

RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE EM TRÊS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS MICROLIGADOS AO Be, Nb e Ti ¹

C.A.D Rodrigues²
P. L. Di Lorenzo²
A. Sokolowski³
B. C. A. Barbosa³
C. J. M. D. A. Rollo²

Resumo

A nova geração dos aços inoxidáveis supermartensíticos (SuperMartensitic Stainless Steels-SMSS), apresenta melhorias das propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão e soldabilidade, quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais. Este trabalho avalia a resistência à corrosão por pite em três aços inoxidáveis experimentais supermartensíticos contendo baixos teores de Be, Nb e Ti, laminados a quente, temperados e revenidos. Os ensaios de corrosão foram realizados usando a técnica eletroquímica de polarização anódica, em solução eletrolítica de água do mar sintética, com clorinidade de 2×10^4 ppm e 8,2 pH. As caracterizações microestrutural antes e após os ensaios de corrosão, foram realizadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados comparativos entre os três aços indicaram o efeito promissor do elemento de liga Nb, na resistência à corrosão por pite nesta classe de aço SMSS. A resistência à corrosão por pite decresceu na seguinte ordem: aço SMSS ao Nb com valor de 1110mV, aço SMSS ao Ti de 215mV e de 100mV do aço SMSS ao Be.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis supermartensíticos; Corrosão; Berílio; Nióbio; Titânio.

¹ 60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005, Belo Horizonte - MG

² Departamento de Materiais, Aeronáutica, Automobilística – Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo., São Carlos, SP, Brasil.

³ Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CPqD, Industria Villares Metals S. A.

1 INTRODUÇÃO

A nova classe de aços inoxidáveis supermartensítico (SuperMartensitic Stainless Steels-SMSS), foi desenvolvida com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, e apresenta composições química nominal de 12-13%Cr, 4-6%Ni, 0,5-2,5%Mo, e baixos teores de carbono ($\leq 0,02$), N, P e S ($\leq 0,003$) [1,2]. Suas preparações seguem as rotas convencionais de fundição sob vácuo e tratamentos térmico-mecânicos usuais dos aços inoxidáveis e apresenta aumento nos valores de resistência mecânica, resistência à corrosão e soldabilidade quando comparados aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais [1-6].

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são susceptíveis a corrosão por pite em temperaturas elevadas com a presença de H_2S [7]. 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 [8] quando o metal é exposto à água do mar em temperaturas abaixo de $40^\circ C$, ocorre a formação de um bio filme sobre a superfície, aumentando a diferença de potencial entre a área catódica e anódica aumentando a densidade de corrente. Para aços inoxidáveis contendo baixos teores de elementos de liga, este filme pode conduzir a iniciação e rápida propagação da corrosão por pite. Sob estas condições a taxa de propagação dos pites nos aços inoxidáveis supermartensíticos atinge valores da ordem de 60-100mm/ano. Segundo Kimura [9], os aços inoxidáveis martensíticos convencionais, apresentam boa resistência à corrosão em ambiente contendo CO_2 e cloretos, mas apresentam problemas em altas temperaturas ou submetidos à corrosão sob tensão. O grande interesse microestrutural esta fundamentada em uma martensita de baixo carbono que proporciona após tratamento de têmpera e revenido, a boa soldabilidade aliada às propriedades mecânicas. O aço SMSS de composição química 0,027%C, 10,53%Cr, 6,19%Ni, 2,53% Mo, 0,44%Si, 0,031%Ti, 1,76%Mn, 0,41%Cu, 0,001%S, 0,0179%N, 0,057%P, no estado laminado, temperado e revenido, apresenta uma resistência à corrosão por pite em água do mar sintética com concentrações de 2×10^4 ppm íons cloretos e pH 7,6, e em temperatura ambiente, um valor de potencial de Pite de $E_{pite} = 149$ (mV) [10].

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos da resistência à corrosão por pite a temperatura ambiente, em três aços inoxidáveis supermartensíticos microligados ao Be, Nb e Ti.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os aços inoxidáveis SMSS contendo Nb e Ti foi preparados e laminados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento-CPqD, da Indústria Villares Metals S. A. O aço SMSS contendo Be foi fundido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas-IPT, e laminado no Laboratório de Tratamentos Termomecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. A Tabela 1, apresenta os valores da composição química obtidos por espectroscopia de massa atômica.

Tabela 1. Composição química dos três aços inoxidáveis SMSS microligados ao Nb, Ti e Be (em %-massa).

Elemento	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	S	P	
SMSS + Nb	12,50	5,36	2,10	0,019	0,31	0,21	0,003	0,005	$\frac{\text{Nb}}{0,20}$
SMSS + Ti	12,50	5,39	2,09	0,017	0,30	0,30	0,003	0,005	$\frac{\text{Ti}}{0,13}$
SMSS + Be	12,50	6,50	3,50	0,045	0,30	0,35	0,003	0,035	$\frac{\text{Be}}{0,10}$

*OBS: N<0,0010%, para todos os aços.

A resistência à corrosão por pite foi avaliada através do ensaio de polarização cíclica feita em solução de água do mar sintética com 2×10^4 ppm de concentração de íons cloretos e 8.2 pH a temperatura ambiente $28^\circ\text{C}(\pm 1)$, sob norma ASTM D 1141 (94), no equipamento Voltalab PGL- 402, segundo a ASTM G 61(91). As amostras permaneceram dentro da solução por um período de 15 minutos, e início do ensaio de corrosão por pite com velocidade de varredura 1mV/s. As observações microestruturais antes e após os ensaios corrosão dos materiais foram realizadas por microscopia óptica (MO) e microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3 RESULTADOS

As Figuras 1(a, b e c), apresentam as microestruturas iniciais dos aços SMSS microligado ao Nb, Ti e Be, após têmpera e revenido. A Figura 1(c), ilustra a presença de 2,5% de fase ferrita- δ na matriz martensítica. O tratamento térmico realizado nos três aços, eleito com tempo de encharque de 20 minutos a 1000°C , e temperado na água, e no revenido a 610°C por 40 minutos e resfriado ao ar, para os aços SMSS ao Nb e Be, e no aço SMSS ao Ti realizada a 580°C . Os valores obtidos dos ensaios à Tração e Impacto, enquadram estes materiais dentro das especificações sob norma [11-13].

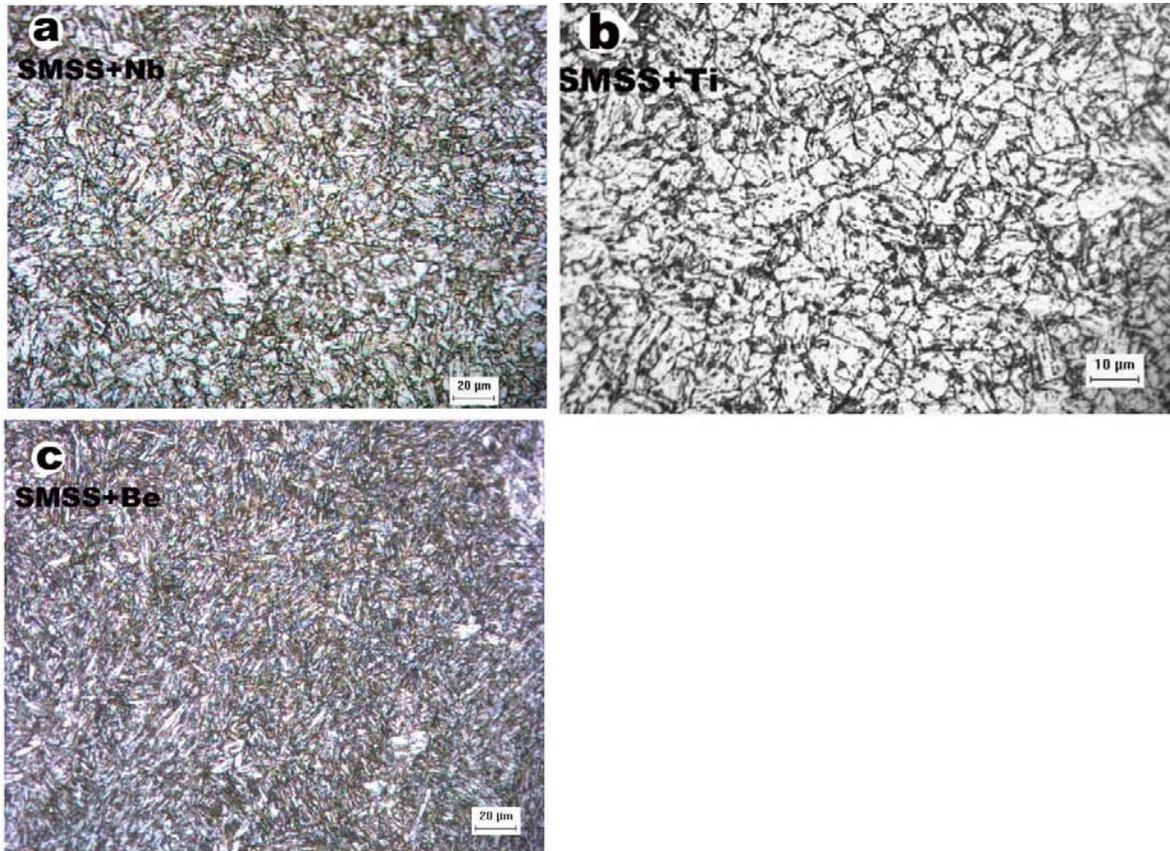


Figura 1. (a e b), Martensítica revenida; (c) Martensítica revenida contendo 2,5% de ferrita- δ , (MO). Ataque químico Vilella.

Os ensaios de resistência à corrosão por pite, resultou nos valores de potencial de pite (E_{pite}) e potencial de corrosão (E_{corr}), conforme apresentado na Tabela 2. e a Figura 2 (a, b e c), mostra as curvas dos três aços SMSS estudado.

Tabela 2. Valores de Potencial de pite (E_{pite}) e Potencial de corrosão (E_{corr}) dos três aços SMSS ao Be, Nb e Ti.

	Potencial de Pite, E_{pite} (mV)	Potencial de corrosão, E_{corr} (mV)
SMSS +Be	100	-0,23
SMSS +Ti	215	-0,23
SMSS +Nb	1100	-0,26

A Figura 2 (a), para o aço SMSS ao Be, apresenta um valor de potencial de pite baixo, devido à presença da fase ferrítica. A Figura 2 (b e c), notoriamente o potencial de pite do aço SMSS ao Nb, apresenta valor numérico maior relativo a os dois aços analisados, com a maior faixa de passividade, indicando primeira instância a utilização deste material onde a resistência à corrosão por pite se faz

necessária. A Figura 2(c), para o aço SMSS ao Ti, indica expressiva resistência à corrosão por frestas, visto que, seu potencial de repassivação é observado.

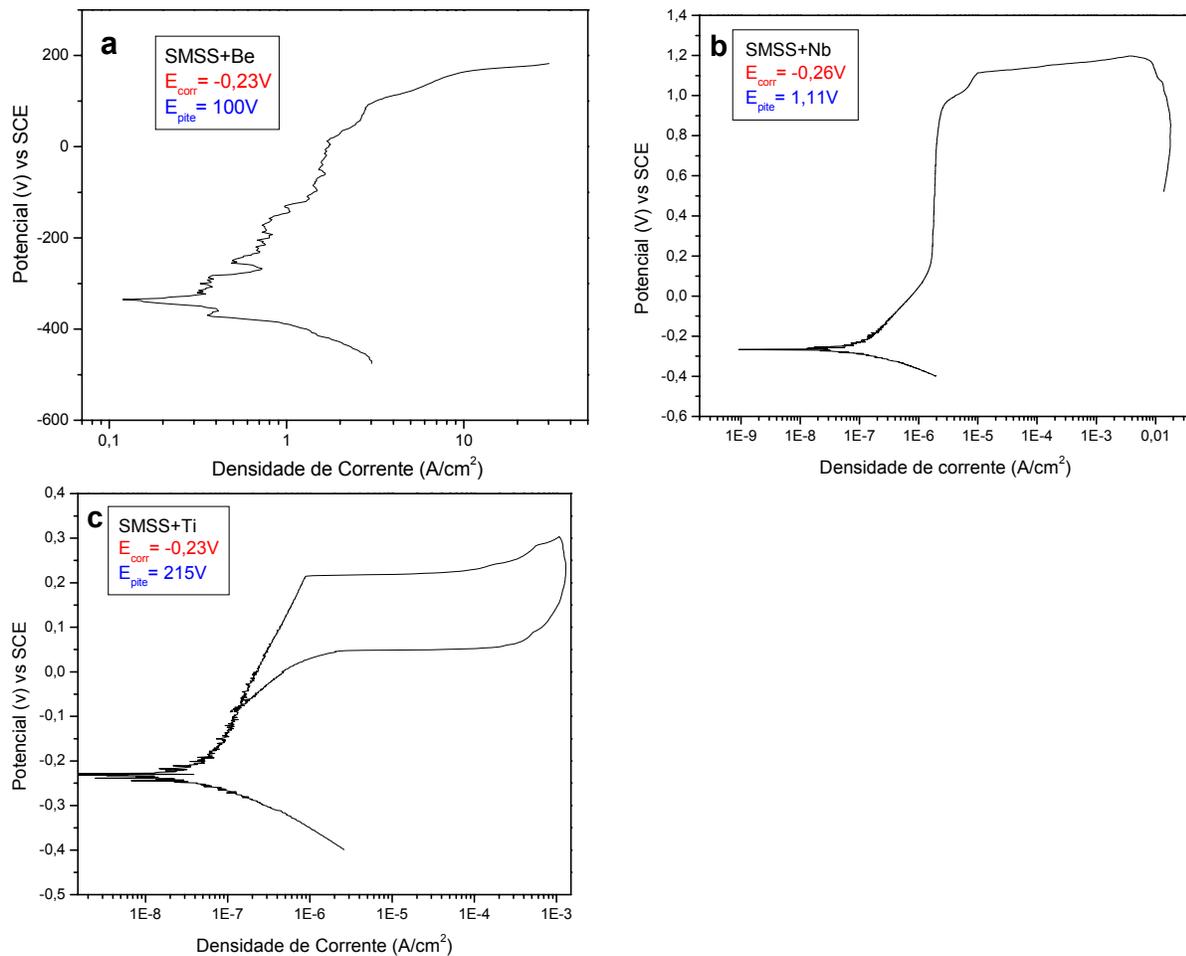


Figura 2. (a, b e c). Curva de polarização cíclica obtida em água do mar sintética, com 2×10^4 ppm de íons cloretos e pH 8,2. Taxa de varredura 1mV/s, em três aços SMSS ao Be, Nb e Ti.

Os elementos Nb e Ti, são classicamente conhecidos como refinadores de grão, subseqüentemente devido a seus efeitos, as estruturas analisadas apresentam com grãos refinados e homogêneos, diminuindo desta forma os sítios ativos para início do processo de corrosão por pite. Com uso da técnica de microscopia de varredura de alta resolução, foi identificado o precipitado carbonitretos de Nióbio e Titânio ((Nb (CN)), Ti (CN)), com tamanho de 40nm e aleatoriamente distribuído nas duas matrizes, conforme mostra a Figura 3 (a e b).

A Figura 4 (a e b), mostra a morfologia dos grãos austenítico anterior, obtidos por ataque térmico sob vácuo e analisadas por MEV, para a avaliação de interesse, correspondente às regiões branca e cinza, onde foram realizadas as microanálises químicas semiquantitativa por EDS no MEV, e valores obtidos apresentado na Tabela 3..

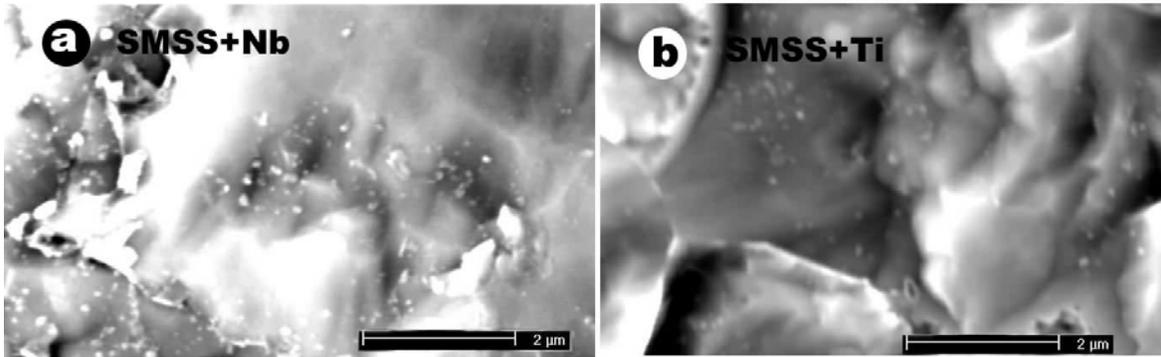


Figura 3. (a, e b). Precipitados de carbonitretos de Nb, Ti (C,N), dos aços SMSS microligado ao Nb e Ti, (MEV).

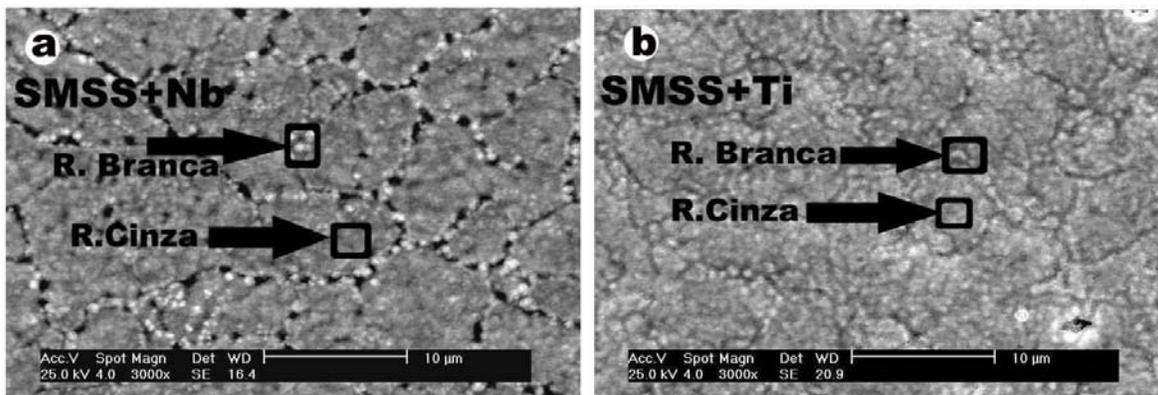


Figura 4. (a e b), microestrutura de contorno de grão da austenita anterior, mostrando as regiões com tonalidades cinza e branca dos aços SMSS ao Nb e Ti, (MEV).

Tabela 3. Análise química semiquantitativa das regiões “branca” e “cinza” dos aços inoxidáveis SMSS microligados ao Nb e Ti (em %-peso).

<u>SMSS+Nb</u>	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Nb
Região cinza	66,49	25,51	4,52	1,95	0,35	1,17	-
Região branca	55,25	32,03	3,57	2,24	0,42	1,76	4,72
<u>SMSS+Ti</u>	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Ti
Região cinza	57,80	35,27	3,99	2,20	-	-	0,74
Região branca	55,50	37,87	3,96	2,43	-	-	0,27

O aço SMSS ao Nb, apresenta precipitados ricos em Nb e Cr, enquanto o aço SMSS ao Ti, exibe maior poder de solubilidade na matriz martensítica revenida.

A Figura 5. (a e b), mostra aspecto dos pite dos aços SMSS ao Nb e Be.

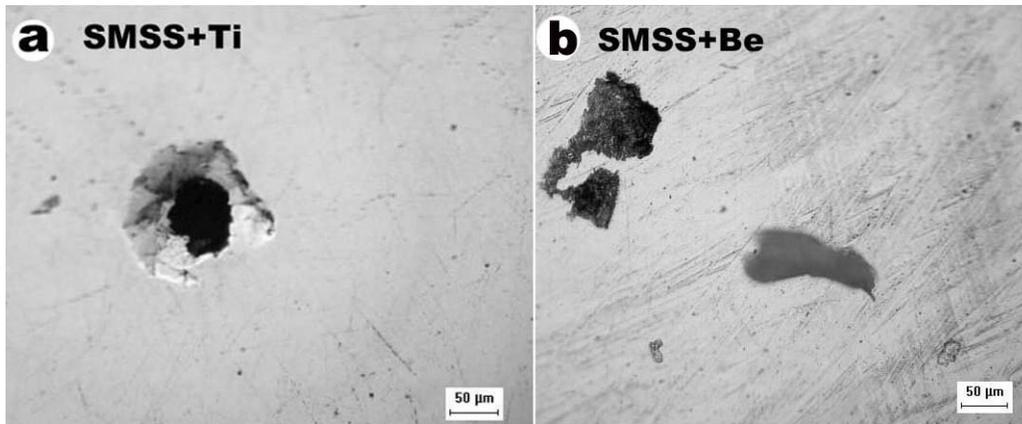


Figura 5. (a, e b). Aspecto dos pites encontrados nos aços SMSS ao Nb e Be, (MO).

5 CONCLUSÕES

- 1- O alto valor de potencial de corrosão por pite é considerado significativo para o aço SMSS ao Nb.
- 2- O valor intermediário de potencial de corrosão por pite é considerado bom para o aço SMSS ao Ti, aliado ao processo de repassivação.
- 3- O baixo valor de potencial de corrosão por pite do aço SMSS ao Be, é atribuído à presença da fase ferrítica na sua microestrutura.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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 CARROUGE, D. *Thesis phd, Study of the microstructure developing in the HAZ of a range of supermartensitic stainless steels*. Department of Materials Science and Metallurgy at the University of Cambridge, p.195, 2002.
- 5 DELEU, E., DHOOGHE, A., e DUFRANE, J., J. *Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing*. . Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p. 232–240, 1999.

- 6 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.
- 7 OLSEN, S., ENERHAUG, F. *Common pitfalls during ssc and pitting testing of supermartensitic stainless steels for use in pipelines*. Stainless Steel World, Alemanha, p.52-59., 2002.
- 8 KIMURA, M., MIYATA, Y., YAMANE, Y., TOYOOKA, T., NAKANO, Y., MURASE, F. *Corrosion resistance of high-strength modified 13% Cr steel*. Corrosion Science Section, v. 55, n. 8, p. 756-761., 1999.
- 9 MIYAZAKI, Y. ET ALL. *Alloys design of super 13Cr martensitic stainless steels development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1*. Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p.11-18, 1999.
- 10 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.
- 11 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).
- 12 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, s/pp., (2004).
- 13 Informação Confidencial da Industria, *Villares Metals S.A.*

PITTING CORROSION RESISTANCE OF THREE SUPERMARTENSITICS STAINLESS STEELS MICROALLOYING WITH Be, Nb AND Ti

C.A.D Rodrigues²
P. L. Di Lorenzo²
D. Sokolowski³
E. C. A. Barbosa³
F. J. M. D. A. Rollo²

Abstract

The new generation of supermartensitic stainless steel (SMSS) presents better the properties mechanical, corrosion resistance and weldability when compared to the conventional martensitic stainless steels. In the present work measure pitting corrosion resistance in three supermartensitic stainless steels microalloying with Be, Nb and Ti, hot-rolled, quenched and tempered. The pitting corrosion resistance was evaluated through electrochemical test in environment seawater synthetic contains 2×10^4 ppm chloride and 8,2pH. The microstructural characterizations before and after corrosion test, by optical and scanning electron microscopy (OM and SEM, respectively). The comparative results between of three steels indicated the promising effect of Nb element to respect value pitting corrosion resistance in SMSS class. The pitting corrosion resistance decreased in the following order: 1110mV for SMSS with Nb, 215mV SMSS with Ti and 100mV SMSS with Be.

Key-words: Supermartensitic stainless steels; Corrosion; Beryllium; Niobium Titanium.