

ESTUDO DO MECANISMO DE CORROSÃO POR PITES EM ÁGUA DO MAR DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS MICROLIGADOS COM Nb E Ti

C.A. Picon¹; F.A.P. Fernandes²; C.A.D. Rodrigues³; G. Tremiliosi-Filho³; L.C. Casteletti²

*Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química - UNESP, 15385-000; Ilha Solteira, SP.
capicone@dfq.feis.unesp.br*

¹Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS-UNESP, Ilha Solteira – SP.

²Escola de Engenharia de São Carlos – EESC-USP, São Carlos – SP.

³Instituto de Química de São Carlos – IQSC-USP, São Carlos – SP.

ABSTRACT: *Supermartensitic stainless steel (SMSS) show increasing use, being used in harsh environments due to its good weldability, good mechanical properties at higher temperatures and high resistance to corrosion under stress. Applications in exploration for oil demand superior combination of properties and duplex stainless steel and superduplex have found wide application in this area, despite its high costs. The SMSS consist of a technical and economical alternative to the use of those steels. They are also promising applications in various industries in general processing. This work presents detailed investigations of pitting corrosion mechanism and the morphology of the pitting formed on SMSS with and without microalloyed Nb or Ti. Additions of Nb and Ti were made in order to minimize the effect of sensitizing and promote the refining of grains and studied microstructural aspects in the pitting microstructural and resistance to corrosion by pites in natseawater, focusing their morphologies and their potential. The steels with micro Nb, Ti and without addition, showed similar microhardness, composed of microstructures tempered martensite. The anodic polarization curves obtained for Nb microalloyed steel, presented a corrosion potential above the rest. The formation and evolution of pites in various potential were accompanied by repeated testing and photographed by optical microscope.*

RESUMO: *Os aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS) são usados em ambientes agressivos devido à sua boa soldabilidade, boas propriedades mecânicas em temperaturas mais elevadas e superior resistência à corrosão sob tensão. Aplicações na exploração de petróleo demandam superior combinação de propriedades e os aços inoxidáveis duplex e superduplex têm encontrado larga aplicação nesta área, a despeito de seus custos elevados. Os SMSS consistem numa alternativa técnica e econômica ao uso daqueles aços. Neste trabalho, adições de Nb e Ti foram realizadas com o intuito de minimizar o efeito de sensitização e promover o refino de grãos e foram estudados os aspectos microestruturais e a resistência à corrosão por pites em água do mar,. A formação e a evolução dos pites, em diversos potenciais, foram acompanhadas por repetidos ensaios de corrosão e fotografadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, focalizando suas morfologias e seus potenciais. O aço com Ti apresentou o melhor desempenho quanto à corrosão, com o maior potencial de corrosão e o menor potencial de pite dentre os aços em estudo. O aço com Nb, apesar de apresentar potencial de corrosão superior ao do aço sem adições, teve um potencial de pite inferior ao do mesmo.*

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (Supermartensitic Stainless Steels-SMSS) exibem propriedades mecânicas e resistência à corrosão muito melhores quando comparados

aos aços inoxidáveis convencionais. Estes aços são muito utilizados em componentes de equipamentos nas indústrias químicas, petroquímicas e do petróleo, devido também a sua boa ductilidade aliada ao seu menor custo [1-4].

O processo de corrosão em água do mar profunda é caracterizado por baixas temperaturas, alta concentração de cloreto, baixa quantidade de oxigênio, presença de CO₂ e H₂S, microorganismos e alta concentração de sais dissolvidos. Dentre os tipos de corrosão, a formação de pites é muito comum em água do mar e a mais difícil de controlar [5].

Muitos metais sofrem corrosão por pites em soluções com alta concentração de cloretos, dentre eles estão incluídos, aços inoxidáveis, ferro, níquel, cobre, magnésio, zircônio, estanho, cádmio, alumínio e suas ligas, etc. Alguns metais são resistentes ao pite induzido por cloretos, tais como titânio, cromo e tântalo, porém não são imunes a ele [8; 9].

A corrosão por pites é um tipo de ataque muito localizado, onde a destruição é confinada a pequenas áreas, da ordem de milímetros quadrados ou menos, resultando em pequenos furos que penetram o metal, enquanto que as outras partes de sua superfície permanecem passivas [6]. O aparecimento do pite está relacionado à presença de certos ânions agressivos no meio. O mesmo metal pode mostrar diferentes potenciais de pite em diferentes ânions, mas em geral, o íon cloreto é o mais agressivo de todos, desde que ele exibe o mais baixo potencial de pite e também por ser um dos mais extensivamente presentes na natureza [7]. Em soluções de alta concentração de cloreto, o pite é caracterizado por um potencial mínimo, chamado de potencial de pite. Abaixo desse potencial, o metal permanece passivo, e acima dele o pite é observado, sendo este um critério usado para sua detecção, embora um exame detalhado da região passiva mostre que a corrente de passivação é mais ruidosa em soluções de cloreto do que em soluções em que este íon esteja ausente. Os pites no aço inoxidável geralmente são bastante afastados entre si, e a maior parte da superfície é passiva. Entretanto a velocidade de propagação do pite é muito rápida [8; 9].

O mecanismo de formação dos pites é de difícil detecção devido ao pequeno tamanho que eles possuem, requerendo um tempo razoável para a sua visualização, ocorrendo em locais de defeitos que podem ter sido originados pelo rompimento do filme protetor sobre a superfície do metal, por descontinuidades mecânicas e ainda por heterogeneidades microestruturais

[10]. Nesse período de tempo, necessário para a formação e crescimento dos pites é suposto que inúmeras reações anódicas e catódicas ocorram, ocasionando a dissolução do metal [11].

O potencial de pite é uma função da composição do meio, da concentração do íon agressivo, da temperatura, da composição da liga, do tratamento superficial, etc.

Este trabalho tem como objetivos analisar o mecanismo da formação e evolução dos pites sobre a superfície de três aços supermartensíticos microligados com Nb (SMSS+Nb) e Ti (SMSS+Ti) e não microligado (SMSS), por meio de informações obtidas das curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas, ensaios de microdureza, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raios-X (EDX).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os aços aqui estudados foram inicialmente solubilizados (1000°C/45min) e temperados em água, em seguida revenidos a 570°C/2h e resfriados ao ar.

Para os testes de corrosão os materiais foram preparados por meio de técnicas convencionais de metalografia, até obtenção de uma superfície isenta de riscos. A célula eletroquímica utilizada para a obtenção das curvas de polarização potencioestáticas, consta de um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um eletrodo auxiliar de platina. O eletrólito empregado foi água do mar natural (PH 8,0) obtida em alto mar da praia da Boa Viagem em Recife-PE. Para o acompanhamento dos testes foi empregado um potencioestato modelo Autolab-VGSTAT-302. A velocidade de varredura usada foi de 1mV/s.

Para as observações metalográficas foi empregado um microscópio óptico Zeiss modelo Axiotech. As medidas de microdureza Vickers foram efetuadas em um equipamento digital empregando carga de 100gf/10s.

A microscopia eletrônica foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo 440 LEO com filamento de tungstênio, no modo de operação com elétrons secundários. A Tabela 1 apresenta a composição química nominal em porcentagem massa dos aços estudados.

Tabela 1: Composição química nominal em porcentagem massa dos aços estudados.

Liga	Elementos									
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	P	Nb	Ti
SMSS	0,013	12,50	5,05	2,12	0,30	0,18	0,0014	0,005	-	-
SMSS+Nb	0,019	12,50	5,36	2,10	0,31	0,21	0,0010	0,005	0,20	-
SMSS+Ti	0,017	12,50	5,39	2,09	0,30	0,30	0,0010	0,005	-	0,13

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a microestrutura óptica dos três aços estudados, na condição revenida.

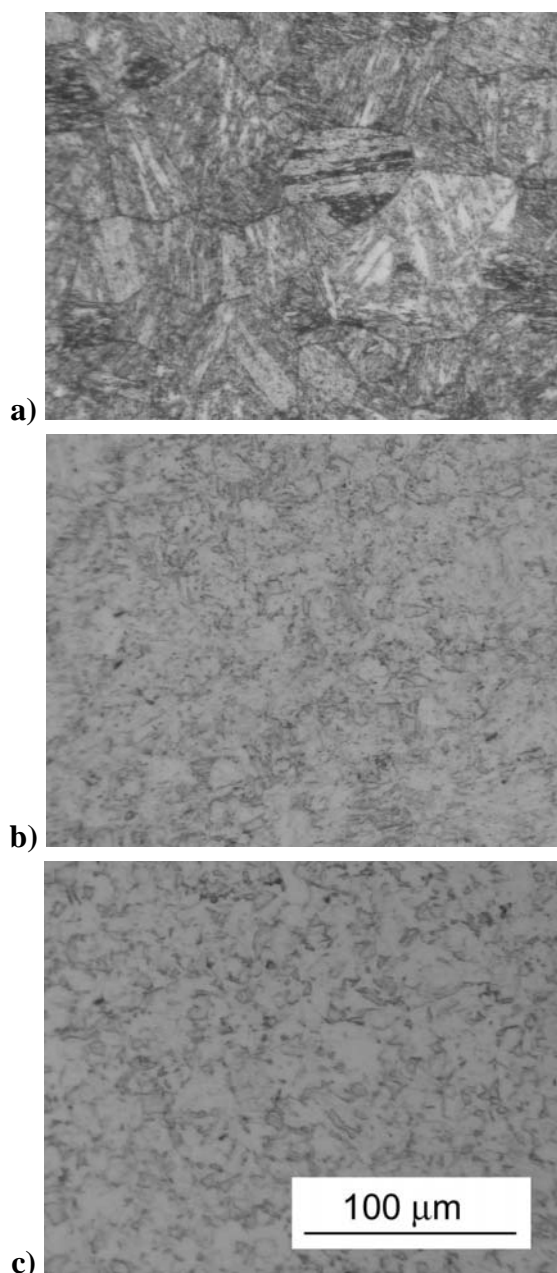


Figura 1: Microestrutura óptica dos aços estudados: a) SMSS; b) SMSS+Nb; c) SMSS+Ti.

Para o aço sem microligante verifica-se uma estrutura do tipo martensítica, com contornos visíveis. Já para aços com adição de nióbio ou titânio se observam um refinamento considerável de grão, quando comparados ao material inicial. As curvas de polarização potenciodinâmica anódicas representativas dos três aços estão inseridas na Figura 2.

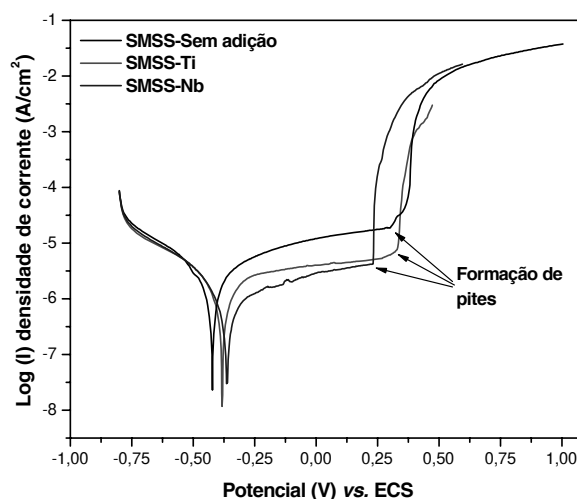


Figura 2: Curvas de polarização potenciodinâmica anódicas dos aços estudados.

Verifica-se que os três aços supermartensíticos apresentaram a passivação com posterior formação de pites (Fig. 2).

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros coletados das curvas de polarização potenciodinâmicas e os valores de microdureza, para os aços em questão. Pode ser observado que os parâmetros, tais como potencial e corrente de corrosão e pite, gerados da análise dessas curvas para os três aços, de um modo geral, mostram que em água do mar natural, o aço microligado com Ti apresentou o melhor desempenho à corrosão, pois além da formação do pite ser posterior aos outros dois aços, a corrente de corrosão é muito mais baixa, conforme Tabela 2.

Tabela 2: Resultados dos parâmetros das curvas de corrosão e dureza dos aços estudados.

Parâmetro	Amostra		
	SMSS	SMSS+Nb	SMSS+Ti
Potencial de corrosão, mV	-422	-364	-382
Corrente corrosão, nA/cm ²	23,1	29,7	11,7
Potencial de pite, mV	308	231	326
Corrente de pite, µA/cm ²	20,67	4,23	7,46
Microdureza, HV	277(5)	292(5)	295(4)

A Figura 3 mostra micrografias ópticas das superfícies dos aços após exposição em água do mar natural.

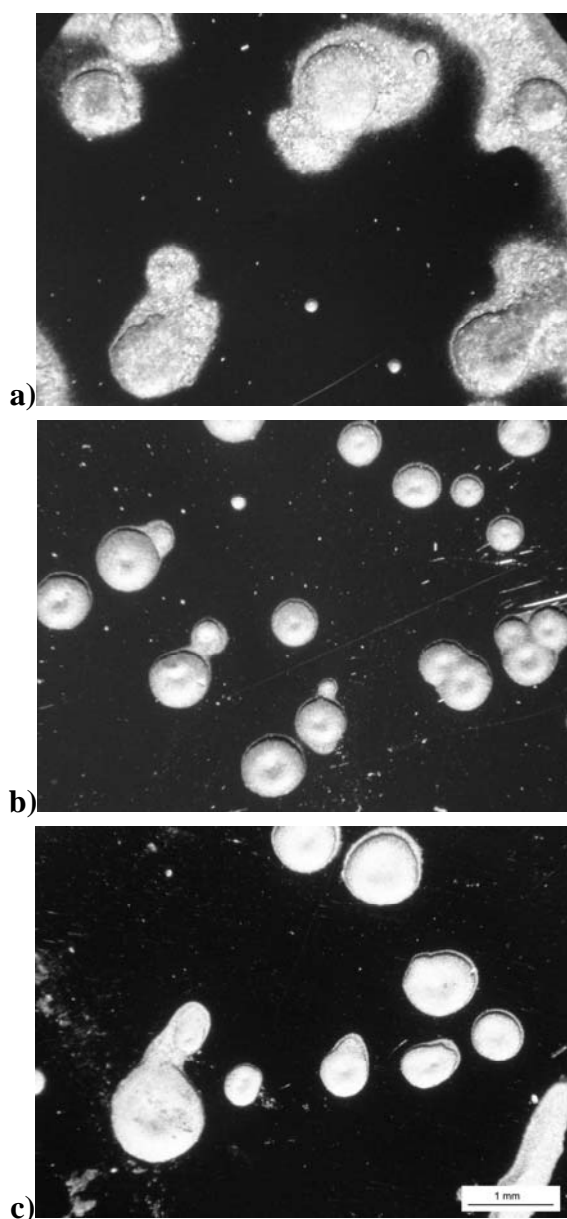


Figura 3: Aspecto da superfície da amostra após ensaio de corrosão: a) SMSS; b) SMSS+Nb; c) SMSS+Ti.

Nota-se que, ao redor dos pites no aço sem adição ocorre a presença de pites secundários e maior deterioração, conforme é mostrado na Figura 3 nas mesmas condições para o levantamento das três curvas. Para os aços microligados são observados pites com maior definição e preferencialmente com geometria circular.

Em relação à microdureza dos aços (Tab. 2) observa-se que a adição de nióbio e titânio promove um pequeno aumento nesta propriedade, quando comparada ao aço sem adição de microligante.

A microscopia eletrônica de varredura, que ilustra os pites sobre a superfície dos três aços (Fig. 4), originados nas regiões indicadas pelas setas nas curvas de polarização (Fig. 2), apresentam formas e diâmetros semelhantes, exceto para o aço sem adição que resultou na formação de irregularidades e pites secundários. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos via análises de Energia Dispersiva de raios-X (EDX) em região fora dos pites e no interior dos mesmos.

Análises por microsonda eletrônica realizadas no interior dos pites indicaram uma maior concentração de Cr, Ni e Mo em comparação com a composição base, do aço microligado com Nb. Tal fato deve-se provavelmente à reação autocatalítica que ocorre em um pite de corrosão, com a evolução interna de hidrogênio e a migração dos íons de cloreto para o interior do pite, a partir da solução para neutralização das cargas elétricas. Isto provoca uma alta concentração de cloretos dentro dos pites [1]. Tal cloreto, ao atacar, acarretará a retirada do mesmo do local, podendo adicionalmente ocorrer a formação de cloreto férrico, que é altamente agressivo, acelerando o processo. Com a retirada do ferro, ocorre conseqüentemente um aumento na concentração dos outros elementos. No caso do aço com Ti, o

teor de Fe em quantidade relativamente maior deve-se ao menor ataque do mesmo. O aço microligado com Nb apresentou menor potencial de pite entre os aços estudados, conforme pode ser observado na Tab. X. Nos ensaios realizados por microsonda eletrônica

(EDX) foi verificado que a porcentagem atômica dos elementos Cr, Ni, Mo e Nb (no interior do pite) aumentou em relação à análise realizada fora do pite. Já o conteúdo de Fe diminuiu. Em relação às observações anteriores, para o aço com adição de Ti ocorreu o inverso.

Tabela 3: Porcentagem atômica para os aços microligados.

Liga	Elementos					
	Fe	Cr	Ni	Mo	Nb	Ti
SMSS	80,21	14,11	4,52	1,17	--	--
SMSS+Nb	80,12	13,94	4,45	1,29	0,21	--
SMSS+Nb (pite)	78,88	14,11	5,29	1,43	0,29	--
SMSS+Ti	79,22	14,30	4,98	1,15	--	0,35
SMSS+Ti (pite)	80,59	13,90	4,44	0,85	--	0,23

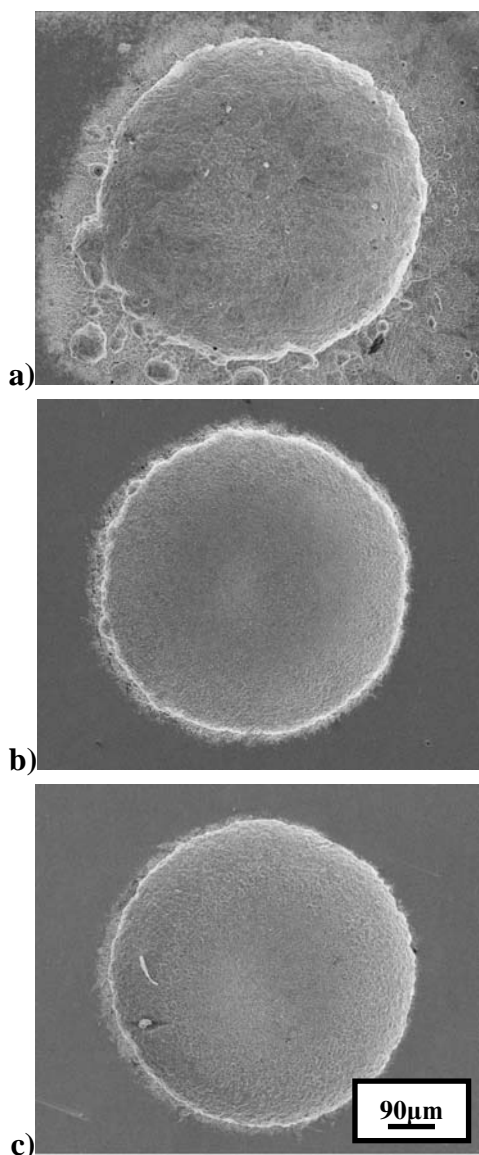


Figura 4: Morfologia dos pites encontrados para os aços estudados: a) SMSS; b) SMSS+Nb; c) SMSS+Ti.

4. CONCLUSÕES

O aço com Ti apresentou o melhor desempenho quanto à corrosão, com o maior potencial de corrosão e o menor potencial de pite dentre os aços em estudo. O aço com Nb, apesar de apresentar potencial de corrosão superior ao do aço sem adição, teve um potencial de pite inferior ao do mesmo.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] RODRIGUES, C.A.D. *et al.* Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v.460-461, p. 149-152, 2007.
- [2] GRIFFITHS, A. *et al.* A novel approach to characterizing the mechanical properties of supermartensitic 13Cr stainless steel welds. *Materials Science and Engineering A*, v.384, p. 83-91, 2004.
- [3] SRINIVASAN, P.B.; SHARKAWY, S.W.; DIETZEL, W. Environmental cracking behavior of submerged arc-welded supermartensitic stainless steel weldments. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v.13, n. 2, p. 232-236, 2004.
- [4] SRINIVASAN, P.B.; SHARKAWY, S.W.; DIETZEL, W. Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldments. *Materials Science and Engineering A*, v.385, p. 6-12, 2004.

- [5] ANSELMO, N. *et al.* Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater, ***Materials Science and Engineering A***, v.428, p. 73-79, 2006.
- [6] GALVELE, J.R. In “Passivity of Metals” (R.P. Frankenthal and J. Kruger,eds.), pp.285-327. The Electrochemical Society, Inc., New Jersey, 1978.
- [7] GALVELE, J.R. In ***Pitting Corrosion*** (J.C.Scully, ed.), pp.1-53. Treatise on Materials Science and Technology, V. 23. Academic Press., New York, 1983.
- [8] ISAACS, H. S. et al. ***Advances in Localized Corrosion***, NACE. Houston, Texas, 1990.
- [9] PISTORIUS, P. C.; BURSTEIN, G. T. ***Phil. Trans.*** Roy. SOC. Lond. series A, 341, 531 1992.
- [10] DEXTER, S.C. ***Localized Corrosion***, in Corrosion, Vol. 13, ASM International, p. 104, 1987.
- [11] FONTANA, M.G. ***Corrosion Engineering***, McGraw-Hill Book Company, p. 282, 1986.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa concedida a F.A.P. Fernandes.