

CORROSÃO POR PITE DE AÇO INOXIDÁVEL ENDURECÍVEL POR PRECIPITAÇÃO¹

Camila Haga²
José Wilmar Calderón Hernández²
Neusa Alonso-Falleiros³

Resumo

A resistência à corrosão por pite de um aço inoxidável martensítico endurecível por precipitação UNS S46500, designado como Custom 465, foi avaliada em soluções de NaCl e misturas com Na₂SO₄ por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica (PP). Os ensaios de PP foram realizados em amostras retiradas de barra redonda tratadas nas condições H950 e H1000 de endurecimento. Os resultados obtidos nas duas condições de tratamento térmico foram comparados entre si e com o aço inoxidável UNS S30403 (304L). O aço Custom 465 tratado nas condições H950 e H1000 apresentou maior potencial de pite (Ep) que o aço 304L quando a adição de Na₂SO₄ atingiu 0,6M (razão Cl⁻:SO₄⁻² de 1:1). O aço 304L foi mais resistente à corrosão por pite nos meios de menores adições de sulfato. Desse modo, o efeito inibidor de teores crescentes de sulfato foi mais eficaz para o aço Custom 465.

Palavras-chave: Corrosão por pite; Aço inoxidável martensítico endurecível por precipitação; Tratamento térmico.

PITTING CORROSION OF AGE-HARDENABLE STAINLESS STEEL

Abstract

The pitting corrosion resistance of age-hardenable martensitic stainless steel UNS S46500, trade name Custom 465, was evaluated in NaCl solutions and Na₂SO₄ mixtures through Potentiodynamic Polarization method (PP). The tests were performed with specimens from a round bar aged at H950 and H1000 conditions. The results of the two heat treatment conditions were compared with each other and with UNS S30403 (304L). The stainless steel Custom 465 aged at H950 and H1000 conditions shown higher pitting corrosion resistance (Ep) than the 304L when the Na₂SO₄ addition reached 0,6M (ratio Cl⁻:SO₄⁻² of 1:1). The 304L was more resistant to pitting corrosion in the environments with minor sulfate additions. Thus, the inhibitory effect of increasing levels of sulfate was more effectively for Custom 465 stainless steel.

Key words: Pitting corrosion; Age-hardenable; Martensitic stainless steel; Heat treatment.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Pós-Graduando, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (EPUSP), SP, Brasil

³ Docente, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação possuem estrutura austenítica ou martensítica. Todos são endurecidos pelo tratamento final de envelhecimento, onde finas partículas de segunda fase são precipitadas a partir de uma solução sólida supersaturada. Os aços com estrutura martensítica são os mais utilizados dentro da classe dos aços inoxidáveis endurecidos por precipitação.^(1,2)

O aço inoxidável martensítico endurecido por precipitação, Custom 465TM recentemente desenvolvido, é conhecido por oferecer alta resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão. Este material é capaz de atingir resistência mecânica de 1.722 MPa quando envelhecido na condição de 510°C (950°F); propriedades que não são observadas em outros aços inoxidáveis endurecidos por precipitação.⁽³⁾ Essas características fazem com que esse material apresente propriedades únicas, podendo ser empregado como substituto dos aços carbono de alta resistência mecânica baixa liga, por exemplo 4.340 e 300M e com a vantagem de ter alta resistência à corrosão e à fragilização por hidrogênio. A sua microestrutura é tipicamente martensítica após o tratamento de envelhecimento, não apresentando austenita retida.^(4, 5)

Este trabalho está focado na avaliação da resistência à corrosão por pite do aço Custom 465. A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada, onde pequenas cavidades se formam devido a quebra da película passiva, quando em contato com um meio agressivo. Um dos agentes mais agressivos para a corrosão localizada é o cloreto. Após a quebra da película passiva e nucleação do pite, este cresce por mecanismo autocatalítico; a dissolução de íons de metal atrai o íon cloreto promovendo a hidrólise da água e assim, tem-se a acidificação do eletrólito no interior do pite, o que leva ao processo autocatalítico de crescimento do pite. Normalmente os pites são mais profundos do que largos, sendo que esta relação pode variar dependendo de vários fatores, como composição química do material, microestrutura, composição do eletrólito, entre outras.^(6,7) O potencial de pite pode ser medido por ensaios de polarização potenciodinâmica, neste ensaio é possível observar o efeito da composição do eletrólito sobre a resistência à corrosão do material. Alguns eletrólitos causam efeito inibidor como, por exemplo, adições de sulfato para o aço 304L.⁽⁸⁾ Geralmente, os aços inoxidáveis martensíticos endurecidos por precipitação apresentam menores potenciais de pite do que o inoxidável austenítico 304L.⁽⁶⁾

Neste estudo é apresentada a influência das adições de sulfato na resistência à corrosão por pite do aço Custom 465 para diferentes condições de envelhecimento. Estes resultados são comparados à resistência à corrosão por pite do aço 304L quando submetido à mesma condição de corrosão.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma barra redonda de 1 polegada de diâmetro do aço inoxidável UNS S46500 (Custom 465), que atende a especificação AMS5936. A composição química do material está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável UNS S46500 (% em massa)

Elemento	Especificação ^(9,10)		Composição química (%)
	MÍNIMO (%)	MÁXIMO (%)	
Carbono	--	0,02	0,005
Manganês	--	0,25	0,02
Silício	--	0,25	0,04
Fósforo	--	0,015	0,003
Enxofre	--	0,010	0,0005
Cromo	11,00	12,50	11,63
Níquel	10,75	11,25	11,02
Molibdênio	0,75	1,25	0,94
Titânio	1,50	1,80	1,59
Nitrogênio	--	0,01	0,002

O aço Custom 465 tal como recebido (condição solubilizada) foi envelhecido nas condições H950 e H1000 conforme AMS5936, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 2. Após o endurecimento por precipitação as propriedades mecânicas foram verificadas por meio de ensaio de tração realizado em equipamento Wolpert Tipo 20TUZ 750 e a dureza em equipamento Pantec Modelo RBS.

Tabela 2. Parâmetros dos tratamentos térmicos de precipitação^(9,10)

Condição	Temperatura (°C)	Tempo (h)
H950	510 ± 6	4 ± 0,3
H1000	538 ± 6	4 ± 0,3

Os ensaios de corrosão foram realizados em célula plana, por meio de polarização potenciodinâmica, utilizando o potenciostato/galvanostato da PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A, disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT/USP). As amostras foram utilizadas na condição de acabamento superficial de lixa #600 sendo exposta a seção transversal da barra (Custom 465). O eletrodo de referência utilizado foi o prata-cloreto de prata e como contra eletrodo empregou-se uma tela de platina. Os ensaios foram realizados no eletrólito de 0,6 M NaCl e com adições de sulfato nas concentrações de 0,06M, 0,3M e 0,6M. Após a fixação do corpo-de-prova no eletrólito foi realizada a polarização catódica e anódica a partir do potencial de corrosão com velocidade de varredura constante 1 mV.s⁻¹ até atingir a densidade de corrente de 10⁻³ A.cm⁻². Para cada combinação de condição de envelhecimento e concentração do eletrólito foi realizado um mínimo de 10 ensaios. Após os ensaios de polarização os corpos-de-prova foram examinados em MO (microscópio óptico) para verificação da morfologia de corrosão (pites).

A microestrutura do aço Custom 465 foi examinada em MO Pantec (Capturador de Imagem UMIAS 2006) e MEV (microscópio eletrônico de varredura) modelo Jeol JSM-6490LV, sendo realizadas análises por espectroscopia de difração de raios X (EDS), quando necessário.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades mecânicas após os tratamentos térmicos de envelhecimento nas condições H950 e H1000 estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades mecânicas após endurecimento por precipitação

Condição	Valores especificados ^(9,10)			Valores encontrados		
	Limite de Resistência (MPa), mín	Limite de Escoamento (MPa), mín	Dureza (HRc), mín	Limite de Resistência (MPa), mín	Limite de Escoamento (MPa), mín	Dureza (HRc)
H950	1655	1515	47	1877	1824	52
H1000	1515	1380	45	1700	1663	49

Como é possível observar, os resultados de tração e dureza encontrados estão de acordo com os valores especificados na AMS5936. Confirmados os valores de tração e dureza, as amostras foram submetidas aos ensaios de polarização. A Figura 1 mostra curvas típicas encontradas para as duas condições de tratamento térmico testadas.

As curvas de polarização obtidas (Figura 1) mostram o trecho catódico (reação de oxigênio) seguido de região passiva em todas as condições. O potencial de pite aparece muito bem definido em todos os casos (potencial onde ocorre o aumento brusco da densidade de corrente). Nota-se ainda que, para a proporção 1:1 de Cl⁻:SO₄⁻², o potencial de pite (Ep) destaca-se pelo aumento acentuado comparativamente às demais concentrações.

A partir das curvas de polarização foram lidos os valores de Ep. A determinação foi feita no potencial onde ocorre o aumento brusco da densidade de corrente. A Figura 2 apresenta os valores médios de Ep juntamente com o desvio padrão correspondente. Para efeito de comparação, foram acrescentados na Figura 2 os valores de Ep para o aço UNS S30403 (304L), encontrados no trabalho de Calderón.⁽⁷⁾ Os valores de Ep para o aço 304L foram medidos originalmente com relação ao eletrodo de calomelano saturado e, por isso, foram convertidos para os valores do eletrodo de prata-cloreto de prata, que foi o eletrodo de referência utilizado para medir os valores de Ep do Custom 465.

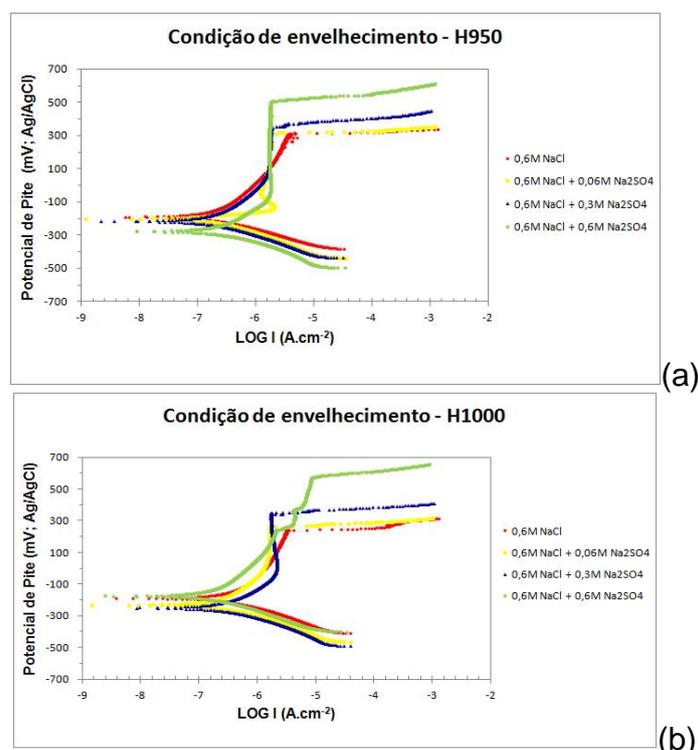


Figura 1. Curvas típicas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço Custom 465 envelhecido nas condições (a) H950 e (b) H1000 em meio de 0,6 M NaCl e com adições crescentes de sulfato (Na₂SO₄).

A Figura 2 mostra que o aço Custom 465 apresenta valores crescentes de potencial de pite para as duas condições de envelhecimento estudadas com o aumento do teor de SO_4^{-2} ; esse comportamento é esperado, uma vez que a literatura⁽⁸⁾ menciona o efeito inibidor deste íon para aços inoxidáveis. Comparando-se os valores de E_p do Custom 465 com os valores do aço 304L, tem-se que os valores de E_p para o 304L são maiores que os valores encontrados para o aço Custom 465, independentemente da condição de envelhecimento, exceto para a adição de 0,6M Na_2SO_4 , onde o E_p para o Custom 465 apresentou um valor significativamente maior do que aquele do aço 304L. Este comportamento pode estar relacionado à composição química do material e às fases presentes⁽⁸⁾, as quais estão sendo estudadas pela investigação da microestrutura. O mecanismo de inibição da nucleação de pite por SO_4^{-2} depende da adsorção deste íon, em sítios ativos que seriam inicialmente ocupados pelo íon Cl^- , levando a formação de pites. As alterações da composição química do aço, sua microestrutura e precipitados, levam a modificações dos sítios ativos disponíveis, com consequentes alterações da concentração das espécies adsorvidas e do E_p . Assim, as diferenças entre os valores de E_p encontrados para os dois aços deve estar relacionada com a composição da matriz, em cada caso, e/ou tipo e morfologia dos precipitados formados. Quanto aos diferentes tratamentos térmicos do aço Custom 465, a dependência do E_p com o teor de SO_4^{-2} foi muito parecida, inclusive nos valores obtidos para E_p . Seria prematuro dizer que os tratamentos térmicos originaram uma diferença significativa de resistência à corrosão por pite.

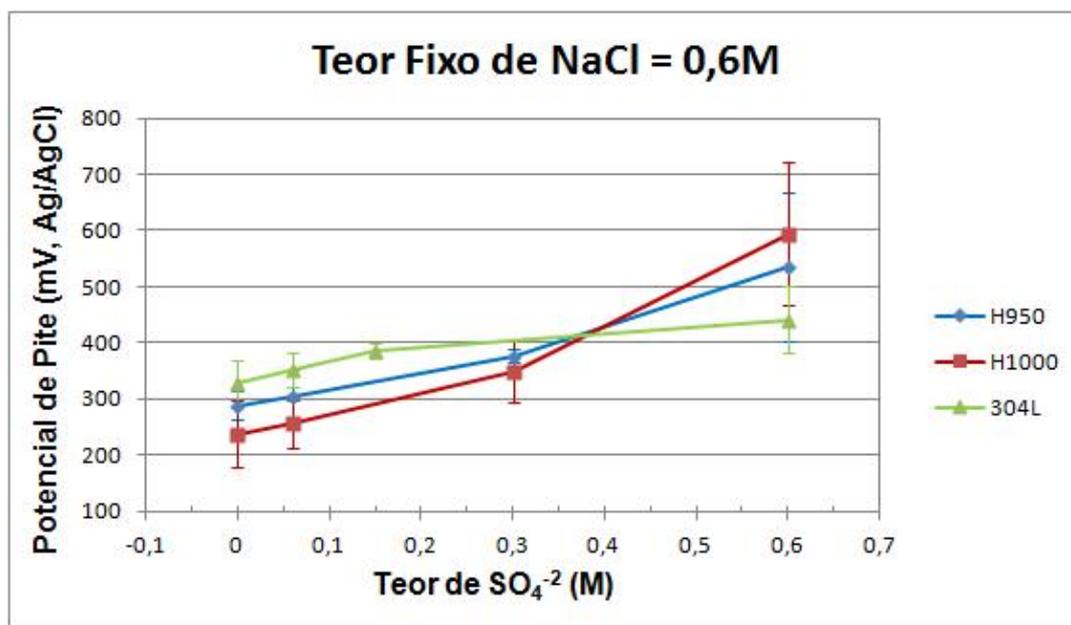
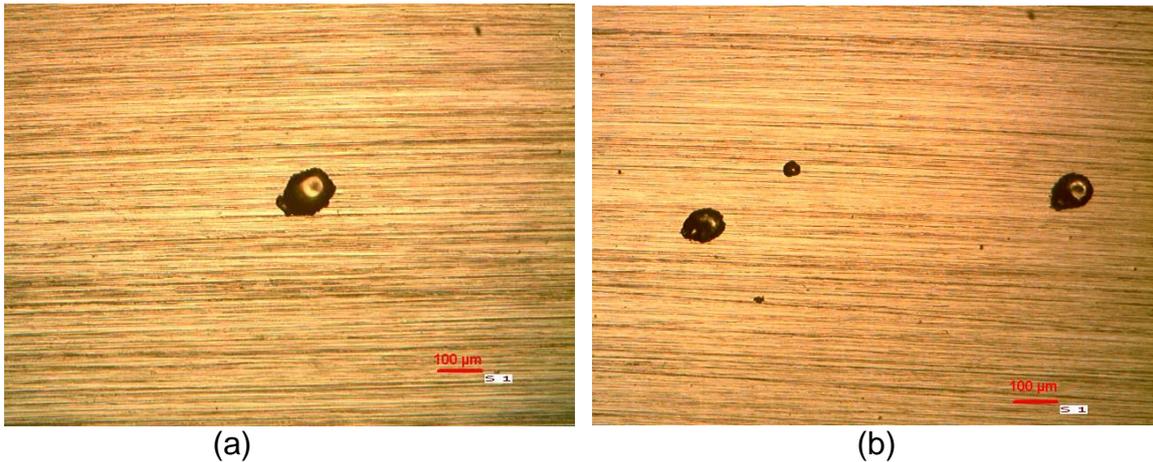


Figura 2. Potencial de pite médio (E_p) para o aço Custom 465 e 304L.

A morfologia dos pites foi a mesma para as duas condições de tratamento térmico e eletrólito estudado: os pites apresentaram-se como cavidades circulares de aspecto profundo (Figura 3).

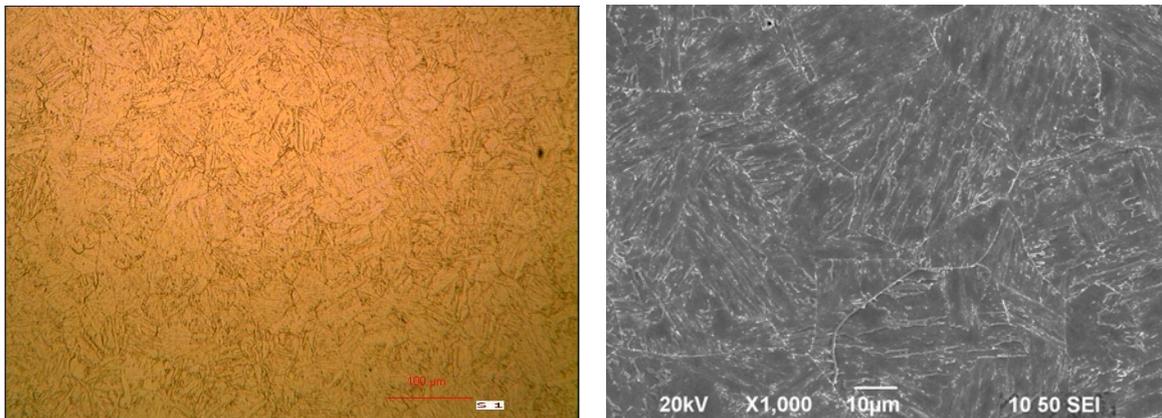


(a)

(b)

Figura 3. Morfologia dos pites para o Custom 465 envelhecido nas condições (a) H950 e (b) H1000, seção transversal da barra; acabamento superficial de lixa #600. Microscopia óptica. Aumento 100x.

A Figura 4 mostra a microestrutura martensítica encontrada para o aço Custom 465 para as duas condições de envelhecimento. Particularmente, na Figura 4b observam-se com clareza os contornos de grão da antiga austenita.



(a)

(b)

Figura 4. Custom 465 tratado na condição H950 ataque com Vilella - 5ml HCl, 1g ácido pícrico e 100 ml de água (a) MO (200x); (b) MEV (1000x), imagem de elétrons secundários.

Exames microestruturais e análises por EDS mostraram a presença de precipitados ricos em titânio, provavelmente nitreto de titânio, tanto na amostra solubilizada (tal como recebido), como nas amostras tratadas, nas condições H950 e H1000 (Figura 5).

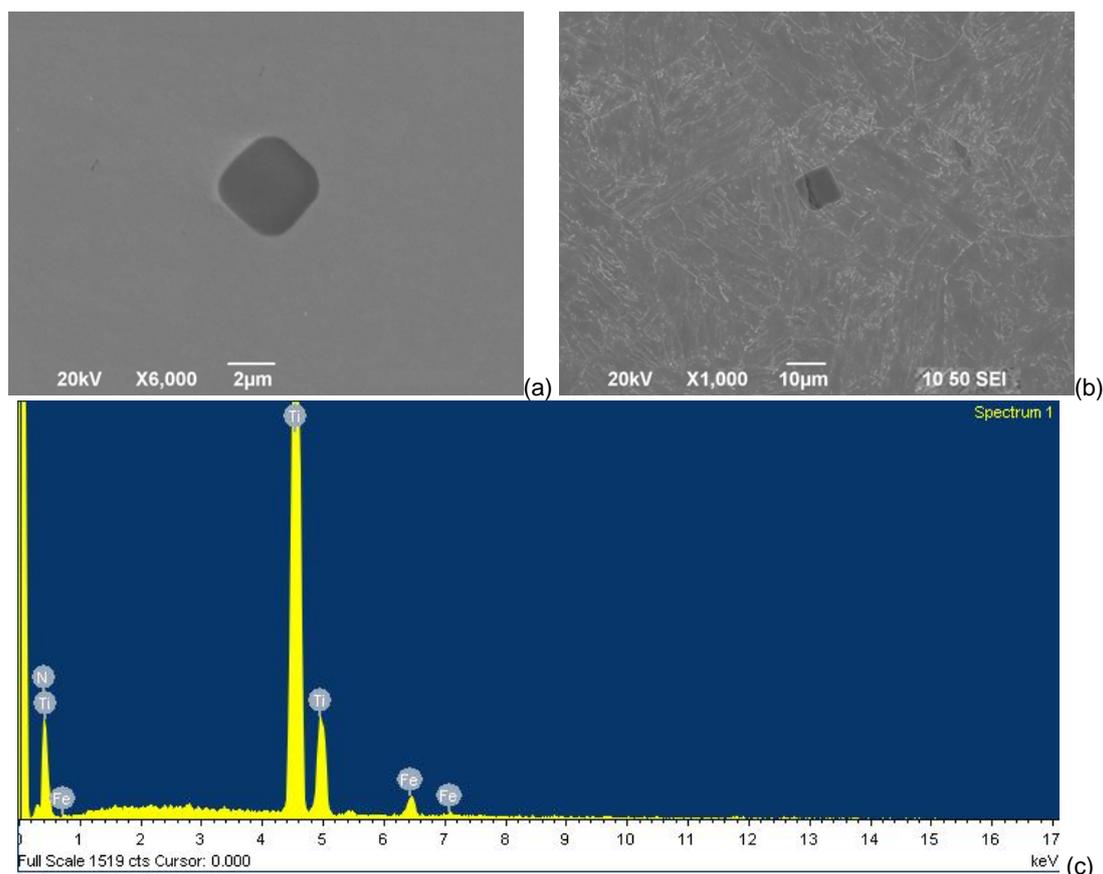


Figura 5. Aço Custom 465 tratado na condição H950, (a) MEV amostra polida (6.000x/ imagem de elétrons secundários); (b) MEV ataque com Vilella (5 ml HCl, 1 g ácido pícrico e 100 ml de água /100x/imagem de elétrons secundários); (c) análise por EDS do precipitado, indicando a presença de Ti.

4 CONCLUSÃO

O aço Custom 465, nas duas condições de envelhecimento, apresentou crescente resistência à corrosão por pite em função da adição de sulfato em meio de 3,5% de cloreto de sódio.

O aço Custom 465 apresentou ótima resposta à inibição da nucleação de pite com as adições crescentes de sulfato, chegando a apresentar maior potencial de pite do que o aço 304L quando a concentração do eletrólito atingiu a razão de $Cl^-:SO_4^{2-}$ de 1:1.

Os tratamentos térmicos H950 e H1000 apresentaram resistência à corrosão por pite muito semelhantes entre si, para os meios de cloreto com e sem adição de sulfato.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT/USP) pela disponibilidade dos equipamentos utilizados, particularmente ao técnico Antônio Lívio da Silva Nunes.

REFERÊNCIAS

- 1 AMS Handbook of Corrosion. 9^o edição. 1987. Volume 13. p.1327-1339.
- 2 DEPARTMENT OF DEFENSE. MIL-HDBK-5J-Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures, 2003. cap. 2.6.

- 3 Wert D. E., DiSabella R. P., Advanced Stainless Offers High Strength, Toughness and Corrosion Resistance Wherever Needed. Carpenter Technology Corp. Wyomissing, PA, USA. 2006. p. 1-6.
- 4 AMS Handbook of Metallography and Microstructures. 9^o edição. 1985. Volume 9. Ohio. p.285-286.
- 5 European Patent Specification. Nanocarbide Precipitation Strengthened Ultrahigh-strength, Corrosion Resistant, Structural Steels. EP1368504B1. 2010.
- 6 SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steel. 2. ed. New York, John Wiley. 1996. pp. 102-112; 124.
- 7 CALDERÓN, J. W. H. Efeito da Temperatura de Solubilização e da Concentração de Íons Cloreto e Sulfato sobre a Resistência à Corrosão por Pite dos Aços Inoxidáveis Austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403. São Paulo, 2011. 115p.
- 8 SZLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Review of Literature on Pitting Corrosion Published Since 1960. Corrosion-NACE. Vol. 27. No 26. June. 1971. p. 223-233
- 9 Technical Datasheet of Custom 465 Stainless.
- 10 AMS5936C Steel, Corrosion-Resistant, Bars, Wire and Forgings 12Cr-11Ni-1.7Ti-1Mo Vacuum Induction Plus Vacuum Consumable Electrode Remelted Solution Heat Treated, Precipitation Hardenable.