

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE NIÓBIO NA CORROSÃO POR PITES DO AÇO INOXIDÁVEL 316L

Vitor S. Rolin^{1*}, Carlos A. Picone² e Juno Gallego¹

1 - Departamento de Engenharia Mecânica (DEM), Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” (UNESP), Ilha Solteira, SP. Avenida Brasil, 56 - Centro - CEP 15385-000 - Ilha Solteira-SP

2 - Departamento de Física e Química (DFQ), Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” (UNESP), Ilha Solteira, SP. Avenida Brasil, 56 - Centro - CEP 15385-000 - Ilha Solteira-SP

[Autor vs.rolin@unesp.br](mailto:vs.rolin@unesp.br)

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos por sua alta resistência à corrosão, porém apresentam uma sensibilidade a corrosão por pites em ambientes com a presença de certos ânions principalmente Cl⁻, Br⁻ e I⁻. Com intuito de melhorar a resistência a esse mecanismo de corrosão nesses aços inoxidáveis foram realizados diversos estudos sobre adições de diferentes elementos. O presente trabalho visa avaliar a influência da adição de nióbio, na proporção de 0,1%, 0,2% e 0,4% em peso, sobre a resistência à corrosão por pites e propriedades mecânicas do aço inoxidável austenítico AISI 316L na condição bruta de fundição e após tratamento de solubilização. Para a obtenção dos parâmetros eletroquímicos, as amostras foram submetidas a ensaios de polarização potenciodinâmica. A distribuição e o tamanho dos pites de corrosão na superfície das amostras foram determinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização mecânica foi realizada por ensaios de desgaste microabrasivo e microdureza. Notou-se que a faixa de composição do nióbio adicionado aos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L brutos de fundição não promoveu mudanças significativas no comportamento corrosivo e nas propriedades mecânicas. Após a solubilização os materiais mostraram uma diminuição na dureza e um aumento da resistência à corrosão por pites e ao desgaste microabrasivo. O melhor comportamento relacionado a corrosão por pites foi obtido no aço com adição de 0,1% de Nb, enquanto a maior resistência ao desgaste microabrasivo é observada na concentração de 0,4% de Nb. Tais resultados foram associados à solubilidade do nióbio na austenita, que é inferior a 0,1%p, posto que apenas o nióbio solubilizado contribuiu efetivamente para aumentar a resistência a corrosão por pites. O nióbio não solubilizado formou carbonitreto grosseiros, capazes apenas de incrementar a resistência ao desgaste.

Palavras-chave: Aço inoxidável, AISI 316L, nióbio, corrosão por pite.

INTRODUÇÃO

A corrosão é um problema enfrentado em todos os setores industriais, podendo causar consideráveis desperdícios de investimentos caso não seja controlada ou evitada. É estimado que uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja usada para reposição de peças e equipamentos danificados pela corrosão, podendo gerar um custo aproximado de 2,5 trilhões de dólares, equivalente acerca de 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) global ⁽¹⁻³⁾. Estudos indicam que um terço desse valor poderia ser diminuído com controle de corrosão e aplicação correta de materiais ⁽³⁾.

Com a evolução da tecnologia surgiram diversos tipos de aços resistentes a corrosão, o mais comum e utilizado entre eles é o aço inoxidável austenítico. ⁽⁴⁾ Dentro desse grupo está o aço inoxidável AISI 316L, que é uma liga de Fe-Cr-Ni-C. Sua composição química é constituída basicamente por 0,08% C (máximo), 16-18% Cr, 10-14% Ni e 2-3% Mo o que confere boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão em uma vasta faixa de meios corrosivos, no entanto, em ambiente clorídrico apresentam alta sensibilidade à corrosão por pite ⁽⁵⁻⁷⁾.

Diversos estudos foram feitos sobre a influência de elementos de ligas sobre a resistência a corrosão, um desses elementos é o nióbio. Alguns estudos já mostraram a influência da adição de nióbio nos aços inoxidáveis, como o aumento da resistência a corrosão intergranular ⁽⁸⁾ e quando em solução sólida o aumento da resistência para a transferência de carga afetando diretamente a taxa de corrosão ^(9,10). Embora o fato que o nióbio possa afetar a resistência à corrosão intergranular e a taxa de corrosão já tenha sido reconhecida, ainda não se sabe a sua real influência no processo de corrosão por pite ⁽⁷⁾. Esse trabalho procura investigar o efeito da adição de nióbio na resistência a corrosão por pites em uma série de aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L modificados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram cortadas de um cilindro ($\varnothing = 35$ mm) amostras de 1 mm de espessura de aços inoxidáveis AISI 316L com diferentes concentrações de nióbio e brutas de fundição, denominadas SNb (sem Nb), Nb1 (0,1% Nb), Nb2 (0,2% Nb) e Nb4 (0,4% Nb). O mesmo procedimento foi feito em outras amostras do mesmo material com tratamento de solubilização em $T = 1100^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e resfriados em água, denominados SNbT, Nb1T, Nb2T e Nb4T. As composições químicas foram determinadas na Engemasa – Engenharia de Materiais Ltda e estão inseridas na Tabela 1.

Tabela 1- Composição química em % de massa dos aços inoxidáveis AISI 316L modificados com Nb

Liga	ID	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb
316L	SNb, SNbT	0,024	0,78	0,92	17,03	11,22	2,05	-.
316L+Nb	Nb1, Nb1T	0,024	0,78	0,89	17,01	11,22	2,07	0,1
316L+Nb	Nb2, Nb2T	0,024	0,78	0,90	17,02	11,26	2,05	0,2
316L+Nb	Nb4, Nb4T	0,024	0,66	0,87	17,07	11,32	2,02	0,4

Para a realização de todos os ensaios as amostras foram submetidas a preparação metalográfica padrão. Os ensaios de corrosão foram realizados em uma célula eletroquímica com 3 eletrodos, eletrodo de trabalho (Amostras), eletrodo de referência (calomelano saturado (ECS)) e eletrodo auxiliar (placa de platina), utilizando água do mar natural como eletrólito. Para a caracterização das propriedades mecânicas, foram realizados ensaios de dureza do tipo vickers (HV) utilizando uma carga de 100 gf por 15 s e desgaste microabrasivo de esfera livre, utilizando uma esfera de aço temperado AISI 52.100 (60 HRC) com diâmetro de 25,4 mm. A caracterização da microestrutura foi realizada por micrografias óticas e micrografias eletrônicas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as micrografias das amostras brutas de fundição e com tratamento de solubilização. Observa-se que após o tratamento térmico há o refinamento da estrutura e diluição de grande parte da ferrita delta e carbonetos, percebe-se que o aumento da adição de Nb causa uma maior presença de carbonetos, isso ocorre devido ao aumento da adição de Nb promover uma maior fração volumétrica de precipitados de NbC, como observado por KUMAR et al ⁽¹¹⁾.

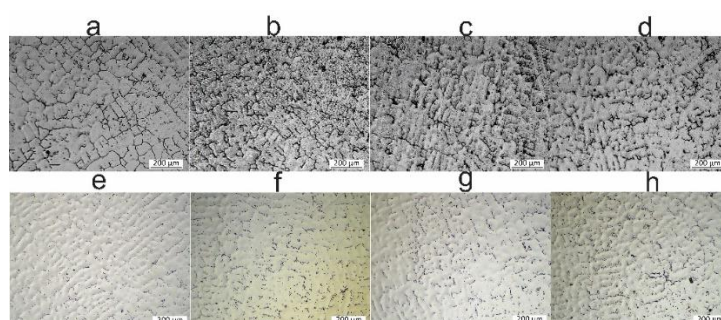


Figura 1 – Micrografias óticas das amostras a) amostra SNb, b) amostra Nb1, c) amostra Nb2, d) amostra Nb4, e) amostra SNbT, f) amostra Nb1T, g) amostra Nb2T e h) amostra Nb4T.

A Figura 2 mostra os dados dos ensaios de microdureza das amostras brutas de fundição e solubilizadas. O tratamento de solubilização resultou em uma acentuada diminuição da dureza. De acordo com SILVA et al ⁽¹²⁾, isso se deve ao aumento da ductibilidade causada pela solubilização e a dissolução da ferrita delta e precipitados que estavam presente em maior quantidade no material bruto de fundição. A análise estatística mostra não haver impacto da adição de Nb na dureza do material.

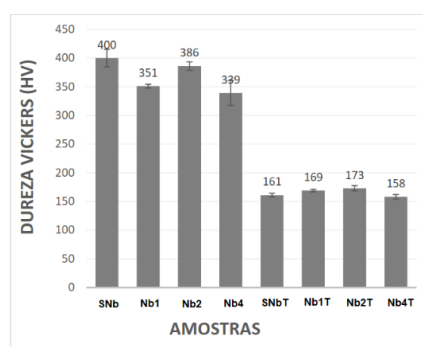


Figura 2- Gráfico de dureza das amostras em estudo

A Figura 3 mostra os dados dos ensaios de desgaste microabrasivo. Foi notada pouca influência do Nb na resistência ao desgaste nos aços inoxidáveis não homogeneizados. Na Figura 3b é visto que as adições de 0,2% e 0,4% de Nb impactaram no aumento da resistência ao desgaste microabrasivo após a solubilização. O tratamento de solubilização trouxe um aumento da resistência ao desgaste microabrasivo apesar de apresentar uma menor dureza. Uma hipótese para essa contradição foi descrita por Aksoy et al ⁽¹³⁾, onde os autores sugerem que a formação da fase sigma em torno de partículas de $M_{23}C_6$, pode causar o desprendimento desses carbonetos. Essas partículas arrancadas podem se tornar abrasivos e aumentar o desgaste, porém após a solubilização a maioria das fases secundárias é dissolvida na matriz austenítica.

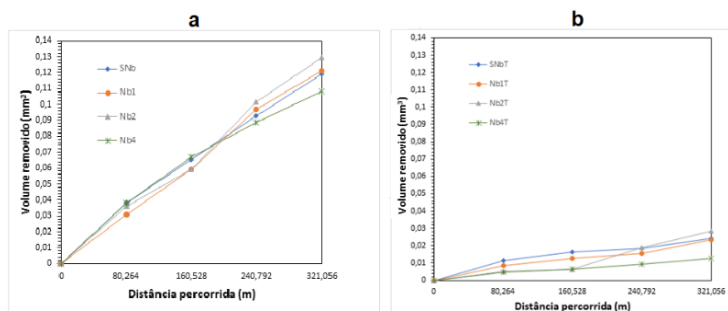


Figura 3- Desgaste microabrasivo das a) amostras brutas de fundição, b) amostras solubilizadas

A Figura 4 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica. A Figura 4a mostra que a adição de Nb não influenciou significativamente o comportamento de corrosão por pite nas amostras sem solubilização. Na figura 4b é notado que a adição do Nb trouxe uma melhora na resistência a corrosão por pites da amostra NbT1, prolongando o potencial de pite (E_p) em 200 mV, porém diminuindo na amostra NbT4. Esse efeito pode ser explicado por Bai et al ⁽⁷⁾ que afirma que o Nb em solução sólida causa a formação de Nb_2O_5 na camada passiva, decorrente da oxidação do Nb, tornando o filme passivo mais estável contra o ataque de íons corrosivos. Assim, o Nb quando presente na forma de Nb(C,N), pode se tornar uma área suscetível a nucleação e crescimento do pite.

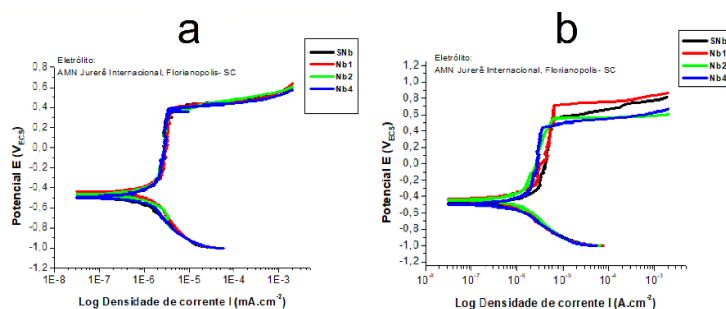


Figura 4- Curvas de polarização potenciodinâmica dos aços inoxidáveis AISI 316L a) brutos de fundição e b) solubilizados

A Figura 5 mostra a microscopia eletrônica da amostra Nb4T. Na Figura 5b o interior do pite apresenta precipitados, é possível ver a corrosão ao redor de uma partícula aparentemente fixa na matriz. Isso ocorre devido a um aumento na quantidade e o tamanho dos

pites, com o aumento da dimensão e números de carbonetos como foi observado por RALSTON et al ⁽¹⁴⁾.

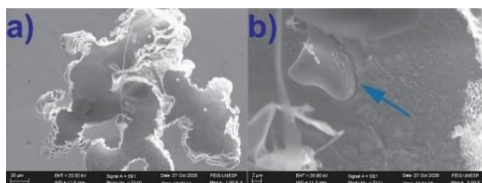


Figura 5- - Micrografias eletrônicas das áreas dos pites da amostra Nb4T, destacando as partículas precipitadas.

CONCLUSÕES

Os ensaios mostraram que as adições do Nb nas amostras brutas de fundição não influenciaram nas propriedades mecânicas e resistência a corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 316L, tornando necessária a homogeneização da microestrutura.

Nos aços experimentais solubilizados a adição de Nb não representou ter influência na dureza, porém houve aumento da resistência ao desgaste microabrasivo da amostra Nb4T.

A adição de 0,1% Nb promoveu aumento da resistência a corrosão por pite no aço inoxidável AISI 316L, mas maiores teores de nióbio causaram redução na resistência a corrosão por pites, como notado na amostra Nb4T.

AGRADECIMENTOS

A empresa Engemasa – Engenharia de Materiais Ltda pelo fornecimento dos materiais e às agências de fomento CNPq e CAPES pelo suporte oferecido a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. TINOCO, J.M. A Importância das Técnicas Intrusivas e Não Intrusivas Combinadas na Monitoração da Corrosão Interna. **Revista Corrosão & Proteção**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 64, p. 23-39, 2018.
2. REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. v. 3. Ontario: John Wiley & Sons, 2011.
3. PAPA VINASAM, S.; BERKE, N.S; BROSSIA, S. **Advances in Electrochemical Techniques for Corrosion Monitoring and Laboratory Corrosion Measurements**. West Conshohocken: ASTM International, 2019,
4. ATANDA, P.; FATUDIMU, A.; OLUWOLE, O. Sensitisation Study of Normalized 316L Stainless Steel. **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, USA, v. 9, n. 1, p. 13-23, 2010.
5. PASSOS, D.O; OTUBO, J. The influence of delta ferrite on forged austenitic stainless steel. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 63, n. 1, p. 57-63, 2010.

6. HAMD, A.S.; EL-SHENAWY, E.; EL-BITAR, T. The corrosion behavior of niobium bearing cold deformed austenitic stainless steels in 3.5% NaCl solution. **Materials Letters**, [S. l.], p. 2827-2832, 2007.
7. BAI, G; *et al.* Influences of niobium and solution treatment temperature on pitting corrosion behaviour of stabilised austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, [S. l.], p. 111-124, 2016.
8. GHARBI, A. *et al.* V and Nb Influence on the Austenitic Stainless-Steel Corrosion in 0.1 M HCl, **Sensors & Transducers**, V. 27, p. 174-179, 2014.
9. WANG, L. *et al.* Niobium diffusion modified austenitic stainless steel bipolar plate for direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.39, ed. 25, p.13701-13709, 2014.
10. WANG, L. *et al.* Electrochemical behaviour and surface conductivity of niobium carbide-modified austenitic stainless steel bipolar plate. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.446, ed. 25, p.775-782, 2014
11. KUMAR, K.K. *et al.* Thermodynamic Simulation of Niobium-Containing Austenitic Stainless Steels: Microstructure and Corrosion Properties. **Transactions of the Indian Institute of Metals**. v.72, p.1627–1630, 2019.
12. SILVA, A. L. da C; MEI, P.R. **Aços e ligas especiais**. 2. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2006.
13. AKSOY. M. *et al.* The effect of niobium and homogenization on the wear resistance and some mechanical properties of ferritic stainless steel containing 17–18 wt.% chromium. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 91, p. 172-177, 1999.
14. RALSTON, K, D. *et al.* The effect of precipitate size on the yield strength-pitting corrosion correlation in Al–Cu–Mg alloys. **Acta Materialia**. v. 58, P.5941-5948, 2010.

INFLUENCE OF NB CONCENTRATION ON CORROSION BY PITES OF AISI 316L STAINLESS STEEL

ABSTRACT

Austenitic stainless steels are known for their high corrosion resistance, but they are sensitive to pitting corrosion in environments with the presence of certain anions, mainly Cl⁻, Br⁻ and I⁻. To improve the resistance to this corrosion mechanism in stainless steels, several studies are carried out on additions of different elements. The present work aims to evaluate the influence of the addition of niobium from 0.1% to 0.4%wt on the resistance to pitting corrosion and mechanical properties of austenitic stainless steel AISI 316L steel in both as cast and solubilization treatment condition. To obtain the electrochemical parameters the samples were submitted to potentiodynamic polarization tests. The corrosion surface of the samples was observed by scanning electron microscopy (SEM). Mechanical characterization was made by microabrasive wear and microhardness tests. It was noted that addition of niobium in as cast condition has not promoted significant improvement in corrosive behavior and mechanical properties. After solubilization were observed some decreasing in hardness but improvement in resistance to pitting corrosion and microabrasive wear. Such results were associated with the solubility of niobium in austenite, which is less than 0.1%w, since only the solubilized niobium effectively increased the resistance to pitting corrosion. Non-solubilized niobium formed coarse carbonitrides, capable of increasing only wear resistance.

Keywords: *Stainless steel, AISI 316L, niobium, pitting corrosion.*