

# RELAÇÃO ENTRE GRAU DE ENCRUAMENTO E CORROSÃO POR PITE EM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO<sup>1</sup>

Daniella Caluscio dos Santos<sup>2</sup>  
Rodrigo Magnabosco<sup>3</sup>

## Resumo

Neste trabalho estudou-se a resistência à corrosão por pite do aço UNS S30100 em solução de 0,1M NaBr, verificando a influência do grau de encruamento deste aço, e conseqüente formação de martensita induzida por deformação (MID), no comportamento eletroquímico e na morfologia dos pites formados após polarização cíclica na solução mencionada. Para isso realizou-se tração de corpos-de-prova do aço previamente recozido, obtendo-se amostras de 5 a 38% de deformação plástica uniforme. Avaliou-se a fração volumétrica de MID formada com auxílio de ferritoscópio. Ensaio de polarização cíclica foram realizados para caracterizar a corrosão por pite do material, em amostras polidas, obtendo-se o potencial de pite, de proteção e a potência de repassivação dos pites formados em função do grau de encruamento. Observou-se aumento da fração volumétrica de MID em função do aumento do grau de encruamento do material, e não foram observadas diferenças significativas na resistência à corrosão do material em função do mesmo. Nas amostras mais deformadas percebeu-se próximo ao potencial de pite zonas de instabilidade de corrente, provavelmente provocadas pela formação de pites instáveis. Os pites formaram-se preferencialmente em inclusões do material, não se observando influência do grau de deformação ou da formação de MID na formação dos mesmos.

**Palavras-chave:** Corrosão por pite; Aço inoxidável austenítico; Encruamento; Martensita induzida por deformação.

## RELATIONSHIP BETWEEN WORK HARDENING AND PITTING CORROSION OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL

### Abstract

The objective of this work is the study of pitting corrosion resistance of UNS S30100 stainless steel in 0,1M NaBr solution, evaluating the influence of work hardening and the strain induced martensite (MID) formation in the electrochemical behavior and pit morphology after cyclic polarization in the mentioned solution. Tensile tests were made with annealed test specimens up to 5 to 38% of uniform plastic deformation. The volumetric fraction of MID was measured with ferritscope. Cyclic polarization was conducted to characterize pitting corrosion of the material in polished surfaces, determining corrosion, pit and protection potentials and repassivation power of the formed pits as a function of work hardening. The volumetric fraction of MID increases with increasing deformation level and there is no significant difference in corrosion resistance as a function of work hardening. In high deformed samples instabilities in the current density were registered near the pitting potential, probably related to the instable pitting formation. The pits were formed preferentially in inclusions, and there is no influence of cold working and the MID formation on their formation.

**Key words:** Pitting corrosion; Austenitic stainless steel; Work-hardening; Strain induced martensite.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

<sup>2</sup> *Engenheira Química, daniellacaluscio@gmail.com*

<sup>3</sup> *Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrmagn@fei.edu.br*

## 1 INTRODUÇÃO

O objetivo deste projeto é a determinação dos potenciais de pite, de proteção, de corrosão e a potência de repassivação do aço UNS S30100 em solução 0,1M de brometo de sódio (NaBr), verificando a influência do grau de encruamento do aço em estudo nestas variáveis e na morfologia dos pites formados após polarização cíclica na solução mencionada.

### 1.1 Aços inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são assim denominados, pois apresentam a fase austenita (estrutura cúbica de face centrada do ferro) estável inclusive em temperaturas inferiores à temperatura ambiente. Dentre os aços inoxidáveis mais comuns, o aço UNS S30100 de composição química 16-18%Cr – 6-8%Ni – <2%Mo – <1%Si – 0,15%C, foi desenvolvido para aplicações que demandem resistência à corrosão e alta resistência mecânica. Este aço quando sofre deformação plástica apresenta endurecimento não só devido ao encruamento, mas também devido à formação de martensita induzida por deformação (MID) - cúbica de corpo centrado e ferromagnética - principalmente a baixas temperaturas.<sup>(1)</sup> Segundo Washko e Aggen<sup>(2)</sup> o aço UNS S3010 possui a capacidade de aumentar seu limite de resistência à tração de 750 MPa na condição recozida para 1300 MPa quando altamente deformada devido à formação de MID.

### 1.2 Corrosão por Pite

Corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada que produz perfurações no material de pequena extensão, razoável profundidade e que é considerado um dos tipos mais temidos de corrosão, pois nem sempre sua identificação pode ser feita por inspeção visual.<sup>(3)</sup> Ocorre devido à quebra da película passiva – característica dos aços inoxidáveis – pela ação de íons agressivos, principalmente os haletos, devido à facilidade com que estes íons penetram na mesma e substituem moléculas de água, expondo a superfície do metal. Visando balancear as cargas elétricas do sistema, ocorre a migração de ânions (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, dentre outros) para o local da quebra formando um composto metálico, o qual é hidrolisado, e aumentando a concentração de íons hidroxônio (H<sup>+</sup>) no meio, reduzindo substancialmente o pH do local. Isto faz com que a taxa de corrosão aumente, fazendo com que haja também o aumento da concentração de íons agressivos no sistema, fazendo da corrosão por pite um processo autocatalítico (1). Devido à quebra da passividade pela formação do pite, ocorre um aumento da densidade de corrente, que pode ser observado mais claramente numa curva de polarização. Nesta, o potencial em que ocorre a quebra da passividade é chamado de potencial de pite (E<sub>pite</sub>), e quanto maior o seu valor, maior a resistência à corrosão por pite do material no meio em estudo.

### 1.3 Influência da Transformação Martensítica na Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Alguns autores afirmam que formação de MID num aço inoxidável austenítico diminui sua resistência à corrosão. Peguet, Malki e Baroux<sup>(4)</sup> afirmam que por deformação à frio tanto a espessura quanto a composição da película passiva podem ser alteradas. Os mesmos autores registram uma queda no potencial de pite

em ensaios potenciodinâmicos para solução 0,5 M NaCl com o aumento no grau de encruamento. Kumar, Mahato e Singh<sup>(5)</sup> afirmam que numa solução 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para altas deformações, e conseqüentemente para altas frações de MID, não há mudanças significativas no comportamento eletroquímico do aço AISI 304L, onde o efeito adverso da tensão residual de tração em altas deformações não afeta a cinética de corrosão durante a passivação em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Porém para baixas deformações, tensões de tração residuais deterioram o comportamento eletroquímico do aço estudado. Já para soluções de 0,1N NaCl, a variação de E<sub>pite</sub> em função do grau de encruamento não tem uma correlação direta com a porcentagem de MID, porém para baixas deformações, tensões de tração residuais diminuem o valor de E<sub>pite</sub>.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Barras de 19,5mm de diâmetro foram cortadas e usinadas na forma de corpos-de-prova para ensaios de tração segundo a norma ASTM E8M-04.<sup>(6)</sup> A composição química do material estudado é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química em % massa do aço UNS S30100 em estudo.

C	Cr	Si	Mo	Ni	Mn	S	P	Fe
0,046	17,66	0,28	0,25	7,91	1,44	0,029	0,026	balanço

As amostras foram recozidas por 8 horas a 1200°C em forno poço com atmosfera de N<sub>2</sub> para evitar oxidação excessiva, com posterior resfriamento em água para evitar precipitação de carbonetos e eliminar a presença de fases induzidas por deformação no material.<sup>(7)</sup> A fim de se obter vários graus de encruamento nas amostras recozidas, foi realizado ensaio de tração obtendo-se amostras de 5%, 10%, 20%, 30% e 38% de deformação plástica uniforme.

A quantificação da fração volumétrica de MID foi feita por ferritoscópio FISCHER modelo MP30, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita e calibrado com auxílio de padrões. Para cada amostra foram feitas 15 medições.

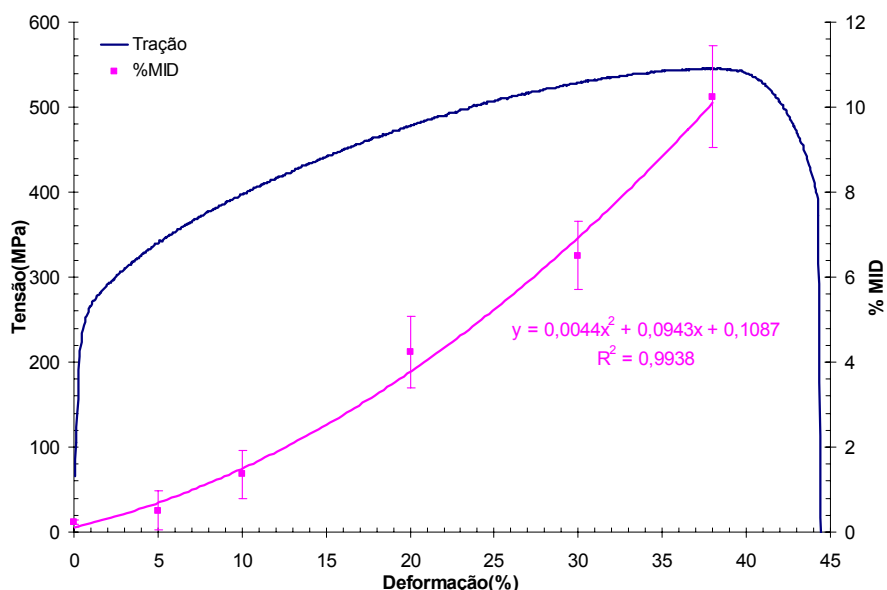
Foram confeccionados corpos-de-prova para ensaios eletroquímicos a partir dos corpos-de-prova de tração. Para isto as amostras de diferentes deformações foram embutidas em resina termofixa de cura a quente com superfície de observação correspondente à seção longitudinal dos corpos-de-prova de tração. A seguir as amostras sofreram lixamento até a granulometria de 600 *mesh* e polimento com pasta de diamante até 1µm. Estes mesmos corpos-de-prova foram utilizados na caracterização microestrutural por microscopia óptica, após ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico a 6 V<sub>CC</sub> por 30 segundos.

Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos em solução 0,1M de brometo de sódio (NaBr) - preparada com reagente padrão analítico e água destilada e deionizada - naturalmente aerada em temperatura 22±2°C. A solução de NaBr foi utilizada em detrimento de solução contendo NaCl, mais comum em estudos de corrosão por pite, pois trabalhos anteriores indicam grande agressividade de soluções contendo NaCl para o aço em estudo, sendo a solução contendo brometos menos agressiva, o que facilita a determinação dos potenciais característicos da corrosão por pite.<sup>(8,9)</sup> Após no máximo cinco ensaios as soluções foram descartadas para evitar contaminações. O ensaio teve seu início cinco minutos após a imersão partindo-se do potencial de circuito aberto. Foi realizada a varredura contínua com

velocidade de 1 mV/s, revertendo-se o sentido de varredura quando atingida a densidade de corrente de  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.

### 3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

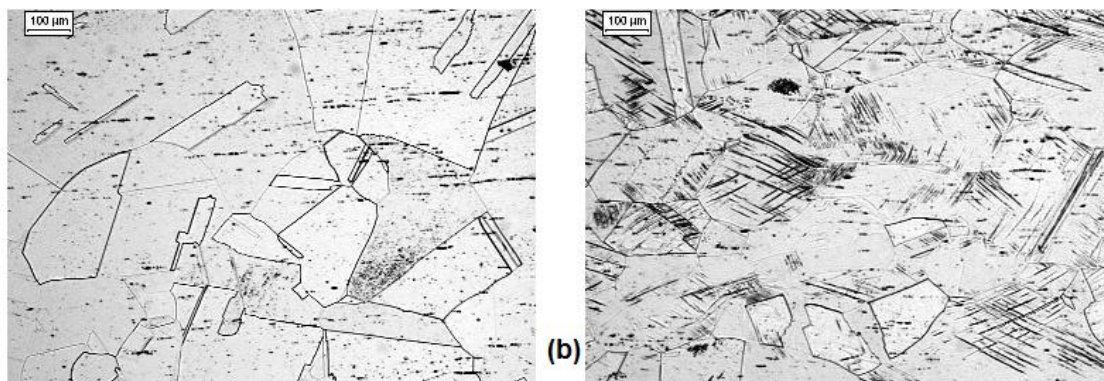
A Figura 1 traz a variação da fração de MID, e a tensão aplicada em ensaio de tração em função da deformação. Nota-se que como afirmam Mészáros e Prohászka,<sup>(7)</sup> conforme ocorre um aumento da deformação plástica uniforme há um aumento da fração de MID, e que o surgimento da mesma não tem efeito no nível de tensão do corpo-de-prova .



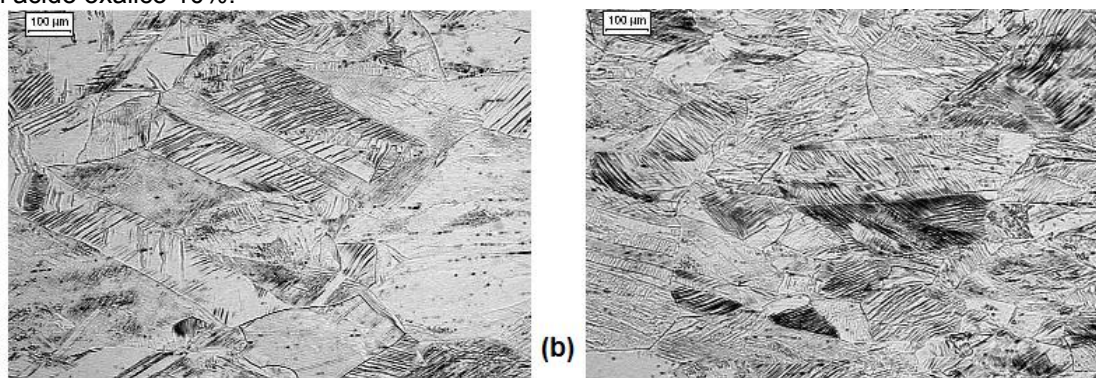
**Figura 1.** Gráfico comparativo apresentando variação da fração de MID, e a tensão aplicada em ensaio de tração em função da deformação.

Após preparação metalográfica e ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%, obtiveram-se as micrografias das Figuras 2 e 3. Na amostra solubilizada (2(a)) os grãos apresentados são isentos de linhas de deformação. Já nas demais micrografias linhas de deformação podem ser observadas, apresentando microestruturas com típica presença de MID.

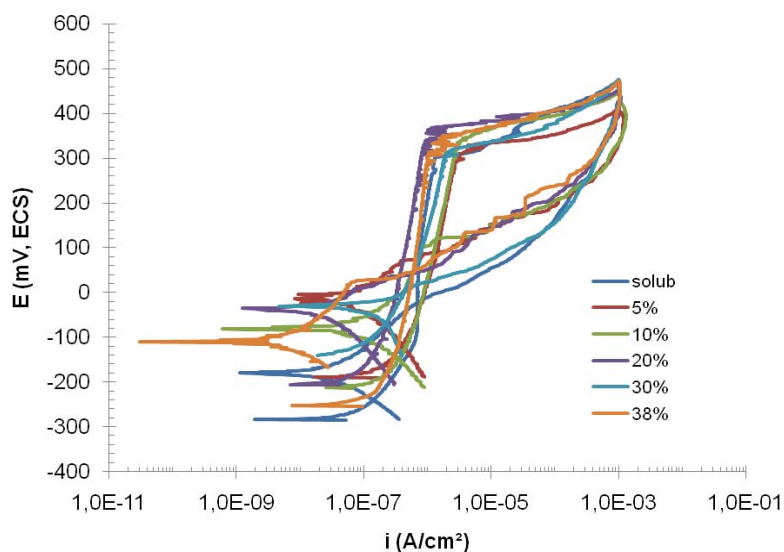
Através de ensaio de polarização cíclica foram obtidas as curvas de polarização típicas apresentadas na Figura 4. Na Tabela 2 verificam-se os valores dos potenciais de corrosão ( $E^*$ ), de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), de proteção ( $E_{\text{prot1}}$  e  $E_{\text{prot2}}$ ) e a potência de repassivação dos pites formados ( $U$ , ou a área do laço de histerese formado nas curvas de polarização) para diferentes deformações. Observa-se que estas variáveis não sofrem variações significativas em função do grau de encruamento.



**Figura 2.** Micrografias de amostras do aço UNS S30100 (a) solubilizada, (b) 10% Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.



**Figura 3.** Micrografias de amostras do aço UNS S30100 (a) 20%, (b) 38% de deformação. Ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%.

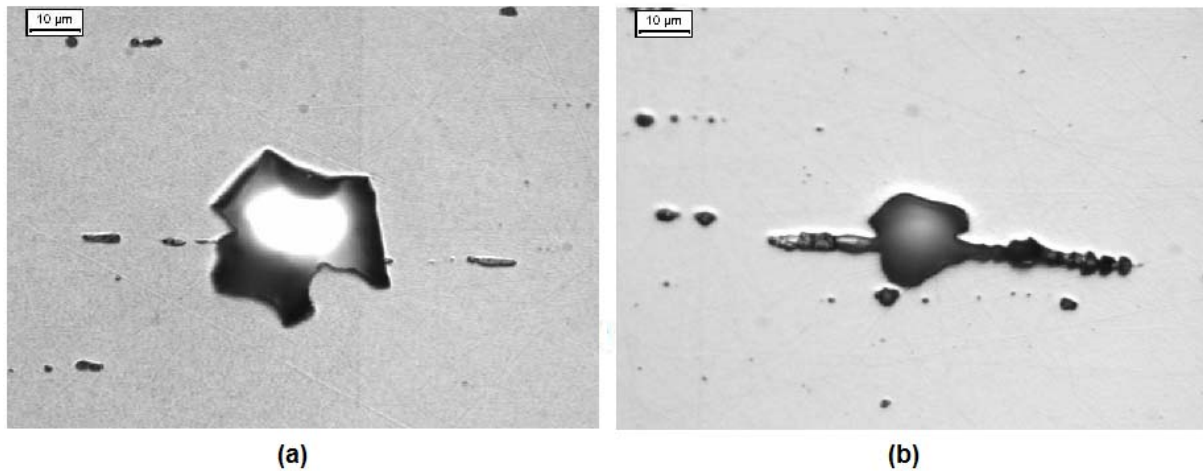


**Figura 4.** Curvas de polarização típicas do aço UNS S30100 em solução 0,1M NaBr para diferentes graus de encruamento.

**Tabela 2.** Potenciais de corrosão ( $E^*$ ), de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), de proteção ( $E_{\text{prot1}}$ ,  $E_{\text{prot2}}$ ), e potência de repassivação ( $U$ ) na polarização cíclica em 0,1M NaBr.

Deformação	Solubilizada	5%	10%	20%	30%	38%
$E^*$ (mV <sub>ECS</sub> )	-218±54	-201±40	-194±19	-208±40	-210±57	-201,7±62
$E_{\text{pite}}$ (mV <sub>ECS</sub> )	345±24	310±59	335±52	333±40	350±23	297,2±15
$E_{\text{prot1}}$ (mV <sub>ECS</sub> )	74±65	68±25	81±17	16±99	47±78	78,7±50
$E_{\text{prot2}}$ (mV <sub>ECS</sub> )	-106±55	-61,8±62	-83±91,8	-29±54	-68±48	-60±84
$U$ (W/s)	0,13±0,02	0,1±0,06	0,15±0,07	0,1±0,04	0,16±0,07	0,11±0,02

Após a polarização, os corpos-de-prova tiveram sua superfície analisada por microscopia óptica a fim de verificar a morfologia dos pites formados. Verificou-se que a morfologia dos pites formados é irregular e que estes se formaram principalmente em inclusões do material como apresentado na Figura 5.



**Figura 5.** Micrografias das amostras do aço UNS S30100 após ensaio de polarização cíclica em solução 0,1M NaBr mostrando a formação de pites em inclusões (a) pite na amostra solubilizada; (b) pite formado em inclusão alinhada na amostra com 10% de deformação.

Para a verificação da formação preferencial de pites em inclusões, realizou-se ensaio de polarização potenciodinâmica em solução de 0,1M NaBr, iniciando-se no potencial de circuito aberto ( $E_{corr}$ ) a 1 mV/s; o ensaio foi interrompido logo após o registro de  $E_{píte}$  para verificação da formação preferencial dos pites em inclusões, obtendo-se a morfologia apresentada na Figura 6, mostrando o início da formação de um pite em inclusão.



**Figura 6.** Pite (indicado pela seta) se formando em inclusão (cinza clara) - amostra de 38% deformação após polarização potenciodinâmica em solução 0,1M NaBr.

#### 4 DISCUSSÃO

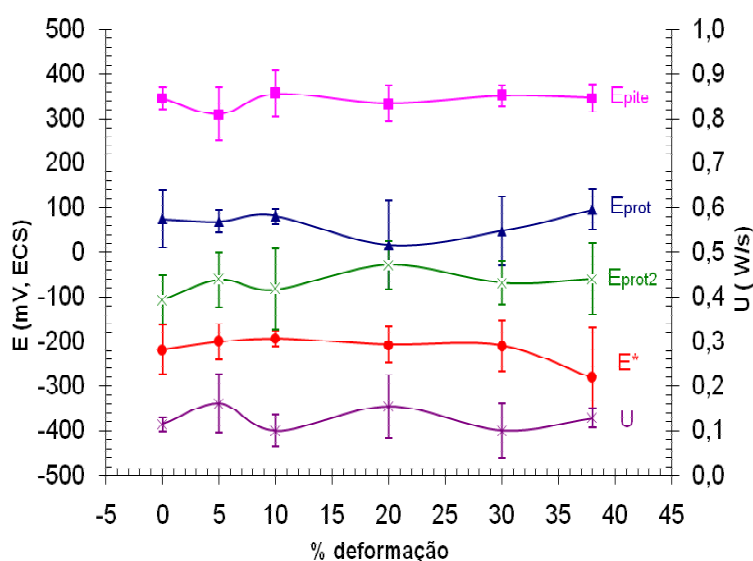
Pelo gráfico da Figura 1 percebe-se que para o aço inoxidável UNS S30100 registra-se uma porcentagem significativa de MID já para 5% de deformação, e que esta aumenta conforme há um aumento do grau de encruamento das amostras.

Com os dados experimentais obtidos a partir de polarização cíclica pôde-se obter o gráfico da Figura 7 o qual mostra que o potencial de pite não apresenta variações



consideráveis em função do grau de encruamento e sendo assim para as deformações testadas, os valores de potencial de pite, e portanto a resistência à corrosão destes dois materiais à formação de pites frente à uma solução de NaBr 0,1M, são independentes do grau de encruamento.

No gráfico apresentado na Figura 7, observa-se que além dos potenciais de pite, os potenciais de corrosão registrados nos ensaios de polarização não sofrem variação significativa em função do grau de encruamento das amostras ensaiadas. Os potenciais de proteção ( $E_{\text{prot1}}$  e  $E_{\text{prot2}}$ ) apresentados na mesma figura apresentam um perfil aproximadamente constante (considerando-se o desvio padrão das medidas) em função do grau de encruamento. No entanto para a deformação de 20% nota-se uma leve diminuição no  $E_{\text{prot1}}$ , bem como um aumento no  $E_{\text{prot2}}$ , em relação às demais amostras. Este comportamento pode ter sido registrado devido à não-uniformidades das amostras ensaiadas, particularmente devido à um alto desvio-padrão nas medidas de  $E_{\text{prot1}}$  para as amostras de 20% de deformação, e altos valores de desvio padrão para todas as medidas de  $E_{\text{prot2}}$ . A potência de repassivação dos pites formados ( $U$ ) também se apresenta aproximadamente constante em função do grau de encruamento das amostras ensaiadas. Conclui-se deste modo que o grau de encruamento, e portanto a formação de MID, não influenciam diretamente a resistência à corrosão do aço estudado. Observa-se do mesmo modo que embora haja a possibilidade de formação de martensita  $\epsilon$  (paramagnética) de estrutura hexagonal, e que embora suas quantidades não tenham sido medidas neste trabalho, uma eventual presença desta também não apresenta influência na resistência à corrosão por pite do aço em estudo, conforme os dados apresentados.

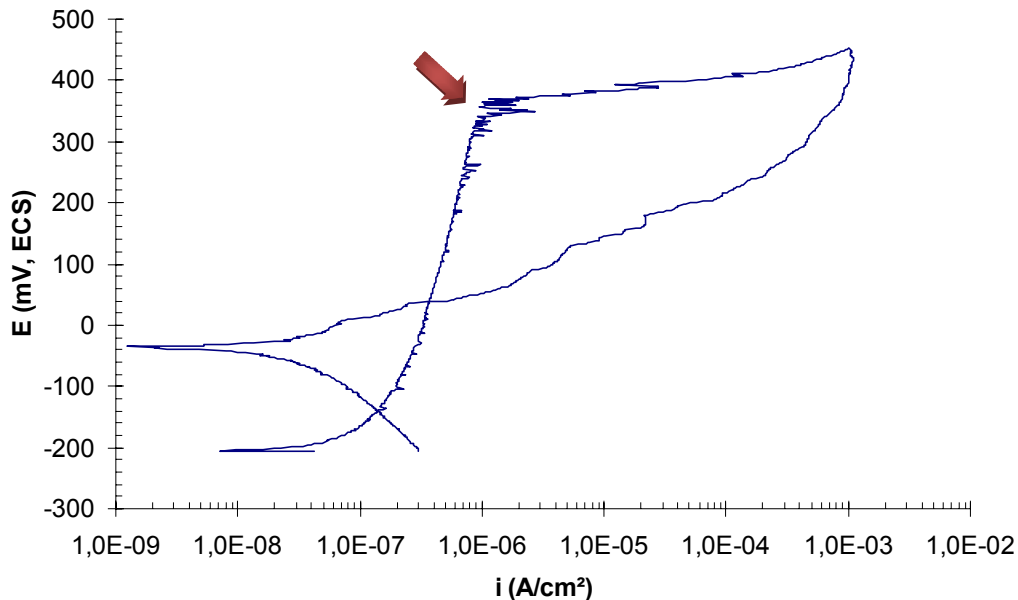


**Figura 7.** Perfil dos potenciais de corrosão ( $E^*$ ), de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), de proteção ( $E_{\text{prot1}}$  e  $E_{\text{prot2}}$ ) e da potência de repassivação ( $U$ ) em função do grau de encruamento do aço inoxidável austenítico UNS S30100.

Porém, analisando-se as curvas de polarização obtidas percebe-se que para os aços mais deformados (20% a 38% de deformação), foram registradas próximo à região do potencial de pite oscilações de densidade de corrente no sistema, provavelmente provocadas pela formação de pites instáveis. Quando há a formação de pites instáveis registra-se uma oscilação crescente ao final do trecho estável de densidade de corrente. Quando ao fim desta zona de instabilidade ocorre o aumento da densidade de corrente, há a formação de pites estáveis. Este comportamento é

apresentado em maior detalhe na Figura 8, para a amostra com 20% de deformação.

Outra característica importante de ser destacada é o fato de os pites presentes nas amostras após polarização cíclica 0,1M NaBr ocorrerem preferencialmente em inclusões como mostrado nas Figuras 4 e 5, e em menor quantidade nos contornos de grão do material. As inclusões são locais preferenciais para o desenvolvimento de pites, diminuindo a resistência do material à corrosão.



**Figura 8.** Curva de polarização potenciodinâmica cíclica em solução 0,1 M NaBr para amostra com 20% de deformação. A seta indica a oscilação de densidade de corrente provavelmente provocada pela formação de pites instáveis.

## 5 CONCLUSÕES

- ✓ Há formação de martensita induzida por deformação (MID) em quantidades significativas a partir de 5% de deformação por tração para o aço inoxidável austenítico UNS S30100, sendo que a fração de martensita formada aumenta com o aumento do grau de encruamento do material.
- ✓ O potencial de pite, e portanto a resistência à corrosão deste material à formação de pite em solução de NaBr 0,1M não é influenciada pela formação de MID.
- ✓ Embora não haja variação significativa nos potenciais de pite registrados, para as amostras com maiores deformações, próximo ao potencial citado percebeu-se uma oscilação de densidade de corrente que pode ser resultado da formação de pites instáveis no material.
- ✓ O grau de encruamento, e conseqüentemente a presença de MID, também não apresenta influência significativa nos potenciais de proteção, bem como na potência de repassivação do aço UNS S30100 em solução 0,1M NaBr.
- ✓ Os pites formados ocorreram preferencialmente em inclusões presentes no material em estudo.



## REFERÊNCIAS

- 1 SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. New York : Wiley-Interscience, 1996, p.1-24.
- 2 WASHKO, S.D.; AGGEN, G. **Wrought Stainless Steel**. In: Metals Handbook. ASM Metals Park: Ohio, 1990. p. 889.
- 3 SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. **Duplex stainless steels – a tale of two phases**. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park: Ohio, 1982 p. 693-756.
- 4 PEGUET, L.; MALKI, B.; BAROUX, B. **Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steel**. Corrosion Science, Houston, v.49, fev. 2007. p. 1933-1948.
- 5 KUMAR; B.R.; MAHATO, B.; RAGHUVIR, S. **Influence or Cold-Worked Structure of Electrochemical Properties of Austenitic Stainless Steels**. Metallurgical and Materials Transactions A., v.38A, set. 2007, p.2085-2094.
- 6 ASTM E 8M-04, “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials[Metric] ”, **ASTM – American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, USA, 2001, pp.1-24.
- 7 MÉSZAROS,I.; PROHÁSZKA,J. **Magnetic investigation of the effect of  $\alpha'$ -martensite on the properties of autenitic stainless steel**. Journal of Materials Processing Technology, v.161, 2005, p.162-168.
- 8 MAGNABOSCO, R.; BRUNO, D. **Influência do tamanho de grão na corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNS S30100 em soluções de NaCl e NaBr**. In: 61 Congresso Anual da ABM, 2006, Rio de Janeiro. 61 Congresso Anual da ABM - anais. São Paulo : ABM, 2006. p. 244-251.
- 9 GUO, R.; IVES, M.B. **Pitting Susceptibility of Stainless Steels in bromide Solutions at Elevated Temperatures**. Corrosion Science, Houston, v.46, n.2, p.125-129, fev.1990.