

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

### **Influência da microestrutura na formação de pite em aço inoxidável supermartensítico**

Daniela C. S. Garcia<sup>a</sup>, Luciana I. L. Lima<sup>a</sup>, Marília M. Lima<sup>a</sup>, Dayanna M. Duarte<sup>a</sup>, Pedro H. B. O. Nogueira<sup>b</sup>

#### **Abstract**

Stainless steels despite having resistance to general corrosion are susceptible to localized corrosion depending on the environment to which they are submitted. In these steels, titanium is added with the aim of eliminating chromium carbide precipitation and reduce the susceptibility to intergranular corrosion in the material by the formation of stable titanium carbide. However, under particular conditions of processing the material, additions of titanium nitride (TiN) may also be formed. These inclusions, that presenting crystal structure hexagonal may appear large, faceted, acting as breaking sites of the passive layer ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) in the material. Titanium nitrides to have high hardness and, during mechanical deformation, can form voids and intermediate the breakdown of the particles of this inclusion, therefore, these micro-voids, when exposed to aqueous solutions can form crevice regions facilitating the localized corrosion. Thus, the study related to the presence of TiN with pit formation was evaluated using electrochemical techniques. The results showed that the interface including TiN / matrix are possible sites for the formation of pitting, but it was not possible to correlate the presence of inclusion with pitting formation mechanism in this material.

**Keywords:** localized corrosion, pit potential, inclusions, titanium nitride.

#### **Resumo**

Os aços inoxidáveis apesar de apresentarem resistência à corrosão generalizada são susceptíveis à corrosão localizada dependendo do meio ao qual são submetidos. Nestes aços, o titânio é adicionado com o objetivo de eliminar a precipitação de carbonetos de cromo e reduzir a susceptibilidade por corrosão intergranular no material pela formação de carbonetos de titânio estáveis. No entanto, sob condições particulares de fabricação do material, inclusões de nitreto de titânio (TiN) também podem ser formadas. Estas inclusões de estrutura cristalina hexagonal podem se apresentar grandes e facetadas, atuando assim como sítios de quebra da camada passiva ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) no material. Os nitretos de titânio possuem alta dureza e, durante a deformação mecânica, podem formar vazios intermediários pela quebra das partículas dessa inclusão, em consequência, esses micro-vazios, quando expostos a soluções aquosas, podem formar regiões de frestas, propensas à corrosão por pite. Desta forma, foi realizado um estudo para avaliar a formação do pite com a presença de Nitreto de Titânio nas amostras por meio de técnicas eletroquímicas. Os resultados encontrados mostraram que a interface inclusão de

<sup>a</sup> Doutora, Química Industrial – Vallourec Tubos do Brasil

<sup>a</sup> Doutora, Engenheira Mecânica – Vallourec Tubos do Brasil

<sup>a</sup> Doutora, Engenheira Metalurgista – Vallourec Tubos do Brasil

<sup>a</sup> Engenheira Metalurgista – Vallourec Tubos do Brasil

<sup>b</sup> Estudante de Química – Universidade Federal de Minas Gerais

TiN/matriz são locais possíveis para a formação de pite, mas não foi possível correlacionar a presença da inclusão com o mecanismo de formação de pite neste material.

**Palavras-chave:** corrosão localizada, potencial de pite, inclusões, nitreto de titânio.

## Introdução

---

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) podem sofrer corrosão localizada na forma de pite e fresta quando ocorre a quebra da camada passiva sob condições específicas de microestrutura e do meio no qual o material é submetido. Desta forma, torna-se necessário avaliar a resistência à corrosão localizada deste material antes da sua aplicação.

Para um bom comportamento do material frente à corrosão localizada é sabido que os elementos de liga devem estar em solução sólida e homogeneamente distribuídos. Com isso, a liga deve ser desenvolvida de modo a impedir a formação de fases secundárias e a formação de precipitados grosseiros.

Os principais precipitados no AISM são austenita revertida retida ( $\gamma_{ret}$ ), que dependendo do tratamento térmico realizado no material esta fase pode se formar e se manter retida na microestrutura, Nitreto de Titânio (TiN), carbonetos em geral e fases intermetálicas como fase chi ( $\chi$ ) e fase sigma ( $\sigma$ ). A severidade do ataque corrosivo depende da quantidade e natureza destas fases e conseqüentemente da composição química e tratamento térmico realizado no aço em questão.

Com isso, torna-se necessário um estudo que correlacione o comportamento frente à corrosão com a microestrutura do material baseado no tipo e morfologia de precipitados presentes. Apesar da importância deste assunto, apenas poucos estudos foram realizados para avaliar a causa do pite metaestável pela quebra da camada passiva em potenciais bem próximos, mas abaixo do potencial de pite e em potenciais bem próximos mas acima do potencial de pite.

No intuito de entender melhor a iniciação do pite em um aço inoxidável supermartensítico, o objetivo deste trabalho é testar o material em diferentes potenciais próximos do potencial de pite e avaliar a microestrutura após o ensaio de modo a verificar o local preferencial para a formação deste pite e conseqüentemente correlacionar com a microestrutura do material.

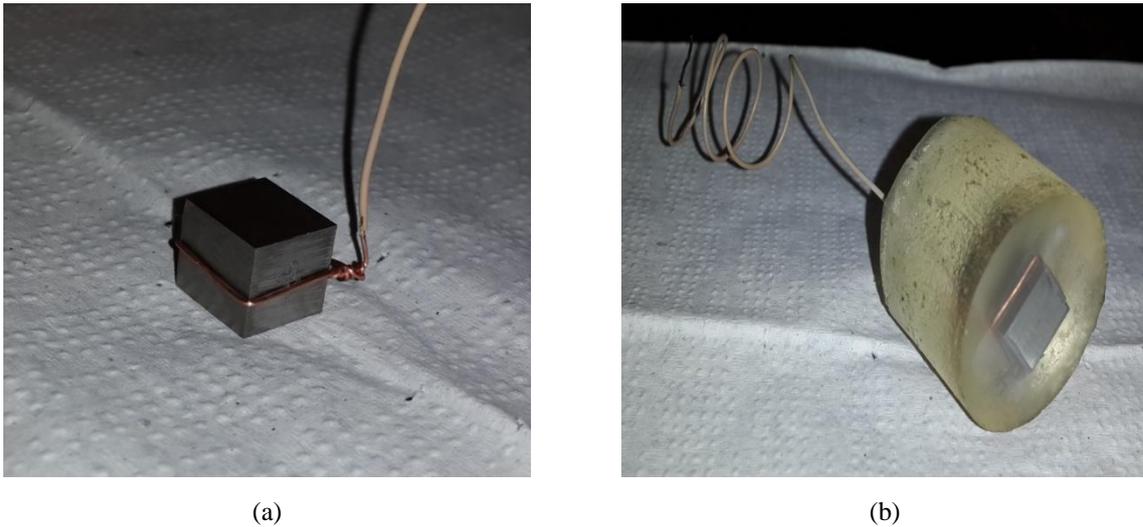
## Metodologia

---

Para a realização deste estudo, foram cortadas três amostras de um aço inoxidável com dimensões de 10 mm x 10 mm x 10 mm. Na adequação das amostras para os ensaios eletroquímicos, todos os corpos de prova foram preparados da mesma forma. As laterais das amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício em granulometria de #600 no sentido horizontal no intuito de evitar a formação de frestas após o embutimento.

Após essa preparação preliminar, foi preso em cada amostra um fio de cobre encapado para que se estabelecesse o contato elétrico durante o ensaio (Figura 1 a). Após essa etapa, as amostras foram embutidas a frio em resina epóxi, sendo a preparação realizada seguindo as

instruções do fabricante. Após 12h de cura, as amostras foram retiradas do molde e com apenas uma área de 1 cm<sup>2</sup> exposta (Figura 2 b).



**Figura1. (a) Amostras com o fio de cobre antes do embutimento; (b) Amostra embutida**

No preparo da superfície das amostras para seguirem para o ensaio, essas foram preparadas utilizando-se politriz automática e lixas de carbetto de silício com granulometria crescente até o polimento com pasta de diamante de 3 $\mu$ m como mostrado no esquema da Figura 2. Após a preparação, as amostras foram lavadas com etanol e secas com secador (Figura 3).



**Figura2 - Procedimento feito no acabamento final nas amostras a serem testadas**



**Figura 3 - Amostra com acabamento final para o ensaio eletroquímico.**

Os ensaios eletroquímicos foram desenvolvidos utilizando-se um potenciostato Autolab PGstat 101 da Metrohm e o software NOVA 1.10 do mesmo fabricante. O eletrólito

empregado nos ensaios eletroquímicos consistiu de uma solução de NaCl 3,5 % desaerada com argônio por 1 h à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH de  $6.5 \pm 0,2$ . Os testes foram conduzidos em célula eletroquímica com montagem de três eletrodos, utilizando-se a amostra como eletrodo de trabalho, o eletrodo Ag/AgCl (KCl 3 mol/L) como eletrodo de referência e uma rede de platina como eletrodo auxiliar (Figura 4).

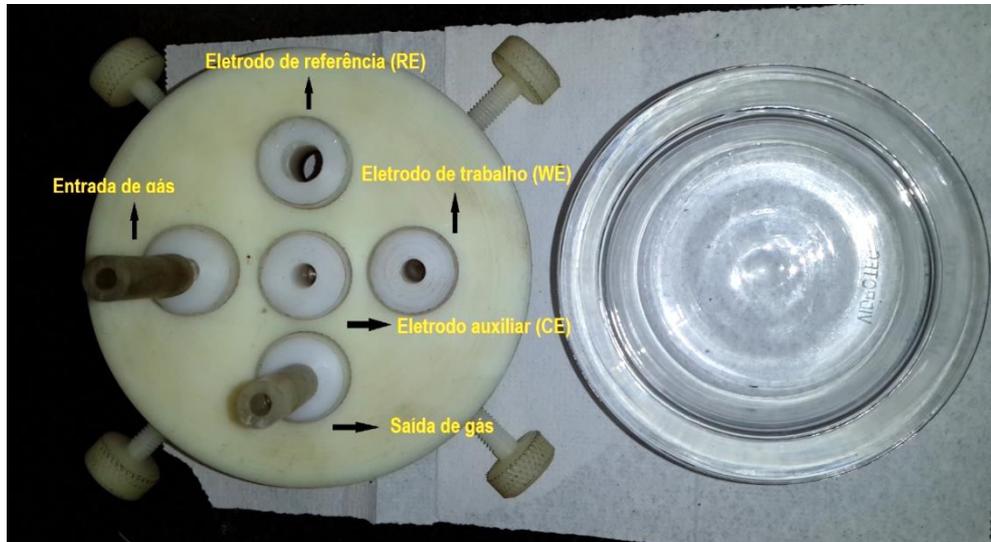


Figura 4 - Célula eletroquímica do tipo três eletrodos utilizada em todos os ensaios

Na determinação do potencial de pite foram realizados três tipos de técnicas eletroquímicas. A forma de condução do teste e obtenção dos resultados junto aos parâmetros utilizados estão dispostos abaixo:

- Os ensaios de *polarização anódica potenciodinâmica* foram realizados de acordo com a Norma ASTM G5-94 [1]. A amostra foi imersa no meio de ensaio e deixada por 120 min em potencial de circuito aberto (OCP). Após esse período foi iniciando a polarização a partir de 100 mV abaixo do potencial anteriormente obtido. A varredura contínua e ascendente do potencial foi realizada com uma velocidade de 0,1 mV/s [2] até que a densidade de corrente de  $10^{-3} \text{ A/cm}^2$  limite fosse atingida. O potencial de pite foi considerado por um acentuado aumento da densidade de corrente e potencial de corrosão foi definido como o de menor densidade de corrente no ramo anódico da curva. O ensaio foi realizado em uma única amostra e repetido por 3 (três) vezes.
- Utilizando-se a técnica de *“Step-Load”*, outra forma de se avaliar o potencial de pite, pequenos incrementos de potencial de eletrodo foram impostos à amostra a partir do potencial de circuito aberto e a densidade de corrente é registrada durante um determinado tempo. O processo é repetido até que a densidade de corrente passa a aumentar bruscamente. Para potenciais menores que o potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) a densidade de corrente é desprezível (o seu valor é o da corrente de passivação) e quando o potencial de eletrodo atinge ou ultrapassa o  $E_{\text{pite}}$  ocorre um aumento brusco da densidade de corrente com o tempo. Por ser um ensaio estacionário, o “step-load” favorece a nucleação do pite devido ao longo tempo de aplicação de um mesmo potencial.

- Na técnica de **polarização potenciostática**, aplicam-se às amostras potenciais anódicos crescentes discretos e, em cada potencial, registra-se o decaimento da corrente com o tempo. Para potenciais inferiores ao potencial de pite a corrente decai com o tempo, enquanto no potencial de pite e em potenciais superiores, a corrente passa a aumentar com o tempo. O instante em que se inicia o aumento da corrente é chamado de tempo de indução ( $\tau$ ). A relação entre o potencial de eletrodo e o inverso do tempo de indução ( $1/\tau$ ) é normalmente linear, podendo-se determinar o potencial de pite através da extrapolação da reta para  $1/\tau = 0$ . [3]. Neste ensaio, a amostra foi imersa na solução de ensaio durante 5 minutos e, foram então, aplicados potenciais de eletrodo que englobam uma faixa de potenciais próximos ao potencial de pite observado no ensaio de polarização anódica potenciodinâmica e step-load. Para cada valor de potencial aplicado registrou-se a densidade de corrente ( $i$ ) em função do tempo durante 3600 s. De posse dos dados foram feitos os tratamentos matemáticos.

Após a determinação do potencial de pite pelas técnicas citadas, foi realizado ensaios de polarização potenciodinâmica anódica até 0,052 V abaixo do potencial de pite, no potencial de pite (aproximadamente 0,140 V) e 0,050 V acima do potencial de pite. Em seguida, a superfície da amostra ensaiada foi analisada no microscópio eletrônico de varredura e análise da composição química por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para avaliação dos pites formados nestas condições de ensaio.

## Resultados e discussão

Na figura 5 estão representadas as 3 réplicas das curvas obtidas por meio da técnica de polarização anódica potenciodinâmica. Como pode ser observado na figura x, o comportamento das curvas foi muito semelhante, assegurando uma boa reprodutibilidade dos resultados, no qual implica em um resultado confiável em relação aos parâmetros eletroquímicos de  $E_{corr}$ ,  $E_{pite}$ , corrente de passivação, etc..

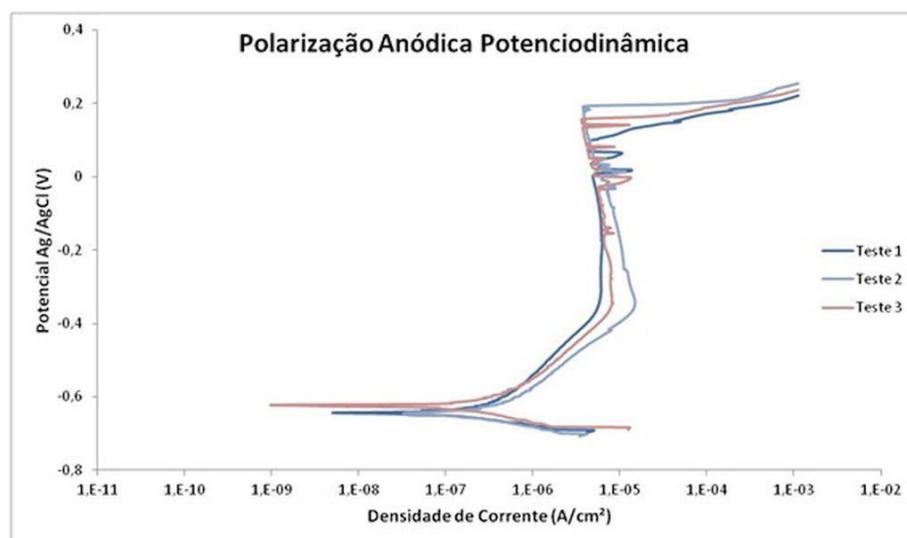


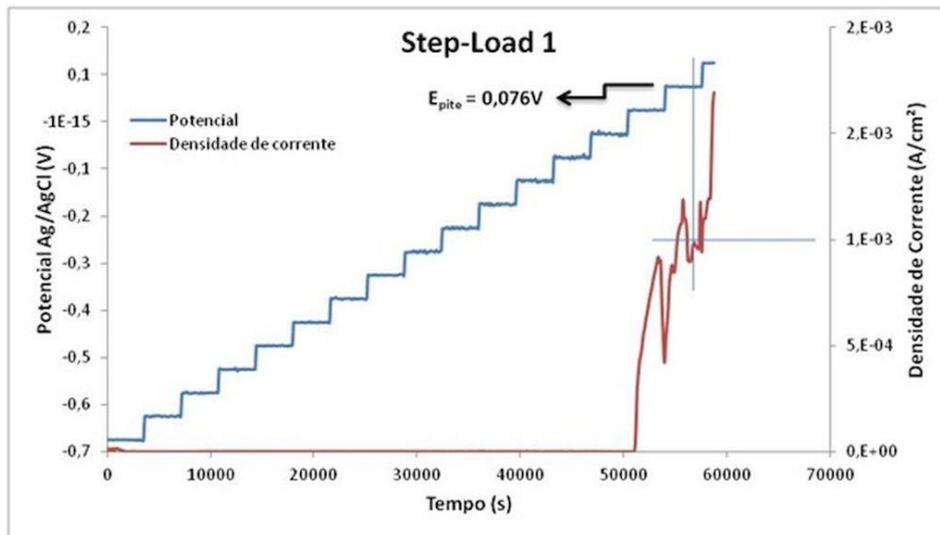
Figura 5 - Curvas de polarização anódica obtidas em triplicata

Na tabela 1 estão dispostos os resultados numéricos e suas respectivas médias simples.

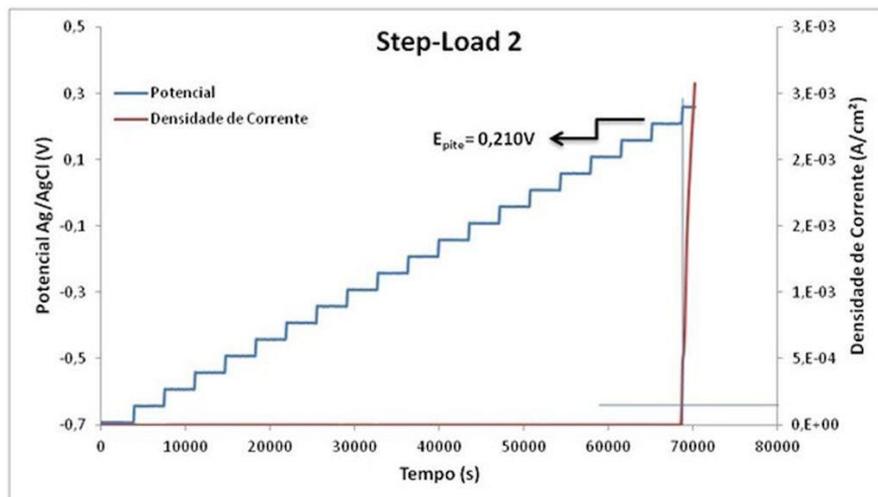
**Tabela 1 - Valores de potenciais de pite, corrosão e suas respectivas médias simples obtidos nos ensaios**

Teste	E <sub>corr</sub> (V)	E <sub>pite</sub> (V)
1	-0,643	0,192
2	-0,644	0,157
3	-0,621	0,092
<b>Média</b>	<b>0,140</b>	<b>0,147</b>

O ensaio de step-load foi feito em duplicata e obtido a média simples entre os resultados. Nas figuras 6 e 7 estão dispostos as curvas e o potencial de pite encontrado.



**Figura 6 - Primeiro teste de “step-load” realizado para determinação do potencial de pite.**



**Figura 7 - Segundo teste de “step-load” realizado para determinação do potencial de pite.**

Conforme pode ser visto nos resultados apresentados na figura 6 e 7, os potenciais obtidos apresentaram uma diferença considerável. Entretanto, a média simples dos resultados, 0,143V, é praticamente igual à média das polarizações anódicas feitas na primeira fase de testes o que corrobora ainda mais para a definição do potencial de pite.

Em adição às técnicas utilizadas anteriormente e para a confirmação do potencial de pite, utilizou-se a técnica de polarização anódica potencioestática. Na figura 8 estão plotadas as curvas de todos os potenciais adjacentes ao provável potencial de pite a fim de se obter uma regressão linear com melhor qualidade. Na figura 9, está indicado uma ampliação do gráfico anterior para a determinação do tempo de indução ( $\tau$ ) em cada potencial.

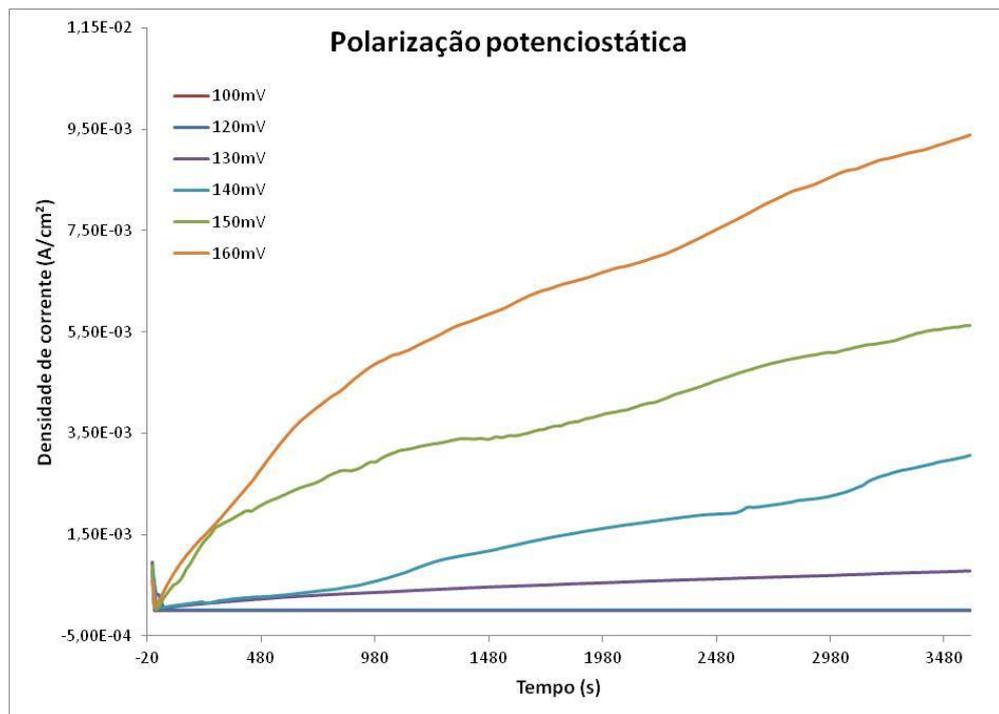


Figura 8 - Curvas de polarização potencioestática obtidas em diferentes potenciais em torno do provável potencial de pite.

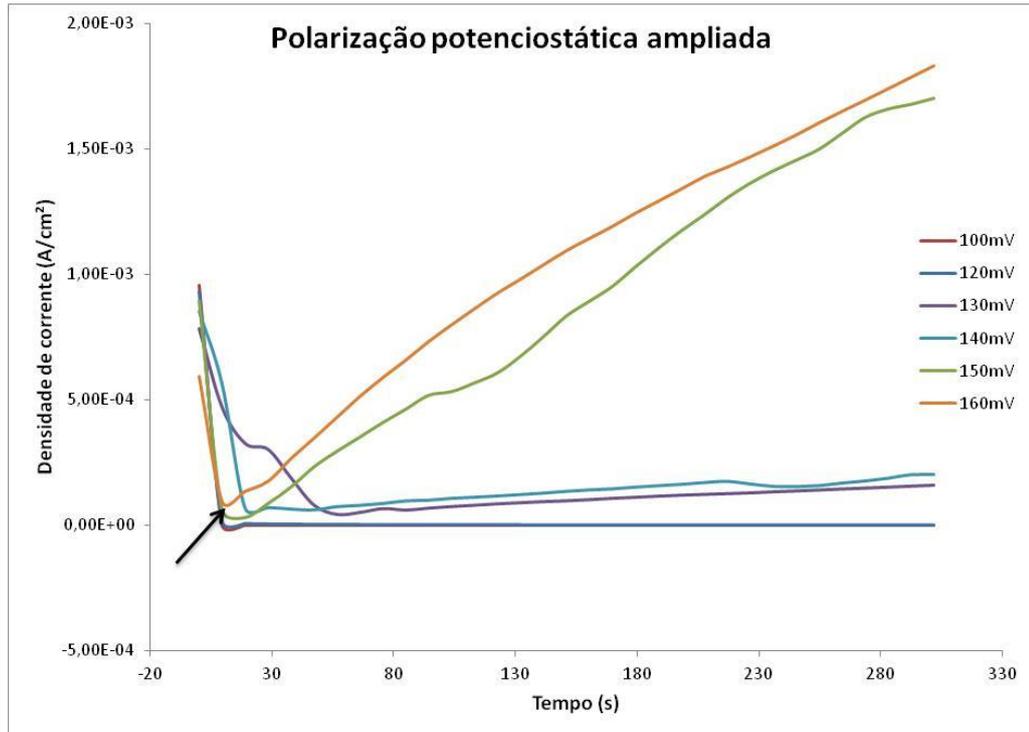


Figura 9 - Curvas de polarização potenciostática ampliada com exemplificação do tempo de indução na curva de 160mV.

De posse dos tempos de indução onde foram constatados pites nas amostras após os ensaios, construiu-se um gráfico do potencial aplicado em função do inverso do tempo de indução ( $1/\tau$ ) (figura 10). Em seguida foi feita uma regressão linear e uma extrapolação para  $1/\tau = 0$ .

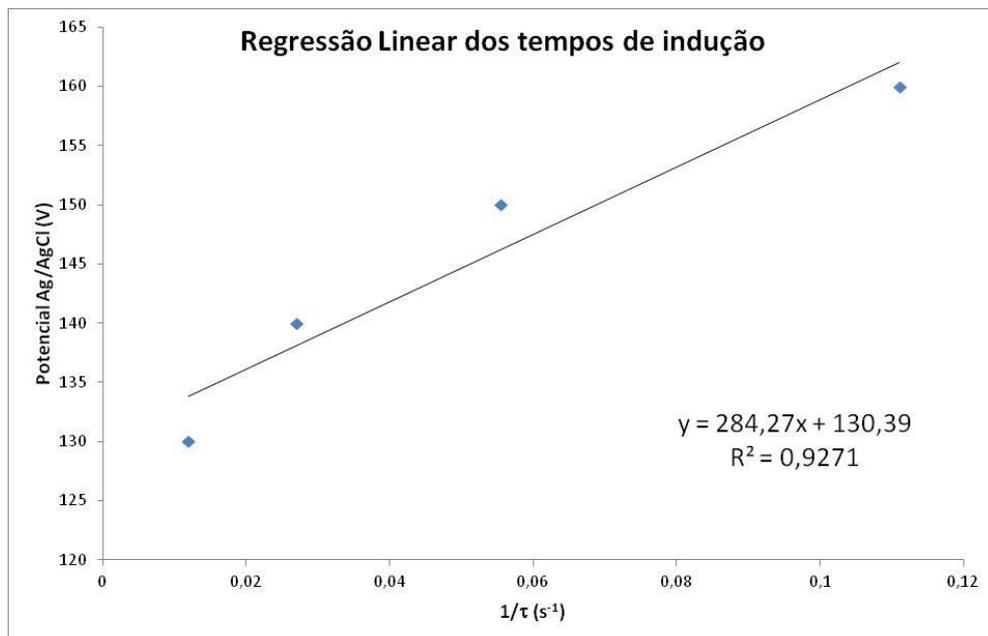


Figura 10 - Regressão Linear dos tempos de indução obtidos

Levando o  $1/\tau$  para zero, obteve-se o potencial de 0,130 V como potencial de pite através das curvas de polarização potencioestática. Também é válido lembrar que potenciais onde não há aumento de corrente não são considerados na regressão [2]

Portanto na tabela 2 observam-se os resultados obtidos dos potenciais utilizando-se as três técnicas a respectiva média simples, que foi assim definido como o potencial de pite final da amostra.

**Tabela 2 - Resultado final dos potenciais de pite observados**

<b>Técnica Eletroquímica</b>	<b>Potencial de pite (V)</b>
Polarização Potenciodinâmica	0,147
Step-Load	0,143
Polarização Potencioestática	0,130
<b>Média</b>	<b>0,140</b>

No fim das três fases para a determinação do potencial de pite, percebeu-se que utilizando a mesma amostra em ensaios de polarização anódica potenciodinâmica, o resultado real da nucleação do pite pode ser mascarado, mesmo que em pequena escala, tornando-se necessário a realização do ensaio no mínimo três vezes. Tal desvio ocorre devido à inércia do ensaio que é feito com uma taxa de varredura, ou seja, o potencial de pite pode ser alcançado e como no equipamento potencial é aplicado de forma contínua, o resultado observado pode ser maior que o real. As técnicas de “step-load” e polarização potencioestática são de regime estacionário o que dá a elas um caráter semi-destrutivo devido ao tempo de aplicação do potencial. Este fato, somado aos erros derivados das ferramentas matemáticas utilizadas, contribuem para uma piora na dispersão dos valores de potenciais de pite [4]. Desta forma, verificou-se que uma composição das três técnicas pode minimizar as incertezas sobre a determinação do potencial de pite final de uma liga metálica.

Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica até 0,052V antes do potencial de pite, no potencial de pite (~0,140V) e 0,050V acima do potencial de pite estão na figura 11.

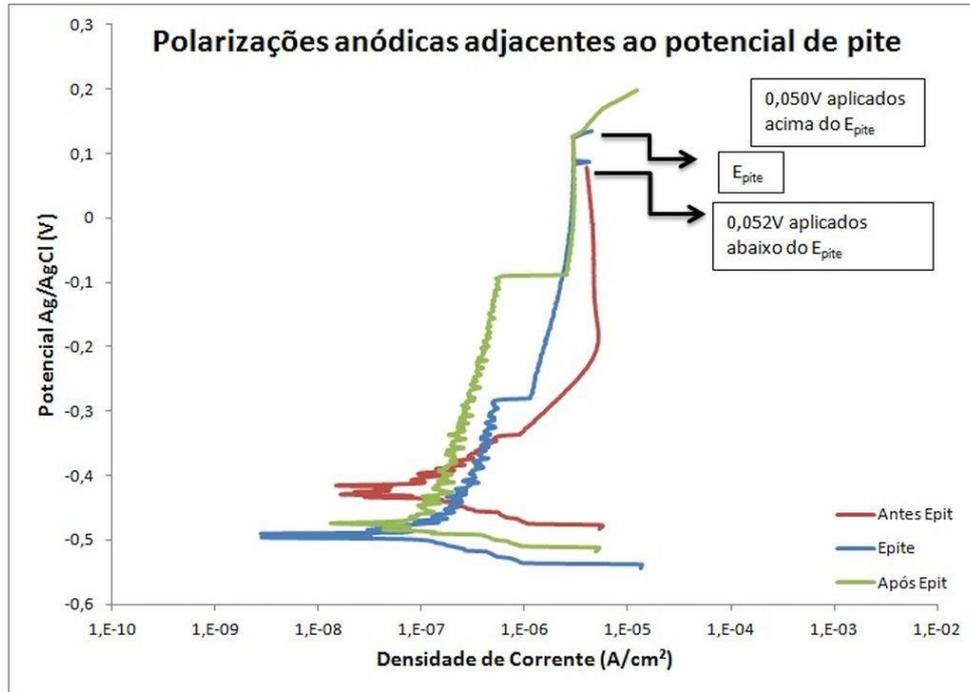
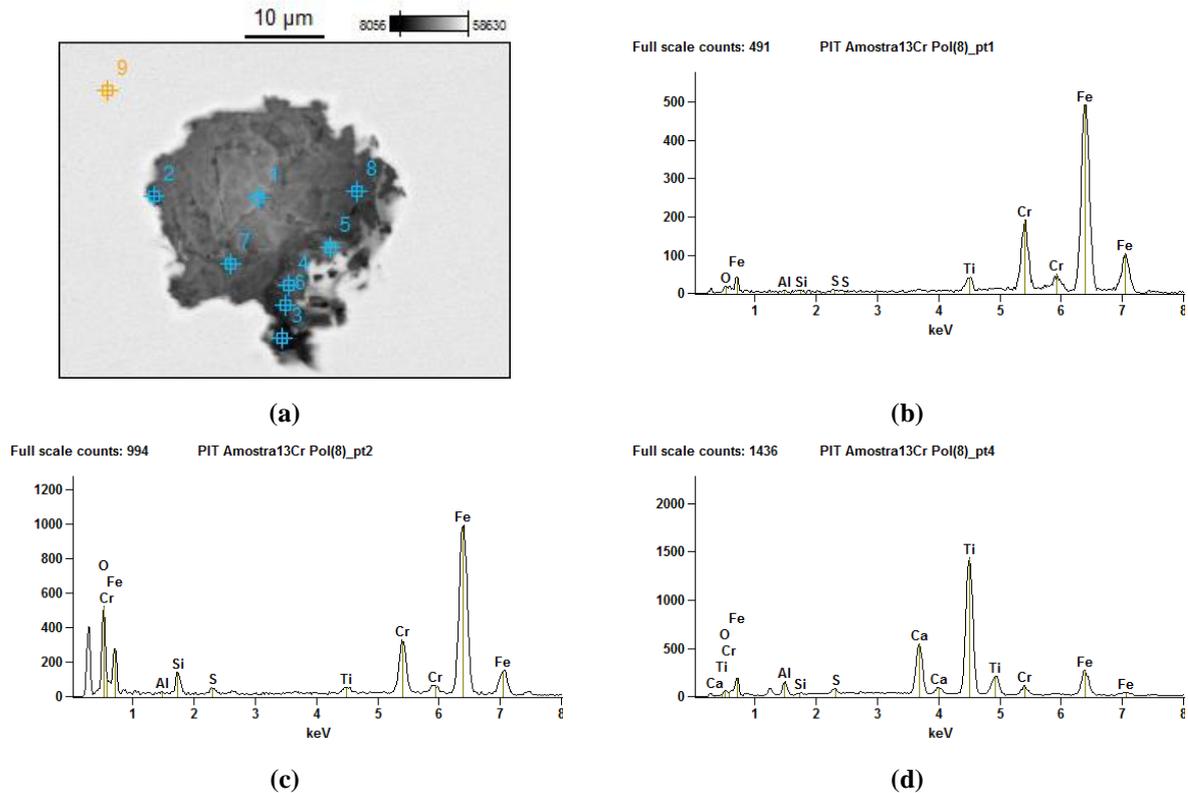


Figura 11 - Polarização anódica adjacente ao potencial de pite.

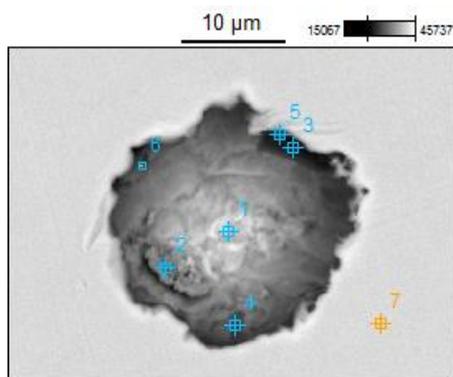
A superfície da amostra oriunda do ensaio até 0,052V antes do potencial de pite não apresentou pites, desta forma, os resultados de MEV e EDS serão apresentados para as amostras ensaiadas até o potencial de pite ( $\sim 0,140$  V) e 0,050 V acima do potencial de pite.

Na figura 12 encontram-se as análises da superfície da amostra realizadas no MEV e EDS após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica na amostra ensaiada **até o potencial de pite**. A imagem obtida pelo MEV (figura 12 a) mostra um pite com diâmetro superior a 30  $\mu\text{m}$ . A análise de EDS referentes ao ponto 1 no centro do pite e ao ponto 2 em uma das extremidades do pite (figura 12 b e 12 c) apresentaram basicamente a presença da matriz, ou seja, Fe e Cr. Já os pontos 4 (figura 12 d) próximo à outra extremidade do pite apresentou a presença de Ti em concentrações elevadas. Os outros pontos analisados neste pite também apresentaram a presença de matriz. Com esta análise, é possível dizer que o pite se formou na região adjacente à inclusão de Nitreto de Titânio, mas não se pode afirmar que esta inclusão foi a precursora do pite, pois com o potencial atingido no ensaio o pite já se encontrava na etapa de crescimento, prejudicando assim a análise do local de iniciação do mesmo. Nesta amostra também foram observados outros pites, mas a análise de EDS mostrou apenas a presença da matriz, não sendo possível assim correlacionar o local de formação do pite com a presença de inclusão.

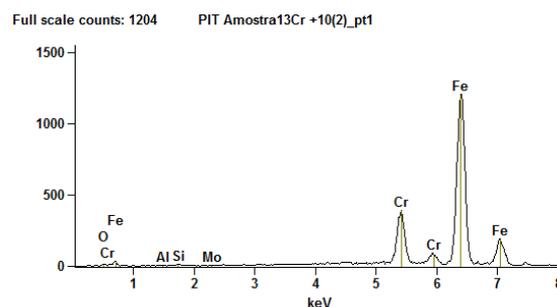


**Figura 12 - Imagens de inclusões presentes na amostra ensaiada até o potencial de pite ( ~ 0,140 V) obtidas em MEV e EDS. a) Imagem de MEV do pite analisado, b) EDS do ponto 1; c) EDS do ponto 2, d) EDS do ponto 4.**

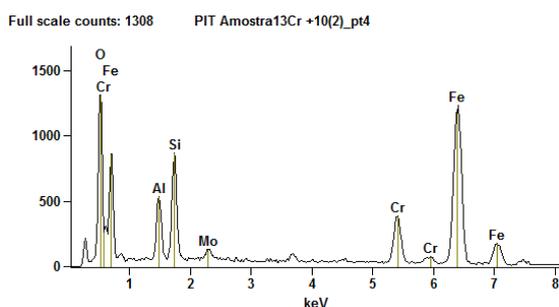
Na figura 13 encontram-se as análises da superfície da amostra realizadas no MEV e EDS após o ensaio de polarização potenciodinâmica anódica na amostra ensaiada **até 0,050V acima do potencial de pite**. A imagem obtida pelo MEV mostra um pite com diâmetro de 25 µm aproximadamente. A análise em EDS do ponto 1 (figura 13 a ) no centro do pite mostra basicamente a presença de matriz, com concentração elevada de Fe e Cr. O ponto 4 (figura 13 b) analisado, próximo à extremidade do pite, apresenta picos relacionados à presença principalmente de Al, Si e O, o que pode ser um indício da presença anterior de inclusões óxidas, assim como o ponto 6, cujo pico no espectro indica a presença de titânio, podendo indicar a presença de precipitados contendo titânio. Com este resultado é possível afirmar que além da presença de inclusões contendo Ti, também foram encontrados pites adjacentes à presença de inclusões óxidas.



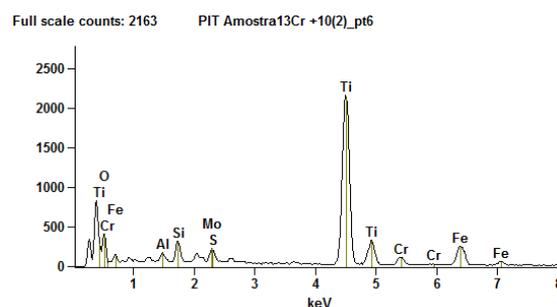
(a)



(b)



(c)



(d)

Apesar das inclusões encontradas nos pites analisados, tanto para o ensaio realizado até o potencial de pite, quanto para o ensaio realizado 0,050 V acima do potencial de pite, estarem na extremidade destes pites, não é possível afirmar que elas tenham sido a precursora para a formação deste pite, pois o tamanho dos pites analisados sugere que os mesmos já se encontravam na fase de crescimento e não na fase de iniciação do mesmo, prejudicando assim uma análise da etapa de formação deste pite. Cvijoc 2006 analisou a iniciação do pite por meio de técnicas eletroquímicas de um aço inoxidável duplex e avaliou a influência de TiN na iniciação de pite e não observou a influência de inclusões de TiN na formação do pite [5].

É importante ressaltar ainda que como o ensaio até 0,052 V abaixo do potencial de pite não mostrou a presença de pites, para que se tenha uma análise mais próxima da etapa de iniciação do pite, sugere-se ensaios potenciostáticos próximos ao potencial de pite do material, e até mesmo ensaios de polarização potenciodinâmica até potenciais mais próximos do pite utilizadas neste experimento.

## Conclusões

Para o estudo da formação de pites preferenciais em regiões adjacentes às inclusões é necessária a determinação do potencial de formação de tais pites. Na determinação destes, concluiu-se que uma composição de ao menos duas técnicas eletroquímicas é necessária para que o resultado possa ser confirmado de uma forma mais confiável. Foi possível observar a presença de inclusões de TiN e inclusões oxidadas no interior e/ou extremidades dos pites, mas não foi possível correlacionar a presença destas inclusões com o mecanismo de iniciação de pite neste material estudado, devido aos pites se encontrarem na etapa de crescimento e não de iniciação.

---

**Referências bibliográficas**

---

- [1] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements - Designation G5 -94. **In: Annual Book of ASTM Standards.** Reapproved 2011.
- [2] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** 1 ed. São Paulo: Editora EdUSP, 2003. v. 1. 149 p.
- ASM - AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook:** properties and selection: irons and steels. 8. ed. Ohio: Materials Park, 1978. v. 1. 1236 p.
- [3] FALLEIROS, N. A.; HAKIM, A.; WOLYNEC, S. Comparison Between Potentiodynamic and Potentiostatic Tests for Pitting Potential Measurement of Duplex Stainless. **Corrosion-Houston TX. TEXAS. US.** 1999.
- [4] NOGUEIRA, P. H. B. O.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M. ; MANSUR, F. A. ; QUINAN, M. A. D. . Utilização De Diferentes Técnicas Eletroquímicas Para Determinação Do Potencial De Pite Do Aço AISI 316 Em Solução Salina. 2013. In: **68º Congresso Internacional da ABM – Associação Brasileira de Metalurgia.** 2013, Belo Horizonte, Minas Gerais.
- [5] Cvijoc Z., Radenkovic G. Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel. **Corrosion Science**, vol. 48, n. 12, p. 3887-3906, Dec. 2008.