

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

Efeito do fósforo na resistência a corrosão no aço inoxidável supermartensítico

Rafael M. Bandeira^a, Germano Tremiliosi Filho^b, Alberto M. Jorge Jr^c, César A. D. Rodrigues^d

Abstract

This work studies the effect of higher and lower phosphorus content in two supermartensitic stainless steels-SMSS samples on the corrosion resistance in seawater by potentiodynamic polarization. Both steels exhibit a fine martensitic microstructure, but the steel with lower phosphorus contain 3% of the retained austenite. Still, show the values close of the pitting potential and corrosion potential (SMSS+P: 0.285 V and -0.293 V; SMSS- P: 0.310 V and -0.288 V), respectively. However, the polarization curve behavior that in the steel with higher phosphorus content presents the curve located in the nobler region, and the passive region range (vertical line) that indicates a higher stability against corrosion, this fact, being attributed to the formation of the CrP₄ nanoprecipitates in the martensitic grain boundaries. The polarization curve of the steel with lower phosphorus content is slightly shifted to less noble region and the passive region range (line inclined) that indicates a lower stability against corrosion. In both steels, retained austenite phase was characterized after the corrosion tests, and does not interfere significantly to the pitting potential values.

Keywords: supermartensitic stainless steels, corrosion, phosphorus, heat treatment.

Resumo

Este trabalho estuda o efeito do alto e baixo teor de fósforo em dois aços supermartensíticos sobre a resistência à corrosão em água do mar por polarização potenciodinâmica. Ambos os aços apresentam uma fina microestrutura martensítica, porém, o aço com baixo teor de fósforo contém 3% de austenita retida. Ambos os aços apresentam valores próximos do potencial de pite e potencial de corrosão (SMSS+P: 0.285 V e -0.293 V; e SMSS-P: 0.310 V e -0.288 V), respectivamente. No entanto, a curva de polarização do aço com maior teor de fósforo está posicionada numa região mais nobre, e a faixa da região passiva (linha vertical) indica maior estabilidade contra a corrosão, fato atribuído à formação de nanoprecipitados de CrP₄ nos contornos dos grãos martensíticos. A curva de polarização do aço com menor teor de fósforo é ligeiramente deslocada para uma região menos nobre, e a faixa da região passiva (linha inclinada) indica menor estabilidade contra a corrosão. Em ambos os aços a austenita retida foram caracterizados após ensaios de corrosão, e não interferem significativamente nos valores do potencial de pite.

Palavras-chave: aço inoxidável supermartensítico, corrosão, fósforo, tratamento térmico.

^a Lic. Química, Mestre, Doutorando em Química no Instituto de Química de São Carlos-IQSC, USP.

E-mail: rafael.marinho.bandeira@gmail.com

^b Doutor, Mestre, Bacharel em Química, Professor do Instituto de Química de São Carlos-IQSC, USP.

^c Eng^o., Mestre, Doutor. Professor da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar – DEMa.

^d PHD, Doutor, Mestre e Eng^o de Materiais, Pesquisador no Instituto de Química de São Carlos-IQSC, USP.

Introdução

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS) apresentam uma boa combinação das propriedades mecânicas, de resistência à corrosão e soldabilidade, aliado ao seu menor custo vêm sendo bastante utilizado nas indústrias, em substituição aos aços inoxidáveis duplex e superduplex (1-3). Estas propriedades dependem diretamente do melhor balanço entre a composição química e os tratamentos térmicos adequados para obter uma estrutura desejada. Sua composição química está baseada no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, cujas composições nominais são de 12-13% Cr, 4-6% Ni, 0,5-2,5% Mo, e menores teores de carbono, $\leq 0,02$; N, P e S, $\leq 0,003$ (4). O elevado teor de carbono, $C > 0,02\%$ em peso, leva ao processo de sensitização, ou seja, formação dos precipitados de carbonetos do tipo M_7C_3 ou $M_{23}C_6$ ($M = \text{Cr, Fe, Ni e Mo}$), nitretos de carbono, CN, e/ou nitretos do tipo XN ($X = \text{Ti, Nb, V}$) pelo maior teor de nitrogênio, $N > 0,002$ em % peso (4-8). Um maior teor de Molibdênio, $\text{Mo} > 0,2\%$ em peso, promove a formação de compostos intermetálicos do tipo Fe_2Mo (fase Laves), que é indesejável por diminuir a resistência à corrosão (9). O maior teor de Cromo, $\text{Cr} > 12,5\%$ em peso, leva a formação fase δ -ferrita dentro da estrutura martensítica, que é considerada a mais prejudicial à resistência mecânica e de corrosão (10,11). O maior teor de níquel, $\text{Ni} > 5,5\%$ em peso, favorece o surgimento da austenita retida durante a formação martensítica (austenita $\Rightarrow$ martensita), porém, numa quantidade apropriada melhora a resistência da corrosão (12, 13). Por outro lado, um menor teor de enxofre, $S > 0,003\%$ em peso, deve ser mantido para evitar segregação desta impureza para os contornos de grãos que formam o sulfeto de manganês, MnS, sendo pontos preferenciais do início da corrosão intergranular e diminuindo assim a resistência à corrosão. Um elevado teor de fósforo, $P > 0,003\%$ em peso, comporta-se de maneira similar ao elemento enxofre, e por sua maior afinidade pelo ferro, e/ou incorporadas nas fases Laves, segrega-se para os contornos de grãos formando precipitados comumente conhecidos por seu efeito fragilizantes na resistência mecânica. Porém, poucas informações podem ser encontradas na literatura especializadas sobre efeito do fósforo nestes aços. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a resistência à corrosão por pite entre dois aços inoxidáveis supermartensíticos com alto e baixo teor de fósforo (SMSS+P e SMSS-P) através de ensaios de polarização potenciodinâmica em água do mar natural, e sua relação com as características estruturais.

Metodologia

Os dois aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS+P e SMSS-P) foram preparados e laminados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CPqD, da Indústria *Villares Metals S. A.* A Tabela 1 apresenta os valores da composição química obtida por espectrometria de massa atômica dos dois aços, cujos valores estão dentro da faixa da norma ASTM-A 751, menos o elemento fósforo que possui maior teor como base de comparação para este estudo.

Tabela 1 - Composição química dos dois aços inoxidáveis supermartensítico (% em massa).

Aço	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	S	P	N
SMSS + P	12,50	5,03	2,11	0,012	0,29	0,19	0,0013	$\uparrow 0,017$	0.0010
SMSS - P	12,50	5,05	2,12	0,013	0,30	0,18	0,0014	$\downarrow 0,005$	0.0010

Todos os aços foram aquecidos a 1000 °C por 45 minutos e temperados em água, sendo posteriormente aquecidos a 610 °C, por 2 horas, e resfriados ao ar (tratamento de revenido).

A resistência à corrosão por pite foi avaliada através de ensaios eletroquímicos, empregando-se a técnica de polarização cíclica anódica no potenciostato (Autolab Potentiostat model VGSTAT-302), na temperatura de 28 °C (± 1 °C), em água do mar natural coletada na costa de Fortaleza, CE-Brasil. A água possui uma concentração de 19,20 g L⁻¹ de cloreto, condutividade de 55,73 mS cm⁻¹ e 8,0 pH. Inicialmente, as amostras foram pré-condicionadas e mantidas por um tempo de 15 minutos dentro da solução água do mar, sem aplicação de potencial, para obter-se uma estabilidade do potencial de circuito aberto. Após este tempo, 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, utilizando o como eletrodo de referência o Ag/AgCl saturado em todos os ensaios.

Todas as amostras foram lixadas e polidas convencionalmente. As observações microestruturais de todas as amostras, antes e após todos os ensaios dos materiais foram realizadas por microscopia óptica (MO-Zeiss modelo Axiotech), microscopia eletrônica de varredura (SEM), associado com energia dispersiva de raios X espectroscopia (EDS), marca LEO440/EDS OXFORD, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de varredura (TEMV), marca TECNAI G2 F20 operado em 200KV, e acoplado com energia dispersiva de raios X espectroscopia (EDS). O padrão de difração de elétrons da área selecionada (PDEAS) das fases foi indexado pelo programa JEMS- *software* - *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) (20, 21). A austenita retida foi identificada por difração de raios X (DRX- equipamento Rigaku Rotaflex-Japan) usando radiação de Cu K α .

Resultados e discussão

A Figura 1 (a e b) imagens MO onde são caracterizadas as microestruturas de partida dos aços SMSS+P e SMSS-P na condição temperada e revenida, e exibem uma fina matriz de martensita. O menor teor de P (SMSS-P) produz grãos levemente maiores com tamanho entre 15-25 μ m em comparação ao aço com maior teor de P (SMSS+P) que apresenta tamanho de grãos entre 10-15 μ m. A dureza de 25 HR_C para o aço SMSS+P e de 27 HR_C para o aço SMSS-P.

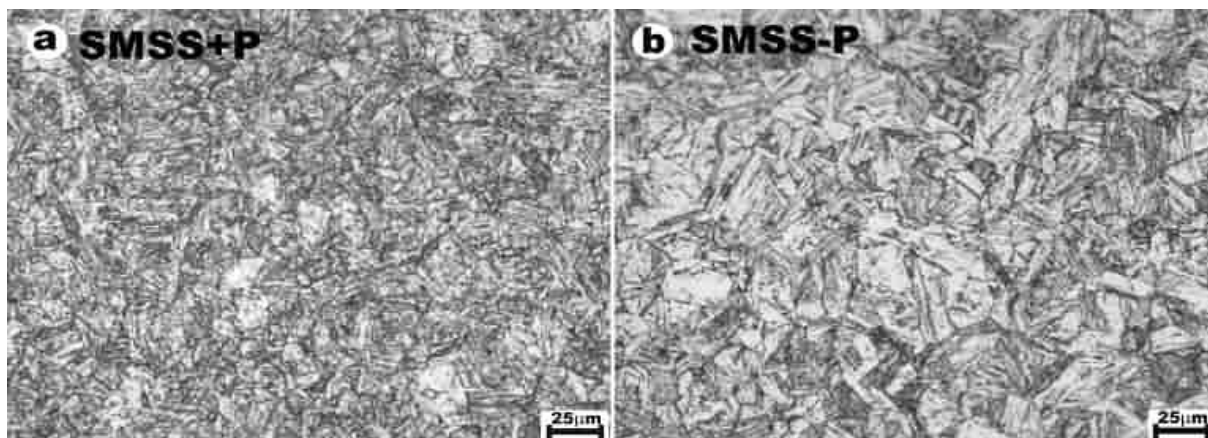


Figura 1 - (A) MO da fina estrutura martensítica do aço SMSS+P, e (b) aço SMSS-P.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X para os dois aços no estado temperado e revenida, conforme indicado na figura. A aço SMSS-P apresenta os picos característicos da austenita retida ($\{111\}\gamma$ e $\{200\}\gamma$), onde foi obtida sua fração volumétrica em torno de 3% de

vol., calculada por refinamento dos picos de DRX, método de Rietveld, e martensita (α). Enquanto que o aço SMSS+P apresenta somente os picos correspondentes à fase martensita.

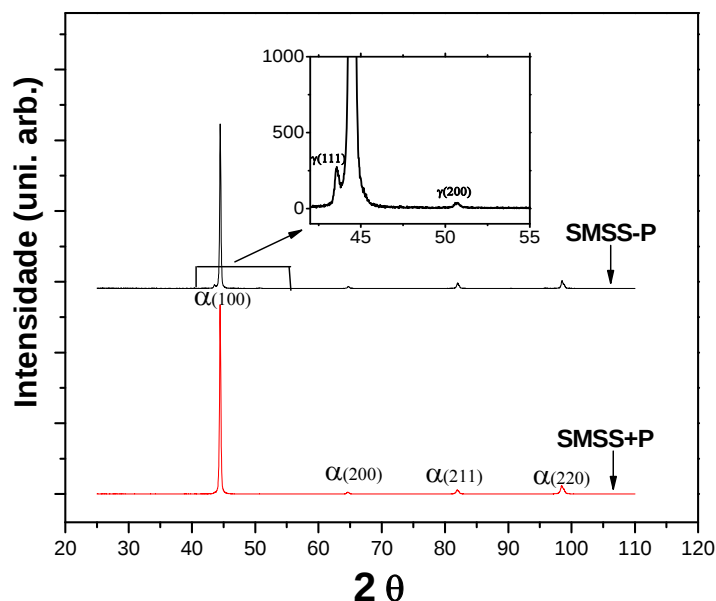


Figura 2 - Difratogramas obtidos na condição dos aços SMSS+P e SMSS-P.

Na Figura 3 são mostradas as curvas de polarização obtidas para os dois aços. O formato das curvas de polarização indicam, como esperado, a ocorrência de diferentes processos de corrosão na superfície dos aços. Todos os aços apresentaram comportamento similares mostrando região de passivação, seguida de um aumento acentuado da corrente após a região transpassiva, indicando uma corrosão severa por pite e/ou formação de oxigênio molecular.

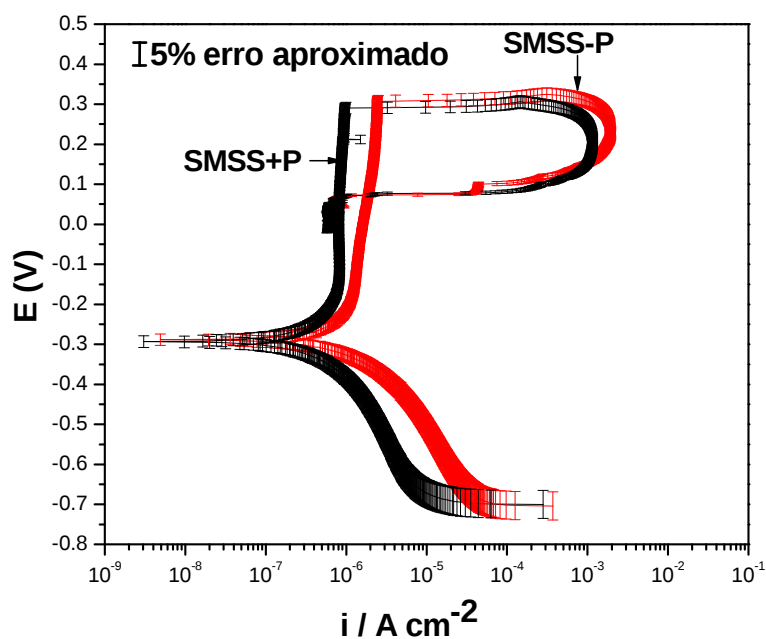


Figura 3 - Curvas de polarização dos aços inoxidáveis de SMSS+P e SMSS-P, em água do mar natural, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 28 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Das curvas de polarização foram extraídos os valores de potencial de corrosão por pite (E_p), potencial de corrosão (E_c) e densidade de corrente de corrosão (I_c), que são listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Apresentação da densidade de corrente de passivação (I_{pass}), potencial de corrosão (E_{corr}) e o potencial de pite (E_{pite}) obtidos para ambos os aços.

Aço	I_{pass} ($A\ cm^{-2}$)	E_{corr} (V)	E_{pite} (V)
SMSS-P	$\sim 1,32 \times 10^{-7}$	-0,288	0,310
SMSS+P	$\sim 6,82 \times 10^{-8}$	-0,293	0,285

Nas curvas foram inseridos um desvio de 5% de erro aproximado (barra - programa Origin) em função do processo de lixamento e polimento manuais, para os ensaios em triplicata que apresentou uma boa reprodutibilidade, e assim, poder melhor visualizar a diferença entre as curvas na região catódica. Os dois aços apresentam valores próximos de potenciais de corrosão -0,293V e -0,288V, e dentro do esperado pela base da composição química. O efeito do maior teor de fósforo leva a uma diminuição do valor do potencial pite (0,285V), e a curva de polarização está posicionada numa região mais nobre, e a faixa da região de passiva (de -0,200V à 0,300V, faixa não inclinada) indica maior estabilidade e menor taxa de corrosão, fato atribuído à fina matriz martensítica contendo nano-precipitados de CrP_4 formados nos contornos dos grãos martensíticos, conforme mostram as Figuras 4a e 4b.

O efeito do menor teor de fósforo leva a um pequeno aumento do valor do potencial pite (0,310V), e a curva de polarização é levemente deslocada para a região menos nobre, e a faixa da região passiva (de -0,200V à 0,300V) apresenta uma pequena inclinação indicando menor estabilidade, e levemente maior taxa de corrosão. Este fato atribuído à fina matriz martensítica contendo 3% da austenita retida identificada por difração de raios X.

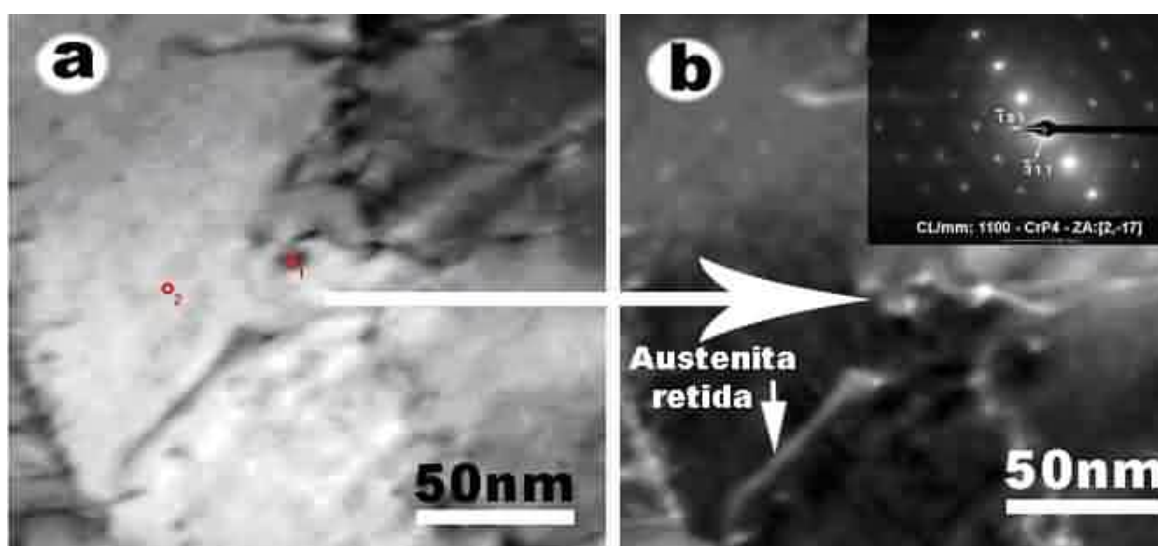


Figura 4 - (a) MET em imagem de campo claro mostrando os precipitados de CrP_4 e (b) em campo escuro do aço SMSS+P.

Por outro lado, as observações estruturais por MEV (no modo elétrons retro-espalhados) realizadas nos dois aços nas amostras após o ensaio de corrosão, que foram posteriormente polidas, limpas por 10 minutos em ultrassom em álcool e depois água, seca e atacada com reagente Villela. As observações foram focalizadas na região afastada dos pites, conforme mostra as Figuras 5 (a e b). Em ambas as amostras foram identificadas a austenita retida (indicadas pelas setas), que correspondem às pequenas fases claras. Sendo que com o aço contendo maior teor de fósforo (SMSS+P), a austenita retida não foi identificada por DRX (quantidade menor que 3%), e mostra ser mais resistente à corrosão, porém, esta região foi empobrecida em Cr pela formação dos nanoprecipitados de CrP_4 , que leva ao processo inicial de corrosão intergranular. O maior teor de fósforo não afetou significativamente os valores de potencial de pite e o refinamento microestrutural em comparação ao aço com menor teor de fósforo.

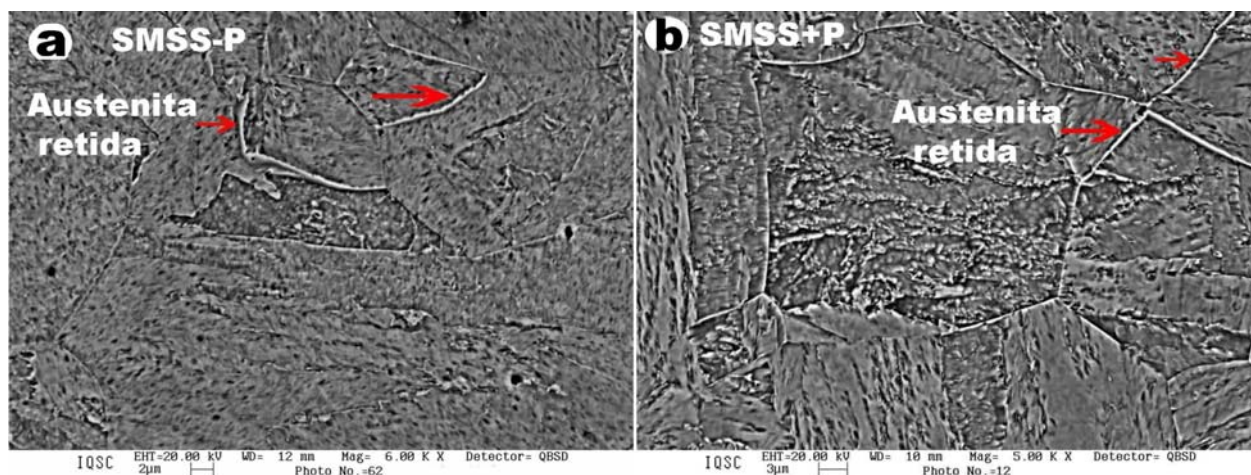


Figura 4 - (a) MEV no modo elétrons secundários onde as setas indicam a austenita retida (fase clara) do aço SMSS+P e (b) com a fase austenita retida do aço SMSS-P.

Conclusões

O teor de fósforo, de 0,017% em peso demonstrou ser uma percentagem ótima dentro da composição química do aço supermartensítico e favorece uma melhora do comportamento da curva potenciodinâmica de corrosão, fato atribuído à formação de nanoprecipitados de CrP_4 nos contornos de grãos em comparação ao aço com menor teor de fósforo. Este balanço químico evita a formação da fase austenita retida em quantidades superiores a 3% que não são identificadas por difração de raios X. A austenita retida em quantidades pequenas, menores que 3%, não mostrou interferência significativa sobre o potencial de pite para ambos os aços.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP processo: 2013/03483-2

Referências bibliográficas

- (1) HEIMANN, W., LADWEWEIN, T., NIROSTA, G. A systematic evaluation of the microstructure of 13% Chromium Steels. In: **Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels**, p. 03–09, 2002.

-
- (2) ROVERE, C. A. D., RIBEIRO, C. R., SILVA, R., BARONI, L. F. S., ALCÂNTARA N. G., KURI, S. E. Microstructural and mechanical characterization of radial friction welded supermartensitic stainless steel joints, **Materials Science and Engineering A**, v. 586, n. 0, p. 86–92, December 2013.
 - (3) MAA, X. P., WANG, L. J., LIU, C. M., SUBRAMANIAN, S. V. Role of Nb in low interstitial 13Cr supermartensitic stainless steel, **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 22-23, p. 6812–6818, August 2011.
 - (4) BILMES, P. D., LLORENTE, C. L., HUAMÁN, L. S., GASSA, L. M., GERVASI, C. A. Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals, **Corrosion Science**, v. 48, n. 10, p. 3261–3270, October 2006.
 - (5) BILMES, P. D., LLORENTE, C., SOLARI, M. Role of then Retained Austenite on the Mechanical properties of 13Cr-4NiMo Weld Metal, **In: Proceedings the 20th Heat Treating Society (ASM-International) Conference, St. Louis**, Missouri, USA. 2000.
 - (6) AQUINO, J. M., ROVERE, C. A. D., KURI, S. E. Localized corrosion susceptibility of supermartensitic stainless steel in welded joints. **Corrosion**, v. 64, n. 1, p. 35–39, January 2008.
 - (7) ZOU, D.-N., HAN, Y., ZHANG, W., FANG, X.-D. Influence of Tempering Process on Mechanical Properties of 00Cr13Ni4Mo Supermartensitic Stainless Steel. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 17, n. 8, p. 50–54, August 2010.
 - (8) MA, X. P., WANG, L. J., QIN, B., LIU, C. M., SUBRAMANIAN, S. V. Effect of N on microstructure and mechanical properties of 16Cr5Ni1Mo martensitic stainless steel. **Material and Desing**, v. 34, n. 0, p. 74–81, February 2012.
 - (9) VODAREK, V., TVRDY, M., KORCAK, A. Heat treatment of supermartensitic steels. **Inzynieria Materialowa**, v. 5, n. 5, p. 939–941, September 2001.
 - (10) QIN, B., WANG, Z. Y., SUN, Q. S. Effect of tempering temperature on properties of 00Cr16Ni5Mo, **Materials Characterization**, v. 59, n. 8, p. 1096–1100, August 2008.
 - (11) BILMES, P. D., SOLARI, M., LLORENTE, C. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metals, **Materials Characterization**, v. 46, n. 4, p. 285–296, April 2001.
 - (12) D. CARROUGE, BHADSHIA, H.K.D.H., WOOLLIN, P. Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones, **Science and Technology of Welding and Joining**, v. 9, n. 9, p. 377–389, October 2004.
 - (13) BOJACK, A., ZHAO, L., MORRIS, P. F., SIETSMA, J. In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel, **Materials Characterization**, v. 71, n. 0, p. 77–86, September 2012.
 - (14) TOUSSAINT, P., DUFRANE, J. J. Advances in the making and base materials of supermatensitic stainless steels-SSMS. **In: Proc. of the Conference on Supermartensitic Stainless Steels**, p. 23–27, 2002.