

AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS COM Nb ENDURECÍVEIS POR PRECIPITAÇÃO

L.C. Casteletti¹; F.A.P. Fernandes¹; A. Lombardi-Neto¹; C.A. Picon²; G. Tremiliosi-Filho³

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, 13560-250; São Carlos, SP.

** castelet@sc.usp.br*

¹Escola de Engenharia de São Carlos – EESC-USP, São Carlos – SP.

²Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – FEIS-UNESP, Ilha Solteira – SP.

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

ABSTRACT: *Precipitation hardening stainless steel was developed from 1945 in consequence of the aerospace industry needs. These steels possess substitutional martensitic microstructures that can be hardened by precipitation lately. On this work it was produced two steels with alternative compositions using Nb as a precipitate former, as well a steel PH13-8Mo for comparison purposes in terms of mechanical and corrosion resistance. Steel1 showed corrosion resistance similar to PH13-8Mo and Steel2 presented mechanical resistance close to that one for PH13-8Mo.*

Key words: Stainless Steel; Precipitation Hardening; Corrosion.

RESUMO: *Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação foram desenvolvidos a partir de 1945, em decorrência das necessidades da indústria aeroespacial em termos da disponibilidade de aços com resistência mecânica e à corrosão, em temperaturas mais elevadas, superiores às dos aços inoxidáveis tradicionais, aliadas a facilidade de soldagem. Esses aços apresentam microestruturas martensíticas do tipo substitucional, endurecida posteriormente por precipitados. Neste trabalho foram produzidos dois aços com composições alternativas usando o Nb como formador de precipitados, bem como um aço PH13-8Mo para efeito de comparação, em termos de resistências mecânica e à corrosão. O aço1 apresentou resistência à corrosão semelhante à do aço PH13-8Mo e o aço2 apresentou resistência mecânica próxima a do aço PH13-8Mo.*

Palavras chave: Aço Inoxidável; Endurecimento por Precipitação; Corrosão.

1. INTRODUÇÃO

As necessidades das indústrias aeronáutica e aeroespacial, em termos da disponibilidade de aços inoxidáveis com resistências mecânica e à corrosão em temperaturas mais elevadas, superiores as dos aços inoxidáveis tradicionais, aliadas a uma ductilidade adequada às operações de conformação necessárias, e facilidades de soldagem, levaram à realização de extensas pesquisas que resultaram na obtenção dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação, cuja martensita é do tipo substitucional, endurecida posteriormente por precipitados intermetálicos a base de cobre, alumínio ou molibdênio, que endurecem a liga pelas suas influências nos movimentos das discordâncias [1-3]. A existência dos picos de

endurecimento secundário permitem o uso desses aços em temperaturas mais elevadas, até as proximidades desses picos sem perdas de suas características mecânicas. Foram desenvolvidos os seguintes tipos de aços principais: 15-5PH, 17-7PH, 17-4PH, CUSTOM 450 e 455 e o PH 13-8Mo, que é livre de ferrita mesmo em peças mais espessas [4;5].

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são divididos em três grupos: aços austeníticos, semiausteníticos e martensíticos [6]. As composições desses aços devem ser cuidadosamente balanceadas para produzirem endurecimento por dois mecanismos separados, por meio da transformação da austenita em martensita e posterior precipitação, via

tratamento térmico de envelhecimento, de compostos intermetálicos [6;7].

Os tratamentos térmicos consistem de três passos básicos em alguns tipos desses aços (austeníticos e semi-austeníticos): condicionamento da austenita, transformação para martensita e posterior precipitação ou envelhecimento. No caso dos martensíticos não é necessário o tratamento de condicionamento [4].

Este trabalho tem como objetivos avaliar as resistências à corrosão e propriedades mecânicas de dois aços inoxidáveis endurecíveis por precipitados decorrentes da adição de Nb, comparando-as com as de um aço PH13-8Mo tradicional.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os aços usados neste trabalho foram desenvolvidos, fabricados e tratados pelos próprios autores por meio de fundição, forjamento e tratamentos térmicos. As fundições foram realizadas em forno de indução a vácuo.

Tabela 1: Composição química nominal dos aços produzidos (% peso).

Liga	Elementos								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Al	Nb	Ca
PH13-8Mo	0,04	0,03	0,03	12,70	8,20	2,20	1,10	-	-
Aço 1	0,04	0,03	0,03	12,00	6,00	2,20	-	2,00	0,1
Aço 2	0,04	0,03	0,03	5,00	12,00	2,00	-	2,00	0,1

Para os exames metalográficos, foram utilizados procedimentos convencionais de lixamento e polimento, seguido de ataque químico. As fotomicrografias ópticas foram obtidas com auxílio da técnica de contraste de interferência.

Os ensaios de tração foram realizados à temperatura ambiente em uma máquina marca INSTRON, modelo TTDM-L, de acordo com a norma ASTM E 8M-94b Metric. Foram feitos três ensaios para cada condição com uma velocidade de 0,1cm/min.

Para os testes de dureza foi utilizada uma máquina marca OTTO WOLPERT-WERKE com escala Rockwell C (HRC).

Os ensaios de impacto foram realizados utilizando-se corpos de prova do tipo Charpy-V, segundo a norma ASTM E 23-82.

A célula eletroquímica, utilizada para a obtenção das curvas de polarização

Os lingotes foram forjados na faixa de temperatura de 1000-1100°C, com uma redução de área da ordem de 85%. Partindo-se das barras forjadas, foram confeccionados corpos de prova para as etapas posteriores. Todas as ligas foram submetidas a tratamentos de solubilização durante 1,5h a 1100°C, com resfriamento em óleo.

As composições químicas nominais das ligas, em porcentagem peso, são apresentadas na Tabela 1. O aço PH13-8Mo foi usado para fins de comparação. Em ambos os aços foi adicionado nióbio, como elemento formador de precipitados, e cálcio visando melhoramento das propriedades de impacto. No Aço 2 o teor de cromo foi reduzido e o de níquel aumentado, visando um aumento na resistência ao impacto do mesmo. Apesar do teor de cromo situar-se abaixo de 12%, o aço apresenta uma resistência à corrosão intermediária entre as do aço inoxidável e as dos aços de alta resistência, como verificamos em trabalho realizado anteriormente [8].

potenciodinâmicas, 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. Foi empregado também um potenciostato modelo Autolab-VGSTAT- 302, para monitoramento do potencial e corrente.

As curvas de polarização anódicas dos aços foram obtidas com uma velocidade de varredura de 1mV/s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas as micrografias, obtidas pela técnica de contraste de interferência diferencial, correspondentes às matrizes das ligas nos estados solubilizados. Verifica-se em todos os casos a presença da estrutura martensítica do tipo "lath".

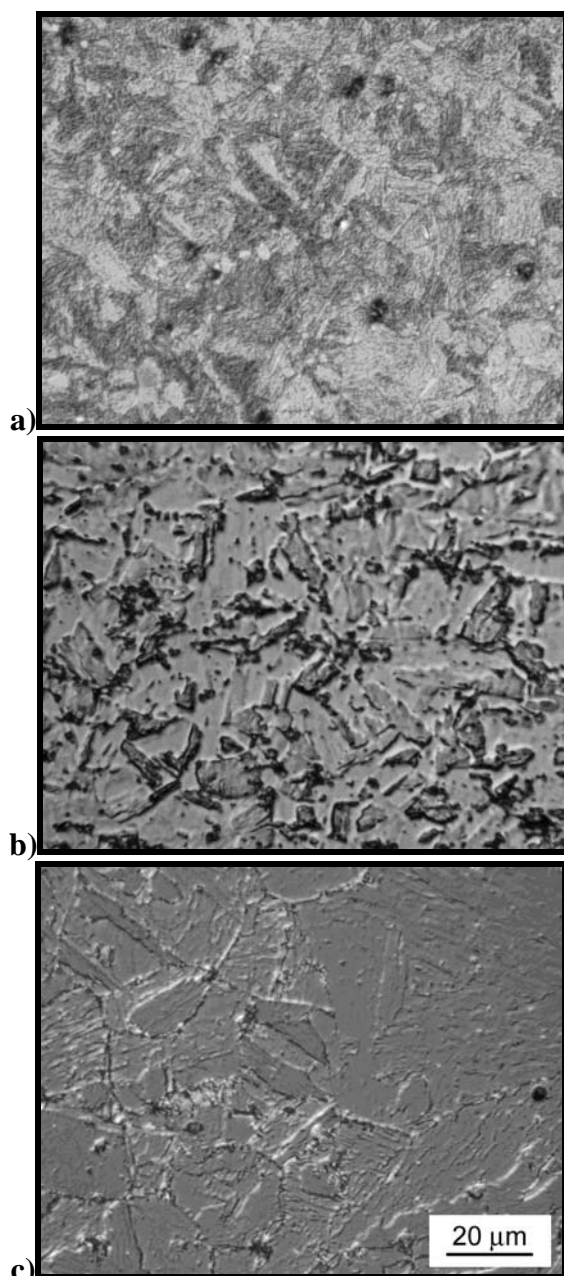


Figura 1: Fotomicrografia óptica dos aços produzidos: a) PH13-8Mo; b) Aço 1 e c) Aço 2.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de propriedades mecânicas para os aços estudados, após solubilização (1100°C/1,5h) e posteriormente envelhecidos. As durezas dos aços PH13-8Mo, Aço 1 e Aço 2 no estado

solubilizado foram 33, 31 e 34 HRc, respectivamente.

Para os testes de corrosão foram usadas amostras envelhecidas no pico de dureza, e essas durezas são também apresentadas na Tabela 2.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas para os aços em questão. Verifica-se que os aços PH13-8Mo e o Aço 1 sofreram um processo de passivação e formação de pites (como indicado na Fig. 2). Já o Aço 2 apresentou um pequeno indício de passivação em sua curva, devido ao seu menor teor de cromo.

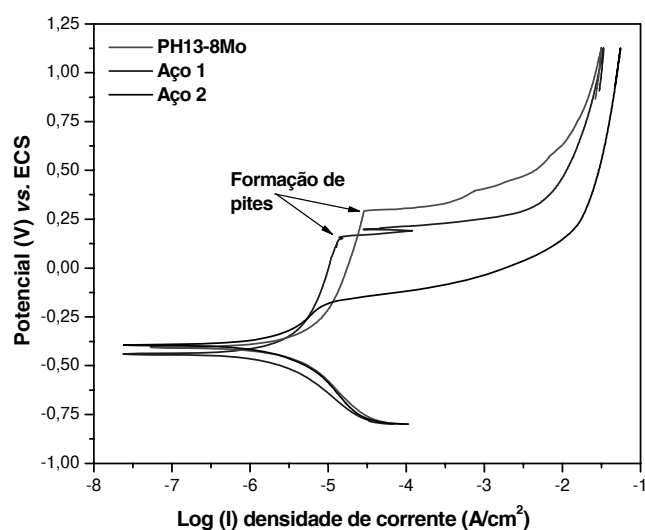


Figura 2: Curvas de polarização potenciodinâmicas dos aços estudados.

Em soluções de alta concentração de cloreto (água do mar) 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 o critério que foi usado para sua detecção neste trabalho.

Tabela 2: Resultados de ensaios de tração, impacto e dureza.

Liga	Envelhecimento	Limite de Resistência (MN/m ²)	Limite de Escoamento (MN/m ²)	Alongamento (%)	Extricação (%)	Impacto Charpy (J)	Dureza (HRc)
PH13-8Mo	500°C/2h	1646	1522	10,5	16,0	12	48
Aço 1	500°C/2h	1330	1200	5	7,6	20	44
Aço 2	500°C/3h	1505	1350	13	42,4	17	46

As durezas alcançadas pelos aços em estudo demonstram o grande aumento decorrente da formação de precipitados endurecedores. No caso dos aços com nióbio, tais precipitados podem ser fases de *Laves* a base de nióbio, do tipo Fe_2Nb ou precipitados mistos do tipo $Fe_2(Nb;Mo)$, como verificado em trabalho anterior [8].

Na tabela 3 são apresentados os resultados de análises de microsonda eletrônica realizadas em precipitados presentes no Aço 1.

Os aspectos superficiais, após ensaio de corrosão, dos aços estudados são mostrados na Figura 3.

Tabela 3: Composições químicas (% peso) de três precipitados presentes no aço com Nb.

Elementos	Fe	Nb	Cr	Ni	Mo	Si
Precipitado 1	41,9	27,7	7,0	3,3	16,8	2,1
Precipitado 2	40,5	33,8	6,4	3,1	13,3	1,7
Precipitado 3	43,2	30,4	6,7	3,2	13,6	1,8

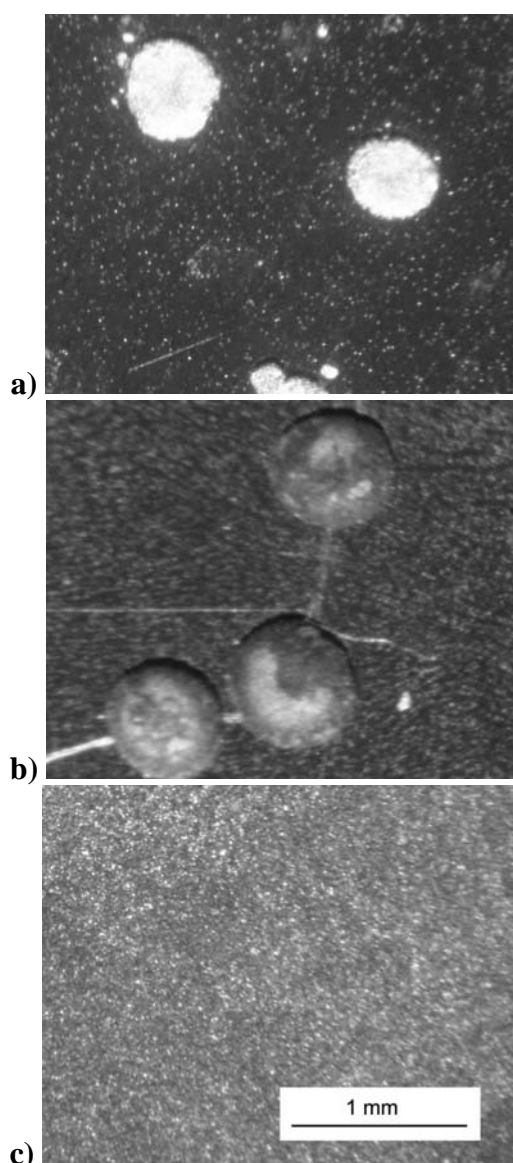


Figura 3: Aspecto da superfície dos aços após os testes de corrosão: a) PH13-8Mo; b) Aço 1; c) Aço 2.

Verifica-se, nos aços PH13-8Mo e Aço 1 a presença de pites após a exposição em água do mar natural. No caso do Aço 2 foi observado um mecanismo de corrosão diferente, consistindo aparentemente de corrosão uniforme e generalizada. Tal comportamento poderia também estar relacionado ao maior tempo de permanência acima do possível potencial de pite com grandes correntes. Mesmo que a corrosão se iniciasse localizada ela tenderia a se generalizar com este longo tempo.

Na Tabela 4 são apresentados os dados obtidos a partir das curvas de corrosão da Figura 2. Verifica-se que o Aço 1 apresentou o maior potencial de corrosão entre os aços em estudo e a formação de pites em sua superfície inicia-se antes do que no aço PH13-8Mo. O Aço 2 sofreu corrosão generalizada, com o menor potencial de corrosão, não tendo apresentado na curva indícios de formação de pites, como pode ser também comprovado na Figura 3c. Pode-se considerar que o desempenho em relação à corrosão dos dois aços que apresentaram pites são semelhantes e superiores ao Aço 2.

Tabela 4: Resultados dos potenciais e correntes de corrosão.

Parâmetro	Amostra		
	PH13-8Mo	Aço 1	Aço 2
Potencial de corrosão, mV	-406,3	-439,9	-394,1
Corrente corrosão, nA/cm ²	52,78	23,56	23,99
Potencial de pite, mV	292,5	158,2	--
Corrente de pite, µA/cm ²	29,26	14,02	--

4. CONCLUSÕES

As propriedades mecânicas alcançadas pelos Aços 1 e 2 indicam a presença de precipitados a base de nióbio do tipo Fe₂Nb ou precipitados mistos do tipo Fe₂(Nb;Mo). O aço com Nb e com teor de cromo mais elevado e o aço PH13-8Mo apresentaram desempenhos semelhantes à corrosão em água do mar, e em ambos os casos ocorreu o aparecimento de pites de corrosão.

O aço com Nb e baixo teor de cromo apresentou desempenho inferior à corrosão, já que não continha o teor de cromo necessário à passivação, Porém sua resistência mecânica situou-se próxima à do aço PH13-8Mo.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] BRESSAN, J.D. *et al.* Influence of hardness on the wear resistance of 17-4 PH stainless steel evaluated by the pin-on-disc testing. *Journal of Materials Processing Technology*, v.205, p. 353-359, 2008.
- [2] WANG, J. *et al.* The effect of microstructural evolution on hardening behavior of type 17-4PH stainless steel in long-term aging at 350°C. *Materials Characterization*, v.57, p. 274-280, 2006.
- [3] GUO, Z.; SHA, W.; VAUMOUSSE, D. Microstructural evolution in a PH13-8 stainless steel after ageing. *Acta Materialia*, v.51, p. 101-116, 2003.
- [4] FINE, M.E. Precipitation Hardening. *The Strengthening of Materials*, Reinhold P. Corp. (Chapman), New York, 1964, 250p.
- [5] DECKER, R.F. Alloy design, using second phases. *Metallurgical Transactions*, v.14, n.11, 1973.
- [6] PECKNER, D. *et al.* Wrought precipitation-hardenable stainless steel. *Handbook of Stainless Steel*, Mc Graw-Hill Book Company, p. 7-1, 1977.
- [7] WHITE, K.L. Precipitation-hardening stainless steels. *Machine Design*, v.41, n.2, p. 142-, 1969.
- [8] CASTELETTI, L.C. **Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação com o uso de nióbio nitretados por plasma:** 1996. 113f. Tese (Livre Docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

AGRADECIMENTOS

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