corrosão de três aços inoxidáveis supermartensíticos, sem fases ferríticas, microligados com Nb, Ti ou não microligado, o qual serviu de padrão de referência de comparação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os três aços inoxidáveis SMSS aqui estudados, microligado com Nb, Ti ou não microligado, foram preparados e laminados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CPqD, da Indústria Villares Metals S. A. Na Tabela 1, estão apresentados os valores das composições químicas obtidas por espectrometria de massa atômica.

Tabela 1. Composição química dos três aços inoxidáveis SMSS, microligado com Nb (SMSS/Nb), com Ti (SMSS/Ti) e não microligado (SMSS). Dados em % em massa.

Aço	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	S	P	
SMSS	12,50	5,05	2,12	0,013	0,30	0,18	0,0014	0,005	
SMSS/Nb	12,50	5,36	2,10	0,019	0,31	0,21	0,0010	0,005	<u>Nb</u> 0,20
SMSS/Ti	12,50	5,39	2,09	0,017	0,30	0,30	0,0010	0,005	<u>Ti</u> 0,13

OBS: $N < 0,0010$ %.

A resistência à corrosão por pite foi avaliada através de ensaios eletroquímicos, empregando-se a técnica de polarização cíclica anódica em solução de água do mar sintética, com 2×10^4 ppm de íons cloretos e pH 8,2, na temperatura de $28 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$), preparada segundo a norma ASTM D 1141 (94). Os estudos foram realizados empregando-se o equipamento Voltalab PGL-402. Inicialmente, as amostras eram pré-condicionadas mantendo-as por um tempo de 15 minutos dentro da solução de trabalho, sem aplicação de potencial, para se obter uma estabilização no potencial de circuito aberto. Após este procedimento de condicionamento, iniciou-se o ensaio efetivo de corrosão, aplicando-se uma varredura anódica, a partir do potencial de circuito aberto, a uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} , segundo a norma ASTM G 61 (91). As amostras usadas para os estudos morfológicos dos filmes superficiais crescidos sob anodização do eletrodo, foram preparadas segundo condições de potencial e tempo de polarização, extraídas diretamente das diferentes regiões das curvas de polarização, ou seja, (i) aços SMSS não microligado e microligado com Ti, empregou-se duas condições de potenciais anódicos, uma para observar-se o início da formação do filme anódico (potencial de 0,0 V por 30 minutos), e outra para observar-se início do processo de formação de pites (potencial de 0,240 V por 15 minutos), e (ii) aço SMSS/Nb, neste caso foram empregadas três condições de potenciais anódicos, 0,0 V por 30 minutos, para observar o início da formação do filme; 0,6 V por 15 minutos, para medir a espessura do filme anódico e 1,2 V por 15 minutos para observar o processo de formação de pites. As observações microestruturais antes e após todos os ensaios dos materiais foram realizadas por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e microanálise por energia dispersiva de raios X (EDS).

3 RESULTADOS

A Figura 1(a–d), mostra as microestruturas iniciais dos aços supermartensíticos microligados, SMSS/Nb e SMSS/Ti, no estado temperado e revenido. As macroestruturas são compostas de martensita revenida, Figura 1 (a e c), e precipitados de carbonitreto de Nb e Ti, com tamanhos médios da ordem de 40 nm, Figura 1 (b e d). O aço não microligado apresenta uma microestrutura similar a dos aços microligados, entretanto, sem a presença de carbonitreto, aqui não apresentada.

A Figura 2, mostra as curvas de polarização obtidas para os três aços estudados, de onde se extraiu os valores dos potenciais de pite (E_{pite}) e corrosão (E_{corr}), que estão apresentados na Tabela 2.

Nota-se uma grande diferença entre os perfis das três curvas de polarização, especialmente entre o aço SMSS/Nb com relação aos aços SMSS/Ti e SMSS (ver Figura 2). O aço não microligado apresenta um comportamento anódico mais complexo que os microligados, ou seja, observa-se para o mesmo três regiões com distintas inclinações de Tafel, 162 mV/dec (entre $-0,290$ V e $+0,090$ V), 333 mV/dec (entre $+0,090$ V e $+0,220$ V) e 62,6 mV/dec (acima de $+0,220$ V). O inverso da inclinação é proporcional a taxa de corrosão. Na primeira região, apesar da presença de um filme de passivação, a taxa de corrosão é significativa. Diminui para a metade do seu valor inicial, quando o potencial atinge um valor de $+0,090$ V, possivelmente pelo envelhecimento e conseqüente aumento da capacidade de proteção do filme residente.

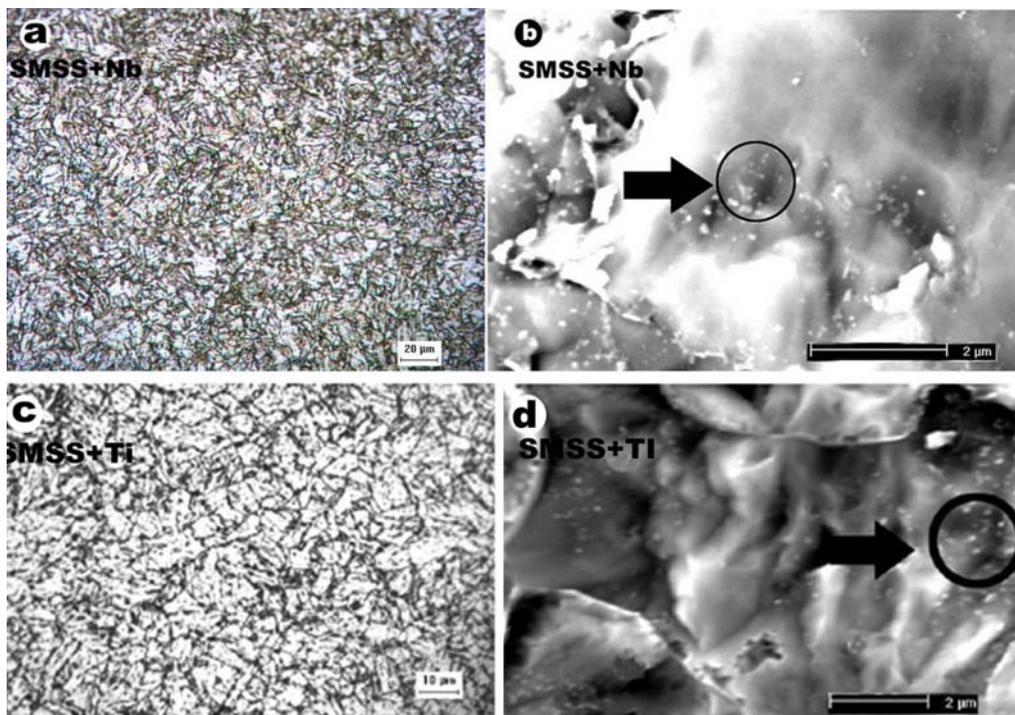


Figura 1. (a e c), Microestrutura martensítica, no estado temperado e revenida dos aços SMSS/Nb e SMSS/Ti, (MO), e (b e d), precipitados de carbonitreto de Nb e Ti, com tamanho em torno de 40 nm, (MEV). Ataque químico: Vilella.

Finalmente, acima de 0,220 V, novo processo agressivamente corrosivo se estabelece, com possível formação de pites. O aço SMSS/Ti, apresenta duas inclinações de Tafel no ramo anódico da curva de polarização, a primeira é da ordem de 352 mV/dec, mostrando que desde o início do ramo anódico formou-se um filme de passivação, que parcialmente inibe a corrosão e que se mantém até o processo altamente corrosivo que se estabelece acima de + 0,215 V, onde a curva adquire uma inclinação muito baixa ($\rightarrow 0$), ilustrando um forte processo corrosivo com formação de pites. Por outro lado, o aço SMSS/Nb exibe três inclinações, uma no início do ramo anódico de 317 mV/dec, ilustrando um processo de corrosão pouco intenso devido a presença de um filme, seguido por uma inclinação muito alta ($\rightarrow \infty$), entre + 0,140 V e + 1,0 V, que ilustra uma passivação efetiva, cujo filme protege totalmente a superfície metálica e finalmente, uma inclinação muito baixa ($\rightarrow 0$) ilustrando o rompimento do filme passivo e um processo de dissolução acelerado do material. Dos dados acima discutidos pode-se concluir que o aço SMSS/Nb apresenta um comportamento muito superior que os outros frente a corrosão em meio de cloreto. Adicionalmente, o aço SMSS/Ti é um pouco superior que o SMSS, uma vez que a adição de Ti melhorou as propriedades do filme de passivação tornando-o mais estável, antes do início da formação de pites.

Em geral, os aços SMSS apresentam uma boa resistência à corrosão, com valores de potencial de corrosão na faixa de $-0,230$ V até $-0,300$ V, o que é esperado para este tipo de material.

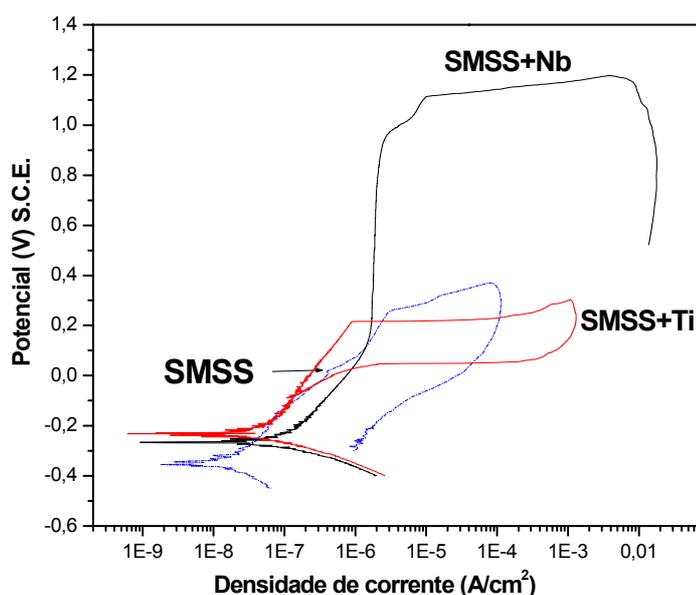


Figura 2. Curvas de polarização cíclica obtidas para os três aços, SMSS/Nb, SMSS/Ti e SMSS não microligado, água do mar sintética, 1 mV/s.

Tabela 2. Valores do potencial de pite (E_{pite}) e do potencial de corrosão (E_{corr}) dos três aços supermartensíticos.

	E_{pite} (V)	E_{corr} (V)
SMSS	0,220	-0,305
SMSS +Ti	0,215	-0,230
SMSS +Nb	1,110	-0,270

Entretanto, o aço SMSS/Nb mostrou-se significativamente e surpreendentemente superior aos outros aços aqui estudados. No entanto, os elementos microligados, Nb e Ti, são conhecidos como refinadores de grãos e seus efeitos microestruturais, como aqui analisados, mostraram que induziram a formação de grãos refinados e homogêneos, com precipitados de carbonitretos de Nb e Ti, com tamanho médio de 40 nm, aleatoriamente distribuído nas duas matrizes, como mostrado na Figura 1 (b e d). Os carbonitretos de Nb e Ti devem estar diretamente associados com a diminuição do número de sítios ativos, responsáveis pelo início do processo de corrosão por pite. Adicionalmente, a incorporação de nióbio no filme de passivação formado sobre o SMSS/Nb deve ter dado uma resistência adicional ao mesmo para suportar potenciais muito mais altamente anódicos que os outros aços.

A Figura 3 (a-b), mostra diferentes estágios de formação do filme crescido sobre SMSS em diferentes potenciais anódicos. No potencial de 0,0 V (Figura 3 a) observa-se a formação de uma estrutura dendrítica radialmente ramificada em múltiplos ramos. No potencial de 0,210 V, o filme anódico formado recobre homogênea e a superfície metálica (Figura 3 b). Em 0,240 V o filme se rompe e mostra a formação de pites de diferentes diâmetros (1 – 15 μm) por toda a superfície (Figura 3 c). A espessura do filme, medida sob esta última condição de crescimento, é da ordem de 1 μm (Figura 3 d).

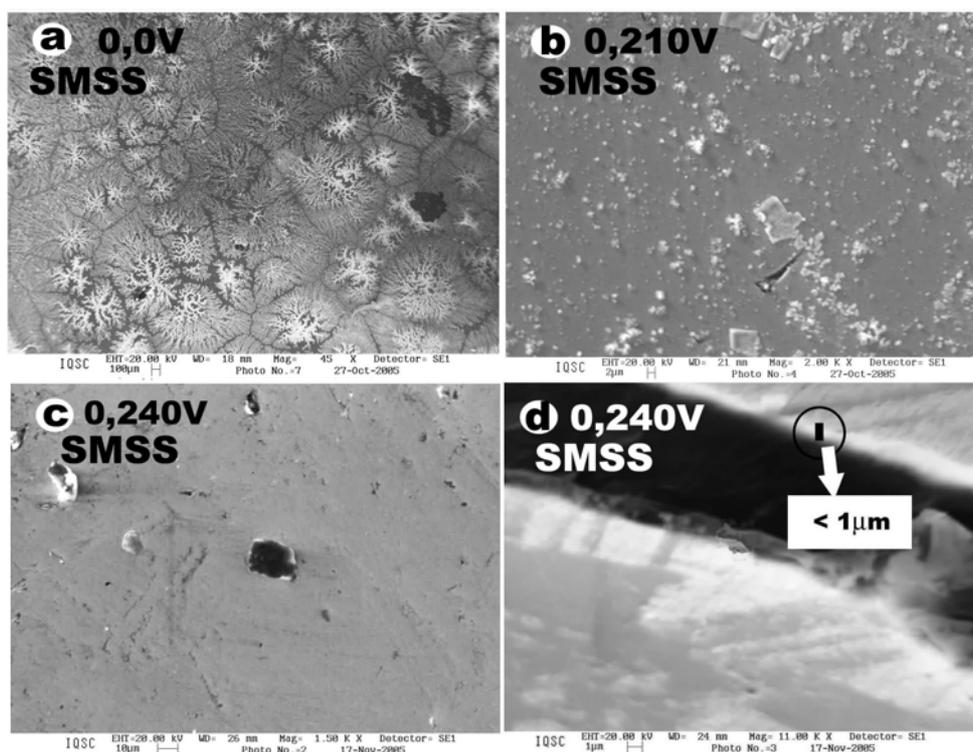


Figura 3. (a): micrografias ilustrando o início de formação do filme dendrítico após polarização em 0.0V/30minutos. (b): filme formado após polarização em 0.210V/15minutos e (c - d): após polarização em 0.240V/15minutos, mostrando a formação de pites (c) e definindo a espessura do filme crescido (< 1 μm), (d). (MEV).

A Figura 4 (a – c), mostra o início da formação do filme anódico em 0,0 V por 30 minutos sobre o aço SMSS/Ti. O filme cresce como dendritas perpendiculares com estrias lineares. Após aplicação de um potencial de 0,215V por 15 minutos, observa-se a formação de pites e degradação do filme nos seus arredores. Os pites formados apresentam-se grandes, profundos e aparecendo em pouca quantidade, Figura 4 d.

A Figura 5 (a - f), ilustra uma seqüência de diferentes estágios de formação do filme sobre o aço SMSS/Nb. Após polarização no potencial de 0,0V por 30 minutos (Figuras 5 a e b) observa-se o início de formação do filme, exibindo uma estrutura dendrítica com ramos lineares e perpendiculares entre si. Uma polarização em 0,6V por 15 minutos, observa-se que houve a formação de um filme homogêneo que recobre a superfície metálica. Quando o potencial de polarização é aumentado para 1,2V durante 15 minutos, o filme se rompe formando poucos pontos de pites, mas de grandes dimensões, entre 500 e 1500 μm de comprimento, Figuras 5e e 5f. Sob estas condições o filme é catastroficamente destruído. A espessura do filme é da ordem de 2 μm , Figura 5 d.

As microanálises químicas por EDS dos filmes anodicamente crescidos, obtidas em ângulo rasante, da ordem de 5 °, para minimizar a contribuição do substrato, estão apresentadas na Tabela 3.

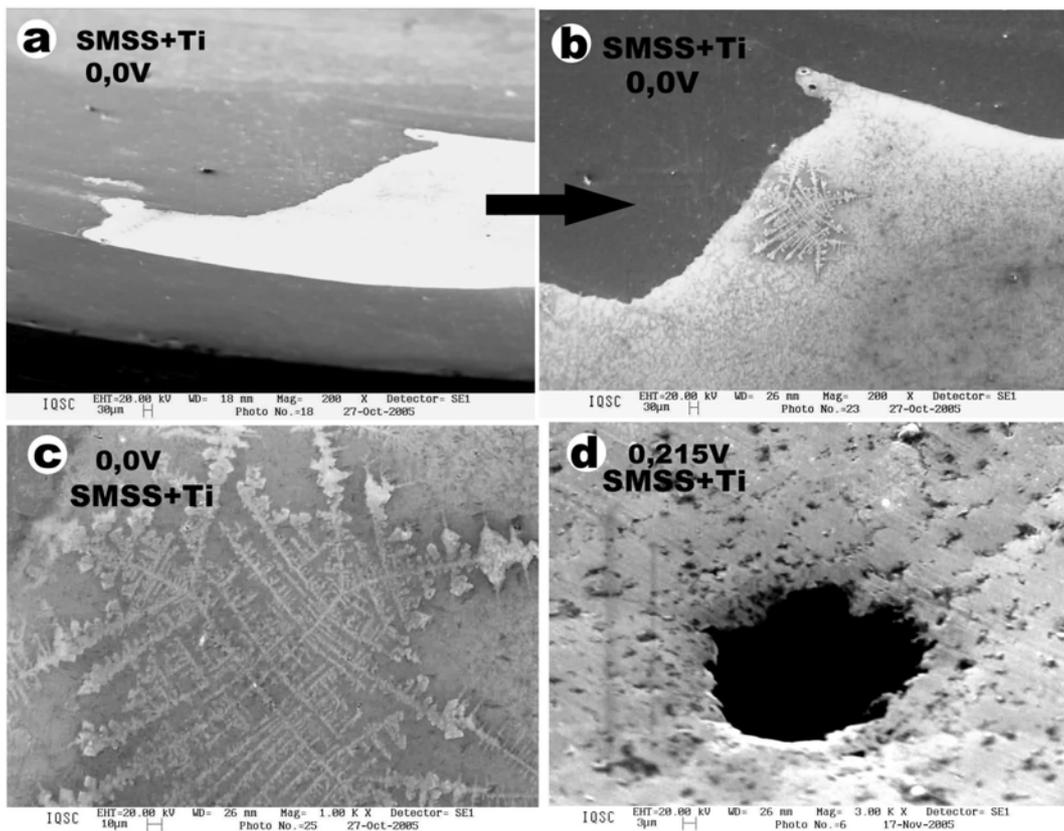


Figura 4. (a-c): Micrografias mostrando o início de formação do filme dendrítico após aplicação de um potencial de 0,0V/30minutos. (d): Filme crescido e rompido pela formação de pite após polarização em 0,240V/15minutos. (MEV).

Tabela 3. Composição química dos filmes formados sobre os três aços SMSS estudados (em % - elemento).

Material	Fé	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti
SMSS	79,59	13,11	5,19	2,11	-	-
SMSS + Nb	78,53	13,51	5,24	2,08	0,29	-
SMSS + Ti	78,78	13,54	5,25	2,43	-	<0,1

Os elementos Cr, Ni e Mo mantiveram razoavelmente os seus teores no filme superficial formado (Tabela 1). No entanto, o teor de Ti no filme crescido sobre SMSS/Ti apresenta-se menor que na fase volume, enquanto que o teor de Nb no filme formado sobre o aço SMSS/Nb está em níveis bem acima do valor em fase volume (comparar com Tabela 1).

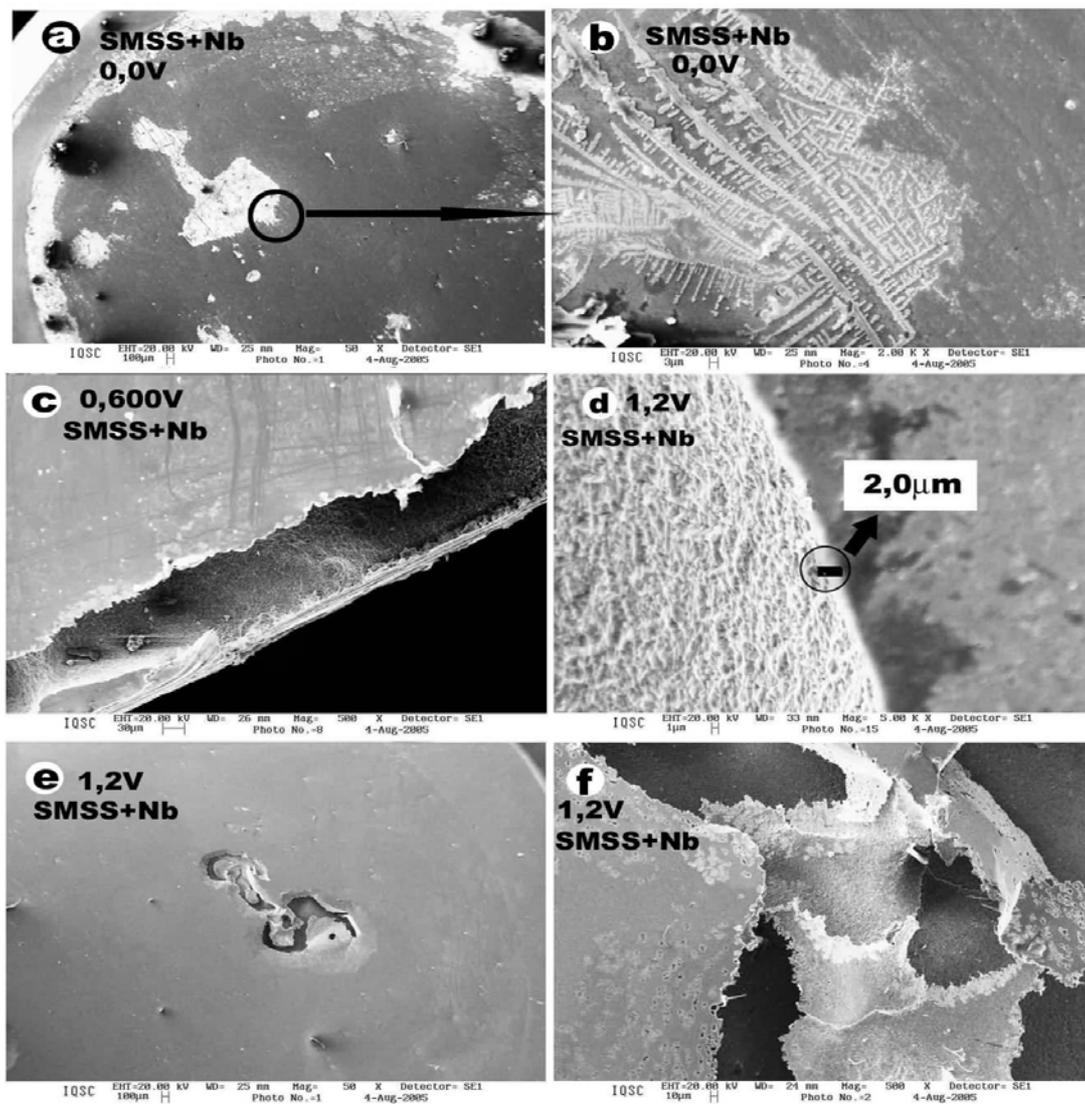


Figura 5. (a e b): micrografias mostrando o início de formação do filme com crescimento dendrítico após polarização em 0.0V/30minutos. (c): Filme formado em 600 mV. (d): espessura do filme, 2 μm. (e - f): rompimento do filme pelo surgimento de pites em 1,2 V. (MEV).

4 CONCLUSÕES

- 1- A adição do elemento Nb no aço supermartensítico contribuiu significativamente para aumentar a sua resistência à corrosão por pite em água do mar. O SMSS/Nb exibe um potencial de pite similar ao do aço Duplex. Isto se deve à formação de um filme de passivação muito estável com espessura da ordem de 2 μm .
- 2- Apesar do elemento Ti adicionado ao aço supermartensítico, não conferir propriedades anti-corrosivas tão vantajosas como o SMSS/Nb, seu desempenho frente à corrosão em meio de cloreto está dentro dos valores esperado para esta classe de aço, porém o filme de passivação formado apresentou-se mais protetivo contra a corrosão que o aço não microligado, evidenciando a importância deste elemento microligante na composição química deste tipo aço.
- 3- Os filmes de passivação mostraram crescimentos dendríticos e com propriedades diferentes dependendo do tipo de microligante utilizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 HEIMANN, W., LADWEWEIN, T., e NIROSTA, G. "A systematic evaluation of the microstructure of 13% Chromium Steels". Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p. 03-09, 2002.
- 2 TOUSSAINT, P., e DUFRANE J., J. Advances in the making and base materials of supermatensitic stainless steels-SSMS. Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p. 23-27, 2002.
- 3 HEUSER, H., JOCHUM, C., e TOSCH, J. "Gmaw-and Saw-Matching filler metal for supermartensitic stainless steels". Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p.150-159, 1999.
- 4 Rodrigues, C. A. D., Di Lorenzo, P.L., Sokolowski, A., Barbosa, C. A., Rollo, J. M. A. "Estudo das transformações de fases "in situ" do aço inoxidável supermartensítico com baixo teor de Berílio". CD-ROM, 59º Congresso Anual Internacional da ABM., pp. 2815-2824, (2004).
- 5 Rodrigues, C. A. D., Di Lorenzo, P.L., Sokolowski, A., Barbosa, C. A., Rollo, J. M. A. "Decomposição da austenita em três aços inoxidáveis supermartensíticos microligados ao Be, Nb e Ti". CD-ROM, VII – Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, p.1-11, (2004).
- 6 Rodrigues, C. A. D., Di Lorenzo, P.L., Sokolowski, A., Barbosa, C. A., Rollo, J. M. A. "Desenvolvimento do aço inoxidável supermartensíticos microligados ao Nb". CD-ROM, 59º Congresso Anual Internacional da ABM., pp. 2293-2300, (2005).
- 7 V. Vodared, M. Tvrdy and A. Korcak: Inzynieria Materialowa, (2001), v 5, pp. 939-941.
- 8 ENNIS, P., J., e CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A. "New Chromium Steels Advanced Power Generation: Microstructure, Properties and Application Limits". Inzynieria Materialowa, v 4., p. 311-317., 2001.
- 9 ANSELMO, NELSON. *Resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis supermartensíticos em ambiente marinho de águas profundas*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, S.P., 2003.
- 10 OLSEN, S., ENERHAUG, F. *Common pitfalls during ssc and pitting testing of supermatensitic stainless steels for use in pipelines*. Stainless Steel World, Alemanha, p.52-59., 2002.