

**LUCCAS ESPER KLOTZ**

**EFEITO DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO SOBRE O  
POTENCIAL DE PITE EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO  
(13Cr-5Ni-2Mo-0,11Nb) EM 3,5% NaCl - pH 9,0**

**SÃO PAULO**

**2015**

Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da  
Escola Politécnica da USP

**LUCCAS ESPER KLOTZ**

**EFEITO DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO SOBRE O  
POTENCIAL DE PITE EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO  
(13Cr-5Ni-2Mo-0,11Nb) EM 3,5% NaCl - pH 9,0**

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de  
Materiais da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo.

Curso: Engenharia Metalúrgica

Orientadora: Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros

**SÃO PAULO**

**2015**

---

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à minha família por todo o apoio. Não só durante o curso de graduação, mas durante todas as etapas da minha vida. Sem eles, nenhuma das vitórias que obtive e lutas que venci seriam possíveis.

Agradeço aos amigos obtidos ao longo do curso, que sempre apoiaram e ajudaram em todos os momentos, comemorando nos melhores e enfrentando lado a lado nos piores. Amigos que surpreendem com amizade e companheirismo dia após dia.

Agradeço à Professora Doutora Neusa Alonso-Falleiros que desde o início da minha trajetória no departamento me acompanhou, orientou, sempre sendo solícita e atenciosa. Foi devido às suas excepcionais aulas que obtive afeição à metalurgia, em especial termodinâmica e eletroquímica, tendo escolhido o curso de engenharia metalúrgica sob sua orientação imparcial, através de esclarecimento de dúvidas sobre as diferenças entre os cursos, mercado de trabalho e áreas de atuação. Quando fiz intercâmbio e precisei de uma carta de recomendação, pedi à professora em cima da hora, que teve que abdicar de compromissos pessoais para que pudesse redigi-la e me entregar ainda no prazo, além de outros pequenos atos que nunca serão esquecidos. Desde 2011, quando me orientou pela primeira vez, queria não mais outra(o) orientadora(o) para o meu Trabalho de Formatura que não a Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros.

Agradeço aos membros do LPE/PMT: à José Wilmar Calderón Hernández, pelo apoio técnico, experimental e pessoal, sempre demonstrando interesse sobre o andamento do trabalho e ajudando com boa vontade, esclarecendo eventuais dúvidas e resolvendo problemas que apareceram durante a realização da pesquisa, sendo necessário diversas vezes mudar sua rotina de horários para que pudesse me ajudar; ao técnico Antonio Lívio da Silva Nunes, pela ajuda laboratorial de rotina e paciência na resolução dos problemas que apareceram; à Duberney Hincapié Ladino, sempre solícito a ajudar no que estivesse a seu alcance.

Agradeço à Mariana Perez de Oliveira, que iniciou a pesquisa que este trabalho dá continuidade e, portanto, dá fundamento à sua existência.

Por último e não menos importante, agradeço à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo auxílio à pesquisa concedido, através do Projeto FUSP/CBMM número 2125.

## RESUMO

A indústria de óleo e gás enfrenta ambientes altamente agressivos para sua produção, o que exige a utilização de materiais com elevada resistência à corrosão aliada à elevada tenacidade e resistência mecânica. A descoberta de novos campos conhecidos como pré-sal, ainda mais profundos e com maior agressividade do meio, impulsionaram ainda mais o desenvolvimento e pesquisa de novos materiais que aumentem a sobrevivência dos componentes que estão expostos a esse meio. Nesse contexto, os aços inoxidáveis supermartensíticos surgem como uma alternativa de menor custo e propriedades compatíveis ao aço super duplex. Nesse cenário, torna-se necessário o estudo do comportamento dessa classe de aços em meios agressivos.

No presente trabalho, estuda-se primeiramente o melhor procedimento experimental para obtenção dos potenciais de pite do aço inoxidável supermartensítico 13Cr-5Ni-2Mo-0,11Nb em um eletrólito com pH 9,0 contendo cloreto (3,5% em massa). Consolidado o procedimento com a utilização de célula eletrolítica plana (com eletrodo de referência Ag/AgCl), estudam-se os potenciais de pite do material em questão em função da sua temperatura de revenimento, que são 550°C, 575°C, 600°C, 625°C, 650°C e 700°C através de ensaios de polarização potenciodinâmica. Verifica-se também a influência do pH do eletrólito, comparando o resultado deste trabalho com outro do mesmo grupo de pesquisa, realizado em pH 6,0.

Os exames metalográficos do aço em todas as temperaturas de revenimento revelam a microestrutura martensítica. Aqueles relativos às menores temperaturas de revenimento (550°C e 625°C) não apresentam diferenças notórias na microestrutura. Já aqueles relativos às maiores (650°C e 700°C), apresentam mais ataque intra e intergranular, sendo a de 650°C ainda mais atacada. Naquele referente ao revenimento à 700°C, verifica-se uma fase precipitada nos contornos de grão da antiga austenita. As curvas de polarização potenciodinâmica apresentaram trecho passivo e potencial de pite muito bem definidos. A morfologia dos pites, examinada em microscópio óptico, é predominantemente arredondada.

Com relação ao pH do eletrólito, verificou-se que o aumento do pH de 6,0 para 9,0 causa um aumento significativo do potencial de pite em todas as temperaturas de

revenimento consideradas. O material que apresenta menor potencial de pite é aquele revenido à temperatura de 650°C, temperatura na qual o material apresenta maior grau de sensitização. Fases ricas em cromo e molibdênio (carboneto de cromo e fase chi) empobrecem a matriz nesses elementos quando precipitados, reduzindo o potencial de pite. Nas temperaturas de revenimento 550°C, 575°C e 600°C, os potenciais de pite encontrados não apresentam diferenças significativas entre si. Nessas temperaturas também ocorre a precipitação das fases ricas em cromo e molibdênio, no entanto as menores temperaturas levam à diminuição da cinética de precipitação, com consequente diminuição do empobrecimento em tais elementos. O maior potencial de pite encontrado foi no material revenido à temperatura de 625°C, resultado provavelmente devido à não precipitação do carboneto de molibdênio nesta temperatura, precipitação que ocorre nas temperaturas mais baixas. Na temperatura de revenimento de 700°C, o potencial de pite apresentou-se maior do que aquele revenido a 650°C e semelhante a aqueles de temperaturas de revenimento mais baixas (550°C, 575°C e 600°C). O aumento do potencial de pite de 650°C a 700°C deve-se ao processo de recuperação do empobrecimento. Devido às maiores temperaturas, a cinética permite ao elemento difundir até a região vizinha do precipitado, evitando o empobrecimento localizado devido à precipitação das fases ricas em cromo e molibdênio.

Conclui-se que o potencial de pite do aço inoxidável supermartensítico no eletrólito estudado varia de acordo com as transformações de fase ocorridas em sua microestrutura. Tais transformações dependem da termodinâmica e da cinética de transformação e precipitação das fases envolvidas, fenômenos que dependem unicamente da temperatura e do tempo, e consequentemente dos tratamentos térmicos a que o material foi submetido.

**Palavras-Chave:** Aço inoxidável supermartensítico, Molibdênio, Nióbio, Revenimento, Corrosão por pite, Cloreto, Polarização potenciodinâmica.

## ABSTRACT

The oil and gas industry faces highly aggressive environments within its production lines. Due to this environment, it is necessary the utilization of materials with high corrosion resistance combined to high toughness and mechanical resistance. The finding of new drilling fields known as "pre-salt", which are even deeper and more aggressive environments, has further boosted the development and research of new materials that can increase the life cycle of the components exposed to this environment. In this context, the supermartensitic stainless steels emerge as an alternative with lower costs and properties compatible with the super duplex class. In this scenario, it is necessary to study the behavior of this steel class in aggressive environments.

This paper describes the study that was made to find the best experimental procedure for the obtainment of pitting potencial of supermartensitic stainless steel 13Cr-5Ni-2Mo-0,11Nb in an electrolyte of pH 9,0 containing chloride (3.5 wt%). Once the best procedures using the flat cell were found (with reference electrode Ag/AgCl), it was studied the pitting potential of the steel in function of its tempering temperature, which are 550°C, 575°C, 600°C, 625°C, 650°C and 700°C, through potentiodynamic polarization tests. In addition, it was verified the influence of the pH of the electrolyte, comparing the results present in this work with another of the same research group, that had been made in pH 6,0.

The metallographic examination of the steel in all the tempering temperatures reveal the martensitic microstructure. Those related with the lower tempering temperatures (550°C to 625°C) do not show notorious differences in its microstructure. However, those related to the highest (650°C and 700°C) show a higher attack intra and intergranular, and the one related to 650°C was even more attacked. In the micrography relative to the tempering at 700°C, it is possible to see a precipitated phase in the region of the grain boundaries of the former austenite. The potentiodynamic polarization curves shows passive zone and pitting potential well defined. The morphology of the corrosion pit, observed through optical microscopy, is predominantly rounded.

With respect to the pH of the electrolyte, it was found that the increase of the pH from 6,0 to 9,0 causes a significant increase in the pitting potential in all the tempering

temperatures considered. The material that presents the lower pitting potential is the one tempered at 650°C, temperature at which the material exhibits higher degree of sensitization. Phases rich in chromium and molybdenum (chromium carbide and chi phase) depletes the matrix in these elements when precipitated, reducing the pitting potential. In the tempering temperatures of 550°C, 575°C and 600°C, the pitting potentials do not show a significant difference. In these temperatures, it also occurs the precipitation of phases rich in chromium and molybdenum, but the lower temperature leads to the decrease of the precipitation kinetics, with consequent decrease of the depletion of those elements. The highest pitting potential was found in the material tempered at 625°C, result probably due to the non-precipitation of the molybdenum carbide in this temperature, precipitation that occurs in the lower temperatures. In the tempering temperature of 700°C, the pitting potential is higher than the one found at 650°C and similar to those found at lower tempering temperatures (550°C, 575°C and 600°C). The increase of the pitting potential from 650°C to 700°C is due to the recovery of depletion process. Due to the higher temperature, the kinetics allows the element to diffuse to the neighborhood of the precipitate, avoiding the localized depletion due to the precipitation of phases rich in chromium and molybdenum.

It is possible to conclude that the pitting potential of the supermartensitic stainless steel in the electrolyte studied varies according to the phases transformations occurred in its microstructure. These transformations depends on the thermodynamics and kinetics of transformation and precipitation of the involved phases, phenomena that depends only on the temperature and time, and consequently on the heat treatments at which the material had been submitted.

**Key words:** Supermartensitic stainless steel, Molybdenum, Niobium, Tempering, Pitting corrosion, Chloride, Potentiodynamic polarization.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 Esquema de regeneração da película passiva.<br><a href="http://www.j4stainless.com/info.html">http://www.j4stainless.com/info.html</a> .....   | 4  |
| Figura 2 Esquema de um processo autocatalítico do crescimento de um pite.<br>(Fontana, 1985).....   | 10 |
| Figura 3 Célula eletrolítica tipo balão volumétrico, constituída por eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), contra-eletrodo (fio de platina enrolado em espiral) e corpo de prova embutido em baquelite.....  | 14 |
| Figura 4 Curva de polarização potenciodinâmica, obtida em célula eletrolítica tipo balão volumétrico. Nota-se que a densidade de corrente aumenta continuamente, impedindo a definição do $E_p$ . ....  | 15 |
| Figura 5 Corpos de prova com aplicação de <i>super bonder</i> na interface metal/baquelite, como tentativa para evitar a corrosão em fresta durante a polarização potenciodinâmica. ....  | 16 |
| Figura 6 Detalhe da Figura 5 .....  | 16 |
| Figura 7 Exemplo de corpo de prova embutido em resina especial para evitar a ocorrência de fresta.....  | 17 |
| Figura 8 Célula eletrolítica plana utilizada nos ensaios, constituída de eletrodo de referência de Ag/AgCl, o contra-eletrodo é uma rede de fio de platina e a fixação do corpo de prova é feito externamente, onde há uma janela que expõe $0,32 \text{ cm}^2$ de área. ....                         | 18 |
| Figura 9 Curva de polarização obtida com a utilização da célula plana. Nota-se a clara definição do $E_p$ , no potencial de $0,25 \text{ V, Ag/AgCl}$ . A curva de exemplo apresenta a curva de polarização do aço submetido ao tratamento de revenimento à temperatura de $600^\circ\text{C}$ . .... | 18 |
| Figura 10 Esquema do arranjo utilizando seção da mangueira polimérica acoplada ao anel de vedação original para eliminação das folgas entre o corpo de prova e o anel   |    |

|  |    |
|--|----|
| de vedação da célula eletrolítica plana. Área de exposição do corpo de prova ao eletrólito com novo anel: 0,32cm <sup>2</sup> .....  | 19 |
| Figura 11 Peça de mangueira de material polimérico cortada e acoplada ao anel de vedação da célula eletrolítica plana. ....  | 20 |
| Figura 12 Forno tubular utilizado para os tratamentos térmicos. (Pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos – PMT.) (Hernández, 2014) .....                           | 21 |
| Figura 13 Figura esquemática detalhando a célula eletroquímica plana utilizada. (Cordeiro, 2001) .....   | 23 |
| Figura 14 Potenciostato PAR 273A utilizado nos ensaios eletroquímicos. ....  | 24 |
| Figura 15 Aparelhagem completa utilizada para a realização dos ensaios. Software Power Suite versão 2.58, 2003 e potenciostato PAR 273A e célula eletroquímica plana. .... | 24 |
| Figura 16 pHmetro utilizado para ajuste do pH do eletrólito .....  | 25 |
| Figura 17 Micrografia obtida por microscopia óptica com aumento de 500X. Revenimento a 550°C. Reagente: Vilella. ....  | 26 |
| Figura 18 Micrografia obtida por microscopia óptica com aumento de 500X. Revenimento a 625°C. Reagente: Vilella. ....  | 27 |
| Figura 19 Micrografia obtida por microscopia óptica com aumento de 500X. Revenimento a 650°C. Reagente: Vilella. ....  | 27 |
| Figura 20 Micrografia obtida por microscopia óptica com aumento de 500X. Revenimento a 700°C. Reagente: Vilella. ....  | 28 |
| Figura 21 Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 550°C. ....  | 29 |
| Figura 22 Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 575°C. ....  | 29 |
| Figura 23 Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 600°C. ....  | 30 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 24 Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 625°C. ....   | 30 |
| Figura 25 Curva de polarização potenciodinâmica obtida. Material revenido à temperatura de 650°C. ....  | 31 |
| Figura 26 Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 700°C. ....   | 31 |
| Figura 27 $E_p$ em função da temperatura de revenimento. ....   | 33 |
| Figura 28 Pite típico nucleado nos corpos de prova após ensaio de polarização potenciodinâmica. ....  | 33 |
| Figura 29 Pite típico nucleado nos corpos de prova após ensaio de polarização potenciodinâmica. ....  | 34 |
| Figura 30 Médias dos potenciais de pite ( $E_p$ em mV, Ag/AgCl) resultantes dos ensaios em função da temperatura de revenimento no presente trabalho e no de Hernández (2014). .... | 36 |
| Figura 31 Diagrama de Pourbaix para o elemento cromo. (Pourbaix, 1974) .....  | 38 |
| Figura 32 Grau de sensitização em função da temperatura de revenimento (Hernández, 2014). ....  | 42 |
| Figura 33 Fração mássica de equilíbrio da fase MC em função da temperatura obtida pelo Thermo-Calc (Hernández, 2014) .....  | 43 |
| Figura 34 Fração mássica de equilíbrio da fase $M_{23}C_6$ em função da temperatura obtida pelo Thermo-Calc (Hernández, 2014) .....   | 43 |
| Figura 35 Fração mássica de equilíbrio da fase Chi em função da temperatura obtida pelo Thermo-Calc (Hernández, 2014) .....   | 44 |
| Figura 36 Fração mássica de equilíbrio da fase $M_6C$ em função da temperatura obtida pelo Thermo-Calc (Hernández, 2014) .....  | 44 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 Composição química dos aços inoxidáveis martensíticos classes AISI410 e AISI420. (ASM Metals Handbook Vol. 1, 2005).....  | 5  |
| Tabela 2 Composição química do aço estudado (porcentagem em massa). Análise fornecida pelo doador.....   | 20 |
| Tabela 3 Potencial de pite (em mV, Ag/AgCl) em todos os ensaios realizados, bem como a média e o desvio padrão dos valores. ....   | 32 |
| Tabela 4 Média dos potenciais de pite ( $E_p$ em mV, Ag/AgCl) resultante dos ensaios em todas as temperaturas de revenimento no presente trabalho e no de Hernández (2014), bem como o desvio padrão. .... | 35 |
| Tabela 5 Composição das fases secundárias e carbonetos que se formam no aço segundo o Thermo-Calc (Hernández, 2014) .....  | 36 |
| Tabela 6 Grau de sensitização em função da temperatura de revenimento. (Hernández, 2014) .....   | 42 |

## SUMÁRIO

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....   | 1  |
| 2     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 3  |
| 2.1   | Aços inoxidáveis – Principais características .....  | 3  |
| 2.1.1 | Película passiva .....   | 4  |
| 2.2   | Aços inoxidáveis martensíticos .....   | 4  |
| 2.3   | Sensitização .....   | 5  |
| 2.4   | Função dos elementos de liga nos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos ..... | 7  |
| 2.5   | Aços inoxidáveis supermartensíticos .....  | 8  |
| 2.6   | Corrosão por pite.....   | 8  |
| 2.6.1 | Nucleação do pite .....  | 9  |
| 2.6.2 | Crescimento do pite .....  | 10 |
| 2.6.3 | Influência do pH na corrosão por pite .....  | 11 |
| 3     | OBJETIVO .....   | 12 |
| 4     | MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 13 |
| 4.1   | Ensaio exploratórios .....   | 13 |
| 4.2   | Descrição dos materiais e métodos utilizados.....  | 20 |
| 4.2.1 | Composição química do aço .....  | 20 |
| 4.2.2 | Tratamentos térmicos .....   | 21 |
| 4.2.3 | Preparação dos corpos de prova .....   | 21 |
| 4.2.4 | Metalografia .....   | 22 |
| 4.2.5 | Ensaio eletroquímicos .....  | 22 |
| 5     | RESULTADOS.....  | 26 |

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 5.1 | Metalografia.....                      | 26 |
| 5.2 | Polarização Potenciodinâmica .....     | 28 |
| 6   | DISCUSSÃO.....                         | 35 |
| 7   | CONCLUSÕES.....                        | 45 |
| 8   | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ..... | 47 |
| 9   | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....        | 48 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**PMT** – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

**USP** – Universidade de São Paulo

**LPE** – Laboratório de Processos Eletroquímicos

**Ecorr** – Potencial de Corrosão

**Ep** – Potencial de Pite

**GS** – Grau de Sensitização

**AISI** – American Iron and Steel Institute

**AIMM** – Aço Inoxidável Supermartensítico

**CBMM** – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

---

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A indústria de óleo e gás enfrenta ambientes extremamente agressivos, o que exige a utilização de materiais com elevada resistência à corrosão aliada à elevada tenacidade, propriedades presentes nos diversos tipos de aços inoxidáveis. (Associação Brasileira do Aço Inoxidável, 2015)

As bacias brasileiras estão entre os ambientes mais adversos do mundo para ação de agentes corrosivos nos equipamentos de produção de óleo e gás, em função de suas diferentes profundidades, temperaturas e pressões. Assim, com a descoberta de novos campos com maiores concentrações de contaminantes conhecidos como pré-sal, a indústria de aço inoxidável vem crescendo nos últimos anos e estão dentro de uma nova fronteira tecnológica de produção. (Petrobras, 2015) (Associação Brasileira do Aço Inoxidável, 2015).

De acordo com Carlos José Bandeira de Mello Joia, engenheiro à frente da equipe do Laboratório de Corrosão e Seleção de Materiais da Petrobras, “pelos grandes demandas do pré-sal, precisamos acelerar o desenvolvimento de materiais anticorrosivos que aumentem a sobrevida ou apontem para o uso de novas ligas, ao mesmo tempo em que a questão de redução de custos é primordial”. (Petrobras, 2015)

Para essas condições de trabalho em águas profundas e ambientes severos, é necessário o desenvolvimento de uma liga que possa substituir o super duplex, que tem custo elevado. Essas ligas são os aços inoxidáveis supermartensíticos. No entanto, o desenvolvimento dessas ligas é relativamente recente, e a literatura ainda é bastante pobre quanto ao desempenho quanto à corrosão desses materiais. Uma proposta de aço inoxidável supermartensítico é uma liga contendo 13%Cr-5%Ni-2%Mo-0,11%Nb, onde o Mo tem como papel principal melhorar a resistência a meios contendo cloreto e o Nb incrementa a resistência mecânica e estabiliza carbono e nitrogênio.

Sabe-se que aproximadamente 25% das falhas de aços inoxidáveis em processos industriais químicos são devidas à corrosão por pite. (Szkłarska-Smialowska Z. , Pitting Corrosion of Metals, 1986). Neste cenário, o presente trabalho visa estudar o desempenho dessa “nova” classe de materiais em relação à corrosão por pite, em função

da temperatura de revenimento, que é o tratamento crítico para aços de estrutura martensítica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços inoxidáveis – Principais características

Um aço inoxidável é, por definição, uma liga de ferro e carbono com menos de 2% deste último que contém, no mínimo, 10,5% (ASM Metals Handbook Vol. 1, 2005) de cromo em sua composição, podendo conter também outros elementos, como níquel e molibdênio. Sua principal característica é sua resistência à corrosão, muito superior à de um aço comum.

Os aços inoxidáveis estão divididos em 5 grupos: austenítico, ferrítico, martensítico, endurecíveis por precipitação e duplex. Eles diferem em sua composição química e tratamentos termomecânicos, conseqüentemente diferem em propriedades, e portanto, em suas aplicações.

No aço inoxidável austenítico, por exemplo, são adicionados elementos estabilizadores da austenita (Ni, C, N e Mn), produzindo um aço cuja matriz é a austenita. No ferrítico, estabiliza-se a ferrita (Cr, Si, Mo, Ti e Nb). O aço inoxidável ferrítico é mais barato que o austenítico, principalmente por não conter níquel em sua composição. Por isso, o aço inoxidável austenítico é utilizado em aplicações que requerem uma alta resistência à corrosão, como equipamentos para indústria química e construção civil, enquanto que o ferrítico é utilizado para aplicações em ambientes menos agressivos.

Já a classe dos aços martensíticos apresentam os menores teores de Cr (de 10,5% a 18%) e teores de carbono relativamente elevados (a partir de 0,15%, podendo exceder 1,2%). (ASM Metals Handbook Vol. 1, 2005)

Nas últimas décadas surgiu a necessidade de aços inoxidáveis martensíticos com melhores propriedades de soldabilidade e resistência à corrosão, de modo que uma nova classe de aços surgiu: os supermartensíticos. São baseados no sistema Fe-Cr-Ni-Mo com 13-16%Cr, 4-6%Ni, 0,5-2,5%Mo e baixos teores de carbono (inferiores a 0,02%C). (Ma, et al., 2013) (Ma, Wang, Subramanian, & Liu, 2012) apud (Heuser, Jochum, & Tosch, 1999)

### 2.1.1 Película passiva

A principal característica do aço inoxidável é sua alta resistência à corrosão. Esta propriedade é conferida devido a um fino filme impermeável de óxido de cromo que se forma na superfície do material.

O cromo, necessariamente presente na composição química de um aço inoxidável, reage com muita facilidade com o oxigênio presente no ambiente, formando um filme fino, aderente e impermeável de óxido de cromo. Este filme é chamado de película passiva.

A película passiva de aços inoxidáveis é composta por hidróxido de cromo na camada mais externa e óxido de cromo na camada mais interna, e o filme tem espessura média de 5-40 Å. (Lothongkum, Chaikittisilp, & Lothongkum, 2014) apud (Jin & Atrens, 1990) apresentam uma proposta de configuração da película passiva, onde oxigênio, moléculas de água, íon hidroxila e íon de metal estão ligados constituindo a película passiva (Figura 1). A grande vantagem deste filme é que a sua formação é praticamente instantânea. Isto é, sua cinética é muito rápida. Desta forma, caso o material seja agredido (como por exemplo em uma usinagem), a película passiva é regenerada instantaneamente, deixando o material imune à corrosão. Pode-se ver um esquema na Figura 1.

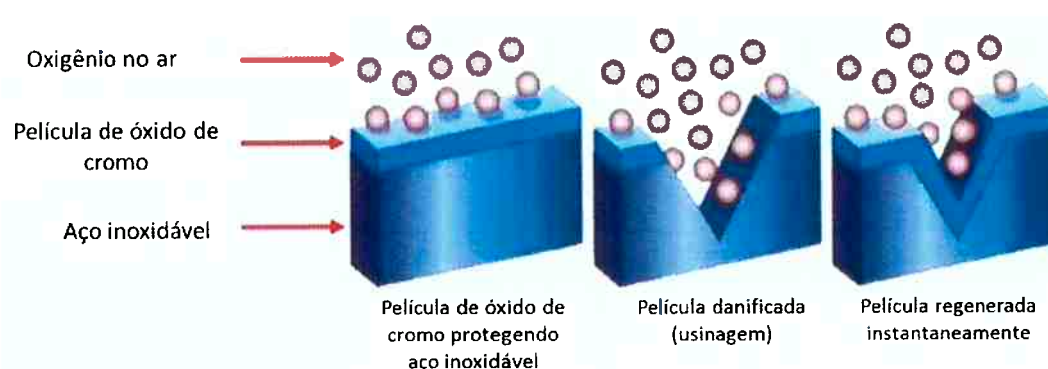


Figura 1 Esquema de regeneração da película passiva. <http://www.j4stainless.com/info.html>

## 2.2 Aços inoxidáveis martensíticos

Como citado em 2.1, um dos tipos de aço inoxidável é o martensítico. Como resultado de um tratamento de têmpera, é característica desta classe de aços alta

temperabilidade, característica não presente em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos.

Como sua matriz é composta majoritariamente de martensita, é um tipo de aço inoxidável mais duro do que os ferríticos e austeníticos, sendo então utilizados em aplicações que requerem uma maior dureza com relativa boa resistência à corrosão, como por exemplo instrumentos cirúrgicos e ferramentas de corte.

Apesar de sua maior dureza, no entanto, os aços inoxidáveis martensíticos possuem dois grandes problemas em relação às outras classes de aços inoxidáveis. Se comparado às outras classes com mesma quantidade de elementos de liga, apresenta relativamente menor resistência à corrosão e baixa soldabilidade.

Os principais aços dessa classe são os AISI410 e AISI420 com composição química apresentada na Tabela 1. Algumas aplicações do 410 são: cutelaria, válvulas, bombas, parafusos, ferramentas manuais, aplicações que exigem boa resistência à oxidação à elevada temperatura, como partes de forno e queimadores. O 420, por sua vez, é muito utilizado em instrumentos hospitalares, cirúrgicos e dentários, mas também em discos de freio, rolamentos de esferas, engrenagens, entre outras aplicações.

**Tabela 1 Composição química dos aços inoxidáveis martensíticos classes AISI410 e AISI420. (ASM Metals Handbook Vol. 1, 2005)**

| <b>Composição (valores máximos se não indicado o contrário; % em massa)</b> |          |           |           |           |           |          |          |
|---|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| <b>Tipo</b>   | <b>C</b> | <b>Mn</b> | <b>Si</b> | <b>Cr</b> | <b>Ni</b> | <b>P</b> | <b>S</b> |
| <b>410</b>  | 0,15     | 1,00      | 1,00      | 11,5-13,5 | -         | 0,04     | 0,03     |
| <b>420</b>  | 0,15 min | 1,00      | 1,00      | 12,0-14,0 | -         | 0,04     | 0,03     |

### **2.3 Sensitização**

Como citado em 2.1.1, o cromo presente no aço é o responsável pela formação da película passiva que reveste o material e evita a corrosão. No entanto, alguns tratamentos que eventualmente aquecem o material, como soldagem, podem gerar problemas de corrosão intergranular no material.

A sensitização é o fenômeno de empobrecimento em cromo nas regiões vizinhas às fases precipitadas que são ricas nesse elemento. No caso dos aços inoxidáveis martensíticos, a principal precipitação que gera tal empobrecimento é a do carboneto de cromo,  $Cr_{23}C_6$  (Alonso-Falleiros, Magri, & Falleiros, 1999). Este fenômeno está diretamente relacionado à corrosão intergranular de aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos. Isso ocorre devido ao favorecimento da difusão do carbono pelos contornos de grão, que consomem o elemento cromo das adjacências dos contornos, levando ao empobrecimento localizado. No entanto, no caso dos aços inoxidáveis martensíticos, a sensitização pode ocorrer intergranularmente (precipitação de  $Cr_{23}C_6$  nos contornos de grão da antiga austenita), bem como, intragranularmente. Isso porque a própria propriedade mecânica obtida com o tratamento de revenimento destes aços depende da precipitação de  $Cr_{23}C_6$  dispersos pela matriz martensítica, o que leva à diminuição da resistência à corrosão de forma generalizada. Por isso, a melhor propriedade mecânica dos aços inoxidáveis martensíticos (tenacidade) é obtida justamente na temperatura de revenimento onde ocorre o maior grau de sensitização (Alonso-Falleiros, Magri, & Falleiros, 1999).

Por sua vez, não só carbonetos de cromo levam à corrosão intergranular. Encontram-se estudos, para aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, que responsabilizam a precipitação de outras fases ricas em cromo, como a sigma (composto de Fe-Cr) e chi (Fe-Cr-Mo) pelo empobrecimento da região próxima aos contornos de grão em cromo. (Kim, Kim, Lee, & Kim, 2011) apud (Sedriks, 1996) e (Pardo, et al., 2007).

O presente trabalho estuda os aços inoxidáveis supermartensíticos, onde uma das características é o menor teor de carbono (como já afirmado, menor que 0,02% C) quando comparados com os aços inoxidáveis martensíticos tradicionais (AISI 410 e AISI 420). Assim, o fenômeno da sensitização por precipitação de carbonetos de cromo fica minimizado, mas nas temperaturas de revenimento pode ocorrer a precipitação de outras fases ricas em cromo que, igualmente, levam ao empobrecimento desse elemento. Esse assunto está abordado mais adiante.

## 2.4 Função dos elementos de liga nos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos

Os elementos presentes no aço têm diferentes funções. Nesta seção as funções dos principais elementos de liga são brevemente explicadas. Os principais elementos da composição química dos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos são o carbono, o cromo, o molibdênio, o níquel e o nióbio.

O carbono é responsável pela formação de diversos carbonetos no aço inoxidável. Entre eles, principalmente o  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  que precipita em tempos relativamente curtos ou a taxas de resfriamento maiores quando comparado a outros carbonetos, precipitando-se preferencialmente nos contornos de grão a elevadas temperaturas e sendo, assim, responsável pela sensitização e também pela dureza do material. (Sedriks, 1996)

O cromo presente no aço inoxidável previne a formação de óxidos na superfície em uma grande variedade de ambientes, daí deriva o nome inoxidável. Esse elemento é responsável pela formação de um filme fino, impermeável e auto regenerativo chamado de película passiva, como já visto no item 2.1. (Sedriks, 1996)

O molibdênio, após o cromo, é o elemento de liga mais importante em aços inoxidáveis para prevenir corrosão. O molibdênio faz com que a película passiva seja menos susceptível à penetração por íons agressivos, aumentando a resistência à corrosão por pite. Sabe-se que o Mo influencia o comportamento de polarização de ligas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni. Adicionando-se Mo, a densidade de corrente crítica para passivação e a densidade de corrente passiva diminuem. Também foi mostrado que a adição de Mo coloca o potencial de pite em valores mais nobres e melhora a resistência à corrosão localizada em ligas de níquel. (Bastidas, Torres, Cano, & Polo, 2002) (Szkłarska-Smialowska Z. , Pitting and Crevice Corrosion, 2005)

O níquel é utilizado pois aumenta a resistência à corrosão e tenacidade a altas temperaturas, e melhora também a resistência à corrosão sob tensão. Além disso, o níquel é um elemento estabilizador da austenita e, por isso, diminui a temperatura de início da formação dessa fase, o que é uma facilidade, uma vez que a austenitização, pré-têmpera, pode ser realizada em temperaturas mais baixas. (Sedriks, 1996) (Lippold & Kotecki, 2005)

O nióbio possui alta afinidade com o carbono. Desta forma, precipita-se na forma de carbonetos de nióbio (NbC) em detrimento de carbonetos de cromo, evitando o empobrecimento da matriz em cromo (sensitização). Tais aços são denominados estabilizados. A estabilização também pode ser obtida com a adição de Ti. (Ferreira, 2005)

## **2.5 Aços inoxidáveis supermartensíticos**

Num contexto onde são necessárias propriedades de dureza como dos aços martensíticos e resistência à corrosão como dos austeníticos e ferríticos, os aços inoxidáveis supermartensíticos surgiram no mercado como uma alternativa.

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) têm sido aplicados principalmente na indústria petrolífera, sendo utilizados para produção de componentes como tubo sem costura para perfuração e tubulações para ambientes altamente corrosivos. Os AISM são baseados no sistema Fe-Cr-Ni-Mo com 13-16% Cr, 4-6% Ni, 0,5-2,5% Mo e quantidades muito pequenas de carbono, fósforo e enxofre ( $C \leq 0,02\%$ ,  $P \leq 0,03\%$ ,  $S \leq 0,03\%$ ). (Ma, Wang, Subramanian, & Liu, 2012)

A principal diferença entre os aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos é o teor carbono, muito pequeno neste último, contendo em massa frações menores do que 0,02%. Nesta diferença está a ideia básica deste material: diminuir a quantidade de carbonetos de cromo precipitados, e como consequência diminuir a sensitização e aumentar a soldabilidade. (Ma, Wang, Subramanian, & Liu, 2012)

## **2.6 Corrosão por pite**

A película passiva formada na superfície dos aços inoxidáveis protege o material contra corrosão generalizada (exceto em caso de ambiente altamente agressivo). No entanto, na prática, a superfície de metais e ligas comerciais normalmente possuem algum defeito ou heterogeneidade em sua composição, que podem deixar o material susceptível à corrosão localizada.

Entre todas as formas de corrosão localizada, a corrosão por pite é encontrada em materiais metálicos importantes para a indústria. Aproximadamente 25% das falhas de

aços inoxidáveis em processos industriais químicos é devido à corrosão por pite. (Szkłarska-Smialowska Z. , Pitting Corrosion of Metals, 1986)

A corrosão por pite é normalmente dividida em dois estágios: nucleação do pite e crescimento do pite, estágios que estão detalhados a seguir.

### **2.6.1 Nucleação do pite**

A nucleação do pite ocorre, em aços inoxidáveis, nas regiões onde a película passiva apresenta um ponto fraco. Isto é, regiões onde o material não está devidamente protegido contra corrosão e, portanto, vulnerável. Ligas comerciais possuem defeitos e heterogeneidades em sua composição e estrutura, e é nesses pontos onde a nucleação do pite é provável de ocorrer. Defeitos e heterogeneidades agem como sítios de nucleação preferenciais de pite. Dentre tais sítios, merecem destaque: inclusões não metálicas, que podem ser mais reativas do que o metal; precipitados de segunda fase, que podem empobrecer a matriz em cromo (como o caso da sensitização); contornos de grão com segregação de impurezas. (Szkłarska-Smialowska Z. , Pitting Corrosion of Metals, 1986)

Existem divergências na literatura sobre o mecanismo de nucleação de pites, e portanto, diferentes modelos de nucleação de pites, que podem ser divididos em três grupos. No primeiro, os modelos propõem que antes da nucleação do pite (dissolução local do metal), ocorre a penetração de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) sem que haja destruição da película passiva, e a dissolução do metal ocorre quando o íon agressivo alcança a matriz. De acordo com essa teoria, isso é possível pois o íon cloreto é muito pequeno e portanto difunde-se com relativa facilidade através da película passiva. No segundo, os modelos propõem a quebra mecânica (através de aplicação de tensão) da película passiva antes da dissolução local do metal. Por fim, no terceiro grupo, os modelos propõem uma diminuição local da espessura da película passiva, através da adsorção do íon cloreto, até que o metal seja exposto e a dissolução local (nucleação do pite) ocorra. (Szkłarska-Smialowska Z. , Pitting Corrosion of Metals, 1986) (Szkłarska-Smialowska Z. , Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film, 2002)

Para o terceiro grupo, que tem como mecanismo principal a adsorção  $\text{Cl}^-$ , existem duas teorias principais: adsorção competitiva entre os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{Cl}^-$  e adsorção do íon  $\text{Cl}^-$  em uma lacuna de oxigênio, uma vez que essa última teoria assume que a passivação é um processo dinâmico, isto é, ocorre uma passivação e despassivação contínua da superfície do metal. (Szklańska-Smiałowska Z., Pitting Corrosion of Metals, 1986) De qualquer uma das duas formas, existe um potencial a partir do qual a adsorção de íons cloreto é crítica e há o rompimento da película passiva. Este potencial é chamado de potencial de pite  $E_p$ . Como já citado, existem sítios preferenciais para a formação do pite, onde a película passiva já é defeituosa de alguma forma.

### 2.6.2 Crescimento do pite

Uma vez que o pite foi nucleado, o mecanismo de crescimento do pite é autocatalítico. Isto é, dentro do pite nucleado, a corrosão produz condições que são estimulantes e necessárias para que a corrosão contínua do metal siga a ocorrer. Uma figura esquemática do crescimento de um pite pode ser vista na Figura 2.

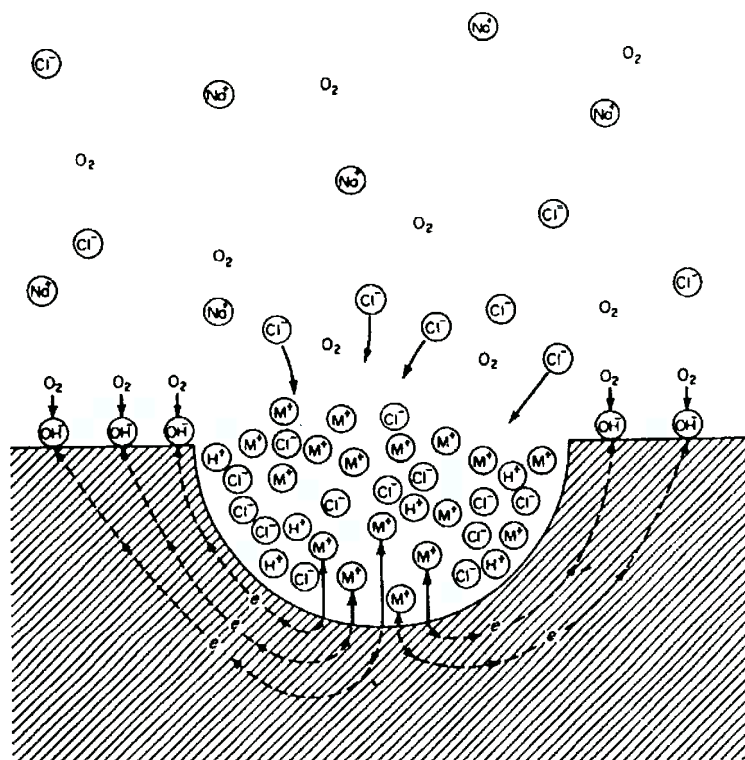


Figura 2 Esquema de um processo autocatalítico do crescimento de um pite. (Fontana, 1985)

No interior do pite, a dissolução do metal através da reação ( $M \rightarrow M^{+z} + z e^-$ ) produz um excesso de cargas positivas neste local devido à presença dos cátions  $M^{+z}$ , o que atrai íons  $Cl^-$  para o interior do pite a fim de manter a neutralidade elétrica. A alta concentração de  $M^{+z}(Cl^-)_z$  gera uma diminuição do pH dentro do pite devido à reação de hidrólise ( $M^{+z}(Cl^-)_z + z H_2O \rightarrow M^{+z}(OH^-)_z + z H^+Cl^-$ ), o que acelera o processo. A reação catódica se dá nas regiões adjacentes, no entanto, fora do pite, onde existem moléculas de oxigênio dissolvidas no eletrólito, através da reação ( $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$ ). De certa forma, os pites agem como proteção catódica para o resto da superfície do metal. (Fontana, 1985). Desta forma, o pite segue crescendo continuamente.

### 2.6.3 Influência do pH na corrosão por pite

Existem alguns íons que reduzem a tendência de corrosão por pite em aços inoxidáveis em soluções de cloreto. São chamados de íons inibidores de pite. O íon hidróxido ( $OH^-$ ) é um deles. O potencial crítico não é alterado de forma significativa no intervalo ácido de pH, mas é deslocado para potenciais mais nobres no intervalo alcalino (pH básico). Acredita-se que os mecanismos de inibição envolvem adsorção competitiva ou a formação de películas passivas mais protetoras, e em geral os inibidores inorgânicos deslocam o potencial de pite para valores maiores (potenciais mais nobres). (Sedriks, 1996) (Leckie & Uhlig, 1966)

Como o pH está diretamente relacionado com a concentração de íons  $OH^-$  (quanto maior o pH maior a concentração do íon hidróxido), é provável que o aumento do pH aumente também o potencial de pite  $E_p$ .

Uhlig, apud (Szkłarska-Smiałowska Z. , 1971) determinou a atividade mínima de alguns íons para inibir a corrosão por pite em aços inoxidáveis 18Cr-8Ni em soluções com diferentes atividades de  $Cl^-$ . Entre elas, a Equação 1 mostra tal atividade do íon hidroxila. Através dessa equação, é possível ratificar que, quanto maior a concentração de  $OH^-$ , isto é, quanto maior o pH, maior a concentração crítica de  $Cl^-$  para que ocorra a nucleação de um pite.

$$\log[Cl^-] = 1,62 \log[OH^-] + 1,84$$

Equação 1

### 3 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é verificar a influência da temperatura de revenimento de um aço supermartensítico 13Cr-5Ni-2Mo-0,11Nb sobre o potencial de pite, bem como a influência do pH do eletrólito.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e procedimentos utilizados na realização da pesquisa. Primeiramente, foram necessários ensaios exploratórios para identificar qual seria o melhor procedimento experimental para a obtenção de curvas de polarização com potenciais de pite ( $E_p$ ) bem definidos. O aço supermartensítico estudado é caracterizado por apresentar resistência à corrosão inferior a aços inoxidáveis austeníticos e duplex, isso acaba dificultando a obtenção de  $E_p$  em soluções concentradas de cloreto, como a solução de 3,5% de cloreto de sódio (3,5% NaCl). Os ensaios exploratórios mostram que a utilização de célula plana permite a obtenção de curvas com boa definição de  $E_p$ .

As temperaturas de revenimento comparadas foram: 550°C, 575°C, 600°C, 625°C, 650°C e 700°C, sempre para 2h de tratamento. O pH utilizado foi 9,0 e será comparado com eletrólito sem tratamento de pH, que é aproximadamente 6,0, cujos resultados estão apresentados em outros trabalhos do grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Eletroquímicos do PMT (LPE/PMT).

Em seguida, descreve-se detalhadamente o aço estudado, seus tratamentos térmicos, a confecção dos corpos de prova para exames metalográficos e eletroquímicos, os procedimentos metalográficos (polimento e ataque) e as condições do levantamento das curvas de polarização (eletrólito, equipamentos e outros detalhes).

### 4.1 Ensaios exploratórios

O ensaio eletroquímico visa a determinação do potencial de pite, através da aplicação de potencial no sentido anódico, com taxa de 1mV/s. O  $E_p$  caracteriza-se pelo aumento brusco da densidade de corrente, a partir do trecho passivo da curva de polarização. Isso indica que pelo menos um pite nucleou e cresce continuamente.

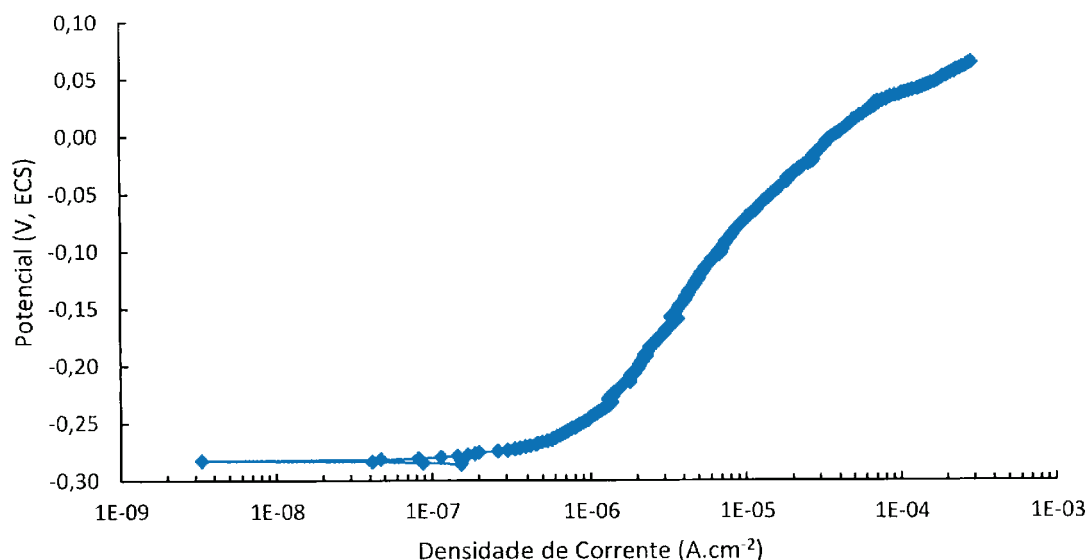
Os detalhes experimentais do levantamento das curvas de polarização estão descritos mais adiante (item 4.2). No presente item, pretende-se apresentar as dificuldades encontradas para o levantamento das curvas de polarização e como o problema foi resolvido.

No início, os corpos de prova foram embutidos em baquelite comum e os testes foram feitos na célula eletrolítica tipo balão volumétrico utilizando-se eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) como na Figura 3.



**Figura 3** Célula eletrolítica tipo balão volumétrico, constituída por eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), contra-eletrodo (fio de platina enrolado em espiral) e corpo de prova embutido em baquelite.

O eletrólito utilizado foi água destilada com 3,5% de cloreto de sódio (3,5% NaCl) e pH 9,0, ajustado com adição de hidróxido de sódio (NaOH). No entanto, após alguns ensaios, verificou-se que as curvas de polarização resultaram como apresentadas na Figura 4, ou seja, sem definição do  $E_p$ , uma vez que a densidade de corrente aumentava continuamente a partir do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e, na região onde se esperava a ocorrência do  $E_p$ , tinha-se um arredondamento da curva. Com este tipo de curva, não é, portanto, possível visualizar o potencial de pite.



**Figura 4** Curva de polarização potenciodinâmica, obtida em célula eletrolítica tipo balão volumétrico. Nota-se que a densidade de corrente aumenta continuamente, impedindo a definição do  $E_p$ .

Após observação da superfície do corpo de prova ensaiado, em microscópio óptico, verificou-se que o problema era uma corrosão em fresta que se deu entre o corpo de prova e a baquelite.

Como tentativa de resolver o problema, foi colocada uma fina camada de *super bonder* nas fronteiras entre a superfície e a baquelite, como na Figura 5 e Figura 6.

Após alguns ensaios realizados com esse procedimento, verificou-se que o problema não foi resolvido e a corrosão em fresta ainda foi observada, obtendo-se novas curvas sem definição do  $E_p$  (Figura 4).



**Figura 5** Corpos de prova com aplicação de *super bonder* na interface metal/baquelite, como tentativa para evitar a corrosão em fresta durante a polarização potenciodinâmica.



**Figura 6** Detalhe da Figura 5

Uma nova tentativa foi a aplicação de *super bonder* após lixamento mais fino. Inicialmente, estava sendo utilizado acabamento de lixa #600. Com a finalidade de deixar a superfície mais lisa e homogênea, e desta forma reduzir a fresta, passou-se a utilizar acabamento de lixa #1200 e novos testes foram realizados. No entanto, o problema persistiu.

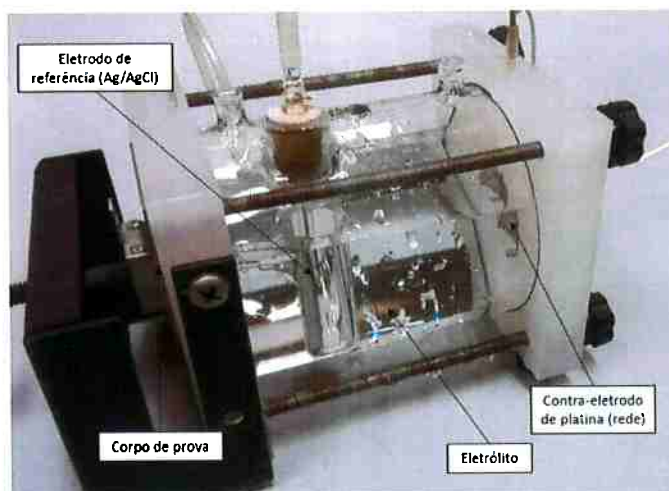
Como uma nova tentativa de resolver o problema, utilizou-se esmalte comum nos corpos de prova antes de embuti-los em baquelite comum. Após esse procedimento, foram realizados novos ensaios e novas curvas sem definição do  $E_p$  foram obtidas e corrosão em fresta foi observada em microscópio óptico. Portanto, o esmalte não resolveu o problema.

Ainda com o objetivo de sanar o problema, foram adquiridas amostras de resinas e/ou baquelites comerciais, junto a algumas empresas do ramo, que em princípio resolveriam o problema de corrosão em fresta para ensaios como os que estavam sendo realizados. A Figura 7 apresenta um exemplo de baquelite testada. Além dessas duas formas, foi utilizada também uma baquelite mais fina, produzida no próprio laboratório, apenas moendo a baquelite comum. Foram realizados, então, novos ensaios com as três tentativas: a baquelite fornecida, a resina e a baquelite mais fina. Ainda assim, no entanto, novas curvas sem definição do  $E_p$  foram obtidas. Ou seja, o problema ainda não foi resolvido.

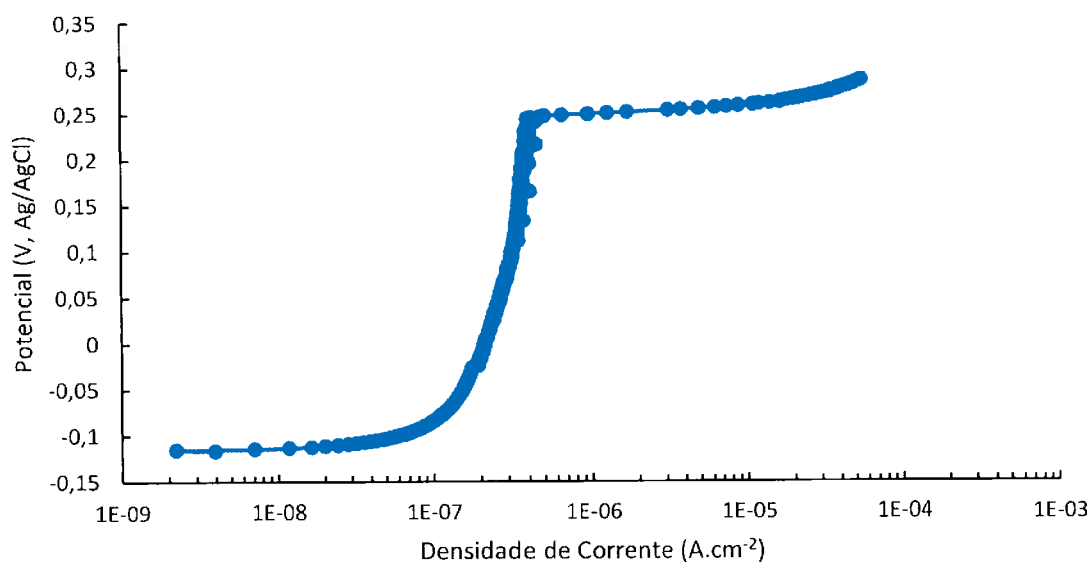


**Figura 7 Exemplo de corpo de prova embutido em resina especial para evitar a ocorrência de fresta.**

Após essa exploração, resolveu-se trocar o tipo de célula eletrolítica: passou-se a utilizar, então, a célula plana da Figura 8 (detalhes desta célula estão apresentados mais adiante no item 4.2.5.1). Nesta célula, a interface corpo de prova/sistema de fixação é de natureza diferente daquele do sistema baquelite/metálico, então foi suposto que o problema de corrosão em fresta nessa nova interface não existiria mais.



**Figura 8** Célula eletrolítica plana utilizada nos ensaios, constituída de eletrodo de referência de Ag/AgCl, o contra-eletrodo é uma rede de fio de platina e a fixação do corpo de prova é feito externamente, onde há uma janela que expõe 0,32 cm<sup>2</sup> de área.

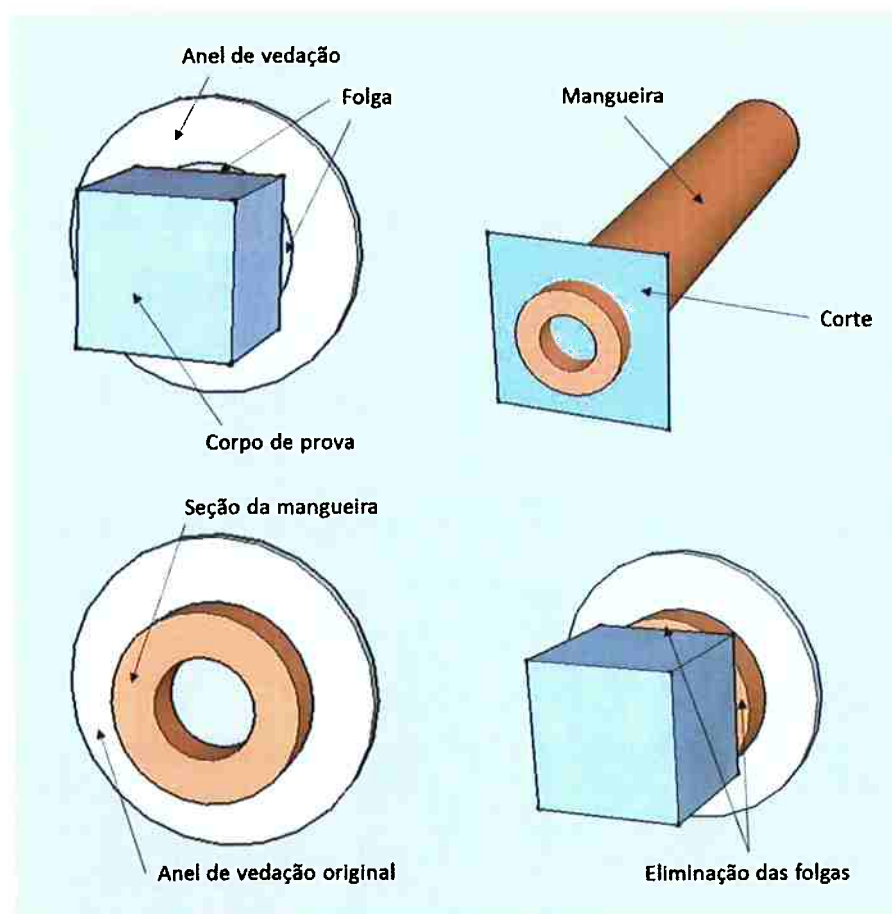


**Figura 9** Curva de polarização obtida com a utilização da célula plana. Nota-se a clara definição do  $E_p$ , no potencial de 0,25 V, Ag/AgCl. A curva de exemplo apresenta a curva de polarização do aço submetido ao tratamento de revenimento à temperatura de 600°C.

Na célula plana, o corpo de prova é utilizado sem qualquer tipo de embutimento. Ele é colocado externamente numa janela existente na célula, que expõe internamente a superfície do metal ao eletrólito. A fixação do corpo de prova é realizada através de um anel de vedação, de material polimérico, o qual veda com quase-perfeição a interface existente entre o metal a ser ensaiado e o sistema de fixação. Para a fixação é utilizado

um parafuso de rosca, sendo o contato elétrico realizado através de uma placa de metal, que está em contato com o corpo de prova, localizada no final deste parafuso.

Após a realização de alguns ensaios na célula plana, constatou-se que o eletrólito vazava através de uma folga que se dava entre o corpo de prova e o anel de vedação, ambos com  $1\text{cm}^2$  de área, no entanto o corpo de prova tem seção cúbica, enquanto que o orifício tem forma de circunferência. A fim de resolver o novo problema que surgiu, uma parte de uma mangueira cilíndrica de material polimérico com diâmetro menor foi cortada e acoplada (com utilização de *super bonder*) ao anel de vedação. Um esquema do problema e do novo anel polimérico pode ser visto na Figura 10, e uma foto do novo anel na Figura 11. Após vários ensaios com o novo anel de vedação, verificou-se que realmente as curvas de polarização estavam muito melhores, sem nenhum vazamento do eletrólito, com potencial de pite bem definido, como verificado na Figura 9.



**Figura 10** Esquema do arranjo utilizando seção da mangueira polimérica acoplada ao anel de vedação original para eliminação das folgas entre o corpo de prova e o anel de vedação da célula eletrolítica plana. Área de exposição do corpo de prova ao eletrólito com novo anel:  $0,32\text{cm}^2$ .



**Figura 11** Pedaco de mangueira de material polimérico cortada e acoplada ao anel de vedação da célula eletrolítica plana.

Após os ensaios, as superfícies dos corpos de prova foram observadas em microscópio óptico e verificaram-se pites. Encontrada a solução dos problemas, o método utilizado foi definitivamente alterado e passou-se a utilizar a célula plana com o anel de vedação alterado para realização do levantamento das curvas de polarização para determinação do  $E_p$  do aço supermartensítico contendo 2%Mo e 0,11%Nb.

## 4.2 Descrição dos materiais e métodos utilizados

### 4.2.1 Composição química do aço

Uma amostra de aço supermartensítico foi doada pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) para a realização do presente trabalho. A Tabela 2 mostra sua composição química. Foram realizadas análises químicas para conferir a porcentagem dos elementos Nb e Mo na amostra e os resultados confirmaram os teores fornecidos pela doadora da amostra.

**Tabela 2** Composição química do aço estudado (porcentagem em massa). Análise fornecida pelo doador.

| C     | Si   | Mn   | P     | S     | Cr    | Ni   | Mo   | N     | Nb   | Ti     |
|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|--------|
| 0,022 | 0,41 | 0,48 | 0,016 | 0,006 | 12,91 | 5,16 | 2,05 | 0,010 | 0,11 | 0,0043 |

#### 4.2.2 Tratamentos térmicos

Os corpos de prova foram recebidos já tratados termicamente. Os tratamentos foram realizados no trabalho de (Hernández, 2014) e o histórico dos tratamentos está apresentado a seguir.

Os corpos de prova foram submetidos a um recozimento por 48 horas a 1050°C, seguido de resfriamento ao ar. Em seguida, foram submetidos a tratamento térmico para a diminuição do tamanho de grão, a 1050°C por 30 minutos, seguido de resfriamento ao ar. Como última etapa, os corpos de prova foram submetidos ao tratamento de revenimento em temperaturas de 550°C, 575°C, 600°C, 625°C, 650°C e 700°C, por 2 horas, seguido de resfriamento em óleo.

Os tratamentos foram conduzidos em forno tubular (pertencente ao Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP) com atmosfera controlada de argônio. Pode-se ver uma foto do forno utilizado na Figura 12.



**Figura 12 Forno tubular utilizado para os tratamentos térmicos. (Pertencente ao Laboratório de Ensaio Mecânicos – PMT.) (Hernández, 2014)**

#### 4.2.3 Preparação dos corpos de prova

A partir das chapas, foram usinadas barras de aproximadamente 10cm de comprimento e seção transversal quadrada de área 1cm<sup>2</sup>. Com as barras, foram realizados os tratamentos térmicos como detalhado em 4.2.2. Em seguida, as barras

foram cortadas para obtenção de cubos de 1cm de aresta. Todas as faces foram lixadas até lixa de granulometria #600.

Nos ensaios eletroquímicos, o corpo de prova foi colocado na célula plana de tal forma que a face exposta aos ensaios de corrosão fosse perpendicular ao sentido de laminação.

#### **4.2.4 Metalografia**

Para caracterização e exame microestrutural através de microscopia óptica, as amostras (já cortadas em formas de cubo de 1cm de aresta) foram embutidas em resina de cura a quente, com a face exposta perpendicular ao sentido de laminação, e lixadas com lixa de granulometria até #2000. Em seguida, foram polidas com pasta de diamante de até 1µm e posteriormente atacadas com Vilella por imersão durante aproximadamente 1 minuto. O Vilella é composto por 1g de ácido pícrico, 5 mL ácido clorídrico (HCl) e 100 mL de etanol.

O microscópio utilizado foi o microscópio óptico da marca Olympus modelo BX60MF pertencente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

#### **4.2.5 Ensaios eletroquímicos**

Nesta seção, serão apresentados detalhadamente a aparelhagem, o eletrólito e os parâmetros dos ensaios eletroquímicos realizados.

Para os ensaios eletroquímicos, os corpos de prova foram utilizados diretamente na forma de cubos (1cm de aresta), e entre os ensaios, os corpos de prova foram lixados até lixa de granulometria #1200.

Para cada temperatura de revenimento, foram realizadas 6 repetições de ensaio a fim de garantir confiabilidade estatística dos resultados. Após cada ensaio, os corpos de prova foram observados em microscópio óptico para a conferência da existência de pites. Para cada ensaio, os corpos de prova foram preparados novamente, bem como o eletrólito.

#### 4.2.5.1 Aparelhagem

Conforme mencionado anteriormente, a célula eletroquímica utilizada foi uma célula plana com eletrodo de referência prata/cloreto de prata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) em solução saturada de cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) e como contra-eletrodo uma rede quadrada de platina com 1,5cm de lado. A célula está esquematizada na Figura 13.

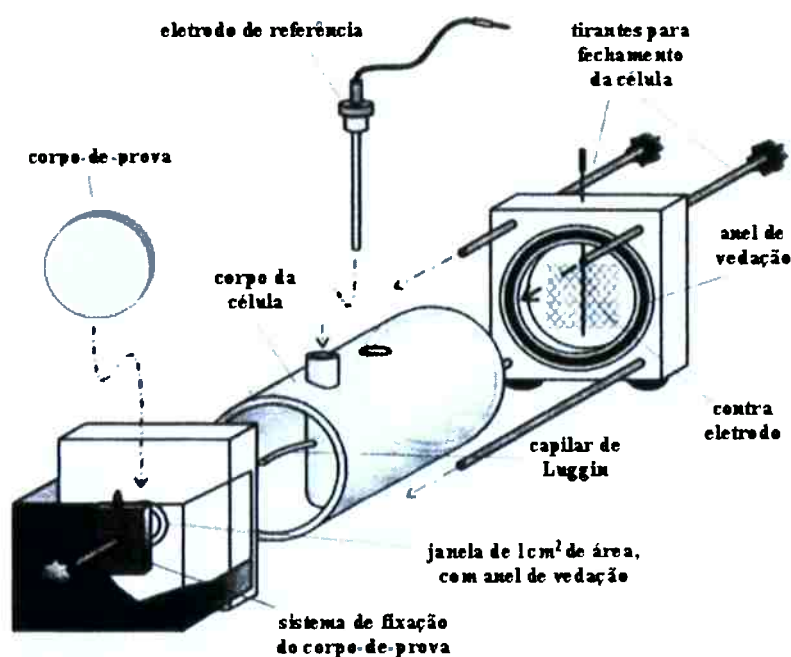


Figura 13 Figura esquemática detalhando a célula eletroquímica plana utilizada. (Cordeiro, 2001)

Ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizados com os corpos de prova. A aplicação e registro dos dados foram feitos com potenciostato PAR (Princeton Applied Research), modelo 273A, através do programa PowerSuite versão 2.58, 2003. A Figura 14 apresenta uma foto do potenciostato utilizado e, a Figura 15, a aparelhagem completa.



Figura 14 Potenciostato PAR 273A utilizado nos ensaios eletroquímicos.

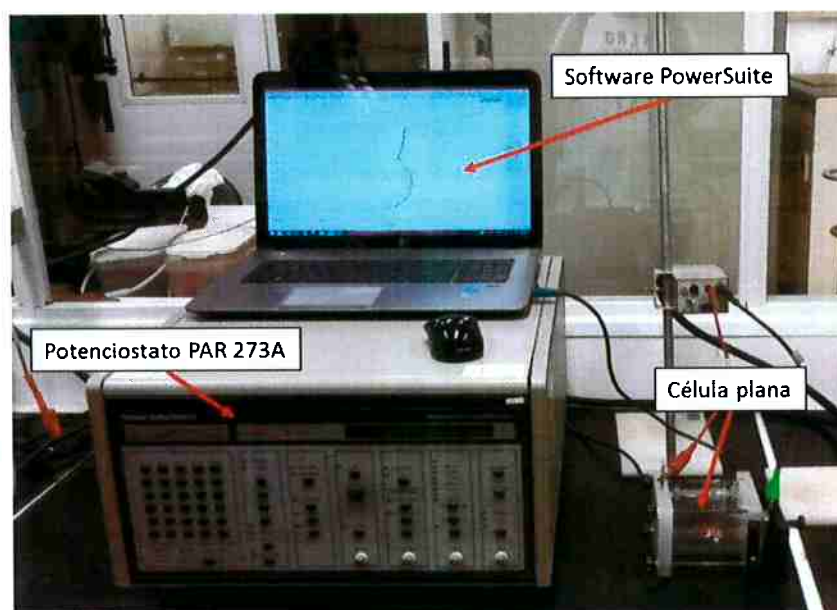


Figura 15 Aparelhagem completa utilizada para a realização dos ensaios. Software Power Suite versão 2.58, 2003 e potenciostato PAR 273A e célula eletroquímica plana.

#### 4.2.5.2 Eletrólito

O eletrólito utilizado para a realização dos ensaios foi água destilada com 0,6M NaCl (3,5% em massa de cloreto de sódio) com pH 9,0 e naturalmente aerada. Essa solução foi preparada misturando-se durante aproximadamente 15 minutos (e verificando-se sempre a homogeneidade da solução) 70g de NaCl para 2 litros de água destilada. Para atingir o pH 9,0, foi utilizada solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH). O instrumento utilizado para medição do pH do eletrólito foi o pHmetro Digimed DM2

devidamente calibrado no próprio laboratório, utilizando soluções tampão de pH 7,0 e 10,0. O pHmetro pode ser visto na Figura 16.

Para conferência do pH, foram utilizados também papéis indicadores de pH da marca Merck, sempre ratificando a marcação do pHmetro.



Figura 16 pHmetro utilizado para ajuste do pH do eletrólito

#### 4.2.5.3 Parâmetros dos ensaios eletroquímicos

O corpo de prova foi deixado imerso no eletrólito detalhado em 4.2.5.2 durante 5 minutos sem aplicação de potencial. Após esse período, a polarização foi iniciada partindo-se do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) com aplicação do potencial no sentido anódico com taxa de 1mV/s. A partir da observação constante do registro de dados, o ensaio era interrompido quando o potencial de pite ( $E_p$ ) era claramente identificado como na Figura 9 ou quando a densidade de corrente atingisse  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>, valor que caracteriza corrente não passiva.

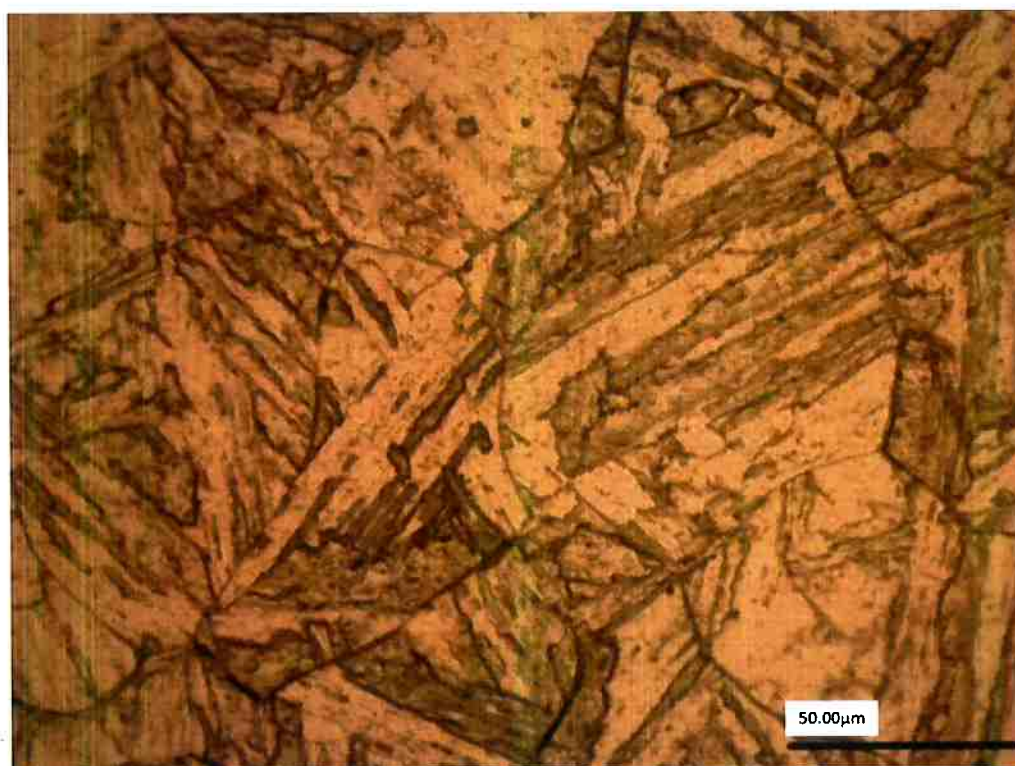
## 5 RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho estão apresentados a seguir. Os resultados incluem exames de microscopia óptica dos corpos de prova e resultados dos ensaios eletroquímicos de polarização para as diferentes amostras.

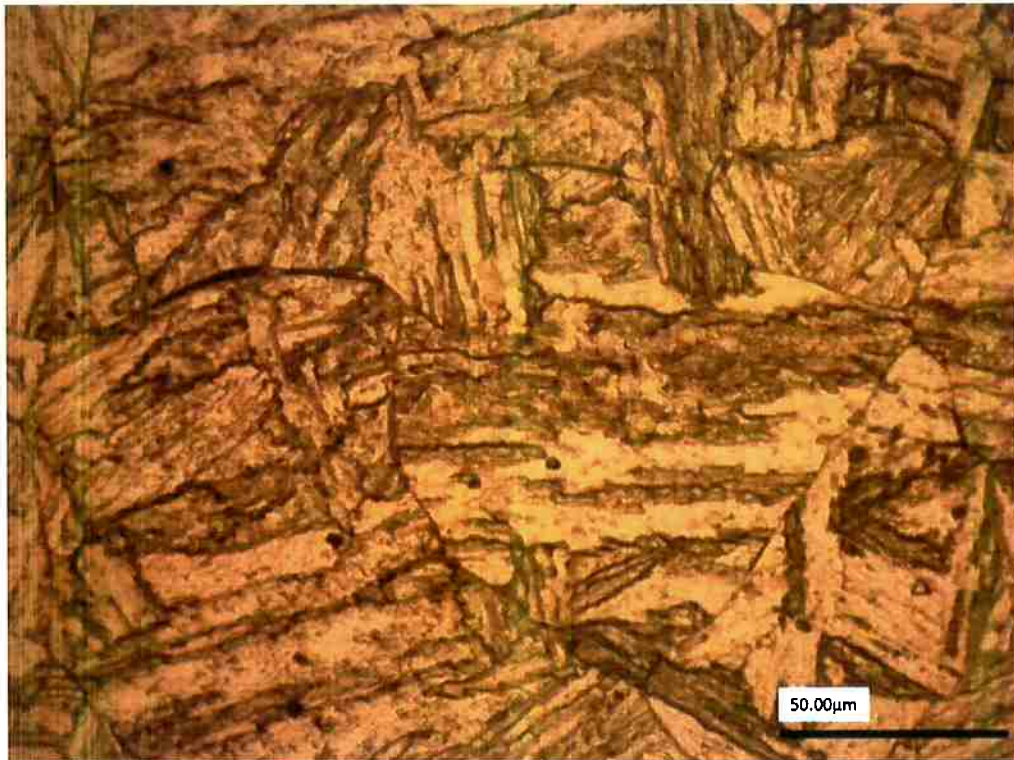
### 5.1 Metalografia

Nesta seção estão apresentadas as micrografias obtidas em microscópio óptico para os materiais tratados em várias temperaturas de revenimento.

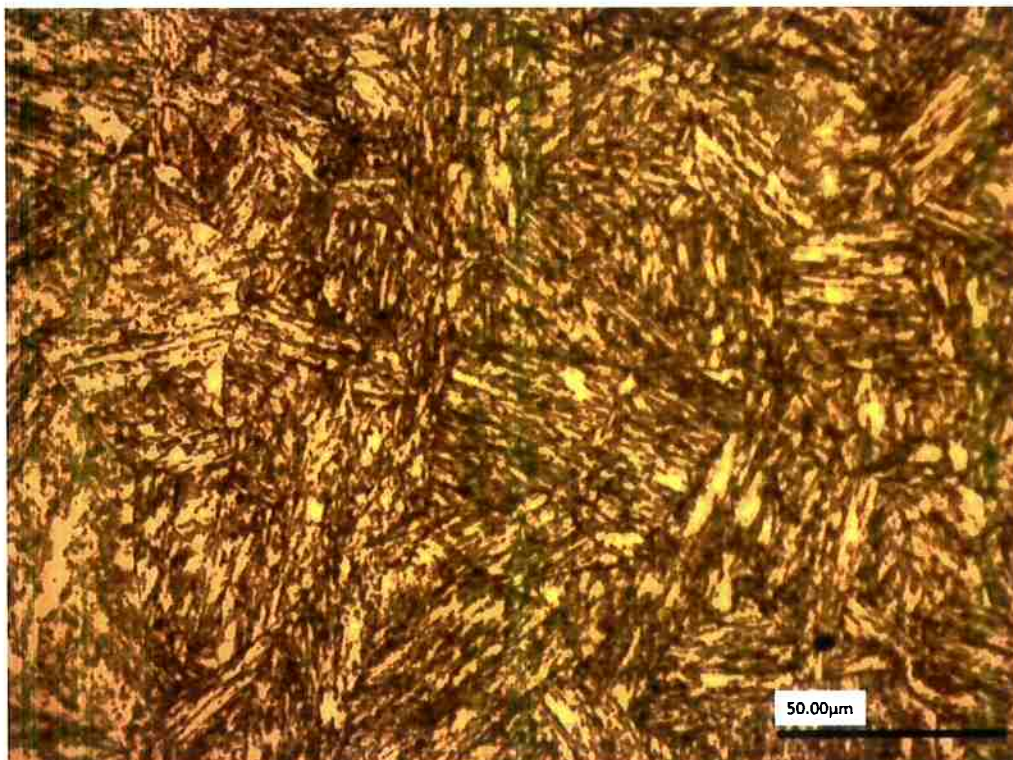
As Figura 17 a Figura 20 apresentam as micrografias do aço com tratamento térmico de revenimento a 550°C, 625°C, 650°C e 700°C, respectivamente.



**Figura 17** Micrografia obtida por microscopia óptica com aumento de 500X. Revenimento a 550°C. Reagente: Vilella.



**Figura 18** Micrografia obtida por microscopia óptica com aumento de 500X. Revenimento a 625°C.  
Reagente: Vilella.



**Figura 19** Micrografia obtida por microscopia óptica com aumento de 500X. Revenimento a 650°C.  
Reagente: Vilella.



**Figura 20** Micrografia obtida por microscopia óptica com aumento de 500X. Revenimento a 700°C. Reagente: Vilella.

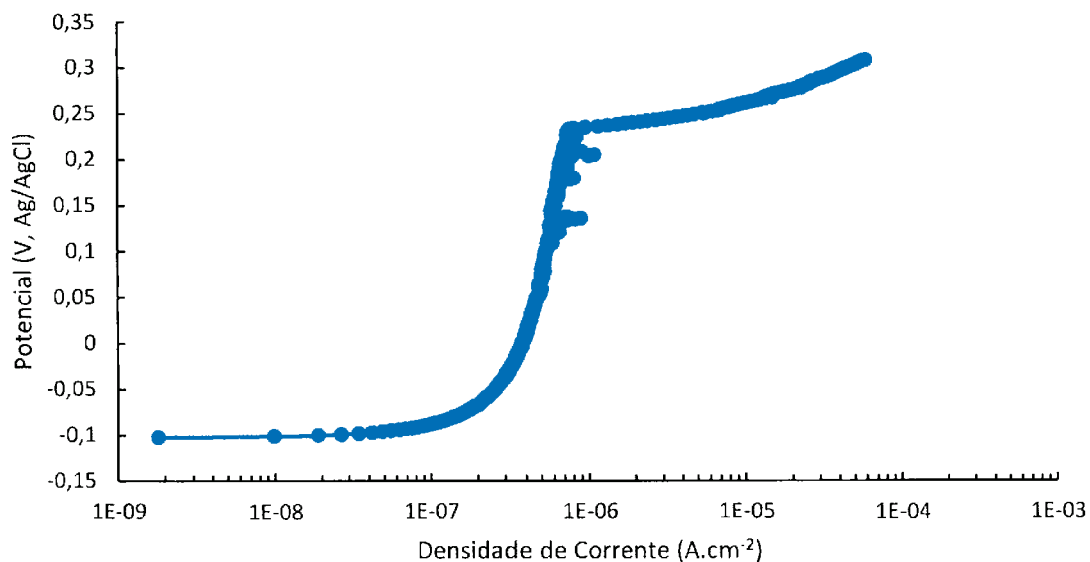
As micrografias de menores temperaturas de revenimento (550° e 625°C) revelam a microestrutura martensítica, bem como os contornos de grão da antiga austenita, e não apresentam diferenças notórias na microscopia óptica.

Já as maiores temperaturas de revenimento (650°C e 700°C) mostram mais ataque intra e intergranular. Entre elas, através do microscópio óptico, percebe-se que o revenimento a 650°C levou a maior ataque, principalmente intergranular. Além disso, observa-se que o revenimento a 700°C levou a precipitação de uma fase nos contornos de grão da antiga austenita.

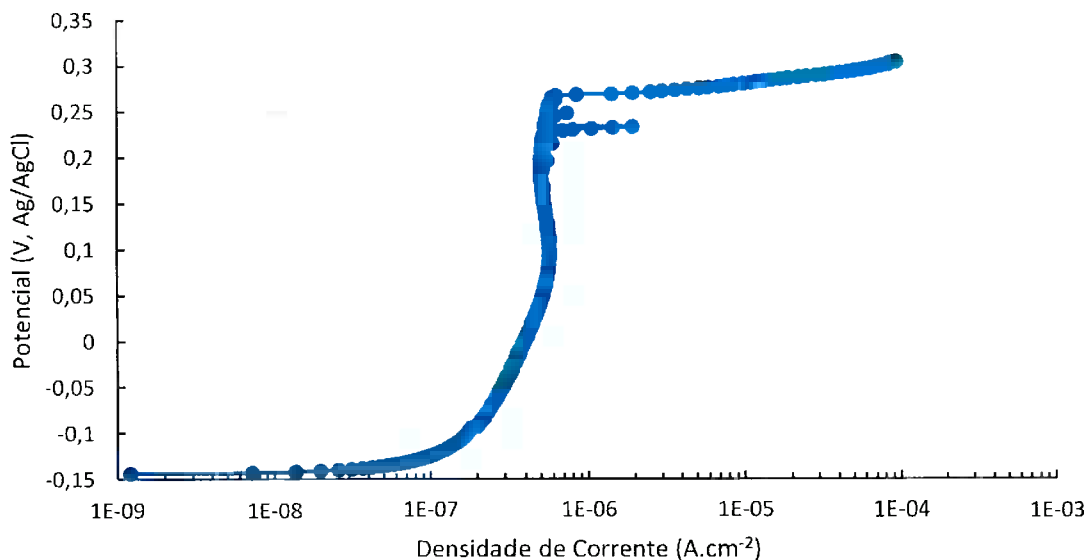
## **5.2 Polarização Potenciodinâmica**

Nesta seção estão apresentados os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Primeiramente, as curvas representativas de cada condição, em seguida os dados totais tabelados, seguidos da curva representando os dados integrados e finalmente exames em microscópio óptico para verificação da morfologia dos pites.

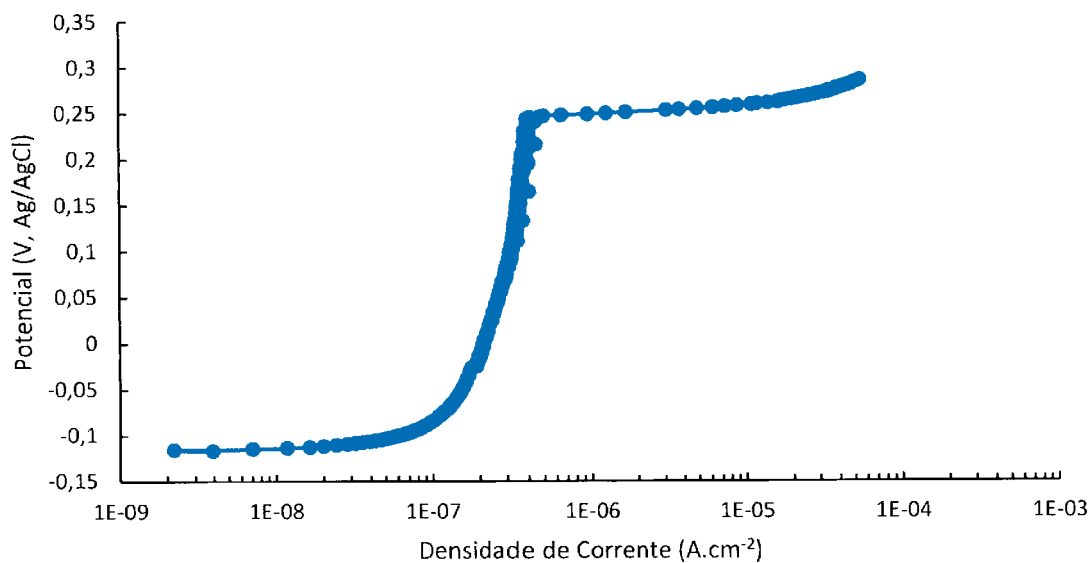
As Figura 21 a Figura 26 apresentam curvas de polarização potenciodinâmica representativas de cada condição.



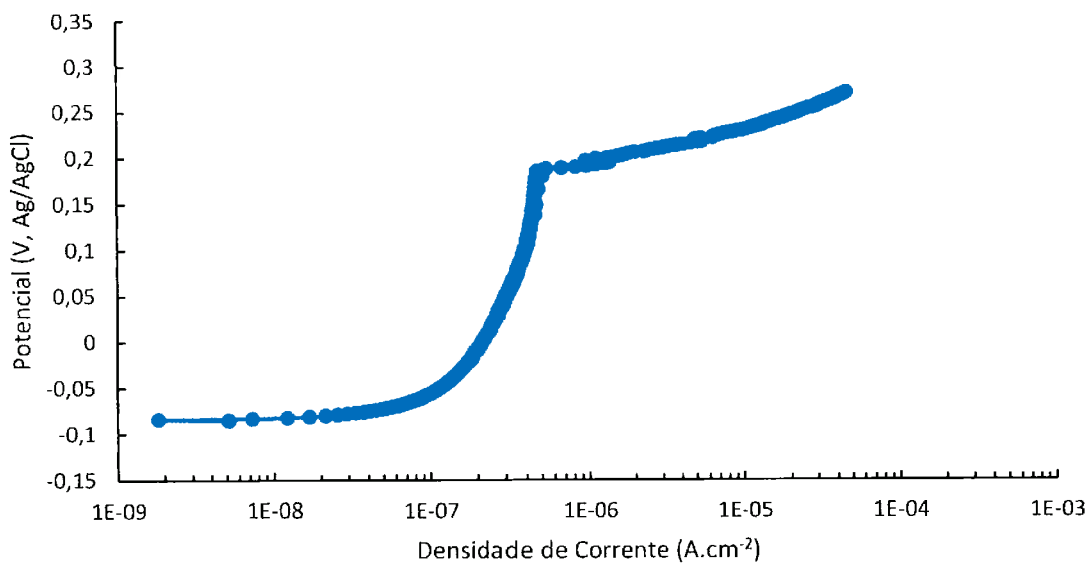
**Figura 21** Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 550°C.



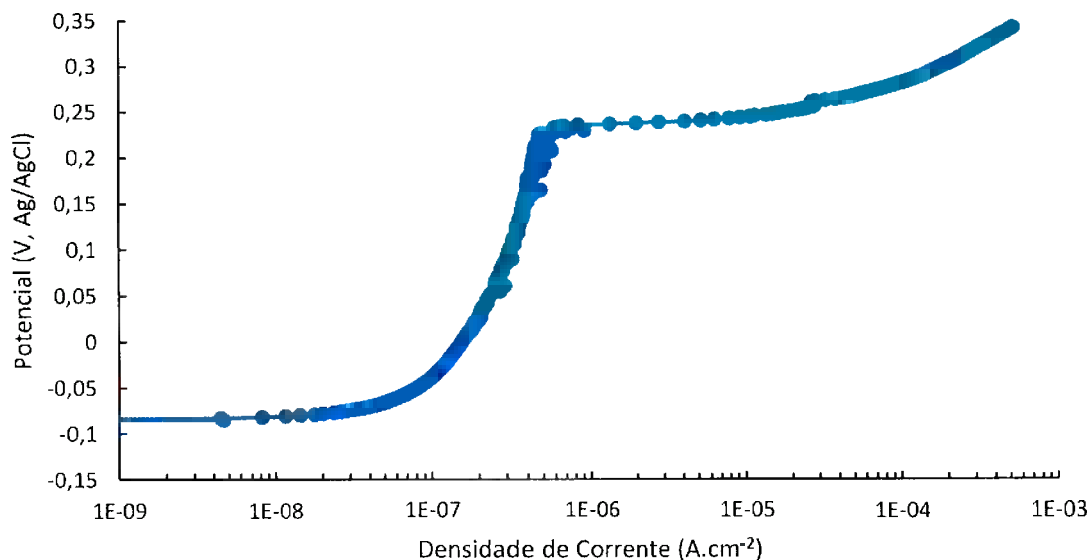
**Figura 22** Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 575°C.



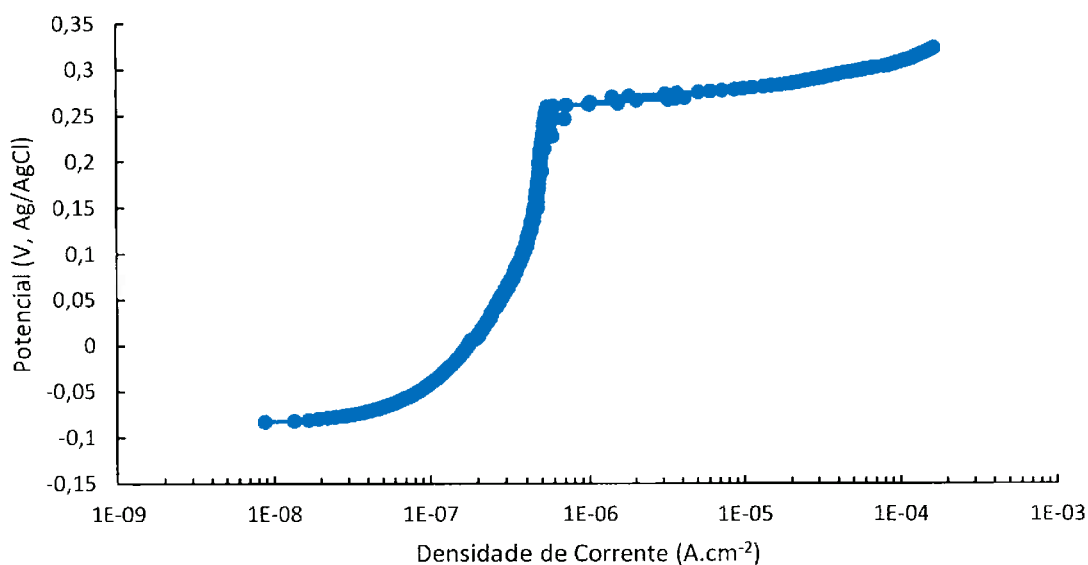
**Figura 23** Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 600°C.



**Figura 24** Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 625°C.



**Figura 25** Curva de polarização potenciodinâmica obtida. Material revenido à temperatura de 650°C.



**Figura 26** Curva de polarização potenciodinâmica obtida com material revenido à temperatura de 700°C.

Nota-se que todas as curvas apresentam trecho passivo e  $E_p$  muito bem definidos, comprovando a eficácia do procedimento experimental adotado com a célula plana. Algumas curvas, como a Figura 21 e Figura 22, mostram oscilações de densidade de corrente pouco antes da definição do  $E_p$ . Essas oscilações representam pites instáveis,

isto é, que nucleiam e se repassivam imediatamente; no Ep, pelo menos um pite nucleia e cresce continuamente.

A Tabela 3 mostra o potencial de pite (mV, Ag/AgCl) em todos os ensaios realizados, bem como a média e o desvio padrão dos mesmos. Dos 36 ensaios realizados, 4 resultados foram descartados por não apresentarem definição clara do Ep ou então por não apresentarem valores aceitáveis.

**Tabela 3 Potencial de pite (em mV, Ag/AgCl) em todos os ensaios realizados, bem como a média e o desvio padrão dos valores.**

| Valores em mV (Ag/AgCl) | Temperatura de revenimento (°C) |            |            |            |            |            |
|-------------------------|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                         | 550                             | 575        | 600        | 625        | 650        | 700        |
| <b>Número do ensaio</b> |                                 |            |            |            |            |            |
| <b>1</b>                | 364                             | 353        | 263        | 309        | 200        | 222        |
| <b>2</b>                | 290                             | 227        | 243        | 292        | 224        | 332        |
| <b>3</b>                | 203                             | 220        | 231        | 330        | 233        | 260        |
| <b>4</b>                | 266                             | 245        | 313        | 318        | 203        | 206        |
| <b>5</b>                | 232                             | 235        | 225        | -          | 154        | -          |
| <b>6</b>                | 240                             | 221        | 206        | -          | 267        | -          |
| <b>Média</b>            | <b>266</b>                      | <b>250</b> | <b>247</b> | <b>312</b> | <b>214</b> | <b>255</b> |
| <b>Desvio padrão</b>    | <b>57</b>                       | <b>51</b>  | <b>38</b>  | <b>16</b>  | <b>38</b>  | <b>56</b>  |

A Figura 27 apresenta as médias dos Ep (Tabela 3) em função da temperatura de revenimento, bem como as barras de erro representando o desvio padrão entre os ensaios.

Além disso, os pites foram observados através de microscopia óptica e fotografados. A Figura 28 e Figura 29 mostram imagens de pites típicos nucleados nos corpos de prova após os ensaios. Nota-se morfologia predominantemente arredondada.

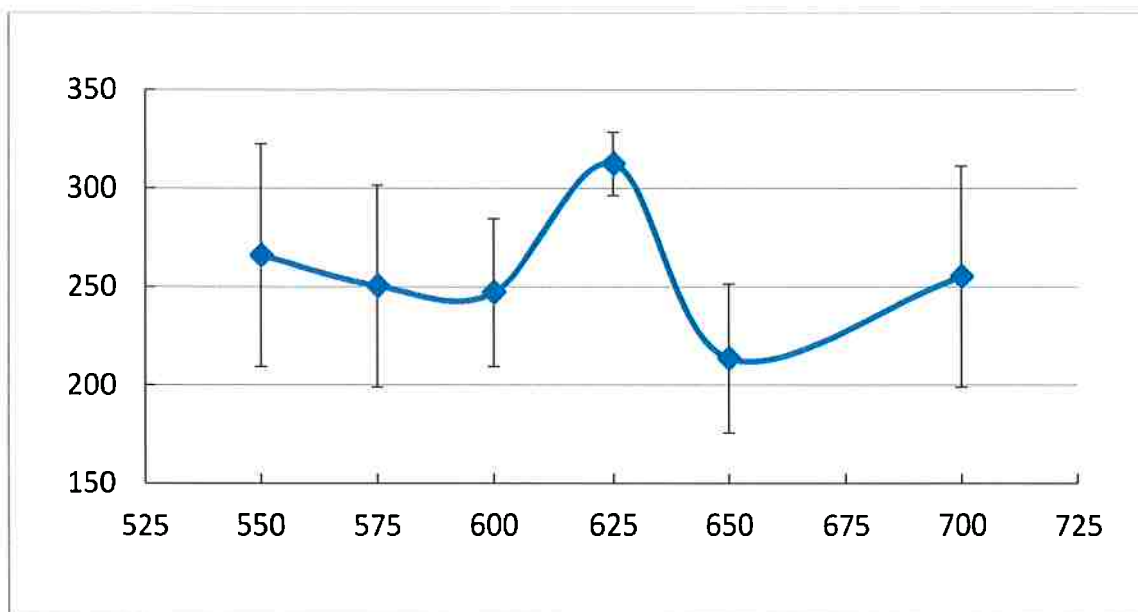


Figura 27 Ep em função da temperatura de revenimento.



Figura 28 Pite típico nucleado nos corpos de prova após ensaio de polarização potenciodinâmica.



**Figura 29 Pite típico nucleado nos corpos de prova após ensaio de polarização potenciodinâmica.**

## 6 DISCUSSÃO

Para efeito de comparação, são utilizados resultados de potenciais de pite obtidos em outra pesquisa, também realizada no PMT/EPUSP (Hernández, 2014), a partir do mesmo material, com os mesmos tratamentos térmicos. A pesquisa de Hernández (2014) difere do presente trabalho no valor de pH do eletrólito, o qual foi utilizado sem ajuste – aproximadamente 6,0. Outra diferença é a célula eletrolítica, pois Hernández (2014) utilizou em seus ensaios uma célula eletrolítica tipo balão volumétrico (Figura 3). Nessa célula eletrolítica é utilizado o eletrodo de referência de calomelano saturado, por isso, os valores de  $E_p$  foram convertidos para a escala de eletrodo de referência Ag/AgCl, somando-se 45mV (Compton & Sanders, 2002) aos valores obtidos por Hernández (2014).

Para melhor efeito de comparação e análise, os resultados dos dois trabalhos estão juntos apresentados na Tabela 4 e Figura 30. Da mesma pesquisa, são utilizados os resultados do grau de sensitização, apresentados na Tabela 6 e Figura 32, em todas as temperaturas de revenimento.

**Tabela 4 Média dos potenciais de pite ( $E_p$  em mV, Ag/AgCl) resultante dos ensaios em todas as temperaturas de revenimento no presente trabalho e no de Hernández (2014), bem como o desvio padrão.**

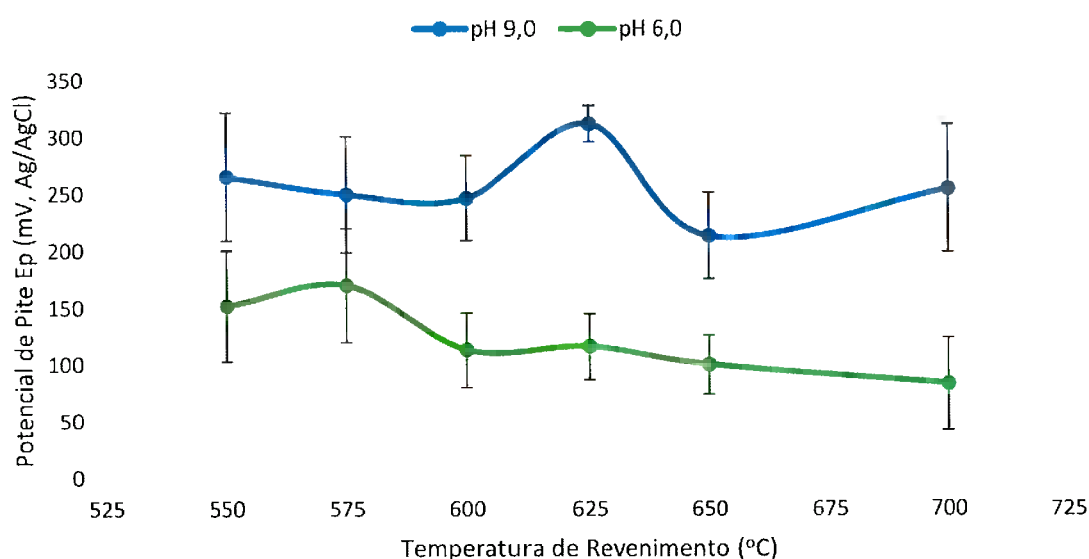
|                                | Temperatura de Revenimento (°C) | 550 | 575 | 600 | 625 | 650 | 700 |
|--------------------------------|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| pH 9,0                         | Ep (mV, Ag/Agcl)                | 266 | 250 | 247 | 312 | 214 | 255 |
|                                | Desvio Padrão                   | 57  | 51  | 38  | 16  | 38  | 56  |
| pH 6,0<br>(HERNÁNDEZ,<br>2014) | Ep (mV, Ag/Agcl)                | 152 | 170 | 113 | 116 | 100 | 83  |
|                                | Desvio Padrão                   | 49  | 50  | 33  | 29  | 26  | 41  |

Além disso, resultados de simulações termodinâmicas realizadas através do programa Thermo-Calc, visando prever as fases de equilíbrio (e suas frações mássicas) que podem se formar no aço também foram retiradas do trabalho de Hernández (2014) e estão reproduzidas aqui. A Tabela 5 apresenta a composição química das fases

secundárias e carbonetos que se formam no aço em condições de equilíbrio segundo o Thermo-Calc, bem como o intervalo de temperaturas no qual se formam. As Figura 33 a Figura 36 apresentam a fração mássica em porcentagem de cada uma delas em função da temperatura.

**Tabela 5 Composição das fases secundárias e carbonetos que se formam no aço segundo o Thermo-Calc (Hernández, 2014)**

| Fase                           | Composição                                   |
|--------------------------------|--|
| MC                             | 90%Nb; 10%C (580 a 1030°C)                   |
| M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | 4-16%Fe; 5%C; 65%Cr; 20%Mo (T<780°C)         |
| Chi                            | 20%Cr; 20%Mo; 60%Fe (480 a 820°C)            |
| M <sub>6</sub> C               | 23%Fe; 57%Mo; 13%Nb; 3%C; 4%Cr (530 a 590°C) |



**Figura 30 Médias dos potenciais de pite (Ep em mV, Ag/AgCl) resultantes dos ensaios em função da temperatura de revenimento no presente trabalho e no de Hernández (2014).**

Observa-se na Figura 30, onde são apresentados todos os dados, que de fato o aumento do pH de 6,0 para 9,0, aumentou consideravelmente o potencial de pite para todas as condições de revenimento.

Esse comportamento pode ser explicado através da Equação 1, desenvolvida por Uhlig (Szkłarska-Smialowska Z. , 1971), a qual representa a atividade mínima do ânion necessária para inibir a nucleação de pite (ferro, aço inoxidável 18Cr-8Ni e alumínio).

$$\log[Cl^-] = 1,62 \log[OH^-] + 1,84$$

Segundo esta equação, quanto maior a concentração de  $OH^-$ , isto é, quanto maior o pH, maior a concentração crítica do íon cloreto no eletrólito para que nucleie um pite. Além disso, através do diagrama de Pourbaix para o cromo (Figura 31), pode-se observar que a reta em pH 6,0 está mais próximo do campo de dissolução do cromo do a reta em pH 9,0. Deve-se ainda lembrar que o diagrama de Pourbaix foi desenvolvido para água pura, e o eletrólito de trabalho contém íons cloreto, o que o torna mais agressivo, aumentando o campo de dissolução do cromo. (Pourbaix, 1974)

Portanto, o efeito benéfico do aumento do pH sobre a resistência à corrosão por pite fica claro a partir dos resultados experimentais e encontra fundamento no Diagrama de Pourbaix do elemento cromo.

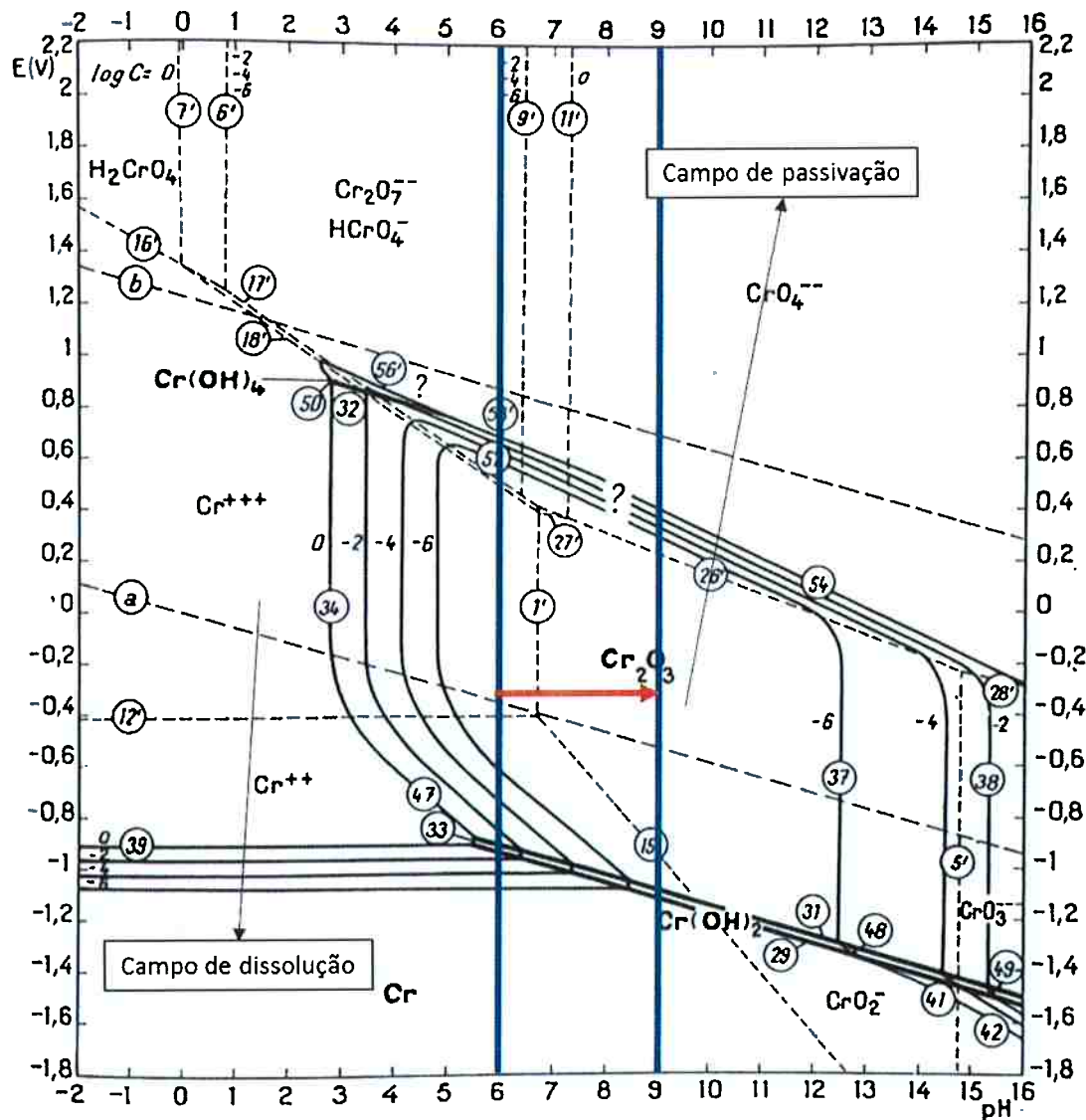


Figura 31 Diagrama de Pourbaix para o elemento cromo. (Pourbaix, 1974)

Por outro lado, o efeito da temperatura de revenimento sobre o  $E_p$  não foi o mesmo para os diferentes pH aqui apresentados: primeiramente para o eletrólito de pH 6,0 (Hernández, 2014) foram obtidos valores de  $E_p$  sempre muito baixos (comparativamente ao pH 9,0), podendo-se destacar que os revenimentos nas temperaturas mais baixas (550 e 575°C) apresentaram os melhores desempenhos e os revenimentos acima de 600°C apresentaram  $E_p$  mais baixos e praticamente iguais. Provavelmente, os valores baixos são consequência da agressividade do eletrólito de pH 6,0, que acaba por não mostrar as diferenças de resistência à corrosão por pite entre as diferentes temperaturas. Considerando-se que o aumento da temperatura de revenimento aumenta a quantidade

de fases precipitadas, bem como o empobrecimento em Cr e Mo da matriz martensítica, é possível que o desempenho um pouco melhor das temperaturas de 550 e 575°C se deva às menores alterações microestruturais que aí ocorrem.

Por sua vez, quando o pH do eletrólito foi alterado para pH 9,0, além de se observar maiores  $E_p$ , também é possível constatar diferenças mais significativas entre as temperaturas de revenimento. O melhor desempenho foi obtido a 625°C, onde se obteve o maior  $E_p$ , e o pior desempenho ocorreu a 650°C, com o menor  $E_p$ . As demais temperaturas apresentaram desempenho intermediário, podendo-se considerar iguais entre si.

Para explicar tal comportamento deve-se verificar as transformações microestruturais que o aço supermartensítico 13Cr-5Ni-2Mo-0,11Nb apresenta nas respectivas temperaturas de revenimento.

As fases que precipitam estão apresentadas no estudo de Hernández (2014), através da análise por programa Thermo-Calc, sendo que um resumo dos principais dados (fases e intervalo de temperatura viável termodinamicamente) estão apresentados na Tabela 5.

Primeiramente, na Tabela 5, observa-se o carboneto MC, que é o carboneto de nióbio – NbC. Nota-se que sua precipitação é viável termodinamicamente em quase todas as temperaturas estudadas no presente trabalho: 580°C a 1030°C, ou seja, nas temperaturas de 550°C e 575°C não há precipitação de NbC, mas deve-se lembrar que a precipitação ocorre no resfriamento do tratamento de austenitização (1050°C), que antecedeu o revenimento. O efeito dessa precipitação é uma melhoria da resistência à corrosão em geral, pois evita o consumo de Cr pelo elemento C, através da minimização da formação de carbonetos de cromo. Como essa precipitação está presente em todas as condições estudadas, não há motivo para considerá-la como causa das diferenças entre os  $E_p$  determinados.

Em seguida, a Tabela 5 apresenta o carboneto de cromo,  $Cr_{23}C_6$ , que tem sua precipitação viável em temperaturas inferiores a 780°C, ou seja, em todas as temperaturas de revenimento aqui apresentadas. Lembra-se que a formação de  $Cr_{23}C_6$  está minimizada pela precipitação de NbC, mas ela ainda assim ocorre. A Figura 34

mostra que as máximas frações mássicas de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  são esperadas para temperaturas entre  $600^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$  e, deve-se lembrar que, a precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  provoca o empobrecimento em Cr em suas vizinhanças (fenômeno da sensitização). Portanto, espera-se nesse intervalo de temperaturas o aumento do grau de sensitização devido à precipitação dessa fase rica em Cr.

De fato, observa-se no trabalho de Hernández (2014) que o máximo grau de sensitização, apresentado na Figura 32, ocorre a  $650^\circ\text{C}$ , a qual é a temperatura que apresentou o menor  $E_p$  (Figura 30). Dessa forma, o pior desempenho quanto à corrosão por pite está associado ao maior grau de sensitização. A temperatura de  $650^\circ\text{C}$  é responsável pelo empobrecimento localizado em Cr, devido à precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , o que leva à menor resistência à corrosão por pite.

É fato que a precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ocorre também nas temperaturas mais baixas de revenimento. No entanto, a diminuição da temperatura leva à diminuição da cinética de precipitação, com conseqüente diminuição da sensitização. O que justifica o baixo grau de sensitização encontrado na Figura 32.

Um resultado que não é explicado pela sensitização é o  $E_p$  a  $625^\circ\text{C}$ . Nessa temperatura de revenimento o grau de sensitização é um pouco superior àqueles das menores temperaturas e, contrariamente ao esperado, o  $E_p$  apresentou seu melhor desempenho.

Uma possível explicação para o comportamento encontrado para  $625^\circ\text{C}$  pode estar relacionado ao intervalo de precipitação de  $\text{M}_6\text{C}$ .

Conforme mostra a Tabela 5, o carboneto  $\text{M}_6\text{C}$  é um carboneto constituído predominantemente por Mo e C ( $\text{Mo}_6\text{C}$ ). E, conforme mencionado na revisão bibliográfica deste trabalho, a adição de Mo aos aços inoxidáveis melhora significativamente a resistência à corrosão em meios contendo cloreto.

Observa-se na Tabela 5 que o carboneto  $\text{Mo}_6\text{C}$  tem seu intervalo de estabilidade termodinâmica entre  $530^\circ\text{C}$  e  $590^\circ\text{C}$ . Por isso, é esperada sua formação nos revenimentos ocorridos a  $550^\circ\text{C}$  e  $575^\circ\text{C}$  (eventualmente, devido a alguma imprecisão nos fornos utilizados para o revenimento, talvez tenha ocorrido alguma precipitação também a  $600^\circ\text{C}$ ).

O consumo de Mo, devido à formação de  $\text{Mo}_6\text{C}$ , pode ser a razão do menor  $E_p$  nas temperaturas de revenimento compreendidas entre  $550^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , comparativamente ao  $E_p$  obtido a  $625^\circ\text{C}$ , que foi o máximo valor obtido.

Assim, pode-se inferir que nas temperaturas de  $550^\circ\text{C}$ ,  $575^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , o valor de  $E_p$  não foi o máximo valor devido à precipitação de  $\text{Mo}_6\text{C}$ , que diminuiu o teor de Mo na matriz. Essa diminuição de Mo não foi detectada nos ensaios de sensitização, pois a técnica eletroquímica empregada por Hernández (2014) detecta apenas o empobrecimento em Cr. Já eletrólitos contendo cloreto (caso dos ensaios de determinação de  $E_p$ ) são sensíveis à diminuição de Cr e Mo e, portanto, registraram menores valores de  $E_p$  para esses casos.

Conforme já comentado anteriormente, a temperatura seguinte,  $650^\circ\text{C}$ , apresentou o menor valor de  $E_p$  e, tal resultado foi causado pelo elevado grau de sensitização aí detectado, o qual foi causado pela precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

No entanto, também já foi mencionado que a presença de Nb minimiza a precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , por isso, não é correto considerar que tão elevado grau de sensitização tenha sido causado apenas pela precipitação de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

Novamente, deve-se voltar à Tabela 5, onde se encontra mais uma fase que é formada durante o revenimento de aços inoxidáveis supermartensíticos. Trata-se da fase chi, que é rica em Cr e Mo.

O intervalo de precipitação de fase chi abrange todas as temperaturas de revenimento aqui estudadas, pois é de  $480^\circ\text{C}$  a  $820^\circ\text{C}$ . Dessa forma, todas as temperaturas de revenimento podem apresentar empobrecimento em Cr. No entanto, como o empobrecimento devido à precipitação depende da cinética de difusão dos elementos, as temperaturas mais baixas serão as menos prejudicadas. Também as mais altas, serão as de menor empobrecimento localizado, isso porque o empobrecimento gerado pela precipitação é recuperado pela difusão do elemento a partir da matriz até a região vizinha ao precipitado. Assim, as temperaturas intermediárias são as que apresentam os maiores empobrecimentos em Cr. Isso contribui para o aumento do grau de sensitização nas temperaturas intermediárias.

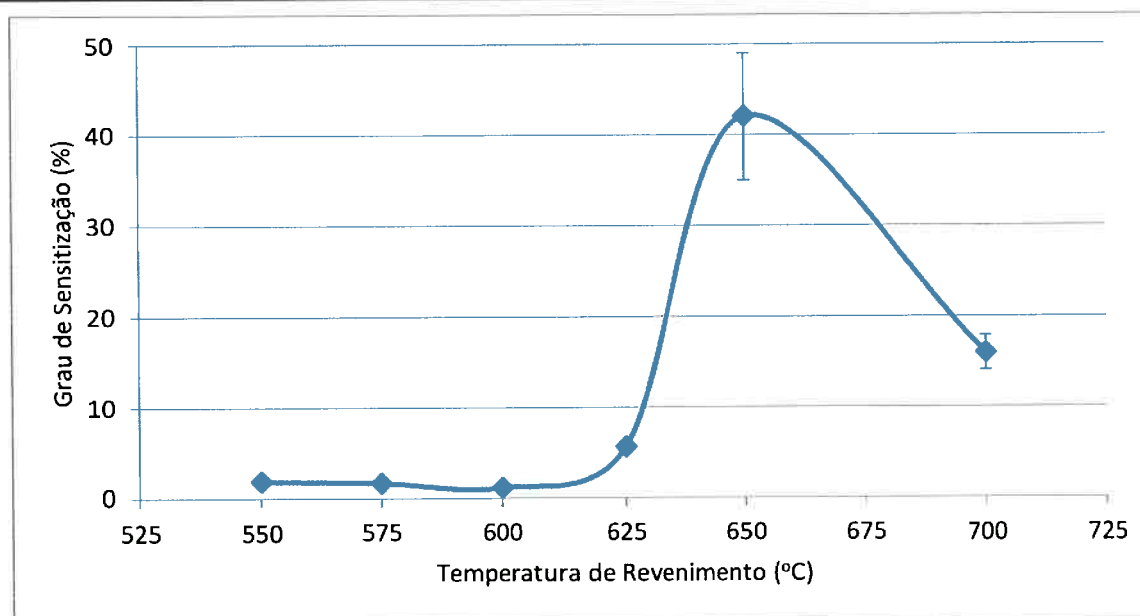
Provavelmente, o maior grau de sensitização observado no revenimento a 650°C teve forte contribuição do empobrecimento de Cr devido à precipitação de fase chi.

Na temperatura de 700°C o grau de sensitização foi menor devido ao processo de recuperação. A Figura 20 evidencia isso, pois observa-se uma fase precipitada nos contornos de grão da antiga austenita (provavelmente fase chi) e sem sinais de ataque localizado. Com a diminuição do grau de sensitização, o Ep aumentou (Figura 30).

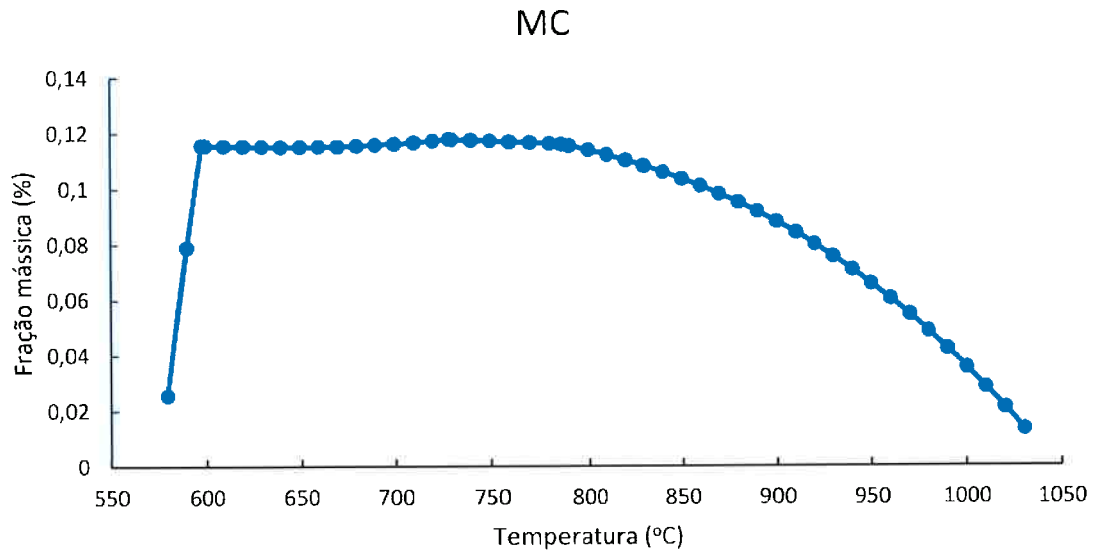
Por fim, os resultados obtidos no presente trabalho, comparados com os apresentados por Hernández (2014) mostram que a resistência à corrosão por pite está fortemente relacionada com as transformações de fase que ocorrem no revenimento dos aços inoxidáveis supermartensíticos. Os empobrecimentos em Cr e Mo explicam os valores de potencial de pite em função da temperatura de revenimento.

**Tabela 6 Grau de sensitização em função da temperatura de revenimento. (Hernández, 2014)**

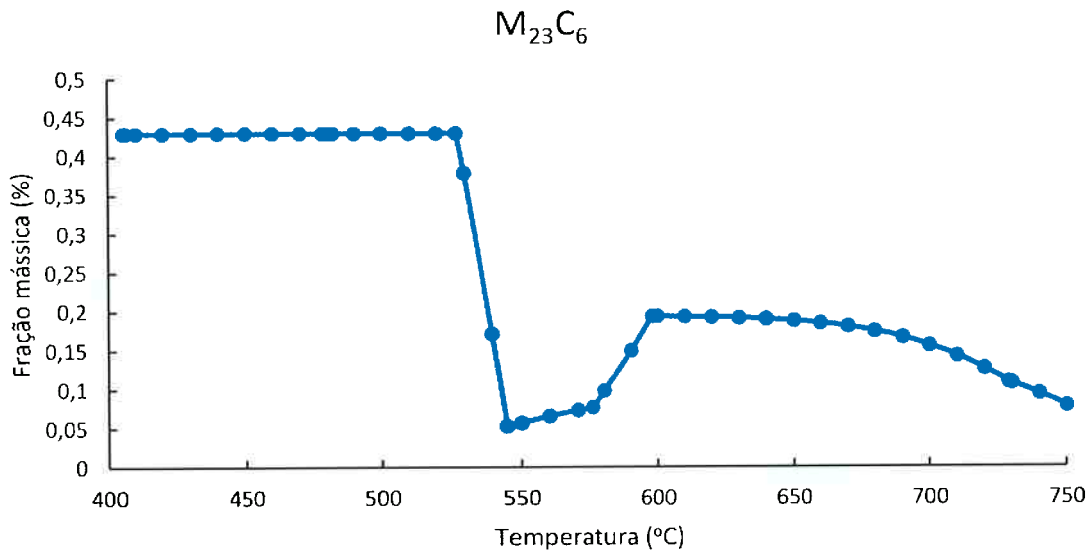
| Revenimento (°C) | 550 | 575 | 600 | 625 | 650 | 700 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| GS (média em %)  | 1,9 | 1,7 | 1,2 | 5,7 | 42  | 16  |
| Desvio Padrão    | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 7   | 1,9 |



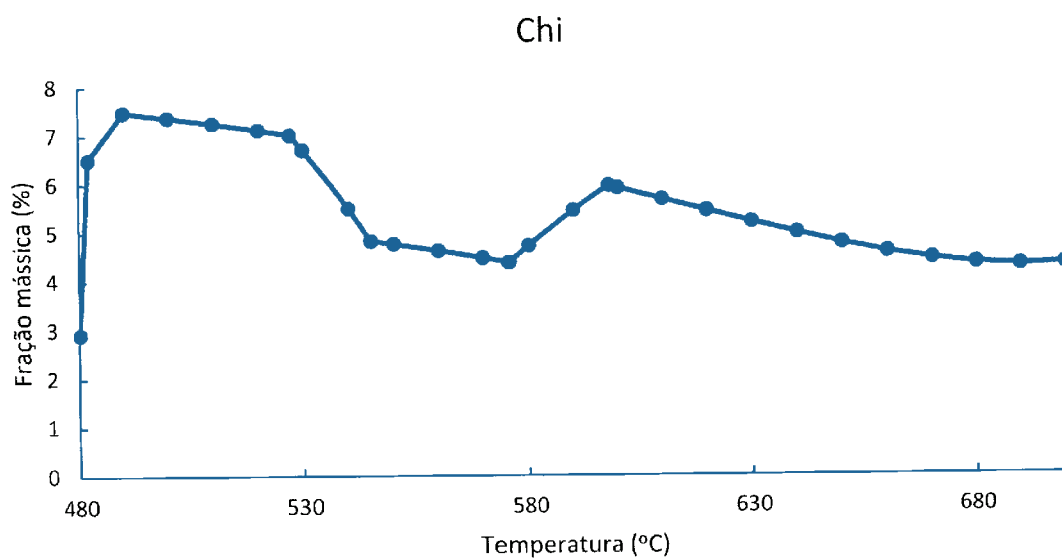
**Figura 32 Grau de sensitização em função da temperatura de revenimento (Hernández, 2014).**



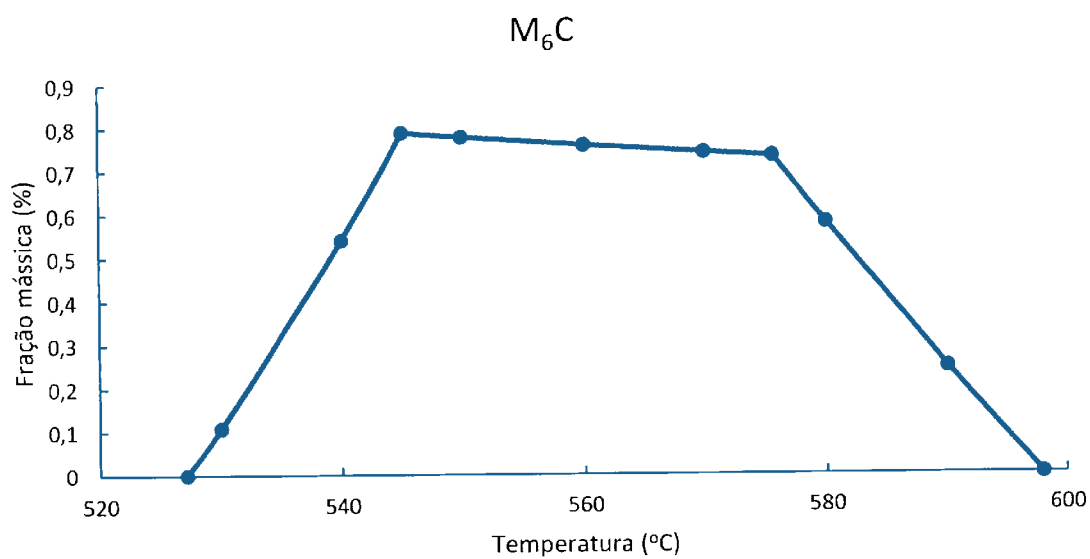
**Figura 33** Fração mássica de equilíbrio da fase MC em função da temperatura obtida pelo Thermo-Calc (Hernández, 2014)



**Figura 34** Fração mássica de equilíbrio da fase  $M_{23}C_6$  em função da temperatura obtida pelo Thermo-Calc (Hernández, 2014)



**Figura 35 Fração mássica de equilíbrio da fase Chi em função da temperatura obtida pelo Thermo-Calc (Hernández, 2014)**



**Figura 36 Fração mássica de equilíbrio da fase  $M_6C$  em função da temperatura obtida pelo Thermo-Calc (Hernández, 2014)**

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1) O melhor procedimento experimental encontrado para levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica para as condições de material e eletrólito estudado é com utilização da célula eletrolítica plana. Este procedimento permite a determinação clara do potencial de pite.
- 2) O aumento do pH do eletrólito de 6,0 para 9,0 causa um aumento significativo do potencial de pite do aço inoxidável supermartensítico tratado em todas as temperaturas de revenimento consideradas.
- 3) O material que apresenta menor  $E_p$ , ou seja, mais afetado pela precipitação de fases ricas em cromo, é aquele revenido à temperatura de 650°C. Nesta temperatura, o grau de sensitização é o maior e, conseqüentemente, o potencial de pite obtido foi o menor. As fases ricas em cromo precipitadas nesta temperatura são o carboneto de cromo e a fase chi. Como agravante, esta última fase também é rica em molibdênio, que é fortemente responsável pela resistência à corrosão por pite.
- 4) Os materiais revenidos nas temperaturas de 550°C, 575°C e 600°C apresentaram potencial de pite superior ao revenimento de 650°C, e não apresentam diferenças significativas entre si. Nessas temperaturas, também ocorre a precipitação de carboneto de cromo e fase chi. No entanto, as menores temperaturas levam à diminuição da cinética de precipitação, com conseqüente diminuição da sensitização (perda localizada de

cromo) e menor empobrecimento em molibdênio, o que mantém o potencial de pite nos níveis encontrados.

5) O material revenido à temperatura de 625°C apresentou o maior potencial de pite. Provavelmente, isto acontece devido ao carboneto de molibdênio, que nesta temperatura não precipita, não empobrecendo a matriz neste elemento como ocorre nas temperaturas menores.

6) O material revenido à temperatura de 700°C apresentou maior potencial de pite do que a temperatura de 650°C sendo seu valor comparável àqueles das temperaturas mais baixas (550°C, 575°C e 600°C). Isto se deve ao processo de recuperação. Devido às maiores temperaturas, a cinética permite ao elemento difundir-se a partir da matriz até a região vizinha do precipitado, evitando que a área fique pobre no mesmo. Coerentemente, verificou-se que também o grau de sensitização diminuiu de 650° a 700°C.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Verificar as propriedades mecânicas para diferentes temperaturas de revenimento, procurando encontrar o melhor compromisso entre resistência mecânica, tenacidade, grau de sensitização e resistência à corrosão por cloreto.

Investigar tais propriedades para intervalos de temperatura de revenimento menores, como 625°C a 650°C, desde que as propriedades mecânicas sejam satisfatórias.

Investigar por microscopia eletrônica de varredura e transmissão a precipitação das fases encontradas na análise termodinâmica por programa Thermo-Calc.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso-Falleiros, N., Magri, M., & Falleiros, I. G. (1999). Intergranular Corrosion in a Martensitic Stainless Steel Detected by Electrochemical Tests. *Corrosion*, 55, 769-778.
- ASM Metals Handbook Vol. 1. (2005). *Properties and Selection Irons, Steel, and High-Performance Alloy*.
- Associação Brasileira do Aço Inoxidável. (09 de 06 de 2015). *Indústria de Petróleo e Gás*. Fonte: ABINOX: <http://www.abinox.org.br/aco-inox-petroleo-e-gas.php>
- Bastidas, J., Torres, C., Cano, E., & Polo, J. (2002). Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment. 44(3).
- Compton, R. G., & Sanders, G. H. (2002). *Electrode potentials*. Oxford University Press.
- Cordeiro, D. B. (2001). Influências de tratamento superficiais de nitretação e nitrocarbonetação, obtidos por plasma pulsando, sobre a resistência à corrosão do aço UNS G10350. *Tese de Mestrado*.
- Ferreira, J. S. (2005). Efeito da Fração Volumétrica de Martensita, Formada no Resfriamento Após Recozimento Intercrítico, no Grau de Estiramento, Propriedades Mecânicas e Estampabilidade de um Aço tipo AISI 430. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Minas Gerais.
- Fontana, M. G. (1985). *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill Book Company; 3rd edition.
- Hernández, J. W. (2014). Efeito da Temperatura de Revenimento sobre o Grau de Sensitização e Resistência à Corrosão por Pite de Aços Inoxidáveis Supermartensíticos contendo 13%Cr, 5%Ni, Com e Sem adições de Nb e Mo. São Paulo.
- Heuser, H., Jochum, C., & Tosch, J. (1999). Supermartensitic Stainless Steels., (pp. 150-159).
- Jin, S., & Atrens, A. (1990). *Appl. Phys.*, pp. 287-300.

- Kim, J. K., Kim, Y. H., Lee, B. H., & Kim, K. Y. (2011). New findings on intergranular corrosion mechanism of stabilized stainless steels. *56*(4).
- Leckie, H. P., & Uhlig, H. (1966). Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18–8 Stainless Steel. *113*(1262).
- Lippold, J. C., & Kotecki, D. J. (2005). *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*.
- Lothongkum, G., Chaikittisilp, S., & Lothongkum, A. (2014). XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic. *Applied Surface Science*, 202-209.
- Ma, X., Wang, L., Subramanian, S. V., & Liu, C. (2012). Studies on Nb Microalloying of 13Cr Super Martensitic Stainless Steel. *1161*.
- Ma, X., Zhou, C., Wang, L., Liu, C., Subramanian, S., & Oliveira, M. P. (2013). Role of Nb in 13Cr super-martensitic stainless steel. *Revista Escola de Minas*.
- Pardo, A., Merino, M., Coy, A., Viejo, F., Carboneras, M., & Arrabal, R. (2007). Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. *Acta Materialia*, 2239-2251.
- Petrobras. (09 de 06 de 2015). *Petrobras Magazine*. Fonte: Superligas para o pré-sal: <http://www.petrobras.com/pt/magazine/post/superligas-para-o-pre-sal.htm>
- Pourbaix, M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*.
- Sedriks, A. J. (1996). *Corrosion of Stainless Steels*. John Wiley & Sons, Inc.
- Szklarska-Smialowska, Z. (1971). Review of Literature on Pitting Corrosion Published since 1960. *Corrosion*, pp. 222-233.
- Szklarska-Smialowska, Z. (1986). *Pitting Corrosion of Metals*. National Association of Corrosion Engineers.
- Szklarska-Smialowska, Z. (2002). Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. *44*(5).
- Szklarska-Smialowska, Z. (2005). *Pitting and Crevice Corrosion*. NACE International.

Tschiptschin, A. P., Goldenstein, H., & Sinátora, A. (1988). *Metalografia dos Aços*. São Paulo: Associação Brasileira de Metais.

Zanetic, S. T., & Alonso-Falleiros, N. (s.d.). Determinação do Grau de Sensitização de Aços Inoxidáveis. *Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo*.