

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Comparação da resistência à corrosão por pite em água do mar nos aços inoxidáveis superaustenítico, superduplex e supermartensítico

César Augusto Duarte Rodrigues¹, Germano Tremiliosi Filho².

Abstract

The present work has a goal to evaluate pitting corrosion behavior of three classes of stainless steels: Superaustenitic (SASS), Superduplex (SDSS) and Supermartensitic microalloyed with Nb or Ti (SMSS+Nb or SMSS+Ti). The corrosion resistances of the studied steels were verified by anodic polarization techniques in natural sea water, pH 8,0. The results are discussed as a function of two parameters: Measure of Alloying for Resistance to Corrosion (MARC) and Pitting Resistance Equivalent Number (PREN). The results for the three the studied steels revealed a high performance to corrosion resistance, SASS, SDSS and SMSS+Nb, with a pitting potential value of 0.96 V_{ECS} and a corrosion current density of 1.2×10^{-7} A cm⁻². The SMSS+Ti show a pitting potential of only 0.41 V_{ECS}, and a corrosion current density of 1.3×10^{-7} A cm⁻².

Keywords: corrosion, stainless steel, superaustenitic, superduplex, supermartensitic

Resumo

O presente trabalho avalia o comportamento da corrosão por pite em três classes de aços inoxidáveis: superaustenítico (SASS), Superduplex (SDSS) e Supermartensitic microligado com Nb e outro com Ti (SMSS + Nb ou SMSS + Ti). A resistência à corrosão das ligas estudadas foi avaliada por meio da técnica de polarização anódica em água do mar com pH 8,0. Os resultados são discutidos em função dos parâmetros da medida da ligas da resistência à corrosão (*Measure of Alloying for Resistance to Corrosion*-MARC) e número equivalente da resistência ao pite (*Pitting Resistance Equivalent Number*-PREN). Os resultados mostram um alto desempenho na resistência à corrosão por pite para os aços SASS, SDSS e SMSS + Nb, com um valor potencial de pite de 0,96 V_{ECS} e uma densidade de corrente de corrosão $1,2 \times 10^{-7}$ A cm⁻². O aço SMSS + Ti mostra um potencial de pite de apenas 0,41 V_{ECS}, e uma densidade de corrente de corrosão de $1,3 \times 10^{-7}$ A cm⁻².

Palavras-chave: corrosão, aço inoxidável, superaustenítico, superduplex, supermartensítico, água do mar.

¹) Engenheiro de Materiais, Mestre e Doutor. Instituto de Química de São Carlos - IQSC-USP.

²) Bacharel em Química, Mestre e Doutor. Professor do Instituto de Química de São Carlos - IQSC - USP

1-Introdução

A classe denominada aços inoxidáveis superaustenítico (*superaustenitic stainless steels-SASS*), superduplex (SDSS) e supermartensítico (SMSS) apresentam melhores valores das propriedades mecânicas, soldabilidade e resistência à corrosão quando comparado com os aços inoxidáveis austeníticos, duplex e martensíticos convencionais. Estes aços são muito utilizados em indústrias de petróleo, gás, produtos químicos, tanques de produtos químicos, petroleiros, indústria de celulose e papel, equipamentos de controle de poluição, indústrias de petróleo e gás onshore e *offshore* para aplicações em dutos [1-3]. As três classes dos aços possuem sua composição química baseada no sistema Fe-Cr-Ni-Mo variando significativamente as quantidades destes elementos para cada classe. O aço SASS contém altas quantidades em massa (massa%) de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio (18%-30% de Cr, 17%-30% de Ni, 3%-7% de Mo e 0,2%-0,9% de N), baixas quantidades de carbono, fósforo e enxofre ($C \leq 0,03\%$, e $P, S \leq 0,005\%$), resultando em um teor de ferro próximo ou superior a 50% em massa [4-6]. O aço SDSS contém altas quantidades de cromo, níquel e baixo molibdênio e nitrogênio (22%-30% de Cr, 2%-7% de Ni, 3%-5% de Mo e 0,3% de N, baixo carbono ($C \leq 0,02\%$), fósforo e enxofre ($P, S \leq 0,005\%$), resultando em um aço em torno de 50% da fase austenita e ferrita [7, 8]. Uma ligeira modificação da porcentagem da ferrita ou austenita é atribuída à variação da composição química sem alterar significativamente as propriedades mecânicas e de corrosão. O aço SMSS apresenta composições químicas nominais de 11%-13 % de Cr, 4%-6 % de Ni, 0,5%-2,5 % de Mo, e baixos teores de carbono ($C \leq 0,02\%$), nitrogênio, fósforo e enxofre (N, P e $S \leq 0,003\%$) [9,10].

Este trabalho compara à resistência à corrosão por pite em água do mar natural no SASS, SDSS e SMSS micro ligado com Nb e outro com Ti (SMSS + Nb e SMSS + Ti) por meio de curvas de polarização anódica e discute os parâmetros de corrosão: potencial de corrosão, potencial de pite e densidade de corrente. Além disso, uma breve discussão dos resultados pelos valores da medida da liga para a resistência à corrosão (*Measure of Alloying for Resistance to Corrosion-MARC*) e número equivalente da resistência ao pite (*Pitting Resistance Equivalent Number-PREN*).

2-Materiais e Métodos

Os quatro aços inoxidáveis SASS, SDSS, SMSS +Nb e SMSS+ Ti aqui estudados, foram preparados e laminados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CPqD, da Indústria Villares Metals S. A. A Tabela 1, apresentada os valores das composições químicas obtidas por espectrometria de massa atômica, de acordo com as normas Unified Numbering System (UNS) e American Society for Testing and Materials (ASTM) standards (UNS-S32760, UNS-N08020 e ASTM-A 751). O aço SASS foi sulubilizado em 1150 C por 1 hora e o SDSS em 1220 C por 1 hora e subsequente resfriamento em água. Os aços SMSS+Nb e SMSS+Ti foram tratados em 1000°C por 45min e resfriados em água. Posteriormente o aço SMSS+Nb foi revenido em 570°C por 2 horas e SMSS+Ti em 610°C por 2 horas, e ambos resfriados ao ar. Os ensaios eletroquímicos foram realizados por polarização cíclica anódica em água do mar natural, pH 8,0, no equipamento Autolab

VGST-402. A água do mar natural foi coletada a 25 km da costa litoral de Cabo Frio, RJ - Brasil. As amostras foram pré-condicionadas mantendo-as por 15 min dentro da solução de trabalho, sem aplicação de potencial, para obter a estabilização no potencial de circuito aberto. Após este procedimento, iniciou-se o ensaio efetivo de corrosão, aplicando-se uma velocidade de varredura de 1 mVs^{-1} , segundo a norma ASTM G 61 (86). As caracterizações microestruturais antes e após os ensaios de corrosão dos materiais foram realizadas por microscopia óptica (MO) e microscopia de eletrônica de transmissão (MET).

3-Resultados

As Figuras 1(a-d) apresentam as microestruturas dos quatro aços. A Figura 1 (a) mostra uma típica microestrutura austenítica com tamanho de grãos entre (100-200) μm do aço SASS. A Figura. 1 (b) exibe a microestrutura típica do aço SDSS com ilhas de austenita na matriz ferrita (57% de ferrita e 43% de austenita). As Figuras 1 (c e d) mostram as finas microestruturas da martensita revenida com tamanho de grãos entre (10-20) μm para os aços SMSS + Nb e SMSS + Ti, respectivamente. A resistência à corrosão por pite e empiricamente calculada com base na contribuição dos teores dos elementos cromo, molibdênio e nitrogênio. Normalmente, é utilizado para este cálculo do valor do número equivalente da resistência ao pite (PREN), onde se obtém um valor PREN indicativo para comparar os diferentes tipos de aços inoxidáveis. O valor PREN é determinado pela seguinte equação [11, 12]:

$$\text{PREN}_{20\text{N}} = (\% \text{ Cr}) + 3,3 \times (\% \text{ Mo}) + 20 \times (\% \text{ N}) \quad (1)$$

Por outro lado, recentemente introduzido na literatura especializada, o valor da medida da liga para a resistência à corrosão (MARC). O valor MARC é determinado pela seguinte equação introduzida por Speidel [13]:

$$\text{MARC} = [(\% \text{ Cr}) + 3,3 \times (\% \text{ Mo}) + 20 \times (\% \text{ N}) + 20 \times (\% \text{ C})] - [0,5 \times (\% \text{ Mn}) + 0,25 \times (\% \text{ Ni})] \quad (2)$$

A Tabela 2 apresenta os valores de PREN e MARC para os quatro aços aqui estudados. Os altos valores de PREN e MARC são obtidos para os aços SASS e SDSS, mas diferem entre si em aproximadamente em 5%. Quando comparado aos valores dos aços SMSS + Nb e SMSS + Ti esta diferença é de 55% comparada aos valores dos aços SASS e SDSS. Por outro lado, é importante obter microestruturas livres de defeitos e fases indesejáveis como pontos de corrosão, das quais podem estar em tamanho nanométrico. Por exemplo, Mori e Bauemfeind [14] apresentam no estudo de corrosão em água do mar artificial em diferentes composições de aços SASS, com uma composição química similar ao aço do presente estudo, porém, sua microestrutura austenítica contém micro-precipitados ricos em Cr e Mo, a estas fase é atribuída à baixa resistência ao pite ($0,39V_{\text{ECS}}$). A microestrutura deve estar livre de fases como Cr_2N , ϵ (Cu), sigma e Chi, que são pontos preferências de pite [15], além de uma boa escolha nos parâmetros de tratamento térmico para não produzir estas fases. Para o aço SDSS é relevante notar a proporção da fase ferrita/austenítica, segundo a norma pode estar dentro da faixa de (35-55)% de ferrita e de (45-65)% de austenita. Proporções com diferenças extremas geram aços de baixa resistência à corrosão, uma boa performance se situa sempre em proporções próxima de 50%/50% [16]. Os aços SMSS devem apresentar

uma microestrutura completamente martensítica, portanto, livre das fases ferrita, Laves (tipo Fe_2Mo) e intermetálicas que são muito prejudiciais a resistência à corrosão [17].

A Figura 2 mostra as curvas de polarização obtidas para os quatro aços estudados. A forma das curvas de polarização indica a ocorrência de diferentes processos na superfície do material. No primeiro estágio, todos os materiais apresentaram comportamento muito similar, e ativos no início das regiões passivas. O aumento acentuado da corrente após a região passiva (região transpassiva) indica severa corrosão por pite e formação de oxigênio. Das curvas de polarização foram extraídos os valores os valores de potencial de pite (E_p), potencial de corrosão (E_c) e densidade de corrente de corrosão (i_c), e apresentado na Tabela 3. Valores muito próximos para os potenciais de corrosão (em torno de $-0,32 V_{ECS}$) e densidades de corrente de corrosão (em torno de $1,3 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$) são observados para todos os aços estudados. Valores esperados devido aos aços terem a base da composição química sistema Fe-Cr-Ni-Mo, e independe da diferença de valores de PREN e MARC para cada um dos aços estudados. O valor de em torno de $0,96 V_{ECS}$ para o potencial de pite do SMSS + Nb é surpreendentemente e muito próximo ao obtido para os aços SDSS e SASS. Assim, as resistências de pite destes aços são praticamente os mesmos. A grande diferença de 55% nos valores entre SMSS e (SASS e SDSS) do PREN e MARC indicando todo o cuidado que se deve tomar com estes fatores como valores confiáveis para selecionar aços inoxidáveis de elevada resistência à corrosão. Por outro lado, o potencial de pite para SMSS + Ti é muito menos positivo do que aqueles para SDSS, SASS e SMSS + Nb. O valor potencial de pite SMSS + Ti é em torno de $0,41 V_{ECS}$, valor dentro da faixa de valor de potencial de pite ($0,20 V_{ECS} - 0,45 V_{ECE}$). Formação de pite foi observada em todas as amostras, após atingir o potencial de pite. O aço SASS apresenta parte residual do filme de passivação formado antes de atingir o potencial de corrosão e formação de pites dispersos com tamanho de $20\mu\text{m}$ de pites e pouco profundos. O aço SDSS apresenta nucleação e crescimento de micro-pites (em torno de $1\mu\text{m}$) que se formam preferencialmente para a fase de ferrita, enquanto a fase austenita é ligeiramente atacada, adicionalmente, a corrosão é também observada no contorno de grão entre fases austenita e ferrita. Os aços SMSS + Nb e aços SMSS + Ti apresentam micro e macro-pites formados em menor proporção para SMSS + Ti comparada ao aço SMSS + Nb devido ao elevado potencial de pite, com pites com tamanho em torno de $(40-70) \mu\text{m}$ e profundos.

Uma explicação para o bom resultado da resistência à corrosão por pite do aço SMSS + Nb esta associada à contribuição do elemento Nb em quantidade favorável (0,2 % de Nb) para formação de nanopartículas de carbonitretos de Nb (C, N) em torno de 10 nm localizadas em contorno de grãos das austenita original como pode ser observado na Figura 3. Imagem obtida por MET, Figura 3(a) imagem em campo claro, (b) em campo escuro e (c) correspondente padrão de difração da área selecionada. Na figura 3 (b) foi obtida por análise de espectroscopia de difração de raios X (EDX-MET) a composição química (pontual) desta nanopartículas. Sua composição apresenta sua porcentagem em massa (% massa) de 12,47% de Cr, 4,89% de Ni e 2,2% de Mo, ou seja, estes valores são muito próximos dos elementos da composição química do aço. Indicando o limite do espectro para análise química destes precipitados (ver espectro na Figura 4). Não aparece o elemento Nb devido a pouca quantidade, mesmo assim é possível afirmar a contribuição de Nb devido a que amostra SMSS +Ti apresenta esporadicamente e em menor quantidade estas

nanopartículas de Ti (C, N). Por outro lado, no estudo da corrosão intergranular sob tensão de aço inoxidável supermartensítico [18], nos resultados sobre análises de formação de fases realizados por diferentes tratamentos térmicos e sua análise microestrutural por MEV nos mesmos aços aqui estudados mostram a formação de micropartículas de carbonitreto de Nb e Ti (C, N) em torno de $1\mu\text{m}$. Outro fato que contribui para esta afirmação é o trabalho realizado por Kestenback, H. J., e colaboradores [19], onde mostra imagem MET das nanopartículas de precipitados de carbonitreto de Nb e Ti (C, N), na imagem correspondente padrão de difração da área selecionada é muito similar ao da imagem MET Figura 3 (c) do aço SMSS + Nb, identificadas pelas setas na mesma figura. Não podendo obter a imagem igual devido a aço ser magnético e na hora de foto a amostra sofre uma deslocamento.

Valores acima de $\text{Ti} > 0,15\%$ ou $\text{Nb} > 2,0\%$ levam a formação de precipitados de fases intermetálicas invés de carbonitreto de Nb e Ti (C, N). O elemento Mo (2,10% de Mo) contribui para não formação de fase Laves (Fe_2Mo), esta indesejável por diminuir as propriedades de mecânicas e corrosão. No estudo de tratamento térmico de aço supermartensítico microligado com Ti por Vodared. V. e colaboradores [17] mostram formação de fase Laves (Fe_2Mo) em contorno de grão em torno de $1\mu\text{m}$ e em grande quantidade, fato atribuído ao elevada quantidade de Mo (2,40% de Mo).

Conclusões

- 1) Os aços SASS, SDSS e SMSS+Nb exibem similar potencial de pite, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão em água do mar. A alta resistência à corrosão por pite é atribuída à homogeneidade da microestrutura (livre de defeitos ou fases indesejáveis) e o benefício do balanço na composição química pelos elementos Cr, Ni e Mo.
- 2) A excelente performance na resistência à corrosão por pite do aço SMSS + Nb comparável aos aços SASS e SDSS. Fato atribuído pela formação de maior quantidade de precipitados em tamanho nanométrico de carbonitreto de Nb (C, N) formados em contornos de grãos. Adicionalmente, um preço baixo devido ao aço conter 55% menor quantidade dos elementos Cr, Ni e Mo.
- 3) O aço SMSS + Ti mostra uma boa performance à corrosão por pite e dentro do esperado para este tipo material, e de acordo com os valores pré-calculados de MARC e PREN.
- 4) Os valores de PREN e MARC são teóricos e relacionam a composição química com a resistência à corrosão de aços inoxidáveis. Estes valores podem ser utilizados com sucesso para aços com microestrutura limpa (sem precipitados ou compostos intermetálicos). Em especial, o aço SMSS+Nb apresenta o valor de PREN e MARC não muito apreciáveis devido os efeitos complexos do sinergismo dos elementos Nb, Cr, Ni e Mo que não foram tomados em conta na construção de uma camada passiva que melhora resistência à corrosão por pite o que é mais esperado.

Referências bibliográficas

- [1] Rajendran, N., Rajeswari, S. Super austenitic stainless steels-a promising replacement for the currently used type 316L stainless steel as the construction material for flue-gas desulphurization plant, *J. Mater. Sci.* v.31, p. 6615-6619, (1996)
- [2] Nilsson, J.H.O., Karlsson, L., Andersson, J.O. Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal, *Mater. Sci. Tech.* v.11, p. 276-283, (1994).
- [3] H. V. Winden, P. Toussaint, L. Coudreuse, Fast, present and future of weldable supermartensitic alloys, in: *Proceedings of the Conference on Supermartensitic Stainless Steels.* p. 9-13, (2002).
- [4] Wu, C.C., Wang, S.H., Chen, C.Y., Yang, J.R., Chiuc, P.K., Jason., F. Inverse effect of strain rate on mechanical behavior and phase transformation of superaustenitic stainless steel, *Scripta Mater.* v.56, p.717-720, (2007).
- [5] Zambon, A., Ferro, P., Bonillo, F. Microstructural, compositional and residual stress evaluation of CO₂ laser welded superaustenitic AISI 904L stainless steel, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* v. 424, p.117-127, (2006).
- [6] Heino, S., Karlsson, B. Cyclic deformation and fatigue behavior of 7Mo-0.5N superaustenitic stainless steel – stress – strain relations and fatigue life, *Acta Mater.* v.49, p.339-351, (2001).
- [7] Tavares, S.S.M., Pardal, J.M., De Souza, J.A., Neto, J.M., Da Silva, M.R. Magnetic phase quantification of the UNS S32750 superduplex stainless steel, *J. Alloy Compd.* v.416, p.179-182, (2006).
- [8] Angelini, E., De Benedetti, B., Rosalbino, F. Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel, *Corros. Sci.* v.46, p.1351-1367, (2004).
- [9] Rodrigues, C. A .D., Di Lorenzo, P., LSokolowski, A., Barbosa, C. A., Rollo, J. M. D. A. Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* v. 460, p.149-185, (2007).
- [10] Toussaint, P., Dufrane, J.J. Advances in the making and base materials of supermatensitic stainless steels-SSMS, in: *Proceedings of the Conference on Supermartensitic Stainless Steels.* p.23-27, (2002).
- [11] Merello, R., Botana, F.J., Botella, J., Matres, M.V., Marcos, M. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn–N duplex stainless steels, *Corros. Sci.* v.45, p.909-921, (2003).
- [12] Wallen, B., Liljas, M., Stenvall, P. A new high-molybdenum, high-nitrogen stainless steel, *Materials and Design.* v.13, p. 329-333, (1992).
- [13] Speidel, M. O. Ultra High Strength Austenitic Stainless Steels, in: *2nd Stainless Steel World 2001.* v.13, p.102-108, (2001).
- [14] Mori, G., Bauernfeind, D. Pitting and crevice corrosion of superaustenitic stainless steels, *Materials and Corrosion,* v. 55, p.164-173, (2004).
- [15] Maehara, Y., Ohmori, Y., Fujino, N., Kunitake, T. Effects of alloying elements of σ phase precipitation in δ - γ duplex phase stainless steels, *Mater. Sci.* v. 17, p.541-547, (1983).

- [16] Martin, M., Casteletti, L. C. Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure, *Mater. Charact.* 55 (2005) 225-233.
- [17] V. Vodared, M. Tvrđy, A. Korcak, Heat treatment of supermartensitic steels, *Inzynieria Materialowa* 5 (2001) 939-941.
- [18] Kassam, H., *Intergranular Stress Corrosion Cracking of Supermartensitic Stainless Steels*, 114p. Master of Engineering, School of Engineering Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, England, 2008.
- [19] H.-J. Kestenbach, H. J., Campos S.S., Morales, E. V. Role of interphase precipitation in microalloyed hot strip steels. *Mat. Sci. and Tech.* v. 22, p. 615-626, (2006).

Tabela 1. Composição química dos aços inoxidáveis SDSS, SASS e SMSS +Nb e SMSS +Ti (% em massa).

Aço	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	Nb	Ti
SDSS	0,015	27,70	6,64	3,52	0,70	0,41	0,26	-	-
SASS	0,029	18,50	17,90	6,00	0,56	0,59	0,20	-	-
SMSS+Nb	0,019	12,50	5,36	2,10	0,31	0,21	0,001	0,20	-
SMSS+Ti	0,017	12,50	5,39	2,09	0,30	0,30	0,001	-	0,13

Tabela 2. Valores de PREN e MARC calculados para os aços inoxidáveis SDSS, SASS e SMSS +Nb e SMSS +Ti.

Aço	PREN	MARC
SDSS	44,5	42,8
SASS	42,3	38,1
SMSS + Nb	19,5	18,3
SMSS + Ti	19,5	18,3

Tabela 3. Valores de potencia de corrosão (E_c), densidade de corrente de corrosão (i_c) e potencial de pite (E_p) obtidos para os aços inoxidáveis SDSS, SASS e SMSS +Nb e SMSS +Ti.

Aço	E_c (V/SCE)	i_c (A cm ⁻²)	E_p (V/SCE)
SDSS	-0,32	$0,9 \times 10^{-7}$	0,99
SASS	-0,31	$0,9 \times 10^{-7}$	0,94
SMSS + Nb	-0,35	$1,5 \times 10^{-7}$	0,96
SMSS + Ti	-0,28	$1,3 \times 10^{-7}$	0,41

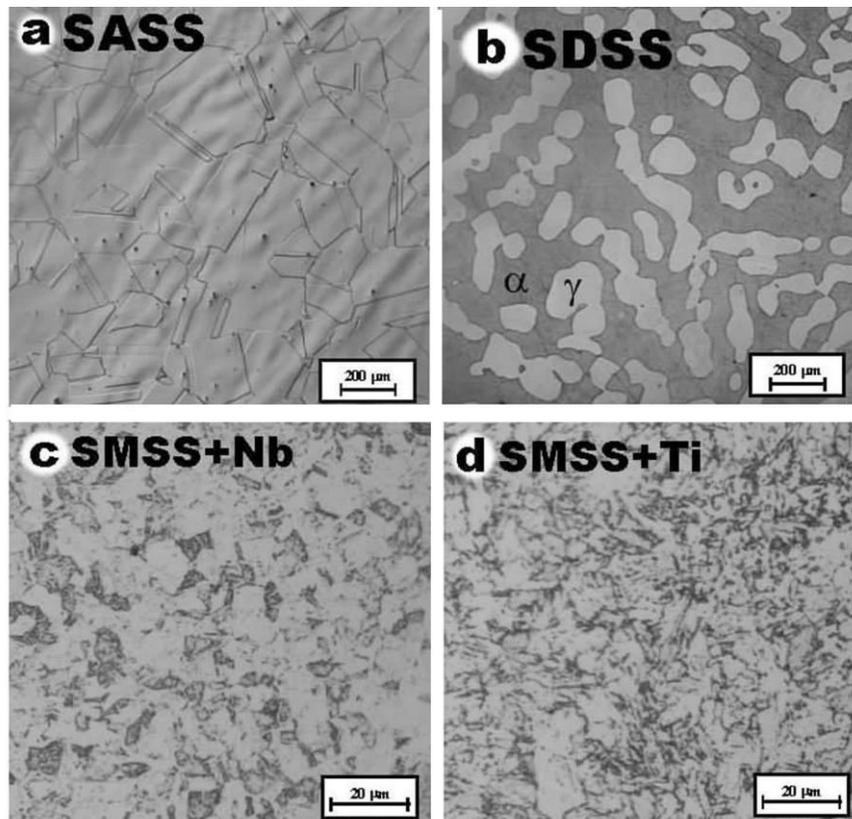


Figura 1. Microestruturas dos aços inoxidáveis SASS (a), SDSS (b) e SMSS +Nb (c) e SMSS +Ti (d), respectivamente.

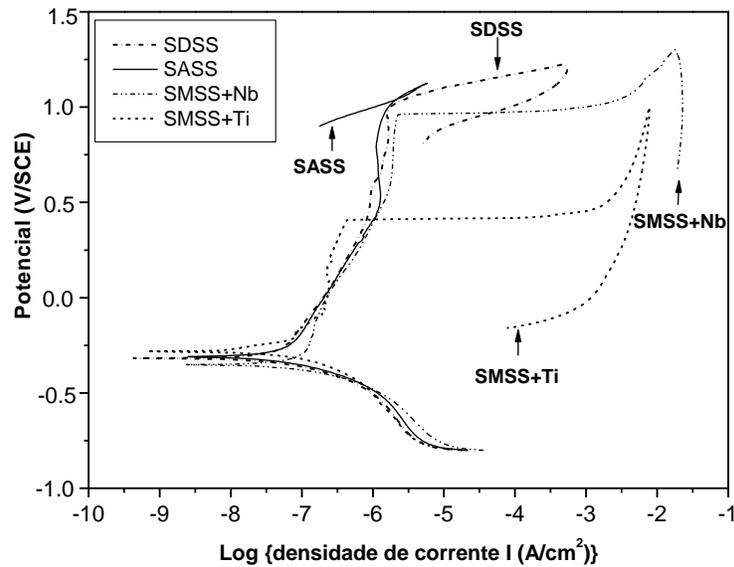


Figura 2. Curvas de polarização dos aços inoxidáveis SASS, SDSS, SMSS + Nb e SMSS +Ti, em água do mar com pH 8.0 e velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹.

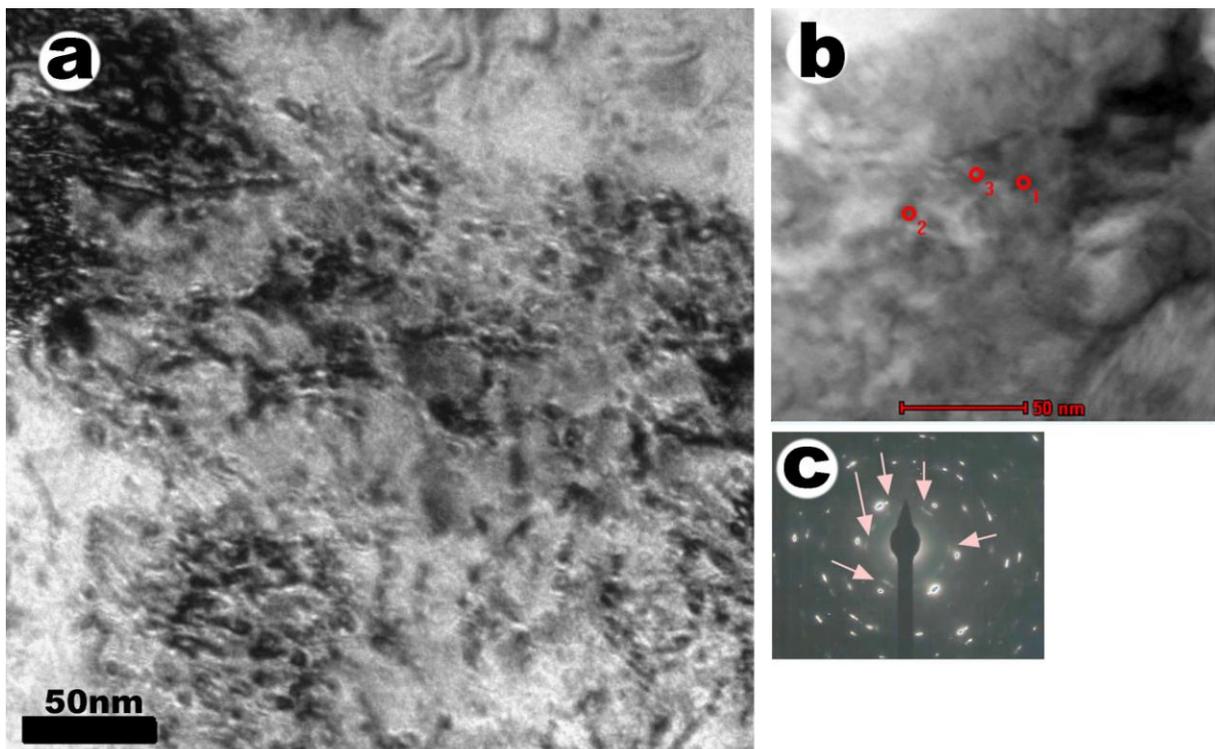


Figura 3. Imagem MET do aço SMSS + Nb (a) imagem em campo claro, (b) em campo escuro e (c) correspondente padrão de difração da área selecionada.

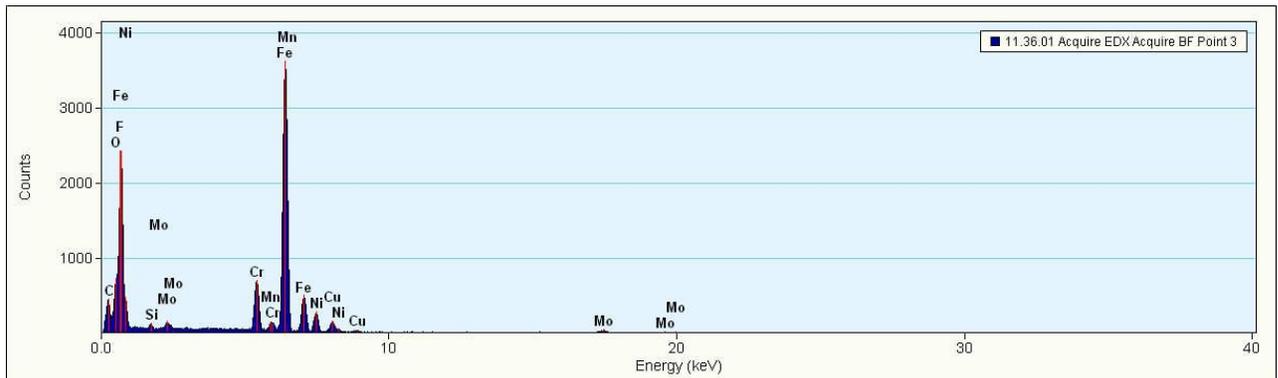


Figura 4. EDX-Espectro correspondente a área selecionada da imagem em campo escuro da figura 3 (b) do aço inoxidável SMSS + Nb, esta figura mostra pequenos círculos dentro da imagem sendo os lugares onde se realizou a análise química.