

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Avaliação da resistência à corrosão de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma em ambientes contendo cloretos

Carlos Alberto Della Rovere^a, Rodrigo da Silva^b, José Henrique Alano^c, Jorge Otubo^d,
Sebastião Elias Kuri^e

Abstract

The Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) shape memory alloys show great promise for constrained recovery applications in various industrial sectors such as the construction, chemical and petrochemical industries. These alloys, called shape memory stainless steels (SMSS), have been used as an alternative choice to the welding procedure in pipe coupling. Considering all these potential applications, the corrosion behavior is an important parameter for investigation, particularly the corrosion behavior in chloride solutions (3.5% NaCl). In this work, the corrosion behavior of three Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) SMSS in 3.5% NaCl solution was studied through electrochemical and immersion tests. The test results were compared with that of a type 304 (SS 304) austenitic stainless steel. It was observed that the amount of Cr and Mn plays an important role in the corrosion behavior of SMSSs. Due to their high manganese content, the SMSSs showed poor corrosion behavior in 3.5% sodium chloride solution when compared with SS 304. Moreover, pitting corrosion in all SMSSs seemed to initiate preferentially at the edge of the (Fe, Mn) – sulfide and oxide inclusions.

Keywords: corrosion, shape memory effect, stainless steel, polarization.

Resumo

As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com efeito de memória de forma (EMF) são vistas como uma alternativa econômica para substituição das ligas Ni-Ti com EMF em aplicações de recuperação vinculada em diversos setores industriais, como nas indústrias química, petroquímica e de construção civil. Essa nova classe de materiais com EMF é candidata em potencial para aplicação no acoplamento de tubulações sem solda. Considerando essa aplicação em potencial, a resistência à corrosão é um parâmetro importante para a investigação, em particular, a resistência à corrosão em ambientes contendo cloretos. Neste trabalho, a resistência à corrosão de três ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) foi estudada em uma solução de NaCl 3,5% por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica e potencioestática, ensaios de perda de massa e análises de MEV. Os resultados foram comparados com o de um aço inoxidável AISI 304. Os resultados indicaram que as ligas

^a Doutor, Químico – DEMa – UFSCar

^b Estudante de Graduação – CCDM – UFSCar

^c Mestre, Engenheiro de Materiais – PPGCEM – UFSCar

^d Doutor, Professor – DEM – ITA

^e Doutor, Professor – DEMa – UFSCar

inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) não apresentam uma região passiva bem definida como a do aço inoxidável AISI 304. As análises de MEV após os ensaios de polarização das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) indicaram que os pites nucleiam preferencialmente na borda de inclusões de óxidos de (Fe, Mn, Cr) e de inclusões de sulfeto de (Fe, Mn) na microestrutura dessas ligas. Os ensaios de perda de massa mostraram que as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF possuem baixa resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% em comparação ao aço inoxidável AISI 304 e que os teores de Cr e Mn têm grande influência na taxa de corrosão dessas ligas.

Palavras-chave: corrosão, efeito de memória de forma, ligas inoxidáveis, polarização.

Introdução

Desde a descoberta do efeito de memória de forma (EMF) em ligas Fe-Mn-Si no início dos anos 80 (1), esses novos materiais têm despertado a atenção de pesquisadores de todo mundo pois combinam baixo custo de produção, excelente trabalhabilidade e boa soldabilidade. Além disso, essas ligas são candidatas em potencial para aplicação em situações de recuperação vinculada em diversos setores industriais. Nas ligas Fe-Mn-Si, o EMF está associado à transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \epsilon$) induzida por deformação e a sua reversão durante o aquecimento (2,3).

Apesar de suas propriedades únicas, as ligas Fe-Mn-Si com EMF são atualmente utilizadas somente em algumas aplicações práticas. A baixa resistência à corrosão e a recuperação de forma limitada (menor do que 2 % sem tratamento termomecânico) são os principais obstáculos à utilização desses novos materiais em aplicações de engenharia. Com o intuito de melhorar o EMF e a resistência à corrosão, ligas Fe-Mn-Si com adições de cromo (Cr), níquel (Ni), cobalto (Co) e outros elementos foram desenvolvidas (4,5). Essas ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co), chamadas de ligas inoxidáveis com EMF, são utilizadas como uma opção alternativa aos procedimentos de soldagem no acoplamento de tubulações (6).

No entanto, como o desenvolvimento dessas ligas é relativamente recente, muitas das suas propriedades ainda são motivos de investigação, em particular a resistência à corrosão em ambientes contendo cloretos. Deve-se ressaltar que a resistência à corrosão das ligas inoxidáveis com EMF em solução de NaCl 3,5% é um ponto de grande interesse tecnológico que ainda não está bem esclarecido pois os poucos relatos disponíveis na literatura são contraditórios. Enquanto Söderberg *et al.* (7) e Maji *et al.* (8) não observaram passividade ou evidência de corrosão localizada em ligas Fe-Mn-Si com EMF contendo teores de Cr entre 9 – 12%, Lin *et al.* (9), observaram passividade e evidência de corrosão localizada em ligas contendo mais do que 5% de Cr. Por outro lado, Zhang *et al.* (10,11) relataram que os aços Fe-Mn apresentam passividade em soluções de ácidos oxidantes (50% HNO₃), neutras (Na₂SO₄ 1 mol/L) e básicas (10-50% de NaOH), mas não apresentam em soluções de ácidos redutores (10% HCl) ou soluções contendo cloretos (NaCl 3,5%). Além disso, estes autores também observaram que a adição de Al ou Cr, ou uma combinação de Al e Cr correspondente a mais de 5% em peso, não altera significativamente o comportamento em solução de NaCl.

Esses resultados ressaltam que mais estudos são necessários para melhor entender a resistência à corrosão das ligas inoxidáveis com EMF. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão de três ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF em

solução de NaCl 3,5% por meio de ensaios de polarização potenciodinâmica e potenciostática, ensaios de perda de massa e análises de MEV.

Metodologia

As ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) foram preparadas de acordo com as seguintes etapas: (a) fusão em forno de indução a vácuo (VIM), (b) forjamento a quente a 1280 °C no formato de barra (c) tratamento de solubilização a 1050 °C por 1 h, e (d) têmpera em água (25 °C). Em seguida, foram usinadas amostras cilíndricas com 8,0 mm de altura e 11,3 mm de diâmetro. A composição química das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF é apresentada na Tabela 1.

Na realização dos ensaios de polarização foi utilizada uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos, com eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos de trabalho foram construídos com as amostras cilíndricas citadas acima. Os ensaios de polarização foram realizados em soluções de NaCl 3,5% naturalmente aeradas e em temperaturas próximas a 25°C. Foram feitas três medidas para cada eletrodo de trabalho e todas as medidas foram programadas para iniciarem ou após 60 minutos de estabilização no potencial de circuito aberto, ou então se não fosse registrado uma variação de 1 mV em 180 s. Este potencial de início das medidas foi definido como potencial de corrosão, E_{corr} . As curvas de polarização potenciodinâmica foram feitas com velocidades de varredura de 1 mV/s, partindo-se de um potencial 200 mV abaixo do E_{corr} até que a densidade de corrente atingisse $5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Os locais preferenciais de nucleação e a morfologia dos pites após os ensaios de polarização foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Os ensaios de perda de massa por imersão em solução de NaCl 3,5% a 25°C foram realizados em triplicata. A duração total dos ensaios foi de aproximadamente 1296 horas e as medidas de perda de massa foram realizadas a cada 144 horas. Para comparar a resistência à corrosão das ligas estudadas com a de uma liga resistente à corrosão padrão, também foram realizados ensaios de polarização e de imersão com amostras de aço inoxidável AISI 304.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as curvas de polarização em solução de NaCl 3,5% das ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. A Tabela 2 apresenta o E_{corr} obtido a partir das curvas de polarização. Nota-se que o E_{corr} das ligas com EMF é menor do que a do aço inoxidável AISI 304, indicando que essas ligas são mais ativas em NaCl 3,5% do que o aço inoxidável AISI 304. Esse comportamento pode ser atribuído ao baixo teor Cr e ao elevado teor Mn (10).

Entre as ligas com EMF, o E_{corr} é deslocado para potenciais mais ativos com o aumento de Mn e a diminuição de Cr. Além disso, também nota-se que o aço inoxidável AISI 304 apresenta uma região passiva de cerca de 540 mV e um potencial de pite em torno de 258 mV (ECS), que está em boa concordância com os valores reportados na literatura (12). Por outro lado, nenhuma das ligas com EMF apresenta uma região passiva bem definida como a do aço inoxidável AISI 304, o que torna difícil a determinação do potencial de pite. Mesmo a liga C, que contém aproximadamente 13% em peso de Cr, apresenta um comportamento passivo muito limitado, com uma grande quantidade de ruído eletroquímico em sua curva de polarização anódica, que é uma característica típica de nucleação e posterior repassivação de

pites metaestáveis (13). Pela Figura 1, também pode ser observado que a liga A não apresenta passividade. Estes resultados indicam que as ligas inoxidáveis com EMF possuem baixa resistência à corrosão em solução de NaCl 3,5% em comparação ao aço inoxidável AISI 304.

A Figura 2 apresenta a morfologia da superfície das ligas com EMF após o ensaio de polarização. Observa-se que todas as ligas inoxidáveis com EMF apresentaram a presença de pites. Entretanto, deve ser mencionado que a liga A apresentou a maior densidade de pite, seguida pela liga B e C. Além disso, observou-se que os pites formavam-se preferencialmente na borda de inclusões de óxidos de (Fe, Mn, Cr) e de inclusões de sulfeto de (Fe, Mn), como mostrado na Figura 2 (d). Este fato explica a ocorrência de pites na liga A (que não apresenta passividade) e o comportamento passivo limitado tanto da liga B e como da liga C em solução de NaCl 3,5%. A baixa resistência à corrosão das ligas inoxidáveis com EMF em solução de cloreto pode ser atribuída ao elevado teor de Mn nesses materiais. De acordo com Park e Kwon (14), a passividade dos aços inoxidáveis torna-se significativamente degradada pela adição de Mn, porque o aumento do teor de Mn aumenta o número e o tamanho de inclusões de óxido contendo Mn, que atuam como sítios de iniciação de corrosão por pite. De acordo com a literatura (15,16), ocorre uma significativa redução no teor de cromo na matriz do aço inoxidável ao redor dessas inclusões, fato que torna essas regiões mais suscetíveis a altas taxas de dissolução e promove a corrosão por pite. Park e Kwon (14) também demonstraram que o Mn reduz consideravelmente a proteção inerente do filme passivo, facilitando a reação de dissolução do metal através do aumento de atividade do intermediário de Fe adsorvido ou pela produção de outra espécie intermediária (possivelmente um intermediário de Mn adsorvido), que age como outra via de dissolução.

Posteriormente, foram realizadas tentativas de determinar o potencial de pite da liga C por meio de polarização potencioestática em potências acima do E_{corr} (passos de 25 mV), como ilustrado pela Figura 3. Nota-se que a liga C é muito suscetível à corrosão localizada e mesmo em potenciais 25 mV acima do E_{corr} o processo corrosivo já se inicia após alguns minutos. A Figura 4 apresenta uma inclusão de sulfeto de (Mn,Fe) agindo como um sítio de iniciação para a corrosão por pites na superfície da liga C, após o ensaio de polarização potencioestática em -315 mV_{ECS} em solução de NaCl 3,5% por 10 minutos.

A Figura 5 (a) mostra as curvas de perda massa em solução de NaCl 3,5% das ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304. Nota-se que a perda de massa das ligas aumenta com o tempo de imersão e que as ligas com EMF apresentaram perdas de massa maiores do que a do aço inoxidável AISI 304. A Figura 5 (b) apresenta as taxas de corrosão (TC) obtidas a partir das curvas de perda de massa. Nota-se que os valores de TC das ligas com EMF são maiores do que a do aço inoxidável AISI 304, com as ligas apresentando a seguinte ordem de TC: liga A > liga B > liga C > AISI 304. Estes resultados mostram que a resistência à corrosão das ligas inoxidáveis com EMF é degradada com o aumento do teor de Mn e diminuição do teor Cr. De acordo com Zhang e Zhu (10), o efeito prejudicial do Mn sobre a resistência à corrosão dos aços Fe-Mn em solução de NaCl 3,5% está relacionado ao seu baixo coeficiente de passividade e também à formação de óxidos de Mn instáveis. Por outro lado, Wu *et al.* [17] atribuem o efeito negativo do Mn à sua forte atividade química, ou seja, baixa eletronegatividade, ampla faixa de pH e potencial em que os íons Mn^{2+} são estáveis no diagrama de Pourbaix, um valor bastante negativo do potencial de eletrodo padrão, e uma alta tendência de formar inclusões não metálicas.

Todas as ligas com EMF apresentaram corrosão localizada por pites após 1296 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%: Como já observado após os ensaios de polarização, os pites nuclearam preferencialmente na borda de inclusões de óxidos de (Fe, Mn, Cr) e de inclusões de sulfeto de (Fe, Mn) na microestrutura dessas ligas.

Conclusões

A partir dos resultados dos ensaios de polarização e de perda de massa por imersão em solução de NaCl 3,5% pode-se concluir que:

- (1) Os teores de Cr e Mn têm grande influência na resistência à corrosão das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF;
- (2) As ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF possuem baixa resistência à corrosão em comparação ao aço inoxidável AISI 304;
- (3) Devido ao elevado teor de Mn, as ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF são altamente propensas à corrosão por pites em ambientes com cloretos;
- (4) A corrosão por pites ocorre preferencialmente na borda de inclusões de óxidos de (Fe, Mn, Cr) e de inclusões de sulfeto de (Fe, Mn) na microestrutura das ligas inoxidáveis Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF.

Referências bibliográficas

- (1) SATO, A.; CHISHIMA, E.; SOMA, K.; MORI, T. Shape memory effect in $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals. **Acta Metallurgica**, v.30, p.1177-1183, 1982.
- (2) KAJIWARA, S. Characteristic features of shape memory effect and related transformation behaviour in Fe-based alloys. **Materials Science & Engineering A**, v.273, p.67-88, 1999.
- (3) OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- (4) OTSUKA, H.; YAMADA, H.; MARUYAMA, T.; TANAHASHI, H.; MATSUDA, S.; MURAKAMI, M. Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys. **ISIJ International**, v.30, n.8, p.674-679, 1990.
- (5) OTUBO, J. **Desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma: elaboração e caracterização**. Tese (Doutorado em Engenharia de Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- (6) LI, J. C.; LU, X. X.; JIANG, Q. Shape memory effects in a Fe₁₄Mn₆Si₉Cr₅Ni alloy for joining pipe. **ISIJ International**, v.40, p.1124-1126, 2000.
- (7) SÖDERBERG, O.; LIU, X.W.; YAKOVENKO, P.G.; ULLAKKO, K.; LINDROOS, V.K. Corrosion behaviour of Fe–Mn–Si based shape memory steels trained by cold rolling. **Materials Science and Engineering A**, v.273–275, p.543–548, 1999.
- (8) LIN H. C.; LIN K. M.; LIN C. S.; OUYANG T. M. The corrosion behavior of Fe-based shape memory alloys. **Corrosion Science**, v.44, p.2013-2026, 2002.
- (9) MAJI, B. C.; DAS, C. M.; KRISHNAN, M.; RAY, R. K. The corrosion behaviour of Fe–15Mn–7Si–9Cr–5Ni shape memory alloy. **Corrosion Science**, v.48, p.937-949, 2006.
- (10) ZHANG, Y. S.; ZHU, X. M.; ZHONG, S. H. Effect of alloying elements on the electrochemical polarization behavior and passive film of Fe–Mn base alloys in various aqueous solutions. **Corrosion Science**, v.46, p. 853-876, 2004.

- (11) ZHANG, Y. S.; ZHU, X. M. Electrochemical polarization and passive film analysis of austenitic Fe–Mn–Al steels in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v.41, p. 1817-1833, 1999.
- (12) SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1996.
- (13) SZKLARSKA-SMIALWSKA, Z. **Pitting corrosion of metals**. 1. ed. Houston: NACE, 1986.
- (14) PARK, K.; KWON, H. Effects of Mn on the localized corrosion behavior of Fe–18Cr alloys. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3421-3427, 2010.
- (15) KNUSTSEN, R. D.; BALL, A. The influence of inclusions on the corrosion behavior of a 12 wt% chromium steel. **Corrosion**, v.47, p.359-368, 1991.
- (16) RYAN, M. P.; WILLIAMS, D. E.; CHATER, R. J.; HUTTON, B.M.; MCPHAIL, D. S. Why stainless steel corrodes. **Nature**, v.415, p.770-774, 2002.
- (17) WU, X. Q.; XU, S.; HUANG, J. B.; HAN, E. H.; KE, W.; YANG, K.; JIANG, Z. H. Uniform corrosion and intergranular corrosion behavior of nickel-free and manganese alloyed high nitrogen stainless steels. **Materials and Corrosion**, v. 59, p. 676-684, 2008.

* * *

Tabela 1 - Composição química (% em peso) das ligas Fe-Mn-Si-Cr-Ni-(Co) com EMF.

Material	Fe	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	C
Liga A	Bal.	14,20	5,30	8,80	4,65	-	-	0,008
Liga B	Bal.	10,34	5,30	9,92	4,87	-	-	0,006
Liga C	Bal.	8,26	5,25	12,8	5,81	11,84	-	0,009
AISI 304	Bal.	1,76	0,39	19,28	7,64	-	0,25	0,029

Tabela 2 - Potencial de corrosão obtido a partir das curvas de polarização em solução de NaCl 3,5%.

Material	E_{corr} (mV (ECS))
Liga A	-401 ± 15
Liga B	-364 ± 10
Liga C	-340 ± 11
AISI 304	-283 ± 7

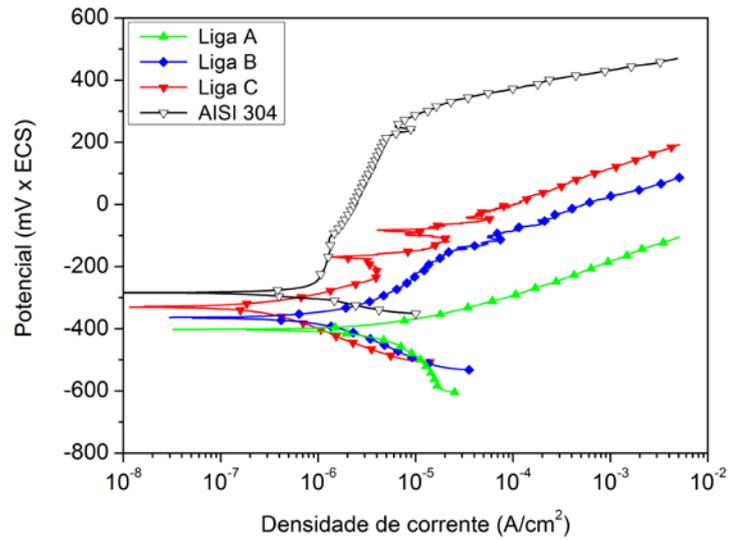


Figura 1 - Curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5% para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.

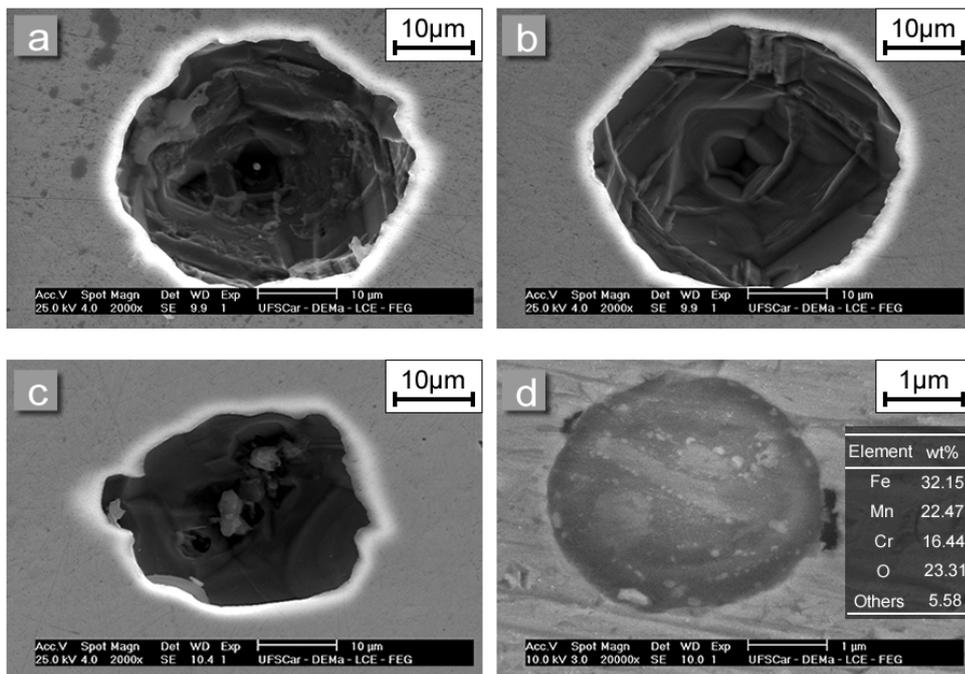


Figura 2 - Imagens de MEV dos pites formados após o ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%: (a) liga A, (b) liga B, (c) liga C, (d) pite formado na borda de uma inclusão de óxidos de (Fe, Mn, Cr).

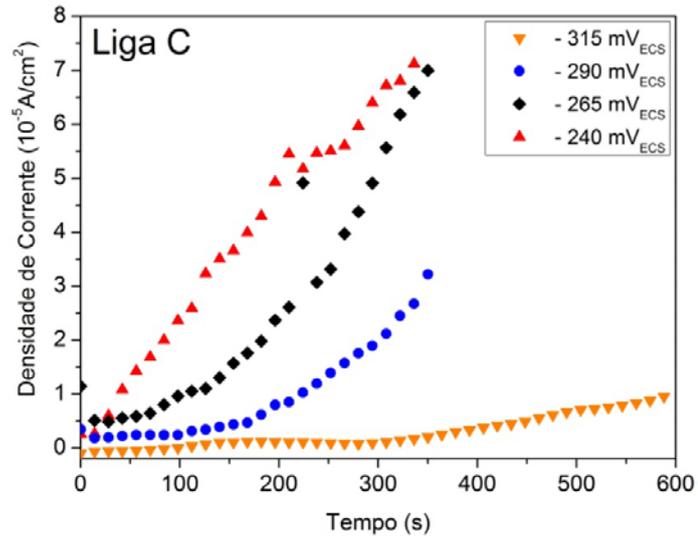
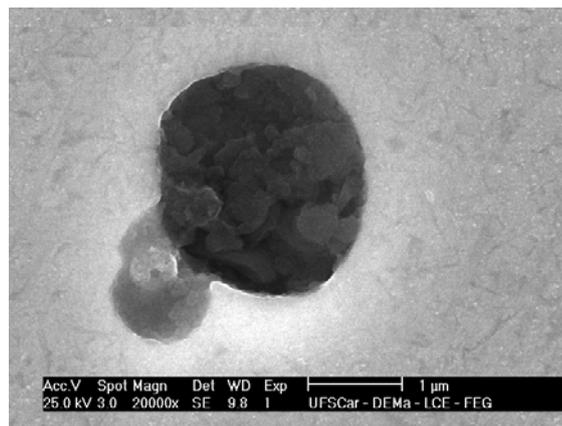
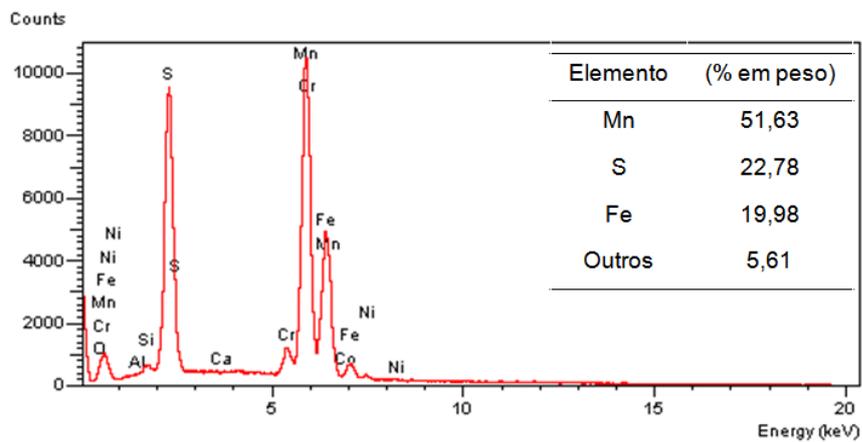


Figura 3 - Monitoramento da densidade de corrente para liga C em potenciais acima do E_{corr} .



(a)



(b)

Figura 4 - (a) Imagem de MEV de uma inclusão de sulfeto de (Mn,Fe) agindo como um sítio de iniciação para a corrosão por pites; (b) espectro de EDS da inclusão.

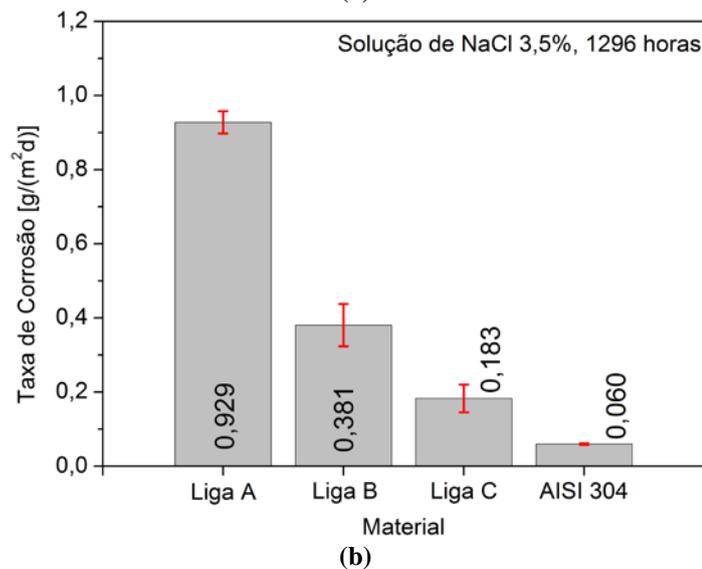
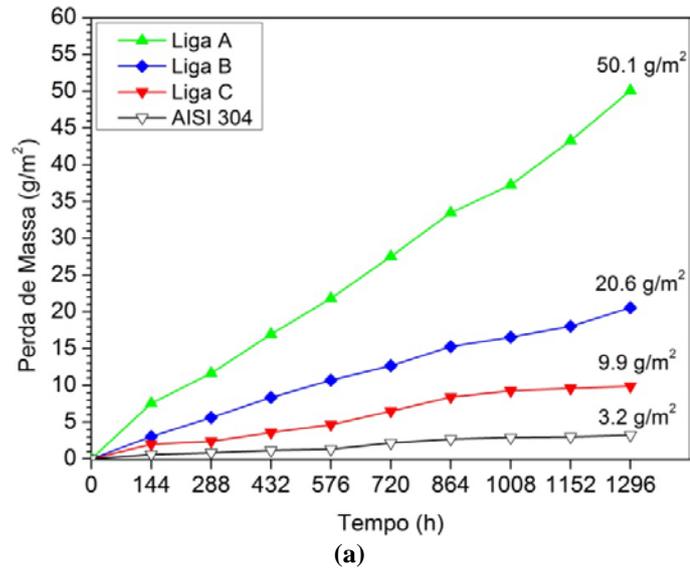


Figura 5 - Perda de Massa em função do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5% e (b) taxa de corrosão para as ligas inoxidáveis com EMF e aço inoxidável AISI 304.
