

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS  
AVANÇADOS**

**Juliana Sarango de Souza**

**ESTUDO DA CORROSÃO POR PITE DO AÇO AISI 409**

**Santo André - SP**

**2016**



Juliana Sarango de Souza

## ESTUDO DA CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 409

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados. Linha de Pesquisa: Corrosão em aços inoxidáveis.

Orientador: Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes

Santo André – SP

2016

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Souza, Juliana Sarango de  
Estudo da corrosão por pite do aço inoxidável AISI 409 /  
Juliana Sarango de Souza. — 2016.

136 fls. : il.

Orientador: Renato Altobelli Antunes

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC,  
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais  
Avançados, Santo André, 2016.

1. Aço AISI 409. 2. Aço inoxidável ferrítico. 3. Corrosão por  
pite. 4. Corrosão localizada. I. Altobelli Antunes, Renato. II.  
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais  
Avançados, 2016. III. Título.

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**Santo André, 07 de junho de 2016.**

**Assinatura do autor:** \_\_\_\_\_



**Assinatura do orientador:** \_\_\_\_\_





**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**

**Fundação Universidade Federal do ABC**

**Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados**

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP

CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

ppg.nanomat@ufabc.edu.br

**FOLHA DE ASSINATURAS**

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Juliana Sarango de Souza, realizada em 2 de maio de 2016:

Prof.(a) Dr.(a) **Renato Altobelli Antunes** (UFABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Alejandro Andres Zuniga Paez** (UFABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Isolda Costa** (IPEN) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Carlos Triveño Rios** (UFABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Sérgio Luiz de Assis** (Centro Tecnológico da Marinha) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes pela oportunidade.

À equipe do laboratório didático Arnaldo, Guilherme, Lilian, Marília, Osmando, Rogério e Wilson pela disponibilidade em ajudar.

Aos Professores que lecionaram e contribuíram com o meu aprendizado.

Ao Msc. Silvano Leal dos Santos por apresentar a oportunidade.

À Mainã pelas informações e dicas. Obrigada pela análise química.

Ao Prof. Dr. Nelson Lima Batista e Msc. Renê Ramos de Oliveira do IPEN e Prof. Dr. Roosevelt Droppa Jr. da UFABC pelas análises por difração de raios X.

Ao Dr. Isaac Jamil Sayeg do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Daniel pelo auxílio com as imagens por MEV.

Ao meu amigo Almir pelas conversas instrutivas.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

À UFABC pela disponibilidade de equipamentos e estrutura.

# **ESTUDO DA CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 409**

**Juliana Sarango de Souza**

## **RESUMO**

Os aços inoxidáveis são susceptíveis à corrosão por pite quando expostos à ambiente contendo íons agressivos. Esse fenômeno ocorre devido à quebra do filme passivo. O material estudado neste trabalho foi o aço inoxidável AISI 409. O comportamento de corrosão e a estabilidade do filme passivo foram investigados por ensaios eletroquímicos, utilizando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, análise de Mott-Schotky e cronoamporometria. Os testes foram realizados em solução de 0,1 M de NaCl. Os pites formados foram visualizados por microscopia confocal a laser e tiveram suas dimensões medidas. Análise com MEV da amostra antes e após o ensaio de polarização foi realizado e locais de ocorrência dos pites foi registrado. Foram analisadas amostras na condição como-recebida e na condição solubilizada. O tratamento de solubilização foi realizado na temperatura de 1100 °C por 30 minutos, com o objetivo de homogeneizar a microestrutura dos materiais. Os resultados obtidos foram analisados e discutidos, dando ênfase para a compreensão do processo de corrosão por pite do aço inoxidável AISI 409 nas condições como-recebida e solubilizada. Foi verificada a presença de precipitados ricos em titânio nas amostras. Na amostra como-recebida, os precipitados compostos por Ti (C,N) colaboraram para o início da corrosão localizada. Na amostra solubilizada os precipitados foram identificados como TiN e a ocorrência da corrosão por pite foi dificultada.

**Palavras-chave:** AISI 409, aço inoxidável ferrítico, corrosão por pite, corrosão localizada.



# **PITTING CORROSION STUDY OF AISI 409 STAINLESS STEEL**

**Juliana Sarango de Souza**

## **ABSTRACT**

Stainless steels are susceptible to pitting corrosion when exposed to environment containing aggressive ions. This phenomenon occurs due to the breakdown of the passive film. Stainless steel AISI 409 was studied in this work. The corrosion behavior and the stability of the passive film were investigated by electrochemical tests, using electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, Mott-Shottky analysis and chronoamperometry measurements. The tests were carried out in NaCl 0.1 M solution. The pits formed were observed and measured by confocal laser scanning microscopy. SEM images were carried out before and after the potentiodynamic polarization and the regions associated with pitting formation were recorded. Samples were analyzed in the as-received and solutionized conditions. The solution annealing treatment was performed at 1100 °C for 30 minutes in order to homogenize the microstructure of the materials. The results obtained were analyzed and discussed, giving emphasis to the understanding of the pitting corrosion behavior of the AISI 409 stainless steel in the as-received and solutionized states. The presence of titanium-rich precipitates in the samples was checked. In the as-received state, Ti (C,N) precipitates have contributed to the onset of pitting corrosion. For the solution annealed samples the precipitates were identified as TiN and the occurrence of pitting corrosion was difficult.

**Keywords:** AISI 409, ferritic stainless steel, pitting corrosion, localized corrosion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Aço AISI 409 (a) e aço AISI 304 (b) após ensaios eletroquímicos em 0,5 M de NaCl. Sem ataque. Aumento 50x. Imagens obtidas por microscópio óptico. ....	31
Figura 2. Representação das bandas de energia e nível de impureza para um semiconductor tipo-n (a) e tipo-p (b). ....	40
Figura 3. Mecanismo sugerido de penetração do íon agressivo ( $\text{Cl}^-$ ). $V_{\text{Fe}}''$ é a vacância catiônica de carga efetiva -2. Fe(óxido) representa o cátion dentro do sítio catiônico (McCafferty, 2010). ....	46
Figura 4. Mecanismo de afinamento do filme passivo (McCafferty, 2010). ....	47
Figura 5. Mecanismo de ruptura do filme passivo (McCafferty, 2010). ....	47
Figura 6. Representação do mecanismo de propagação do pite (McCafferty, 2010). ....	48
Figura 7. Variação da corrente com o tempo medidos a 650 mV em 0,005 M de NaCl junto as radiografias correspondentes a cada tempo (Ghahari, et al., 2015). ....	50
Figura 8. Curva corrente x tempo. Os picos de corrente representam pites metaestáveis do aço AISI 315 em +0,4V (Scully, et al., 2008). ....	51
Figura 9. Curva transiente devido à propagação do pite metaestável no aço 304 em + 0,35 V (Tian, et al., 2014). ....	51
Figura 10. Curvas transientes corrente x tempo do aço carbono em $\text{NaHCO}_3$ e $\text{NaNO}_2$ (Tang, et al., 2008). ....	52
Figura 11. Curva formada pela dissolução de MnS (Zhang, et al., 2015). ....	53
Figura 12. Esquema do mecanismo de corrosão por pite sob camada fina solução eletrolítica (Tsutsumi, et al., 2007). ....	57
Figura 13. Imagem por MEV mostrando os precipitados formados pelo processo VOD (a) e AOD (b) (Ha, et al., 2007). ....	59
Figura 14. Precipitados de titânio formados na liga de aço inoxidável ferrítico (Michelic, et al., 2015). ....	60
Figura 15. Precipitados aglomerados envoltos por camadas. Imagens obtidas por microscópio óptico. (Michelic, et al., 2015). ....	61
Figura 16. Precipitados envoltos por camadas. Imagens obtidas por microscópio óptico. (Michelic, et al., 2015). ....	61
Figura 17. Ilustração esquemática do óxido-(Mg,Al,Ca) na iniciação do pite e propagação no ambiente contendo íon cloreto e enxofre (Zheng, et al., 2013). ....	63

Figura 18. Representação esquemática das amostras (a) como-recebida e (b) solubilizada com as impressões feitas com microdurômetro. A área em destaque representa a área em que foi realizado o ensaio eletroquímico e a varredura com o MEV. ....	68
Figura 19. Difrátogramas do aço AISI 409 nas condições como-recebida e solubilizada.....	69
Figura 20. Micrografias do aço AISI 409 nas condições (a) como-recebida e (b) solubilizada. Microscópio óptico. Aumento 200 x. ....	70
Figura 21. Imagens obtidas por MEV; modo de elétrons retroespalhados em (a) como-recebida e (b) solubilizada.....	71
Figura 22. Micrografia obtida por MEV da amostra como-recebida evidenciando alguns precipitados. Modo de elétrons retroespalhados. ....	72
Figura 23. Espectros de EDS dos precipitados da amostra como-recebida e indicados na Figura 22. ....	73
Figura 24. Micrografia obtida por MEV da amostra solubilizada evidenciando alguns precipitados. Modo de elétrons retroespalhados.....	74
Figura 25. Espectros de EDS dos precipitados formados na amostra solubilizada e indicados na Figura 24. ....	75
Figura 26. Micrografias do aço como-recebido (a) e solubilizado (b). Sem ataque. Aumento 500x. ....	76
Figura 27. Diagramas de Nyquist para o aço AISI 409 na condição como-recebida em soluções com diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente.....	77
Figura 28. Diagramas de Bode ângulo de fase (a) e módulo de impedância (b) do aço AISI 409 na condição como-recebida. Dados obtidos em soluções com diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente. ....	78
Figura 29. Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em soluções com diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente para o aço AISI 409 na condição como-recebida. ....	79
Figura 30. Imagens obtidas por microscópio confocal a laser dos pites formados no aço AISI 409 em (a) 0,01 M; (b) 0,1 M e (c) 0,5 M de NaCl. ....	80
Figura 31. Imagem em 3D do pite formado no aço AISI 409 como-recebido em solução de 0,1 M (a) e 0,5 M (b) de NaCl à temperatura ambiente obtida por microscopia confocal a laser. ....	81
Figura 32. Diagramas de Nyquist para o aço AISI 409 na condição solubilizada em	

soluções de diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente. ....	82
Figura 33. Diagramas de Bode ângulo de fase (a) e módulo de impedância (b) do aço AISI 409 na condição solubilizada, em soluções de diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente. ....	83
Figura 34. Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em soluções com diferentes concentrações de NaCl do aço AISI 409 na condição solubilizada. ....	84
Figura 35. Curvas de cronoamperometria obtidas a 200 mV em solução de 0,5 M de NaCl para o aço na condição como-recebida e solubilizada. ....	86
Figura 36. Curvas de potencial versus tempo de imersão da amostra como-recebida e da amostra solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.....	88
Figura 37. Diagramas de Bode – ângulo de fase (a) e módulo da impedância (b) da amostra como-recebida e da amostra solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente. ....	89
Figura 38. Diagramas de Nyquist da amostra como-recebida e da amostra solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.....	90
Figura 39. Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados experimentais de EIE do aço AISI 409 em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente. ....	91
Figura 40. Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras como-recebida e solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.....	93
Figura 41. Gráficos de Mott-Schottky das amostras como-recebida e solubilizada em solução de NaCl 0,1 M à temperatura ambiente. ....	95
Figura 42. Curvas de cronoamperometria do aço 409 obtidas a 100 mV acima do potencial de circuito aberto das amostras como-recebida e solubilizada com área de aproximadamente 0,1 cm <sup>2</sup> em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente..	98
Figura 43. Curvas de cronoamperometria do aço 409 obtidas a 200 mV acima do potencial de circuito aberto das amostras como-recebida e solubilizada com área de aproximadamente 0,1 cm <sup>2</sup> em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente (a), com ampliação da curva em (b) da amostra como-recebida.....	99
Figura 44. Imagem da amostra solubilizada após ensaio cronoamperométrico a 200 mV acima do potencial de circuito aberto. (a) e (b) são ampliações de duas regiões que sugerem dissolução.....	100
Figura 45. Imagens da amostra como-recebida após ensaio cronoamperométrico a 200 mV acima do potencial de circuito aberto.....	101
Figura 46, Curvas de cronoamperometria do aço 409 obtidas a 100 mV acima do	

potencial aberto das amostras como-recebida e solubilizada com área de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$ em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente. ....	103
Figura 47. Curvas de cronoamperometria do aço 409 obtidas a 100 mV acima do potencial de circuito aberto das amostras como-recebida e solubilizada com área de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$ em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente. ....	104
Figura 48. Imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser de pite formado em uma amostra como-recebida: (a) 2D; (b) 3D.....	108
Figura 49. Imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser de um pite formado em uma amostra solubilizada: (a) 2D; (b) 3D.....	108
Figura 50. Aço 409 como-recebido após ensaio de polarização em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente (potencial final de 1,0 V), seguido de ataque químico para revelar região preferencial de dissolução. Imagens obtidas por microscópio confocal a laser em (a), (b) e (c) e por microscópio óptico em (d). Aumento estudado: 1000x. ....	110
Figura 51. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço 409 nas condições como-recebida e solubilizada em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente. O ensaio foi interrompido na mesma densidade de corrente, conforme indicado na figura. ....	111
Figura 52. Imagens obtidas por microscópio confocal a laser das amostras do aço 409 submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente e interrompido na mesma densidade de corrente:(a) como-recebida e (b) solubilizada. Aumento 200x.....	112
Figura 53. Imagem 3D obtido por microscopia confocal de varredura a laser do deslocamento do grão na amostra solubilizada após polarização potenciodinâmica em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente. ....	113
Figura 54. Microestrutura do aço AISI 409 solubilizado após ataque eletrolítico com ácido oxálico 10% (Souza, et al., 2015). Microscópio óptico. Aumento 100x.....	115
Figura 55. Micrografias de MEV do aço AISI 409 antes (a) e após (b) o ensaio de polarização potenciodinâmica; modo de elétrons secundários. Observar as três marcações com microdurômetro: centralizada acima e à esquerda; no lado direito inferior. ....	117
Figura 56. Região de dissolução na amostra como-recebida verificada por MEV. Em	

(a) e (c) são imagens da região antes do ensaio de corrosão. Em (b) e (d) são as imagens após o ensaio de corrosão. Primeira e segunda coluna correspondem às imagens nos modos de elétrons retroespalhados e secundários, respectivamente.

.....118

Figura 57. Precipitado com início de dissolução adjacente em (a). Imagem por MEV, modo de elétrons secundários. Espectro de EDS em (b).....119

Figura 58. Imagem por MEV do pite formado no aço na condição como-recebida. Imagem modo de elétrons retroespalhados. ....120

Figura 59. Imagem do cristal de nitreto de titânio presente no fundo do pite formado no aço na condição como-recebida (a). Modo de elétrons secundários. Aumento 15000x. Em (b) o espectro de EDS é apresentado. ....121

Figura 60. Micrografia de MEV do fundo do pite formado na amostra como-recebida (a). Modo de elétrons retroespalhados. Em (b), (c), (d) e (e) são apresentados os espectros de EDS das regiões indicadas em (a).....122

Figura 61. Micrografias de MEV da amostra solubilizada antes (a) e após (b) o ensaio de polarização potenciodinâmica. Aumento 60x. Modo de elétrons secundários. As marcações estão indicadas com as setas. ....124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química (% em peso) dos precipitados mostrados na Figura 13 (Ha, et al., 2007).....	59
Tabela 2. Composição química do material estudado.....	65
Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica para o aço AISI 409 na condição como-recebida.....	80
Tabela 4. Dimensões dos pites formados no aço AISI 409 na condição como-recebida após polarização potenciodinâmica em soluções de diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente. Dimensões medidas com um microscópio confocal a laser. ....	80
Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica em diferentes concentrações de NaCl para o aço AISI 409 na condição solubilizada. ....	84
Tabela 6. Valores estimados de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 39 para as amostras como-recebida e solubilizada. ....	92
Tabela 7. Média do potencial de pite, corrente passiva e faixa de passividade das amostras.....	94
Tabela 8. Densidade de dopantes do aço AISI 409 na condição como-recebida e solubilizada em 0,1 M de NaCl em temperatura ambiente.....	96
Tabela 9. Dimensões médias dos pites formados após o ensaio de polarização potenciodinâmica do aço 409 nas condições como-recebida e solubilizada em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente (potencial final de 1,0 V).....	105
Tabela 10. Dimensões dos pites formados nas amostras polarizadas até mesma densidade de corrente.....	112

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>31</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>33</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Breve histórico dos aços inoxidáveis .....</b>	<b>35</b>
3.1.1 Aços inoxidáveis ferríticos .....	36
<b>3.2 O filme passivo .....</b>	<b>37</b>
3.2.1 Mott-Schottky.....	39
<b>3.3 A corrosão por pite nos aços inoxidáveis .....</b>	<b>44</b>
3.3.1 O mecanismo de corrosão por pite.....	45
3.3.2 Pite metaestável .....	50
3.3.3 Outros estudos envolvendo a corrosão por pite .....	54
<b>3.4 O papel das inclusões no processo de corrosão por pite.....</b>	<b>56</b>
3.4.1 Sulfeto de manganês.....	56
3.4.2 Outras inclusões.....	58
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>65</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2 Caracterização.....</b>	<b>65</b>
4.2.1 Estrutura cristalina.....	65
4.2.2 Ensaios eletroquímicos.....	65
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	68
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>5.1 Caracterização microestrutural.....</b>	<b>69</b>
<b>5.2 Ensaios eletroquímicos.....</b>	<b>76</b>
5.2.1 Ensaios preliminares .....	76
5.2.2 Comportamento do aço AISI 409 como-recebido e solubilizado em 0,1 M de NaCl.....	87
5.2.3 Ensaios de Mott-Schottky .....	94



<b>5.3 Pites .....</b>	<b>97</b>
5.3.1 Pite metaestável .....	97
5.3.2 Pite estável.....	105
5.3.3 Região preferencial para a ocorrência de pites no aço AISI 409.....	116
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>127</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>129</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>131</b>

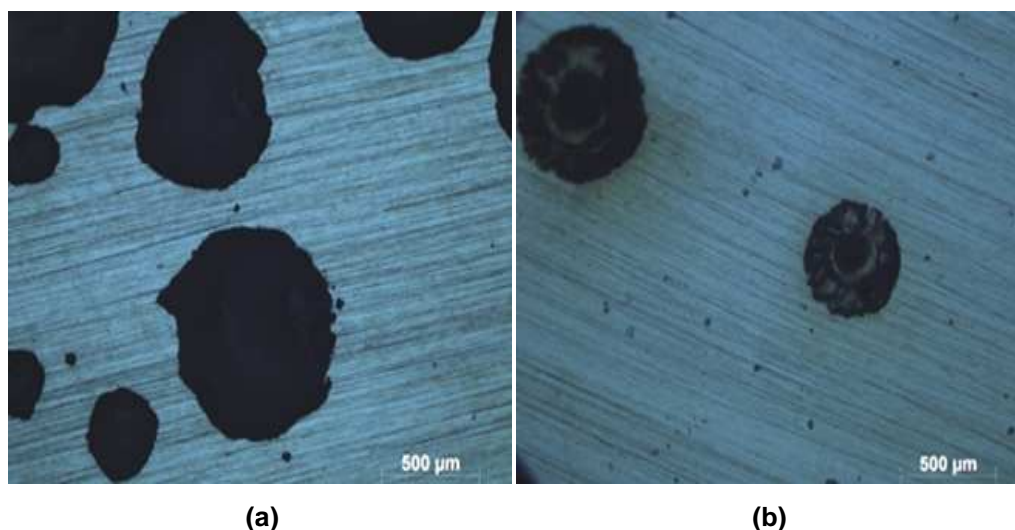
## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas ao cromo amplamente usadas devido à resistência à corrosão adequada em uma variedade de ambientes, aliada às propriedades mecânicas e facilidade de fabricação.

Para obterem a resistência à corrosão a quantidade mínima de cromo deve ser de 10,5% em massa (Washko, et al., 1990) e pode ser melhorada com outros elementos. Uma película protetora, chamada de camada passiva, é então formada na superfície do metal. Essa película deve ser contínua, não porosa, insolúvel e possuir a capacidade de regeneração na presença de oxigênio (Callister Jr., et al., 2013).

A quebra da camada passiva afeta a resistência à corrosão localizada e conduz à formação da corrosão por pite (Guo, et al., 2014). A presença de halogenetos no mesmo ambiente de emprego de um aço inoxidável leva à quebra do filme de passivação e impede sua recomposição, levando o metal à corrosão localizada (Silva, et al., 2006).

A corrosão por pite é caracterizada por cavidades, que podem apresentar profundidade bem maior que seu diâmetro, como um poço profundo (Gentil, 1982). Na Figura 1 são apresentadas imagens de pites formados em aços inoxidáveis.



**Figura 1. Aço AISI 409 (a) e aço AISI 304 (b) após ensaios eletroquímicos em 0,5 M de NaCl. Sem ataque. Aumento 50x. Imagens obtidas por microscópio óptico.**

Os pites variam de alguns micrômetros a alguns milímetros e podem perfurar o material num espaço de tempo relativamente curto (Enori, 2001; Padilha, et al., 2004). A taxa de dissolução da corrosão localizada é muito maior em relação à corrosão uniforme (Sharland, 1987).

Devido à morfologia externa, a corrosão por pite pode passar despercebida e levar a consequências catastróficas. Pode ocorrer a perfuração do material ao mesmo tempo em que a perda de massa é quase imperceptível. Pontos profundos de corrosão podem atuar como concentradores de tensão e servir como locais de nucleação para falhas associadas à corrosão sob fadiga. Esse tipo de corrosão pode acontecer quando um aço submetido a tensões variáveis em um meio corrosivo tem uma fratura prematura associada a uma corrosão (Davis, 2000).

O mesmo mecanismo de nucleação de falhas associados aos pites são colaboradores também para a corrosão sob tensão. Nesse tipo de corrosão, a fissura do material é provocada por corrosão associada a tensões residuais ou tensões externas constantes (Enori, 2001).

O Aço AISI 409 é uma liga de estrutura ferrítica, com baixo teor de carbono e estabilizada com titânio para reduzir ou evitar a sensitização e a formação de martensita (Outokumpu). Algumas das aplicações do aço AISI 409 está em sistemas de exaustão de veículos automotores, banco de capacitores, equipamentos agrícolas, tambores de secadora, dentre outras (Metal Supplier Online). Criado originalmente para aplicação em sistemas de exaustão, a utilização de aço inoxidável tipo 409 foi ampliada devido ao seu custo relativamente baixo e boa resistência à corrosão em altas temperaturas (Handbook, 1992). Embora as aplicações de engenharia sejam bem estabelecidas, poucos trabalhos investigando o fenômeno da corrosão por pite no aço AISI 409 são encontrados na literatura.

## **2 OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho foi investigar o fenômeno da corrosão por pite no aço inoxidável ferrítico AISI 409 utilizando ensaios eletroquímicos aliados à caracterização da morfologia e distribuição de pites por microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal a laser.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Breve histórico dos aços inoxidáveis

A descoberta dos aços inoxidáveis ocorreu simultaneamente na Inglaterra e Alemanha em 1910 (Washko, et al., 1990; Padilha, et al., 2007). No entanto, a atribuição a essa invenção parece não ser bem definida.

Já em 1821 a resistência ao ataque por ácidos do aço com o cromo foi relatada pelo mineralogista francês P. Berthier. Em 1911 o alemão P. Monnartz publicou um artigo completo sobre ligas Fe-Cr destacando sua resistência ao ácido. Ele foi o primeiro a apontar o efeito benéfico do molibdênio na resistência à corrosão da liga ferro-cromo (Padilha, et al., 2007).

Um ano antes desta publicação, em 1910, Breno Strauß e Eduard Maurer introduziram os aços contendo 35% de níquel e 13% - 14% de cromo, na empresa Alemã Krupp. Em 1912 a empresa entrou com o pedido de patente da liga, que no mesmo ano teve sua composição acertada em 20% de cromo, 7% de níquel e 0,25% de carbono, dando início à fabricação dos aços inoxidáveis austeníticos (Padilha, et al., 2004).

Christiam Dantsizen, em 1911, iniciou experimentos que deram origem aos aços inoxidáveis ferríticos, com composição química variando entre 14% e 16% de cromo e 0,07% a 0,15% de carbono. No entanto, só em 1915 Christiam sugeriu a aplicação de sua liga na construção de turbinas (British Stainless Steel Association; Padilha, et al., 2004).

O aço inoxidável martensítico foi inventado por Harry Brearley, na Inglaterra, em 1913. O aço resistente à corrosão continha 12,8% de cromo e 0,24% de carbono (British Stainless Steel Association; Padilha, et al., 2004).

Aços inoxidáveis duplex foram inicialmente desenvolvidos em Avesta (Suécia), em 1930, buscando aliar propriedades como resistência ao calor e resistência a ácidos. A composição química típica era de 26% de Cr, 5% de Ni e de 26% de Cr, 5% de Ni e 1% de Mo. No entanto, o material não era soldável porque nesse processo formava bastante ferrita. Na década de 1970 foi adicionado nitrogênio à liga que junto ao aumento da quantidade de austenita na liga levou aos modernos aços duplex (Liljas, 2008).

A composição dos aços inoxidáveis não é fixada àquelas de sua descoberta. Vários elementos de liga são adicionados em diferentes quantidades

para conferir ao material melhor desempenho conforme sua aplicação. Conforme a composição química, o aço assume uma determinada microestrutura a qual o faz ser classificado em cinco grupos. Além da classificação dos aços inoxidáveis em ferrítico, austenítico, martensítico e duplex, também há os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação (Washko, et al., 1990; Silva, et al., 2006).

### **3.1.1 Aços inoxidáveis ferríticos**

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm entre 10,5% a 30% em massa de cromo. Alguns deles podem conter molibdênio, silício, alumínio, titânio e nióbio, entre outros elementos, para obterem características particulares (Washko, et al., 1990). Apresentam o menor custo entre os aços inoxidáveis e são vantajosos em relação à usinabilidade, baixa expansão térmica e alta condutividade térmica (Zwieten, et al., 1993), além de apresentarem boa resistência à corrosão. Possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e não são indicados para serviços em temperaturas criogênicas porque possuem temperatura de transição acima da temperatura ambiente (Silva, et al., 2006).

A adição de molibdênio à liga com 18% em massa de cromo fornece um grande aumento do potencial de pite em solução com íons cloreto, o que significa um aumento da resistência desse material à corrosão por pite (Kaneko, et al., 2002).

Shu e colaboradores (Shu, et al., 2012) além do efeito do molibdênio, também estudaram o efeito do cobre em aço inoxidável ferrítico de ultra-pureza. A adição de 0,5% de cobre à liga contendo 19% de cromo reduz o potencial de pite, sendo, portanto, prejudicial, mas a adição de molibdênio melhora a resistência à corrosão por pite. Além disso, para a mesma liga contendo Cu e Mo verificou-se que há a suscetibilidade do material sofrer corrosão sob tensão.

Juntas de solda de aço AISI 430 com 0,7% de titânio apresentam melhores propriedades de resistência à tração em comparação às juntas sem ou com 0,9% de Ti. No entanto, a resistência à corrosão localizada é maior com o aumento da adição de titânio (Mallaiah, et al., 2014).

No aço inoxidável ferrítico, nióbio e titânio são usados para reagir com carbono e nitrogênio e melhorar as propriedades mecânicas e corrosivas do aço. O titânio reage preferencialmente com o nitrogênio. Assim, uma liga de aço inoxidável ferrítico de ultra pureza pode conter inclusões de TiN, NbN, (Ti, Nb) N e NbC. A afinidade entre N e Ti é tão grande que praticamente não há a formação de TiC.

Essas constatações foram averiguadas em liga contendo até 0,012%p de C, 0,0093%p de N, 0,34%p de Ti, 0,28%p de Nb, além de Si, Mn, Cr, Fe e Al (Wang, et al., 2015).

Mas de fato, o titânio e o nióbio são adicionados à liga, para que o carbono reaja com esses elementos em vez de reagir com o cromo. Assim, não haverá a formação de carboneto de cromo e o aço fica resistente à corrosão intergranular, cuja ocorrência tem lugar pela depleção de cromo nas regiões adjacente a esses compostos (Kim, et al., 2011).

Kim e colaboradores (Kim, et al., 2015) estudaram a influência do silício em metal de solda de duplex de baixo Mo na melhora da resistência à corrosão. Um metal de solda de aço duplex de baixo Mo e enriquecido com Si e outro metal de solda convencional foram soldados a chapas de aço duplex. O aço soldado apresentou maior volume de ferrita. Não houve formação de pite do metal soldado com aço que continha maior quantidade de Si. Portanto, mesmo para uma maior quantidade de ferrita, a presença de  $\text{SiO}_2$  na camada mais externa ao metal melhora sua resistência à corrosão.

A relação entre o conteúdo de nióbio e a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis ferríticos com 0,36%p, 0,88%p e 1,38%p de nióbio também já foi investigada (Souza, et al., 1995). Conforme o conteúdo de nióbio aumentou, o potencial de corrosão ficou menos negativo e, portanto, o aço ficou mais resistente à formação de pites.

### **3.2 O filme passivo**

Filmes passivos são formados durante a exposição da superfície metálica a um ambiente oxidante. Uma vez que um filme é formado, a taxa de reação entre o metal e o meio ambiente será várias ordens de grandeza inferior (Olsson, et al., 2003).

A resistência à corrosão do aço inoxidável é baseada em uma superfície compacta, onde o filme de óxido bem aderido é formado, prevenindo o material de futura oxidação e o cromo é principal elemento que forma essa camada (Freiburg, et al., 1991). As propriedades do filme passivo dependem da composição da liga (Olsson, et al., 2003). Em um estudo realizado com o aço inoxidável ferrítico 430 (Hong, et al., 1996) verificou-se que a maior concentração de cromo no filme passivo o torna mais protetivo à corrosão localizada.



Outro estudo sobre o papel do nitrogênio na passivação de um aço inoxidável sem níquel com elevado teor de nitrogênio e de manganês (Fu, et al., 2009) revelou que o filme passivo torna-se mais estável para as maiores concentrações de nitrogênio, dentre as concentrações de 0,52%, 0,66% e 0,96% em massa desse elemento. Sugeriu-se a acumulação de nitrogênio nos sítios de corrosão como justificativa; então o N pode interagir com outros elementos como Mo e Cr, aumentando a absorção de espécies passivadoras.

No estudo do efeito do Mo na passividade dos aços inoxidáveis ferrítico, austenítico e duplex em condições alcalinas e neutras (Mesquita, et al., 2012), observou-se que o Mo é um constituinte do filme passivo das três classes de materiais. Além disso, foi constatado que o interior dos filmes é enriquecido por óxido de cromo e as extremidades são compostas por óxidos de ferro e de molibdênio. Os autores do estudo observaram uma mudança da quantidade de Mo no filme passivo de 5% para 7% com a variação do pH do meio de alcalino para neutro. Ao variar o ambiente de ar para aquoso, houve um aumento do teor de óxido de cromo na camada passiva junto a um aumento do pH, fato que foi justificado pela maior dissolução do ferro. O Mo na camada passiva foi benéfico aos aços duplex e ferrítico, sendo inconclusivo o seu efeito para o aço austenítico.

A formação de filmes de óxido de liga de aço em atmosfera protetora é explicada por considerações termoquímicas. Os elementos de liga em aço inoxidável são muito mais eletronegativos que o próprio ferro. A afinidade com o oxigênio é descrita pelas pressões parciais da água por  $H_2$  ( $PH_2O/PH_2$ ; pressão parcial da água/pressão parcial do  $H_2$ ), isto é, a afinidade dos metais da liga com o oxigênio descrita pela umidade absoluta ou ponto de orvalho; é o potencial de oxidação. Na atmosfera há  $H_2O$  e  $H_2$ . Quando se considera um gás, não se utiliza o termo concentração, mas sim o potencial desse gás. O potencial de oxigênio é descrito por  $PH_2O/PH_2$  ou ponto de orvalho, que se refere ao ponto em que a água da atmosfera se condensa, ou no caso aqui, a temperatura em que se forma o óxido sobre a superfície metálica. Quanto mais úmida é a atmosfera, maior é o ponto de orvalho (Freiburg, et al., 1991).

Em um estudo sobre o filme passivo em aço inoxidável ferrítico contendo titânio, cromo, silício e manganês (Freiburg, et al., 1991), verificou-se que a afinidade com oxigênio de alguns elementos metálicos presentes em uma liga aumenta na seguinte ordem: Fe, Cr, Mn, Si, Ti, Al. O tipo de óxido que pode ser

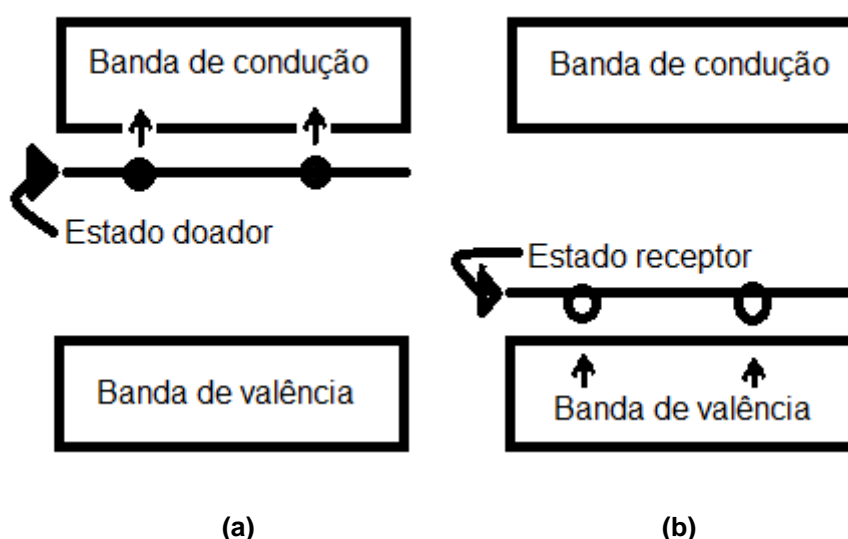
formado na superfície do metal no tratamento térmico de recozimento depende do potencial do oxigênio da atmosfera protetora na temperatura real. Isso também determina a velocidade de reação e, por conseguinte, a espessura da película de óxido. Quanto maior é o potencial do oxigênio, significa que sua concentração é maior, ou seja, tem mais oxigênio para se ligar com os metais; além disso, menor é a temperatura necessária para que ele se combine com um metal (isto é, a força motriz da reação aumenta, tornando-se mais espontânea). Então, conforme vão ocorrendo ligações de oxigênio com o metal, o número de átomos de metais disponíveis vai diminuindo assim como o potencial do oxigênio. Além disso, a espessura e a composição química da camada também são influenciadas pela velocidade de difusão dos elementos presentes na liga. A quantidade e o coeficiente de difusão dos elementos de liga colaboram para uma vantagem cinética para que os mesmos estejam presentes na camada de óxido. Sendo assim, o cromo é um elemento que possui vantagem cinética (o Cr está em maior quantidade) bem como o Mn, que possui maior coeficiente de difusão. Em uma camada de óxido muito fina a pressão parcial de oxigênio é tão baixa que apenas o elemento de maior afinidade enriquece a película de óxido, no caso o Ti, formando  $\text{TiO}_2$ .

### **3.2.1 Mott-Schottky**

Os filmes de óxido com estruturas de cristal perfeito podem ser considerados como isolantes, desde que sejam estequiométricos. No entanto, a presença de defeitos pontuais na estrutura faz com que os filmes passivos se comportem como semicondutores. Quando expostos em solução aquosa, os filmes de óxido se comportam como semicondutores extrínsecos. Os principais defeitos pontuais são vacâncias catiônicas, vacâncias aniônicas (oxigênio) e/ou cátions intersticiais. O comportamento semicondutor extrínseco destes filmes passivos pode ser do tipo-n e/ou tipo-p, de acordo com o número relativo de defeitos no filme. Assim, uma predominância de vacâncias catiônicas sobre vacâncias de oxigênio e/ou cátions intersticiais conduz à semicondutividade do tipo-p, enquanto o oposto leva à semicondutividade do tipo-n (Fernández-Domene, et al., 2014).

As propriedades elétricas de um material resultam da estrutura de suas bandas eletrônicas. Em 0 K, o estado de energia mais elevado preenchido é o nível de Fermi. Para um semicondutor o nível de Fermi está localizado na região intermediária entre a banda de valência e a banda de condução. Esse tipo de

material possui banda de valência totalmente preenchida. Um semiconductor do tipo-n possui elétrons como portadores majoritários; o nível de Fermi é deslocado para a vizinhança do estado doador, próximo à banda de condução. A partir do estado doador o elétron é promovido para a banda de condução. Em um semiconductor do tipo-p os buracos estão presentes em quantidades muito maiores que os elétrons. Um buraco é gerado na banda de valência pela promoção de um elétron dessa região para o estado receptor. Nessa situação, o nível de Fermi é deslocado para a região mais próxima à banda de valência. O estado receptor também é próximo à banda de valência (Callister Jr., et al., 2013). Na Figura 2 estão representadas as bandas de energia do semiconductor tipo-n e tipo-p.



**Figura 2. Representação das bandas de energia e nível de impureza para um semiconductor tipo-n (a) e tipo-p (b).**

Para determinar o tipo de semicondutividade do filme passivo o ensaio de Mott-Schottky é realizado. O método é baseado no modelo do defeito pontual e consiste em medir a capacitância da interface filme/eletrólito em diferentes potenciais. Assim, as vacâncias catiônicas são receptoras de elétrons e formam a dopagem tipo-p, enquanto que as vacâncias de oxigênio e metais intersticiais são doadores de elétrons e formam a dopagem tipo-n. A expressão de Mott-Schottky é dada pela equação (1) (Fernández-Domene, et al., 2014):

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_q} \left( E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right)$$

(1)

Onde  $C$  é a capacitância da interface filme/eletrólito,  $\varepsilon$  é constante dielétrica do filme passivo e tem valor de 15,6 para aços inoxidáveis (Fattah-alhosseini, et al., 2015; Fernández-Domene, et al., 2014),  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $e$  é a carga do elétron,  $N_q$  é a densidade de dopantes do tipo-p ( $N_a$ ) ou tipo-n ( $N_D$ ),  $E$  é o potencial aplicado,  $E_{FB}$  é o potencial de banda plana,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

A inclinação do gráfico de Mott-Schottky fornece a concentração de dopantes do filme de óxido  $N_q$ , que será associada a um semiconductor tipo-p ( $N_a$ ), se inclinação for negativa, ou a um semiconductor tipo-n ( $N_D$ ), para inclinação positiva. O gráfico expressa a variação de  $\frac{1}{C^2}$  vs  $E$ . Extrapolando  $\frac{1}{C^2} \rightarrow 0$  o potencial de banda plana é determinado. O potencial de banda plana é o potencial na região eletricamente neutra longe da interface. Em outras palavras é o potencial onde a densidade de cargas é zero (Antunes, 2006). O potencial de banda plana determina a posição das bandas de energia em relação aos potenciais redox de íons ativos no eletrólito. A transferência de carga por sua vez, regula estas posições através da interface de semiconductor/eletrólito (Hamadou, et al., 2010).

A exemplo de aplicação do ensaio de Mott-Schottky, algumas referências são mencionadas a seguir.

A melhora da resistência à corrosão pela adição de nióbio citada na seção 3.1.1 (Souza, et al., 1995) foi atribuída às mudanças das características semicondutoras do filme de óxido. Com a adição de nióbio, o nível de Fermi se aproximou da banda de condução e o comportamento do semiconductor passou a ser do tipo-n, que é mais resistente à interação com íons agressivos.

Luo e colaboradores (Luo, et al., 2011) caracterizaram o filme passivo do aço duplex 2205 e verificaram que o filme apresenta comportamento de semiconductor. De acordo com o estudo, a impedância depende do potencial aplicado, indicando a transferência de carga em um filme poroso. Além disso, conforme aumenta o potencial aplicado, aumenta também a espessura do filme e, dependendo do seu valor, o filme pode apresentar comportamento de semiconductor do tipo-n ou do tipo-p.

No estudo do efeito do gás contendo  $\text{SO}_2$  na corrosão do aço AISI 409 Li e colaboradores (Li, et al., 2014) usaram o ensaio de Mott-Schottky para analisar a quantidade de defeitos do filme passivo. Considerando que o  $\text{SO}_2$  está presente no

gás que passa pelo sistema de exaustão de veículos, cujo material é o aço AISI 409, os autores avaliaram o efeito do gás na corrosão. Em comparação com a condição sem  $\text{SO}_2$ , a quantidade de dopantes doadores diminuiu na presença de  $\text{SO}_2$  enquanto que a quantidade de aceitadores aumentou, sugerindo em um primeiro instante um efeito maléfico do dióxido de enxofre. O que explica o aumento da quantidade de aceitadores é que uma pequena quantidade de enxofre pode penetrar no filme formando  $(\text{Fe,Cr})\text{S}$  na interface metal/óxido. A quantidade de doadores e aceitadores encontrada foi da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^3$  e  $10^{21} \text{ cm}^3$ , respectivamente. Foi relatado que tal ordem de grandeza é comum em filmes de óxido dos aços inoxidáveis e que essa grande quantidade de defeitos indica um filme não estequiométrico e/ou desordenado. Ensaio de polarização mostraram maior densidade de corrente passiva para amostras sem  $\text{SO}_2$ , mostrando, portanto, que esse composto pode inibir a corrosão em silenciadores automotivos. Os autores explicaram que geralmente, a presença de enxofre acelera a oxidação de metais, fato atribuído principalmente à formação de sulfetos na interface metal/óxido, que servem como um caminho para a difusão rápida para o exterior de elementos do metal durante os processos de oxidação. No entanto, a oxidação de metais, tais como ferro puro e ligas de Fe-Cr pode ser inibida por vestígios de  $\text{SO}_2$ . A inibição de processos de oxidação em  $\text{SO}_2$  resulta principalmente da formação de sulfatos na superfície de metal, o que pode impedir tanto a vaporização de cromo a partir dos filmes de óxido, como a reação de redução do oxigênio.

Sánchez-Tovar e colaboradores caracterizaram (Sánchez-Tovar, et al., 2015) filmes de óxido crescidos termicamente em aço inoxidável duplex. Filmes de óxido foram desenvolvidos na superfície do aço inoxidável duplex utilizando microscopia confocal de alta temperatura para acompanhar o seu crescimento; as temperaturas de 700 °C, 800 °C e 900 °C foram mantidas por duas horas. As características dos filmes de óxido foram analisadas por meio de medições de ganho de peso, microscopia Raman, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores perceberam um aumento da quantidade de óxidos ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com a temperatura; o ganho de massa dobrou entre 700 e 900 °C. Em relação às propriedades eletroquímicas dos filmes, a resistência à corrosão do filme foi menos favorecida com os filmes crescidos em maiores temperaturas. A esse fato os autores explicam que, embora o tratamento térmico aumente a resistência e a espessura da camada de óxido, o número de

defeitos e poros também aumenta, diminuindo a ação protetora em presença do eletrólito. Estudos por Mott-Schottky mostram um comportamento semicondutor do tipo-n do óxido, com densidade de doadores que diminui com o aumento da temperatura.

Fernández-Domene e colaboradores (Fernández-Domene, et al., 2014) publicaram um trabalho sobre os efeitos dos elementos de liga nas propriedades do filme passivo de alguns metais, dentre eles o aço AISI 430, em alta concentração de LiBr. A capacitância do filme passivo/eletrólito foi calculada pela relação de Mott-Schottky. A capacitância da interface foi calculada a uma frequência constante de 5 kHz. Para os autores, os resultados de capacitância indicaram que o filme passivo do AISI 430 é formado por uma camada interna de anidrido misturado com óxido de Fe-Cr com uma estrutura de espinélio, que se comporta como um semicondutor do tipo-p (enriquecida em Cr) na região próxima à superfície de metal e como um semicondutor tipo-n (enriquecido em Fe) na região perto da camada exterior do filme; essa camada é constituída por hidróxidos de Cr e Fe, oxi-hidróxidos e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e também possui comportamento de semicondutor do tipo-n.

Fattah-alhosseini e Vafaeian (Fattah-alhosseini, et al., 2015) compararam o comportamento eletroquímico do aço inoxidável AISI 430 com granulometria fina e grossa empregando análise de Mott-Schottky, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica em 0,1 M de  $\text{HNO}_3$ . Nesse estudo a microestrutura foi diretamente relacionada com o filme passivo. Para o refinamento do grão, as amostras foram tratadas termicamente a 1200 °C durante 3600 segundos e resfriadas em água; depois, as mesmas amostras foram aquecidas a 770 °C por 7200 segundos, sendo, então, resfriadas em água e, finalmente, laminadas a frio com redução de 95% de espessura. Em seguida, a recristalização foi realizada a 800 °C por 120 s. A amostra com grão mais grosseiro foi tratada somente com aquecimento a 1200 °C por 3600 s. A análise de Mott-Schottky revelou que as películas passivas se comportam como semicondutores do tipo-n e tipo-p e que o refinamento de grão não altera o tipo de semicondutividade dos filmes passivos; além disso, verificou-se que a densidade dos doadores e aceitadores diminuiu com o refinamento de grão. Os autores concluíram que refinamento de grão aumenta a o caráter protetor do filme passivo devido ao crescimento de uma camada de óxido muito mais espessa e menos defeituosa.

Em outro trabalho (Fattah-alhosseini, et al., 2015A), os autores estudaram

o comportamento do filme passivo do mesmo aço em solução de NaOH com pH variando de 11,5 a 14. O ensaio de Mott-Shottky foi realizado e mostrou que a densidade de doadores aumenta para maiores valores de pH. A quantidade de doadores é da ordem de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Os autores explicam que o fluxo de vacâncias de oxigênio e/ou cátions intersticiais através do filme passivo é essencial para o processo de crescimento do filme. Neste conceito, os defeitos pontuais dominantes no filme passivo são considerados como vacâncias de oxigênio e/ou cátions intersticiais atuando como doadores de elétrons.

Já o estudo feito por Luo (Luo, et al., 2015) mostrou que o filme de óxido do aço AISI 430 em solução alcalina de hidróxido de sódio com 1% de cloreto é mais próximo a um filme monocamada de óxido de ferro substituído com cromo do que de um filme de caráter duplex com uma camada externa de óxido de ferro e uma camada interna de óxido de cromo. A curva de Mott-Schottky mostrou uma mudança de inclinação na região em alto potencial, apresentando uma transição de uma inclinação positiva para inclinação negativa. Os autores indicam que isso é uma mudança da semicondutividade do filme passivo do tipo-n para o tipo-p, o que está relacionado com o aumento da condutividade do filme devido à oxidação.

Para os aços AISI 430 e AISI 304 em solução ácida, tanto a densidade de doadores como a de aceitadores aumentam com a diminuição do pH (Fattah-alhosseini, et al., 2015B), evidenciando o caráter duplex do filme passivo de ambos os materiais. Essa informação reforça que o aumento do pH da solução fornece melhores condições para a formação dos filmes passivos com o comportamento de proteção mais elevado devido ao crescimento de filmes mais espessos e menos defeituosos.

### **3.3 A corrosão por pite nos aços inoxidáveis**

A corrosão por pite é um tipo de corrosão localizada que ocorre em metais passivados quando acontece a quebra do filme passivo. A quebra do filme pode ocorrer por heterogeneidades metalúrgicas e por íons agressivos no ambiente. O efeito de íons  $\text{Cl}^-$  tem sido bastante estudado nesse contexto. Esses íons estão presentes na água do mar, em águas salobras, sais de degelo, em sais presentes no ar, nos alimentos, na indústria química e no corpo humano. Por ser um doador de elétrons, interage com cátions, que são receptores de elétrons (McCafferty, 2010). A partir desse contexto atenção dos estudos para a interação do cloreto com os aços

inoxidáveis é justificada.

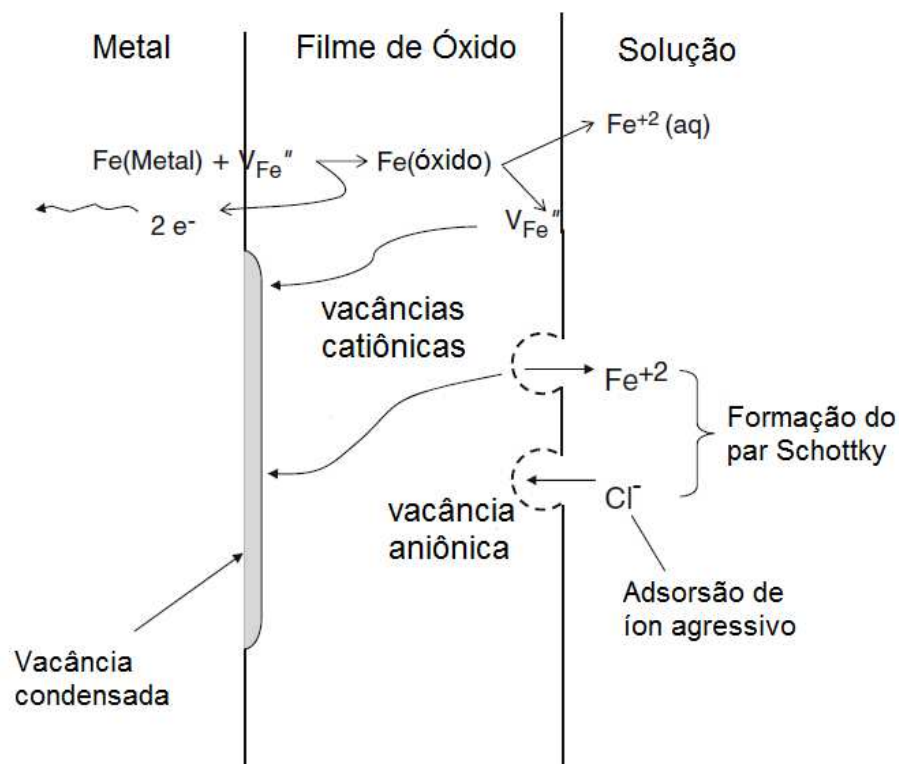
### **3.3.1 O mecanismo de corrosão por pite**

O estudo do mecanismo de corrosão por pite pode ser dividido entre início e propagação do pite. Três modelos são usados para explicar a quebra da passividade que gera a iniciação do pite (Marcus, 2002; McCafferty, 2010):

- Penetração do íon agressivo
- Afinamento do filme passivo por adsorção
- Ruptura do filme passivo

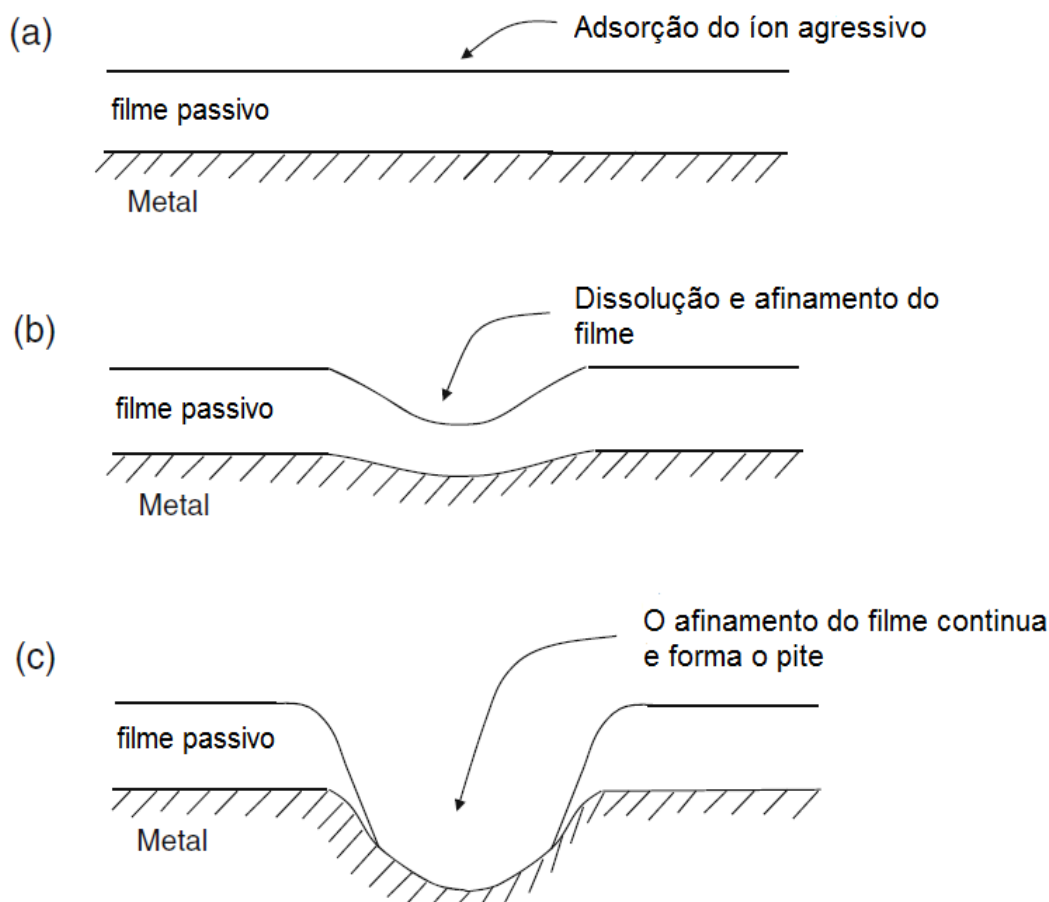
No mecanismo de penetração do íon agressivo, o íon agressivo é transportado pela camada de óxido ao ocupar uma vacância aniônica, gerada pela ausência de um oxigênio. Na camada de óxido, além de vacâncias aniônicas, vacâncias catiônicas são geradas por cátions do metal base. Isso acontece devido à característica que um metal possui de perder elétrons. Ao perder um elétron, o ferro, por exemplo, fica carregado positivamente e se transporta pelo filme passivo, gerando uma vacância catiônica. Quando a vacância aniônica encontra uma vacância catiônica na interface metal/óxido, uma vacância condensada é formada, o que impede a aderência do óxido ao substrato metálico localmente. Dessa forma, o filme passivo tem dificuldade de regenerar-se dando início ao processo de formação do pite (Marcus, 2002; McCafferty, 2010). Com o aumento da concentração de  $\text{Cl}^-$ , os defeitos pontuais e a densidade de aceitadores do filme aumentam, o que acelera a transferência de vacâncias catiônicas na camada passiva e a formação das vacâncias condensadas. Assim, a amostra em solução contendo alta concentração de cloreto está mais susceptível à corrosão localizada (Meng, et al., 2014). Na Figura 3 está representado o mecanismo sugerido de penetração do íon agressivo, conforme explicado acima.





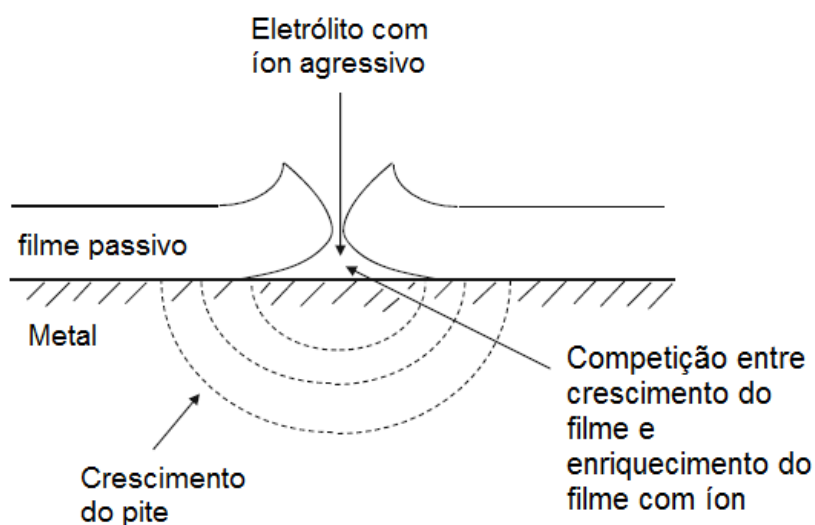
**Figura 3. Mecanismo sugerido de penetração do íon agressivo ( $\text{Cl}^-$ ).  $V_{\text{Fe}}''$  é a vacância catiônica de carga efetiva -2.  $\text{Fe}(\text{óxido})$  representa o cátion dentro do sítio catiônico (McCafferty, 2010).**

No mecanismo de afinamento do filme, o íon é adsorvido pela camada de óxido e forma complexos com os elementos que a constituem. Esses complexos facilitam a dissolução do filme, iniciado um processo que competirá com a formação do filme. Se nessa competição a dissolução prevalecer, ocorrerá a formação do pite (Marcus, 2002; McCafferty, 2010). Na Figura 4 está esquematizado o mecanismo de afinamento do filme.



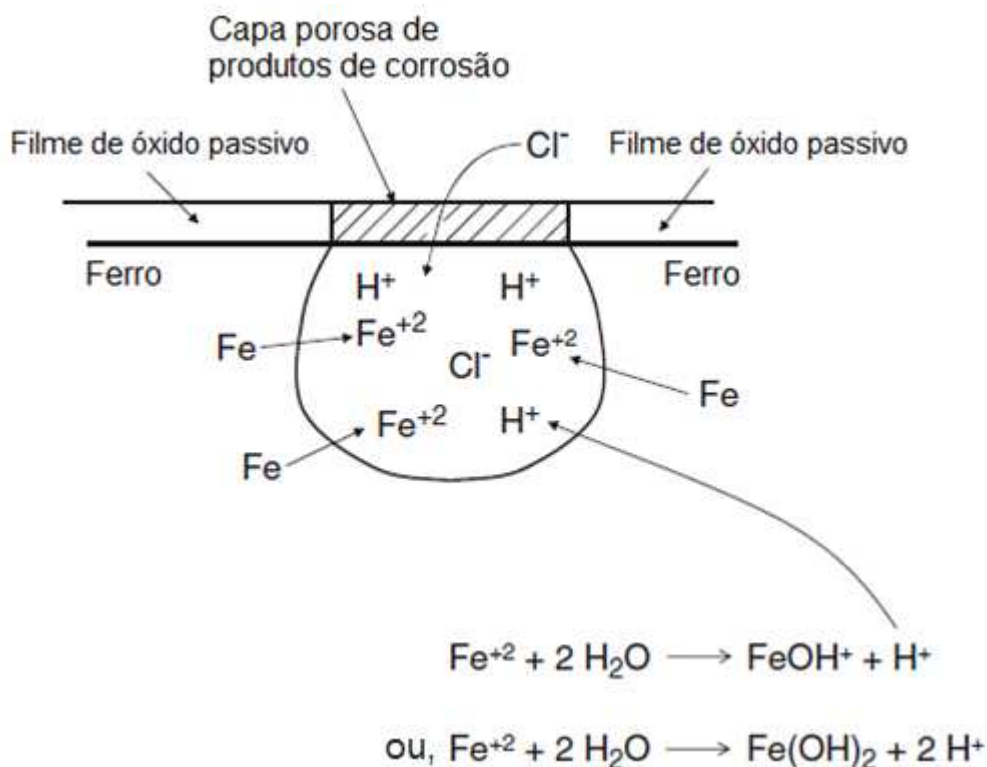
**Figura 4. Mecanismo de afinamento do filme passivo (McCafferty, 2010).**

De acordo com o mecanismo de ruptura do filme passivo, se há uma ruptura no filme passivo, o íon agressivo pode penetrar no caminho formado e atingir o substrato metálico, dificultando o processo de repassivação (Marcus, 2002). Na Figura 5 o mecanismo de ruptura do filme está representado.



**Figura 5. Mecanismo de ruptura do filme passivo (McCafferty, 2010).**

O processo de propagação do pite envolve a dissolução do metal e alto grau de acidez no pite mantido pela hidrólise e dissolução dos íons metálicos (Sedriks, 1979). Na Figura 6 o processo de propagação do pite está representado.



**Figura 6. Representação do mecanismo de propagação do pite (McCafferty, 2010).**

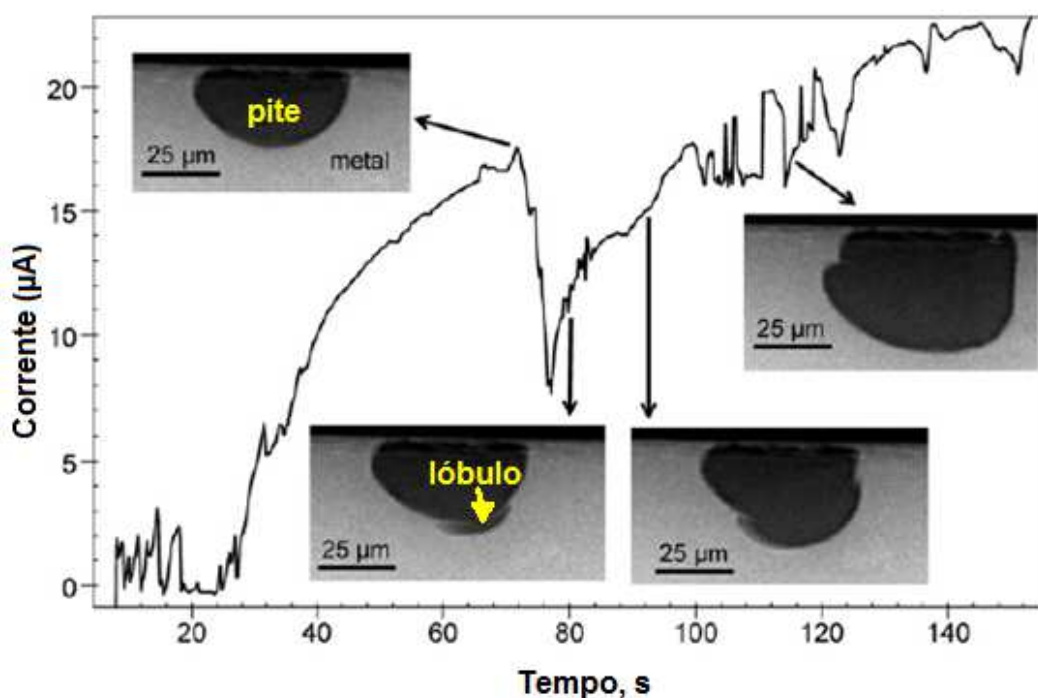
O local em que o pite é formado apresenta uma alta densidade de corrente porque a corrente está confinada a uma pequena área. Na Figura 6 os íons metálicos presentes no pite reagem com a água do eletrólito formando H<sup>+</sup>. Para manter a neutralidade das cargas, os íons cloreto migram para o pite e reagem com o H<sup>+</sup> formando HCl (McCafferty, 2010). Dessa forma, o processo de propagação do pite é autocatalítico e o processo pode continuar até a perfuração do material.

Embora os modelos citados acima sejam aceitos, alguns estudiosos buscam destrinchar as etapas de formação dos pites, ora relacionando as etapas aos parâmetros de análise, como potenciais e corrente aplicados, ora observando informações quantitativas e qualitativas, como forma do pite, velocidade de propagação, crescimento e formação de pites metaestáveis.

No estudo sobre o efeito do potencial aplicado no potencial estável de pite do aço 304 (Tian, et al., 2015), verificou-se que o potencial afeta a morfologia dos pites, mais precisamente na região próxima à superfície, chamada no artigo por boca do pite. Maiores potenciais resultaram em pites com maiores dimensões de

largura e profundidade e conseqüentemente, maior volume. Assim como o potencial, o tempo também aumenta a razão de profundidade pela largura. Assim, a densidade de corrente do pite aumenta para maiores potenciais.

Ghahari e colaboradores (Ghahari, et al., 2015) fizeram um estudo em que as conclusões vão ao encontro de um modelo citado por eles mesmos e desenvolvido por Laycock e colaboradores (Laycock, et al., 2001). O modelo assume que existem três regiões diferentes de crescimento de um pite: a região passiva perto da boca, onde a concentração de íons metálicos é baixa; uma região limitada por difusão, na parte inferior, onde o pite é coberto por uma camada de sal; e uma região de dissolução ativamente nas laterais onde não há nem o filme passivo nem camada de sal para limitar a dissolução. Nesse estudo, a evolução *in situ* do pite em 2D foi estudada por radiação de raios X Síncroton. Amostras do aço 304 foram cortadas em tamanho de 0,7 mm e embutidas em resina epóxi. O ensaio de corrosão foi realizado em microcélula em soluções de NaCl com concentrações variando de 0,005 M até 1,0 M. O conjunto foi montado dentro de um tubo de PVC para a incidência e registro dos raios X em tempo real. O crescimento dos pites foi registrado em raios X de alta resolução a 15 KeV, onde o detector formava as imagens com resolução dos pixels com tamanho de 0,37  $\mu\text{m}$  x 0,37  $\mu\text{m}$ . As dimensões dos pites foram obtidas com auxílio de um programa de computador. A primeira constatação foi que para maiores concentrações de NaCl vários pites nucleavam e cresciam simultaneamente. Em menores concentrações, apenas um ou dois pites que nucleavam continuavam a crescer e em maior tempo. Na Figura 7 são mostrados os pites formados em 0,005 M a 650 mV relacionados com a evolução da corrente com o tempo.

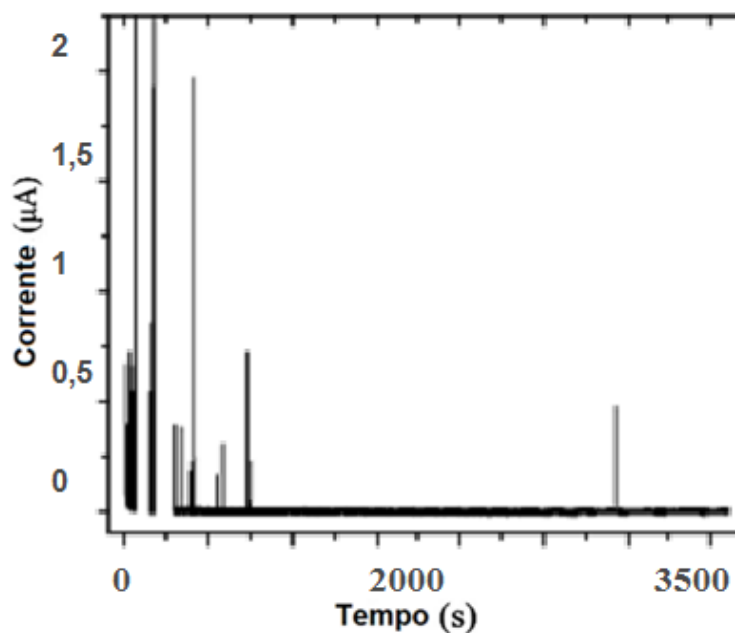


**Figura 7.** Variação da corrente com o tempo medidos a 650 mV em 0,005 M de NaCl junto as radiografias correspondentes a cada tempo (Ghahari, et al., 2015).

O ensaio potencioestático formou pites globulares que possuem a geometria alterada pela formação de lóbulos que vão perfurando a superfície do metal e pode ser facilmente observado na Figura 7 na imagem correspondente a 80 segundos, aproximadamente. A geometria do pite alterou de semicircular para o formato de um disco. Assim, concordando com o modelo citado anteriormente, Gharhari e colaboradores concluíram que a profundidade do pite tende a aumentar com o tempo com uma cinética consistente com controle de difusão (sob uma camada de sal), enquanto o desenvolvimento lateral do pite (livre do filme passivo) é influenciado pela concentração de cloreto da solução.

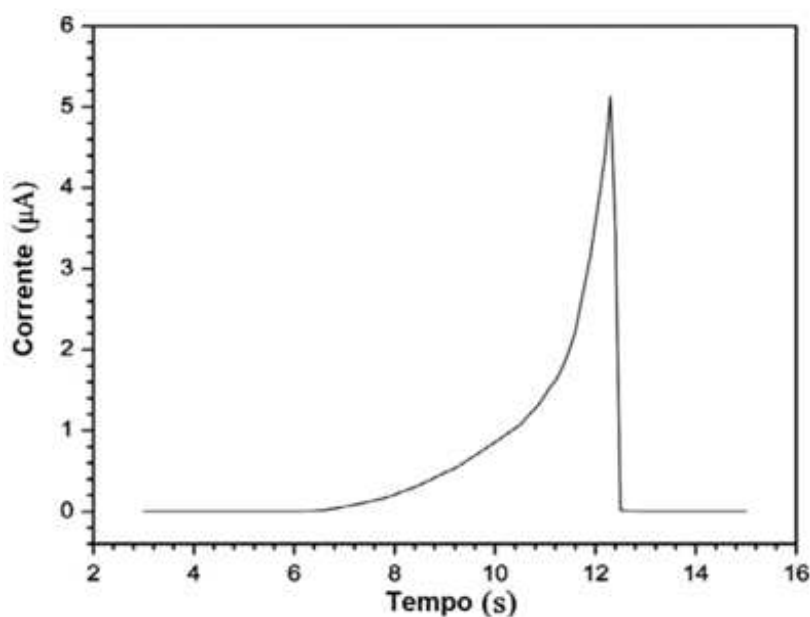
### 3.3.2 Pite metaestável

Um pite estável é precedido pela formação de pite metaestável, o qual é indicado por picos de corrente anódica que formam pites de tamanho micrométrico em regiões propícias no filme passivo. Para potenciais do eletrodo abaixo do potencial de pite, a curva de corrente pelo tempo apresenta regiões transientes, onde os picos de corrente citados anteriormente são manifestados de forma individual, conforme ilustra a Figura 8. Quando o potencial é aumentado para um valor mais elevado, os eventos podem ser cooperativos e a sobreposição das correntes é um pouco maior (Scully, et al., 2008).



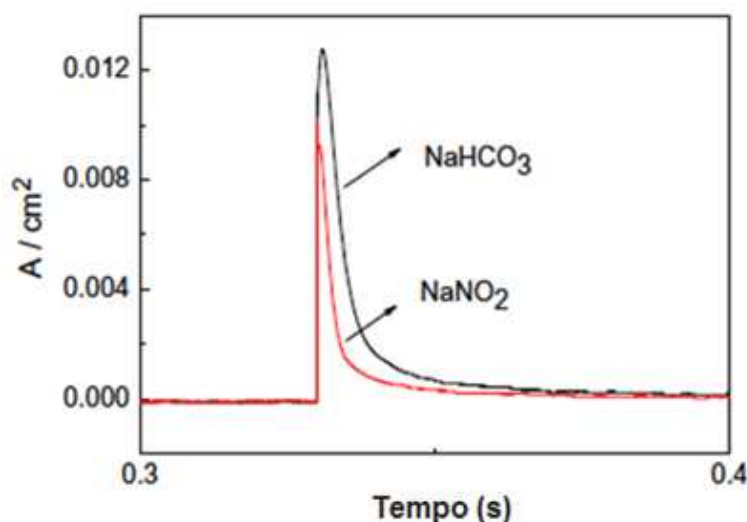
**Figura 8. Curva corrente x tempo. Os picos de corrente representam pites metaestáveis do aço AISI 315 em +0,4V (Scully, et al., 2008).**

Quando um pite se forma no material, também ocorre um aumento da corrente na curva corrente por tempo. Segundo Tian e colaboradores (Tian, et al., 2014), o que diferencia o pite estável do metaestável é a velocidade com que ocorre esse aumento. Para um pite metaestável, a curva aumenta suavemente, até alcançar um valor máximo a partir do qual, diminui abruptamente. Na Figura 9 está representado o pico característico de um pite metaestável. O aumento suave da corrente é uma dissolução anódica e a queda brusca indica a repassivação.



**Figura 9. Curva transiente devido à propagação do pite metaestável no aço 304 em + 0,35 V (Tian, et al., 2014).**

Já Tang e colaboradores (Tang, et al., 2008), ao estudarem o pite metaestável de um aço carbono em soluções contendo 0,3 M de  $\text{NaHCO}_3$  + 0,05 M de  $\text{Cl}^-$  e 0,3 M de  $\text{NaNO}_2$  + 0,05 M de  $\text{Cl}^-$  usaram outro método. Os autores registraram a corrente em função do tempo por ensaio de potencial em etapas. Nesse ensaio, o potencial da amostra é aumentado bruscamente de - 500 mV para - 180 mV e a corrente é registrada. Então a curva obtida se difere da apresentada anteriormente, conforme Figura 10. Nessa imagem, o aumento de corrente é brusco e o retorno ao menor valor é brando.



**Figura 10.** Curvas transientes corrente x tempo do aço carbono em  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{NaNO}_2$  (Tang, et al., 2008).

Zhang e colaboradores (Zhang, et al., 2015) mostraram que a curva corrente por tempo pode ter forma triangular além da forma mostrada na Figura 9. Na Figura 11 o pico formado na curva corrente tempo referente à dissolução do MnS é mostrado. Os autores explicam que a geometria do pico foi atribuída à dissolução local de inclusões de MnS adjacentes a partículas de  $\text{MnC}_2\text{O}_4$  presentes em uma liga de aço inoxidável austenítico. Embora descrita nessa seção, a forma triangular não representa a formação de um pite metaestável. Trata-se da dissolução local, nucleação e propagação do pite dentro da inclusão de MnS.

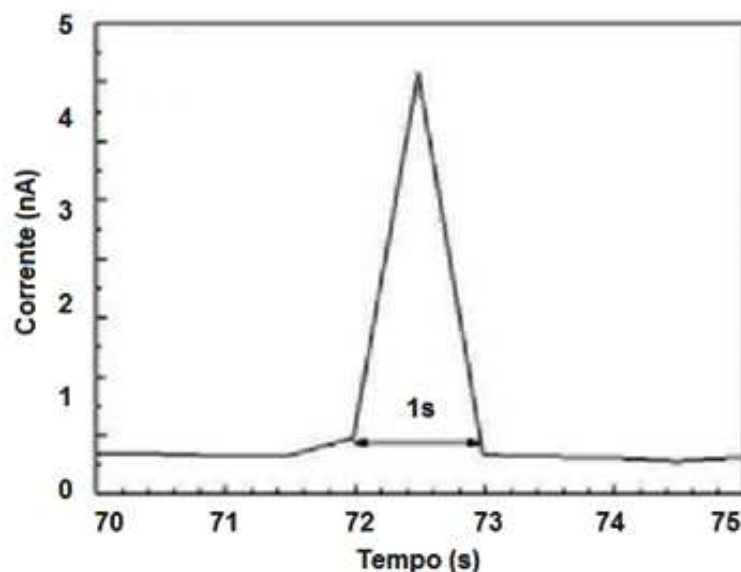


Figura 11. Curva formada pela dissolução de MnS (Zhang, et al., 2015).

Os pites metaestáveis crescem durante um tempo limitado; alguns desses param de crescer e são repassivados em poucos segundos e outros se transformam em pites estáveis. Os pites metaestáveis que não se propagam possuem tempo de vida limitado devido à solução de cloreto ácida não ter sido desenvolvida dentro do mesmo (McCafferty, 2010). Para propagarem-se, a perfuração da cobertura sobre o pite metaestável é requerida para promover uma barreira de difusão adicional permitindo a entrada do eletrólito com o íon agressivo no pite. Então, o pite cresce em uma corrente praticamente constante, que é mantida até a parcial ruptura da cobertura. O crescimento do pite estável é alcançado quando a cobertura sobre o pite não é mais necessária para a propagação continuada e a profundidade do pite em si é uma barreira de difusão suficiente (Pistorius, et al., 1992).

Relacionando com a morfologia do pite, Tian e colaboradores (Tian, et al., 2014) estudaram o pite metaestável do aço inoxidável austenítico 304 em solução com 3,5% em massa de NaCl por meio de polarização potenciodinâmica e microscópio com vídeo tridimensional. Os resultados apresentados mostraram que o tempo médio de vida dos pites metaestáveis diminui com menor potencial aplicado, enquanto que seu tempo de vida máximo, o valor médio do pico da corrente transiente e o número de pites aumenta com maior potencial. Isso porque potenciais mais elevados reduzem a energia de ativação de dissolução do metal; para a dissolução do metal dentro do pite ser mais intensa, a energia dos cátions metálicos que deixam o metal na solução deve ser superior a de potenciais mais altos. Dentre os resultados verificou-se que, os pites metaestáveis mudam de forma durante seu



crescimento, passando de um formato mais cônico para um formato mais plano, como um prato.

O efeito do tamanho do grão na resistência à corrosão localizada no aço 304L foi investigado (Aghuy, et al., 2015). Uma análise da morfologia de pites metaestáveis por microscopia revelou que eles são originados tanto no interior como nos contornos de grão. Foi esclarecido que os pites nucleiam nos sítios de inclusões não metálicas e que a distribuição das inclusões não foi diferente entre as amostras. Medidas potenciodinâmicas foram realizadas e indicaram que a variação do tamanho de grão não tem efeito considerável sobre o potencial de pite do aço 304L. A avaliação dos transientes de corrente observados em testes potencioestáticos revelou que a frequência em que ocorre a iniciação do pite metaestável diminui com o refinamento de grão, o que poderia ser explicado com base na passividade melhorada da película sobre contornos de grãos, local em que a nucleação de pites é mais provável. No entanto, a redução do tamanho de grão aumenta a cinética de dissolução dos pites metaestáveis e a probabilidade de transição da corrosão metaestável para a estabilidade; segundo os autores, maior pico de corrente, maior tempo de vida e maior raio de pite aumentam a probabilidade de transição de pites metaestáveis para estáveis.

### **3.3.3 Outros estudos envolvendo a corrosão por pite**

Além dos estudos focados nas etapas de formação dos pites, pesquisas são realizadas para relacionar aspectos particulares de cada aço inoxidável ao processo de corrosão por pite. Composição química, tratamento térmico e ambiente de exposição a que o aço é submetido são alguns exemplos de variáveis consideradas nos estudos.

Williams e colaboradores (Williams, et al., 1984) estudaram a iniciação da corrosão por pite em alguns aços inoxidáveis de estrutura austenítica em solução de NaCl. Os autores propuseram que a iniciação da corrosão por pite requer a geração e manutenção de gradientes de acidez e potencial do eletrólito em relação à rugosidade da superfície do metal. A velocidade de propagação do pite deve variar com o potencial de eletrodo, a concentração de cloreto e a natureza da liga. Além disso, as flutuações dos gradientes poderiam surgir devido à variação na espessura da camada de líquido na superfície do metal; segundo os autores, um pite torna-se estável quando sua profundidade, incluindo a rugosidade da superfície, excede

significativamente a camada de solução. A acidificação local pode surgir como resultado da hidrólise dos íons do metal formados por dissolução. Mostrou-se que o início da corrosão é suprimido por um aumento da capacidade de tampão da solução, isto é, capacidade de manter o pH estável, e por agitação da solução. Foi observado que polir aços inoxidáveis de forma a obter um acabamento liso resulta em uma diminuição considerável na probabilidade de iniciação da corrosão localizada.

Para o aço inoxidável austenítico 304L, o polimento mecânico induz encruamento em profundidades da ordem de 5-20  $\mu\text{m}$ . As zonas endurecidas por deformação permanecem presentes em grandes quantidades em regiões mais profundas do material ("bulk") até a superfície e os pites se iniciam preferencialmente nas zonas endurecidas por polimento mecânico (Martin, et al., 2006).

O efeito do tamanho da amostra na medida do potencial de pite foi estudado (Burstein, et al., 1996). Amostras do aço AISI 316 na condição como-recebida foram cortadas por estampagem em círculos de 0,5  $\text{cm}^2$  de uma chapa; amostras com áreas de 0,01  $\text{cm}^2$  e  $4,36 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  foram cortadas de um arame. Para as amostras maiores, o potencial de pite foi determinado a partir do aumento da corrente do estado passivo. Para as amostras menores, o estado passivo é instável em si, mostrando a nucleação e crescimento dos pites metaestáveis. Os autores explicam que pites metastáveis ocorrem em toda a região passiva e não são uma função direta do potencial de pite. Assim, o potencial de pite foi determinado como o potencial em que um aumento permanente na corrente do estado passivo ocorreu. A implicação desse critério é que no aumento permanente da corrente o material já foi submetido a um pite estável e, portanto, o potencial de pite foi ultrapassado. Os resultados mostraram que o potencial de pite é menor com o aumento da área superficial da amostra, bem como a dispersão dos resultados maiores é maior para maiores áreas. Como efeito, se a amostra é suficientemente pequena, a nucleação do pite individual e eventos de propagação metastável podem ser medidos, mas isto não pode ser facilmente observado em amostras relativamente grandes. Como justificativa os autores mencionam que com o menor tamanho da amostra é mais difícil encontrar uma inclusão grande na superfície da amostra. Então, sítios propícios à formação de pites estáveis são menos prováveis de existir. Assim, uma dispersão da medida do potencial de pite é maior para

menores áreas. As inclusões maiores são vistas como as mais raras e a população de inclusões aumenta com a diminuição do tamanho das inclusões. Além disso, o potencial mínimo necessário para gerar pites estáveis no local da inclusão aumenta à medida que o tamanho da inclusão diminui. Daqui decorre que, como o tamanho da amostra diminui e a probabilidade de haver uma inclusão maior também diminui, menos amostras terão um potencial de pite inferior e o valor médio do potencial de pite deve, por conseguinte, subir. Em outras palavras, conforme o tamanho da amostra é reduzido, há uma probabilidade crescente de que os locais suscetíveis à nucleação de pites não estejam presentes na superfície e potenciais mais elevados são necessários para ativar o local mais próximo susceptível.

### **3.4 O papel das inclusões no processo de corrosão por pite**

As inclusões são descontinuidades na matriz metalúrgica presentes como partículas que influenciam as propriedades mecânicas do material. Neste trabalho, foram relatados estudos que mostram a influências das inclusões no processo de corrosão localizada.

Quanto à origem, as inclusões são classificadas como endógenas e exógenas. Endógenas são as inclusões formadas entre os elementos constituintes do metal (Fernandes Neto, et al., 2002). Esse tipo de inclusão é identificado por microscopia óptica ou MEV. No microscópio eletrônico de varredura, a inclusão é diferenciada no material pelo contraste da cor cinza em relação à matriz não atacada (ASTM E-1245-03, 2008). Como exemplo pode-se citar carbonetos, nitretos, óxidos e sulfetos.

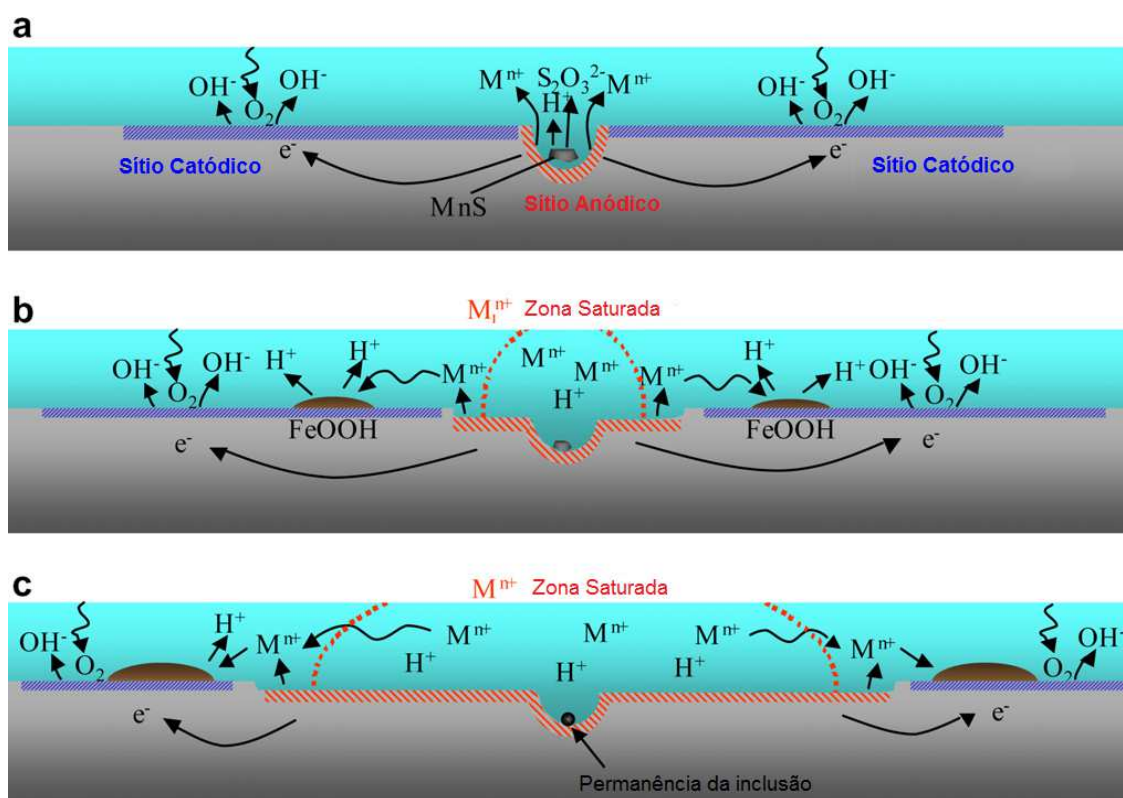
Inclusões exógenas são de origem externa à composição da liga, provenientes de escórias ou reação química entre o metal líquido e o lingote, por exemplo, contaminando o banho (Fernandes Neto, et al., 2002).

#### **3.4.1 Sulfeto de manganês**

O sulfeto de manganês é uma inclusão não metálica precursora de sítios de corrosão localizada (Zhang, et al., 2015A). Sua influência no processo de corrosão por pite, junto a variáveis como elementos de liga, tem sido estudada.

Tsutsumi e colaboradores (Tsutsumi, et al., 2007) publicaram um artigo sobre o mecanismo de corrosão por pite no aço inoxidável 304 em condições que simulassem a corrosão em ambientes marinhos, mas em amostras submetidas às gotículas do eletrólito. O mecanismo proposto para a corrosão por pite sob as

gotículas é de que o pite se inicia nas inclusões de  $MnS$ , que irão se dissolver pela reação com a água. Essa reação diminuiu o pH da região da inclusão levando à dissolução dos principais metais constituintes da liga, o que diminuirá ainda mais o pH, o que leva a um aumento da região corroída. Alguns íons metálicos migram para perto de sítios catódicos junto a óxidos e hidróxidos. Nessa região o pH é alto o suficiente para formar precipitação. Na Figura 12 está esquematizado o mecanismo proposto. Em comparação à corrosão por pite formada em metal submerso no eletrólito, a corrosão sob a gotícula se propaga lateralmente porque as regiões ao redor do pite possuem os menores pH's e também porque a quantidade de solução é tão pequena que logo fica saturada com os íons metálicos, o que reduz a taxa de corrosão localmente. Caso essa saturação não ocorra, a região corroída está mais próxima do catodo e a dissolução acelerada conduz à corrosão localizada na direção horizontal.



**Figura 12. Esquema do mecanismo de corrosão por pite sob camada fina solução eletrolítica (Tsutsumi, et al., 2007).**

Li e colaboradores (Li, et al., 2015) estudaram o efeito do estanho nas inclusões do aço inoxidável ferrítico em suas propriedades mecânicas. Por meio da análise com espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi revelado que fases quase puras de Sn e inclusões compostas por  $MnS-Sn$  se formam no aço ferrítico

contendo Sn. Ao redor das inclusões de sulfeto e contornos de grão ocorreu uma pequena segregação de Sn. Dentre os resultados obtidos, verificou-se que embora a presença de inclusões favoreça a corrosão por pite, a presença de Sn ao redor destas inclusões melhora a resistência à corrosão. Em um meio corrosivo, inclusões tais como sulfeto de manganês dissolvem e promovem o início e crescimento do pite. No entanto, se houver estanho ao redor das inclusões, uma camada protetiva é formada prevenindo a corrosão.

O efeito do alumínio na resistência à corrosão por pite do aço inoxidável ferrítico 429 de alta pureza também foi estudado (Zhang, et al., 2015A). Com a adição de Al, a quantidade de inclusões de MnS diminuiu enquanto que a quantidade de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentou. O potencial de pite aumentou para até 0,19%p de Al. Para concentração superior a 0,42%p, o potencial de pite ficou menor do que o potencial apresentado pela amostra sem qualquer adição de alumínio. Para essas amostras, a quantidade de óxido de alumínio foi semelhante, sendo apenas o tamanho dessas partículas a diferença. Ambas continham 0,6%p de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com tamanhos entre 4-8  $\mu\text{m}$  e 8-13  $\mu\text{m}$ , respectivamente para a amostra com a menor e a maior quantidade de Al. Com auxílio do MEV, os autores mostraram que ocorre a formação de frestas ao redor das partículas maiores, o que lhes permitiu a constatação de que, quando tais inclusões atingem certo tamanho, tornam-se a origem da corrosão localizada quando há  $\text{Cl}^-$  no ambiente.

Outro estudo revelou que as inclusões de MnS presentes em um aço inoxidável austenítico são circundadas por um "anel" de sulfeto enriquecido por ferro, com espessura de aproximadamente 10 nm (Williams, et al., 2010). Os autores sugeriram que ao expor o material à água, uma película fina porosa de polissulfetos deficiente se forma no metal, por onde se iniciam os pites de corrosão. Segundos os autores, a geometria dos pites determina se o ambiente local suporta o desenvolvimento de um pite metaestável através de dissolução tanto da inclusão como do aço, sendo o teor de cromo na região ao redor da inclusão determinante para isso. Assim, a conclusão do estudo foi que a possibilidade de manipular a composição da inclusão durante a fabricação do aço pode levar a uma melhoria significativa na resistência do aço à corrosão localizada.

### **3.4.2 Outras inclusões**

O efeito de inclusões no processo de corrosão por pite do aço inoxidável

409L foi comparado na liga refinada pelo processo VOD (*vacuum oxygen decarburization*) em relação à liga refinada pelo processo AOD (*argon oxygen decarburization*) (Ha, et al., 2007). O teor de enxofre contido foi entre 0,001 - 0,003% em massa, quantidade que, segundo os autores, permite a supressão da formação de MnS. Pequenas quantidades de Ti, Al e Ca foram adicionadas às ligas como agentes de desoxidação. No processo AOD a quantidade de C na liga fundida é reduzida pela diminuição da pressão parcial de oxigênio pelo sopro da mistura dos gases argônio e oxigênio no banho. O processo de VOD é semelhante ao processo de AOD, exceto que a pressão parcial de CO na massa fundida é posteriormente reduzida num ambiente de baixo vácuo. Apurou-se que as inclusões não metálicas das amostras refinadas pelo método AOD tinham a forma globular e diâmetro de 15  $\mu\text{m}$  e composição de óxidos de titânio e de cálcio, conforme Figura 13 (a). As amostras refinadas pelo método VOD apresentaram nitretos de titânio como inclusões de forma retangular e espessura de menos de 2  $\mu\text{m}$ , conforme Figura 13 (b). Na Tabela 1 é mostrada a composição química em porcentagem dos precipitados. As amostras refinadas pelo processo VOD apresentaram maior resistência à corrosão por pite do que as que foram refinadas pelo processo AOD.

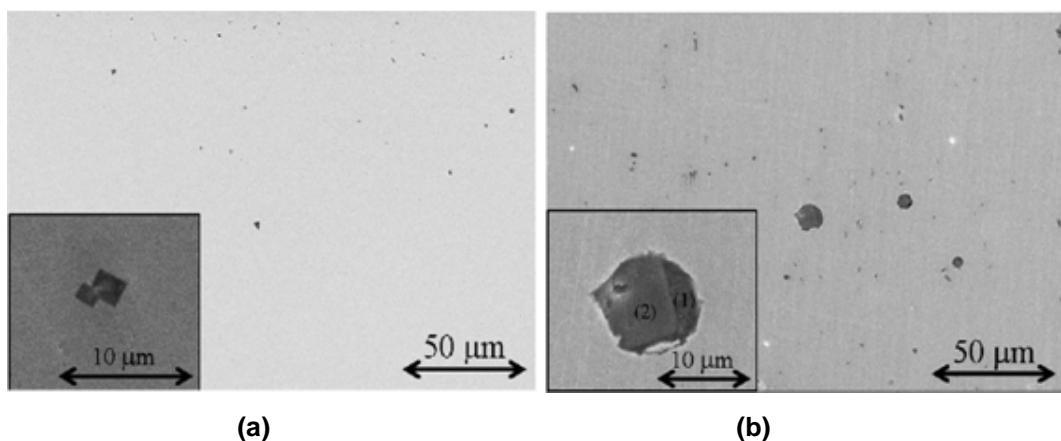


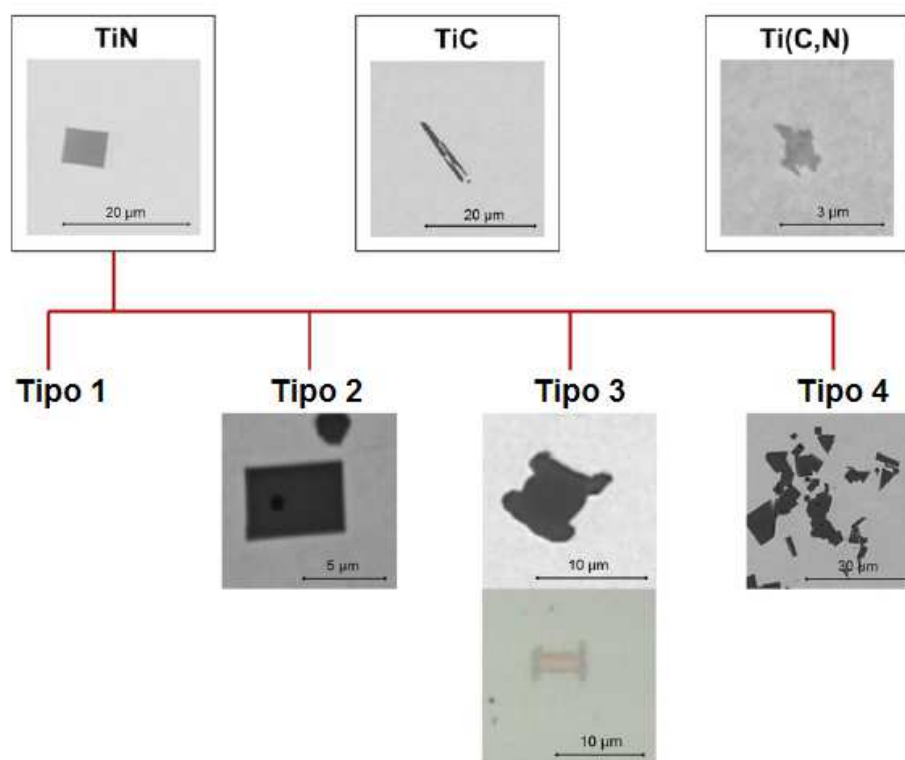
Figura 13. Imagem por MEV mostrando os precipitados formados pelo processo VOD (a) e AOD (b) (Ha, et al., 2007).

Tabela 1. Composição química (% em peso) dos precipitados mostrados na Figura 13 (Ha, et al., 2007).

	Ti	N	O	Fe	Al	Ca	Cr	Si	C	Mg
Figura 13 (a)	55,39	15,67	–	23,46	0,43	–	4,57	–	0,22	0,26
Figura 13 (b)–(1)	26,04	–	22,93	24,33	10,25	11,03	3,98	0,82	–	0,62
Figura 13 (c)–(2)	64,41	–	30,86	–	1,69	–	0,78	–	–	2,26

Os ensaios potenciodinâmicos foram realizados e mostraram que nitretos de titânio na amostra de VOD parecem ser imunes à corrosão localizada. Em contraste, para a amostra de AOD, ocorreu corrosão localizada em torno de óxidos (Ti, Ca) sugerindo que podem atuar como um local ativo para a iniciação da corrosão; verificou-se em uma inclusão complexa contendo Ti e Ca que a corrosão teve início na região rica em Ca e pobre em Ti.

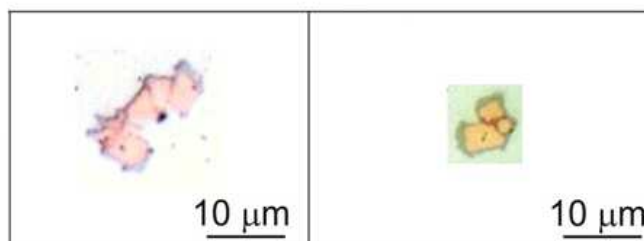
A caracterização dos precipitados de titânio em uma liga de aço inoxidável ferrítico permitiu identificar as diferenças em sua morfologia (Michelic, et al., 2015). No estudo foi identificada a morfologia dos Ti (C,N), TiC, TiN e seus tipos, mostrados na Figura 14.



**Figura 14. Precipitados de titânio formados na liga de aço inoxidável ferrítico (Michelic, et al., 2015).**

De acordo com o estudo, a classificação Tipo 3 possui uma camada formada envolta no TiN composta por TiC ou Ti (C,N), às vezes combinadas com Nb. Algumas vezes ocorre a aglomeração de precipitados de TiN e depois a formação das camadas ao redor; na Figura 15 esse tipo de precipitado é apresentado. Embora a composição química da camada possa ser identificada por MEV, a diferenciação entre a camada e o precipitado é difícil porque não há contraste de cor. Assim, o estudo mostra que a melhor maneira de identificar os vários tipos de partículas que contêm titânio é analisar sua forma e cor usando

microscopia óptica. Enquanto TiN puro é cubóide, TiN com camadas são mais ou menos angulares, mas com um contorno ondulado. Ti (C, N), por outro lado, possui uma forma muito irregular. O TiN puro possui uma cor dourada e TiC/Ti (C,N) possuem cor entre o cinza e o rosa, conforme mostra a Figura 16.



**Figura 15. Precipitados aglomerados envolvidos por camadas. Imagens obtidas por microscópio óptico. (Michelic, et al., 2015).**



**Figura 16. Precipitados envolvidos por camadas. Imagens obtidas por microscópio óptico. (Michelic, et al., 2015).**

O aço austenítico AISI 321, que além da presença da fase austenítica também apresentou martensita induzida por deformação em sua microestrutura, teve a influência das inclusões de nitreto de titânio no processo de corrosão por pite (Leban, et al., 2013). O titânio é adicionado para suprimir a precipitação de carboneto de cromo no contorno de grão e assim reduzir a susceptibilidade à corrosão intergranular através da formação de carboneto de titânio, que é mais estável. No entanto, as inclusões de nitreto de titânio são mais catódicas do que a matriz do aço que as contém e causam a dissolução anódica do material devido à diferença de potencial gerada. Assim, os pites se iniciam na região adjacente ao nitreto de titânio quando o material é exposto a íons agressivos.

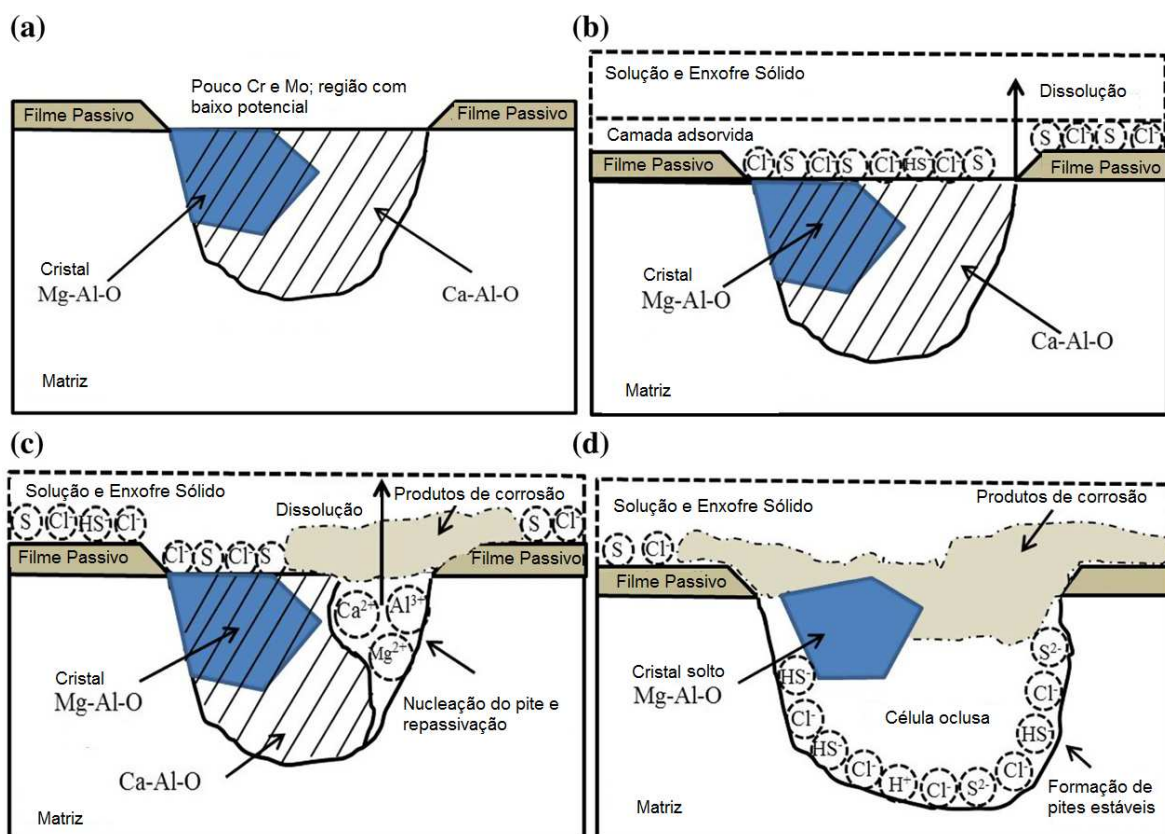
Ao estudar os efeitos do molibdênio e tratamento térmico no comportamento de corrosão de um aço inoxidável ferrítico, Demiroren e colaboradores (Demiroren, et al., 2009) relacionaram o efeito dos carbonetos presentes na estrutura com a taxa de corrosão. Amostras contendo 1%p de Mo e sem esse elemento foram ensaiadas nas condições solubilizada e como-recebida; com os tratamentos de solubilização efetuados por 30 e 180 minutos, ambos a



1100 °C seguidos por resfriamento em água. Em ácido clorídrico, constatou-se que as amostras livres de Mo, tanto não tratadas como as solubilizadas por 30 minutos, apresentaram maior taxa de corrosão, justificada pelos autores pela presença de carbonetos  $M_{23}C_6$  que ainda não tinham sido dissolvidos. Já o tratamento feito por 180 minutos levou a uma diminuição pela metade da taxa de corrosão, pois o tempo foi suficiente para a dissolução de parte dos carbonetos. Para as amostras contendo Mo, a taxa de corrosão da amostra tratada por 180 minutos foi maior do que a amostra tratada por 30 minutos. Por outro lado, em comparação com as amostras sem Mo, mesmo para a amostra não solubilizada, a taxa de corrosão foi menor, assim como a quantidade de pites. Isso porque o Mo promove a repassivação do fundo dos pites por meio da formação de uma película protetora, segundo os autores. Esses dados foram explicados por meio dos tipos de carbonetos formados durante os tratamentos; na liga com Mo tratada por tempo mais curto os carbonetos formados foram  $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ . A camada formada sobre esse tipo de carboneto enfraquece a formação do pite. Na liga tratada por tempo mais longo houve tempo suficiente para os carbonetos dissolverem e novos carbonetos de composição MoC se formarem, incrementando a taxa de corrosão. O MoC aumenta a taxa de corrosão. No entanto, em relação ao aço sem Mo, formação desses complexos (tanto  $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$  como MoC) acabam por diminuir a concentração de íons de  $Cl^-$  livres próximo da superfície, diminuindo, assim, a taxa de corrosão.

Em aço inoxidável com 9,2% de níquel pites são formados na interface com óxidos compostos por Ti, Cr, Al e Mn (Baker, et al., 1992).

No aço inoxidável austenítico 316L foram observadas inclusões de óxido- $(Mg,Al,Ca)$  e inclusões de óxido de alumínio responsáveis pelo início da corrosão por pite em ambiente contendo cloreto e depósitos de enxofre (Zheng, et al., 2013). A dissolução inicia entre a inclusão e a matriz. Os autores responsáveis por esse estudo propuseram um mecanismo de formação do pite, representado na Figura 17.



**Figura 17. Ilustração esquemática do óxido-(Mg,Al,Ca) na iniciação do pite e propagação no ambiente contendo íon cloreto e enxofre (Zheng, et al., 2013).**

A inclusão de óxido-(Mg,Al,Ca) consiste de um cristal de Mg-Al-O e uma impureza de Ca-Al-O. Na região da inclusão, o filme passivo possui menor quantidade de Cr e Mo (a). O potencial nessa região também é menor. O enxofre sólido e íon cloreto depositados na superfície do metal podem ser adsorvidos pela inclusão. A impureza de Ca-Al-O sofre dissolução (b) e nessa região pode ocorrer a formação de pite (c). Por outro lado, o processo de repassivação pode ocorrer.

Depois de formado o pite, muitas reações de hidrólise de íons gerados podem ocorrer. Enquanto isso, o íon cloreto permanece no pite para manter a neutralidade, promovendo assim, um processo de auto acidificação e uma célula oclusa é formada (d). Até ocorrer esse processo, o tempo é suficiente para aumentar a acidez com maior quantidade de cloreto na região, promovendo a propagação do pite. Assim, um pite estável é formado.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

As amostras do aço AISI 409 foram obtidas a partir de chapas laminadas a frio, com espessuras de 2 mm. Para a caracterização metalográfica das amostras foram realizados lixamento, polimento e ataque químico. O ataque químico do aço AISI 409 foi realizado por esfregamento, em solução contendo 2,5 g de cloreto férrico, 25 mL de ácido clorídrico e 50 mL de água deionizada, conforme norma (ABNT NBR 8108:1983, 1983). As micrografias foram registradas em microscópio óptico Zeiss Axio Cam ICc 5. A composição química do aço foi verificada por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) e determinador de carbono e enxofre. Os dados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2. Composição química do material estudado.**

Composição (%p)									
C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	Ti	Outros
0,079	0,161	0,474	16,399	0,154	0,051	0,001	0,047	0,090	0,035 V e 0,002 Nb.

### 4.2 Caracterização

#### 4.2.1 Estrutura cristalina

Um difratômetro de marca Rigaku modelo Multiflex, 40 kV 20 mA de geometria  $\Theta - 2\Theta$ , anodo de cobre com NaI dopado com Tl como detector foi usado no experimento de difração de raios X. A faixa angular varrida foi de 35° a 120° em  $2\Theta$ , com passo de 0,5° pelo tempo de aquisição por ponto de 25 segundos. No feixe primário e no secundário utilizaram-se fendas Soller de 0,5°; uma fenda de recepção de 0,6 mm e um monocromador de grafite compunha o conjunto.

#### 4.2.2 Ensaios eletroquímicos

Para a confecção dos corpos-de-prova, o aço foi cortado em pedaços com área de aproximadamente 1,0 cm<sup>2</sup>. Em metade das amostras um tratamento térmico de solubilização a 1100 °C ao ar por 30 minutos, seguido de resfriamento em água foi realizado para homogeneizar a microestrutura em forno marca Jung, modelo 1314.

As amostras como-recebidas e solubilizadas foram embutidas em resina

epóxi de cura a frio junto a um fio de cobre unido ao metal por meio de uma cola de prata condutiva. Após a cura completa da resina, as amostras foram lixadas em lixas de SiC, com granulometria variando de 200 a 2500.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato IviumStat. Foi empregado um arranjo convencional com célula de três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de Ag/AgCl, um fio de platina pura de 0,5 mm como contra-eletrodo e as amostras como eletrodo de trabalho. Inicialmente, o potencial de circuito aberto ( $E_{co}$ ) foi monitorado. Em seguida, o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizado no potencial de circuito aberto, na faixa de frequência de 100000 Hz a 0,01 Hz, com amplitude do sinal de 10 mV. Por fim, as amostras foram polarizadas em relação ao  $E_{co}$  até +1,0 V, com velocidade de varredura de  $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Ensaio de cronoamperometria foram realizados para identificar picos anódicos de corrente característicos da formação de pites metaestáveis.

A morfologia dos pites foi verificada em microscópio confocal a laser 3D Measuring Laser Microscope OLS4100 Olympus.

#### **4.2.2.1 Ensaio preliminares**

Ensaio preliminares foram realizados para identificação da condição mais adequada a continuação do estudo. Nessa etapa, os ensaios eletroquímicos foram realizados em soluções de NaCl com concentrações de 0,01 M, 0,1 M e 0,5 M. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Nesta etapa, o potencial de circuito aberto foi monitorado por 1800 segundos, seguido pelo ensaio de EIE e polarização potenciodinâmica. O ensaio de polarização foi realizado aplicando - 300 mV em relação ao potencial de circuito aberto, para o registro da parte catódica da curva. Esses ensaios foram realizados sequencialmente para a mesma amostra, no mesmo eletrólito.

Os pites formados no ensaio de polarização foram medidos e registrados com o microscópio confocal a laser.

O ensaio de cronoamperometria não é sequencial dos demais. Foi realizado em 200 mV acima do potencial de circuito aberto, em eletrólito com 0,5 M de NaCl apenas, após o monitoramento do potencial por 60 minutos. Esse potencial foi escolhido por estar na região passiva durante o ensaio polarização das amostras na condição como-recebida. A concentração de 0,5 M foi usada por ser a mais

agressiva à formação de pites.

#### **4.2.2.2 Ensaios em solução 0,1 M de NaCl**

Após os ensaios preliminares, a concentração de 0,1 M de NaCl foi escolhida para a continuação do estudo. Os ensaios foram então repetidos para cada condição para no mínimo 24 amostras.

Nesta etapa, as amostras foram preparadas da mesma maneira citada na seção 4.2.2, sendo finalizadas com polimento em pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$ .

O potencial de circuito aberto foi monitorado até que se tornasse estável, por no mínimo 60 minutos. O ensaio de impedância foi, então, realizado seguindo o mesmo procedimento descrito na seção 4.2.2. Em seguida, a amostra foi sujeita à polarização potenciodinâmica anódica, a partir do potencial de circuito aberto até +1,0 V, com velocidade de varredura de  $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Também foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica partindo do potencial de circuito aberto e finalizados entre 0,6 e 1,0 V, de forma que a densidade de corrente final fosse a mesma. O objetivo foi comparar as dimensões dos pites formados na amostra solubilizada e como-recebida, dado o encerramento do ensaio de corrosão em mesma velocidade de dissolução.

Para os ensaios de cronoamperometria, além das amostras com  $1,0 \text{ cm}^2$ , amostras com menos de  $0,1 \text{ cm}^2$  embutidas, lixadas e polidas foram usadas. Com base na literatura, as amostras empregadas para as medidas cronoamperométricas tinham dimensões menores, pois, se a amostra é suficientemente pequena, a nucleação do pite individual e eventos de propagação metastável podem ser medidos, conforme explicado na seção 3.3.3 (Burstein, et al., 1996). Além disso, a amostra deve ser pequena porque a corrente transiente pode ser muito pequena em magnitude e a restrição da área da amostra é necessária para minimizar a corrente passiva fluindo pelo eletrodo (Pistorius, et al., 1992). As amostras maiores, portanto, foram usadas para obter-se um comparativo da resposta da corrente em relação a área das amostras. O potencial de circuito aberto foi monitorado por no mínimo 60 minutos ou até que se tornasse estável. Os ensaios de cronoamperometria foram realizados em 100 mV e 200 mV em relação ao potencial de circuito aberto.

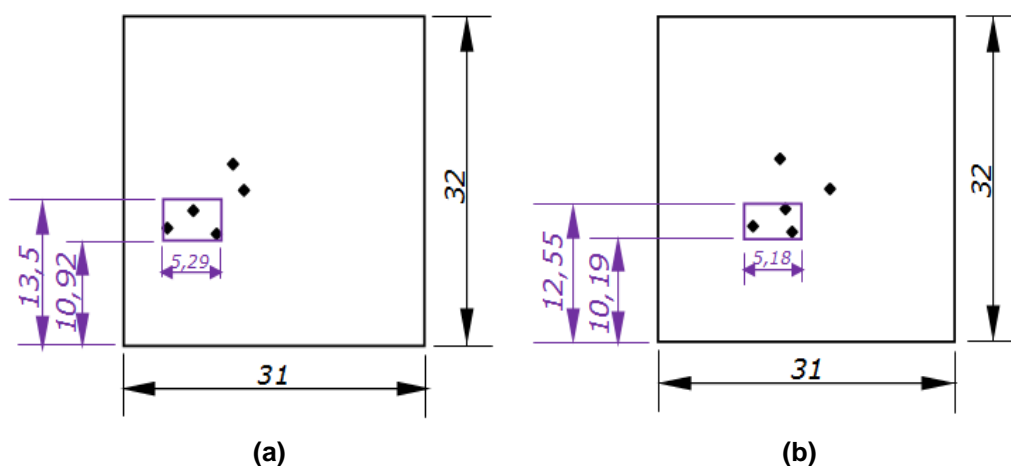
Para comparar as propriedades do filme passivo entre as amostras, o ensaio de Mott-Schottky foi realizado em 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente na frequência de 1 kHz, no intervalo de potencial de -1,0 a 2,0 V, com incremento do

potencial de 50 mV no sentido catódico.

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

Análise da microestrutura do aço inoxidável AISI 409 foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) por meio de um microscópio Leica Leo/440i com EDS acoplado. Nessa etapa, a composição dos precipitados foi identificada.

Então o aço foi analisado após preparação superficial por lixamento e polimento sem ataque, antes e após os ensaios de polarização potenciodinâmica, nas condições como-recebida e solubilizada. As amostras não foram embutidas. Antes de fazer as imagens, as amostras foram marcadas com um microdurômetro Vickers marca Equilam modelo HVS-1000 para a localização da região exata de formação de pite. A carga usada no ensaio foi de 9,8 N, durante 15 segundos. Na Figura 18 é mostrada uma representação esquemática das amostras com as posições em que foram feitas as marcas de impressão.



**Figura 18. Representação esquemática das amostras (a) como-recebida e (b) solubilizada com as impressões feitas com microdurômetro. A área em destaque representa a área em que foi realizado o ensaio eletroquímico e a varredura com o MEV.**

Foi realizada uma varredura com o MEV em toda a área especificada na imagem anterior, com aumento de 750 vezes, tanto no modo de elétrons secundários como no modo de elétrons retroespalhados antes e após o ensaio de polarização. Foram adquiridas cerca de 100 imagens em cada modo. Porém, apenas algumas regiões de interesse são mostradas no trabalho. O ensaio de polarização foi realizado da mesma maneira descrita na seção 4.2.2.2.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização microestrutural

Os difratogramas do aço 409 nas condições como-recebida e solubilizada são mostrados na Figura 19. Os planos cristalográficos correspondentes a cada pico estão representados na figura, conforme encontrado na literatura e são referentes à ferrita (Pessanha, 2011).

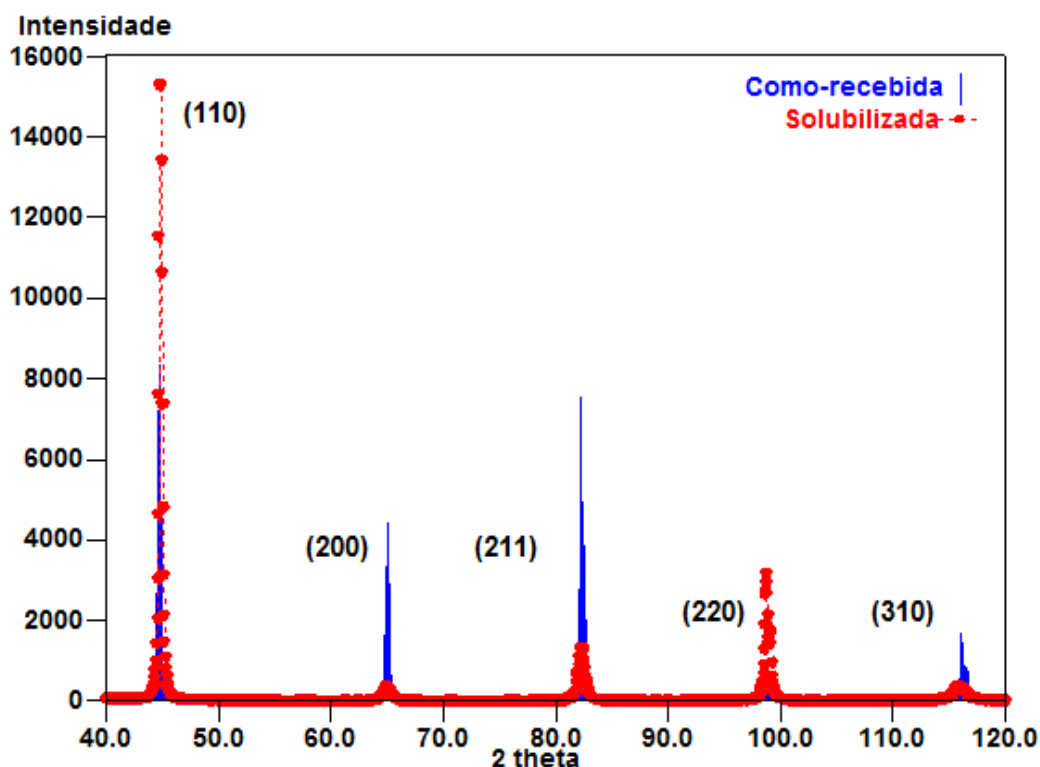
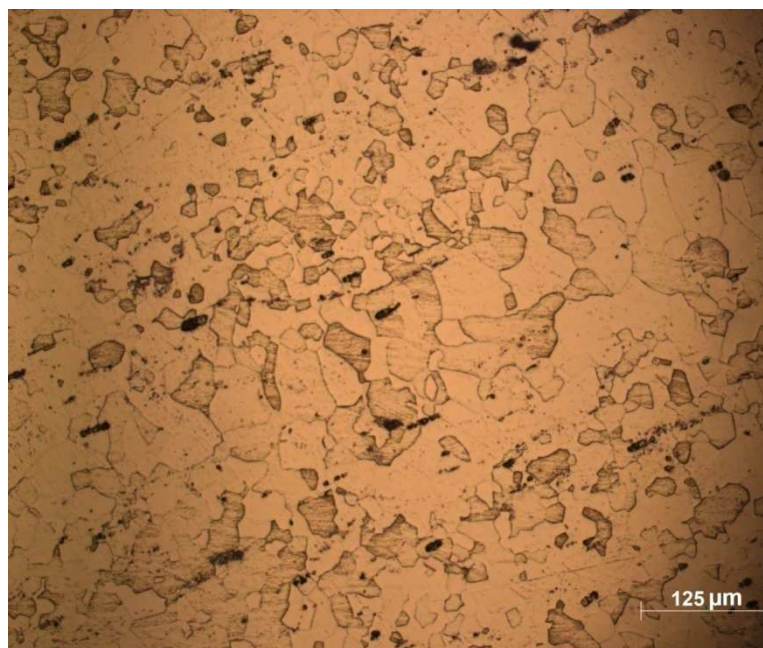


Figura 19. Difratogramas do aço AISI 409 nas condições como-recebida e solubilizada.

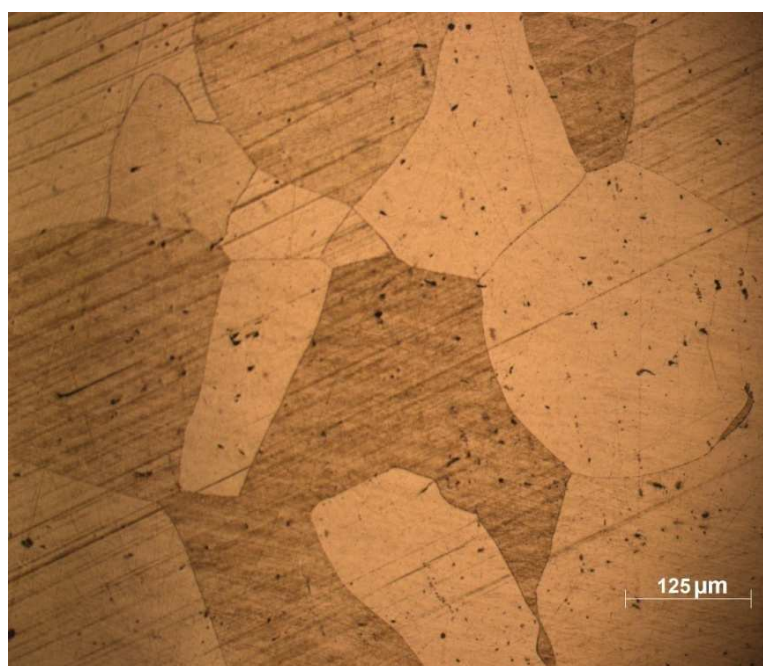
Entre as amostras a diferença está na intensidade dos picos, o que reflete a direção preferencial dos planos cristalográficos. Com o tratamento térmico de solubilização houve uma maior direção preferencial para os planos (110) e (220).

Na Figura 20 estão as micrografias do aço AISI 409 nas condições como recebida e solubilizada. Na condição como-recebida os grãos são menores e há maior presença de precipitados (ou inclusões endógenas, em acordo com a classificação apresentada na seção 3.4, (Fernandes Neto, et al., 2002)). A diferença de coloração entre alguns grãos é devido à diferença de orientação dos grãos, pois a difração de raios X indicou a presença da fase ferrita unicamente. Na condição solubilizada os grãos são maiores e os precipitados apresentam-se mais homogêneos.





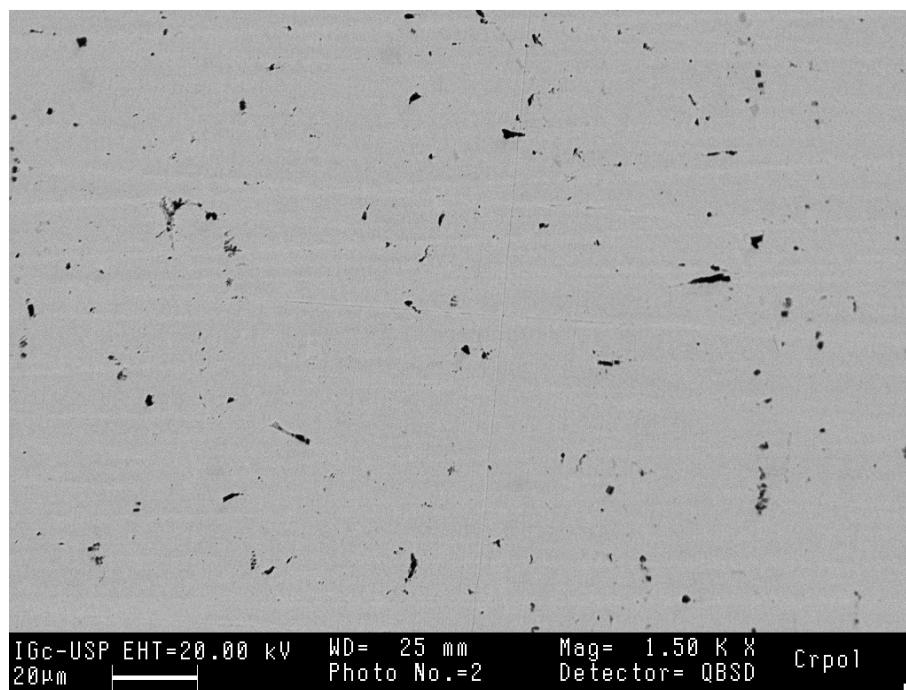
(a)



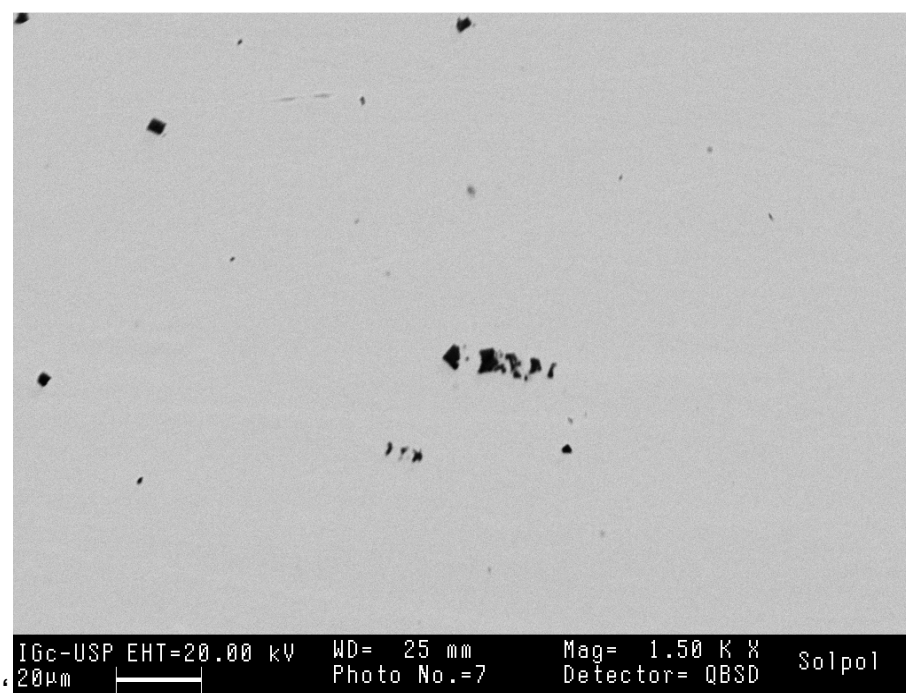
(b)

**Figura 20. Micrografias do aço AISI 409 nas condições (a) como-recebida e (b) solubilizada. Microscópio óptico. Aumento 200 x.**

Imagens realizadas por MEV mostraram de forma mais clara a diferença da distribuição dos precipitados entre as amostras, conforme a Figura 21. A imagem foi obtida no modo de elétrons retroespalhados. Nesse modo os elementos de número atômico mais elevado aparecem mais claros na imagem do que os elementos de número atômico mais baixo, cuja aparência é mais escura. A matriz é mais densa que os precipitados.



(a)



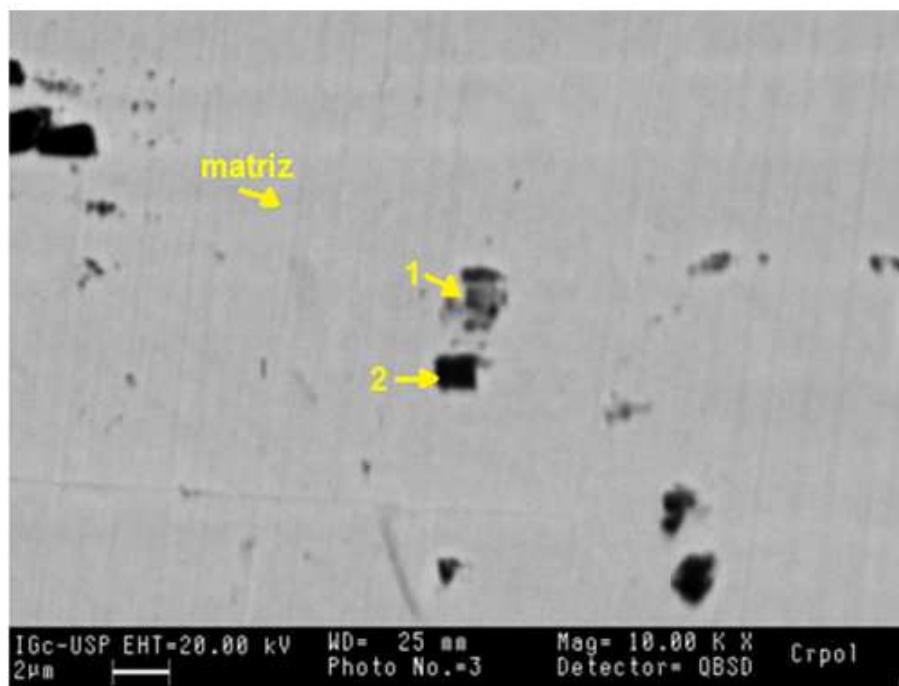
(b)

**Figura 21. Imagens obtidas por MEV; modo de elétrons retroespalhados em (a) como-recebida e (b) solubilizada.**

Na Figura 21 (a) os precipitados aparentam estar em maior quantidade em relação à (b). Isso porque o objetivo do tratamento de solubilização foi atingido; parte dos carbonetos foi dissolvido em solução sólida durante a exposição em alta temperatura e o resfriamento brusco não permitiu que houvesse a precipitação dos mesmos. Além disso, o aumento do tamanho dos precipitados após a solubilização

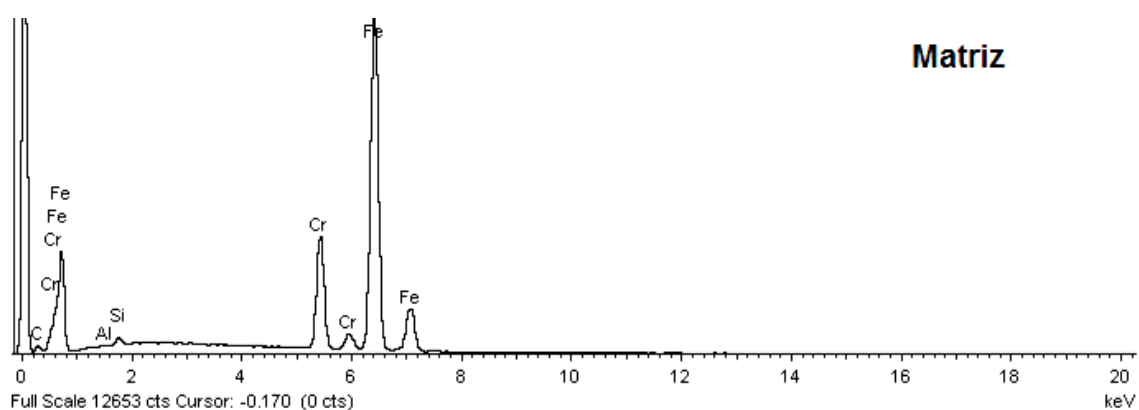
mostra que houve uma recombinação dos mesmos.

A identificação dos precipitados presentes nas amostras foi realizada por MEV/EDS. Na Figura 22 a imagem obtida por MEV mostra os precipitados formados na amostra como-recebida.

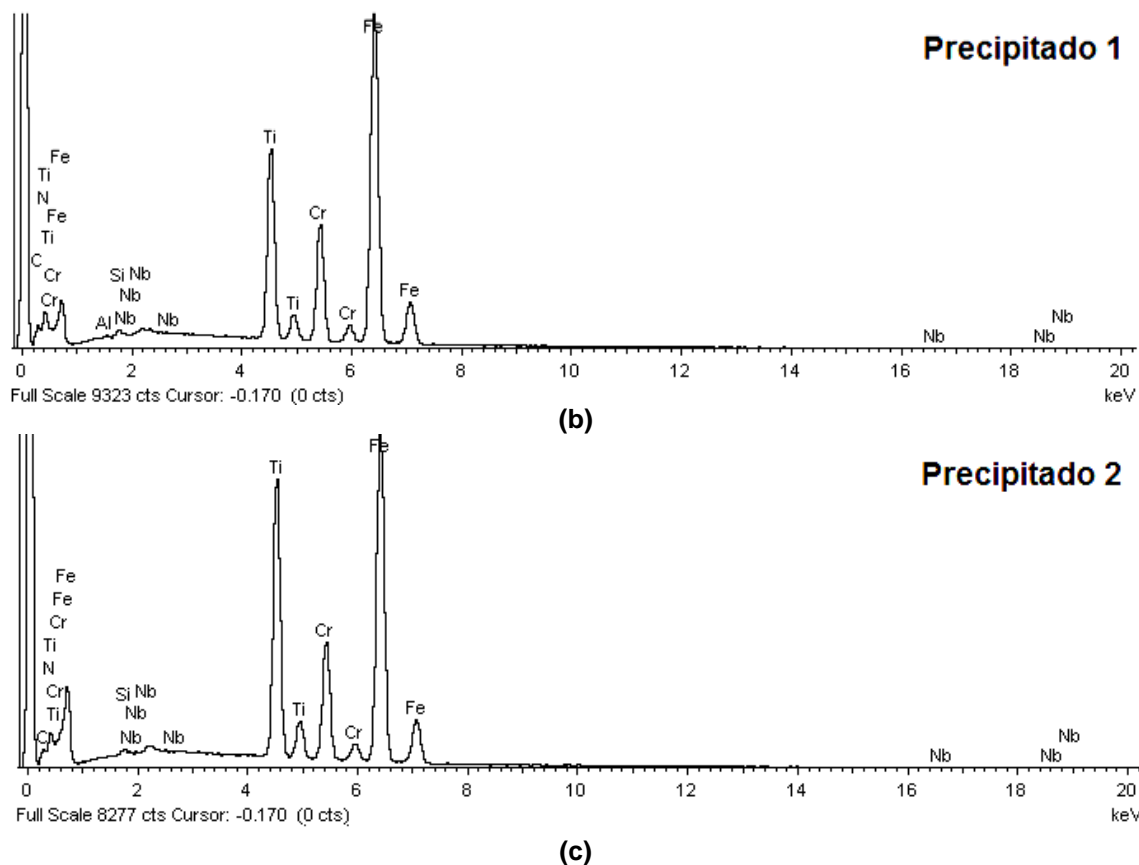


**Figura 22. Micrografia obtida por MEV da amostra como-recebida evidenciando alguns precipitados. Modo de elétrons retroespalhados.**

Na Figura 23 são apresentados os espectros de EDS obtidos das regiões indicadas na Figura 22 para a amostra na condição como-recebida.



**(a)**

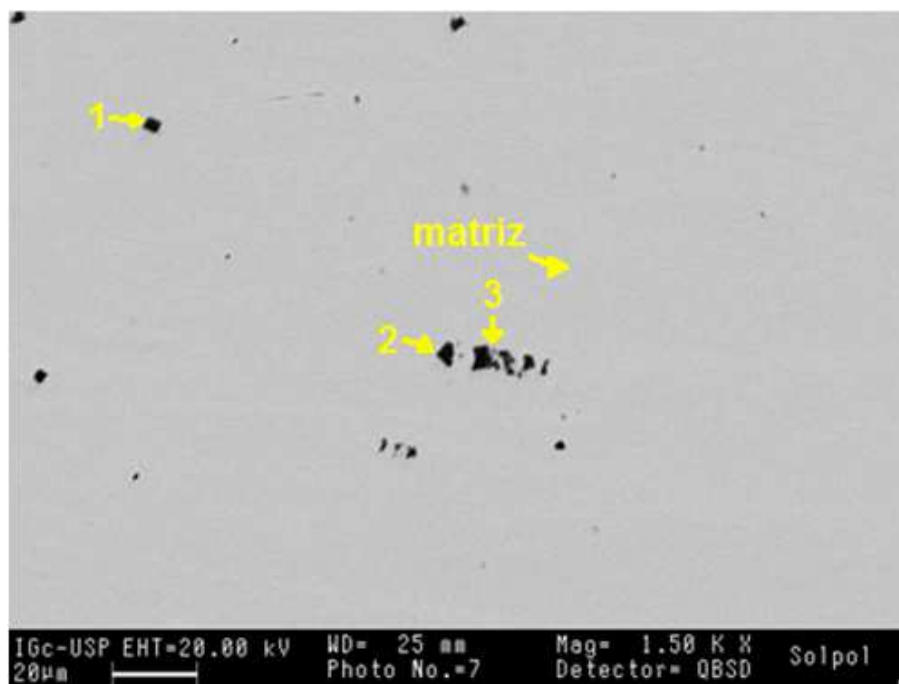


**Figura 23. Espectros de EDS dos precipitados da amostra como-recebida e indicados na Figura 22.**

Os precipitados mais retangulares possuem maior concentração de titânio; em acordo com o trabalho apresentado na seção 3.4.2 (Michelic, et al., 2015) acredita-se que esses são basicamente TiN (precipitado 1 e 2) envoltos por TiC e Ti (C,N) combinados com Nb. Também em acordo com a seção 3.1.1, é esperado que o aço ferrítico contendo Ti, N e Nb tenha os referidos tipos de precipitados (Wang, et al., 2015).

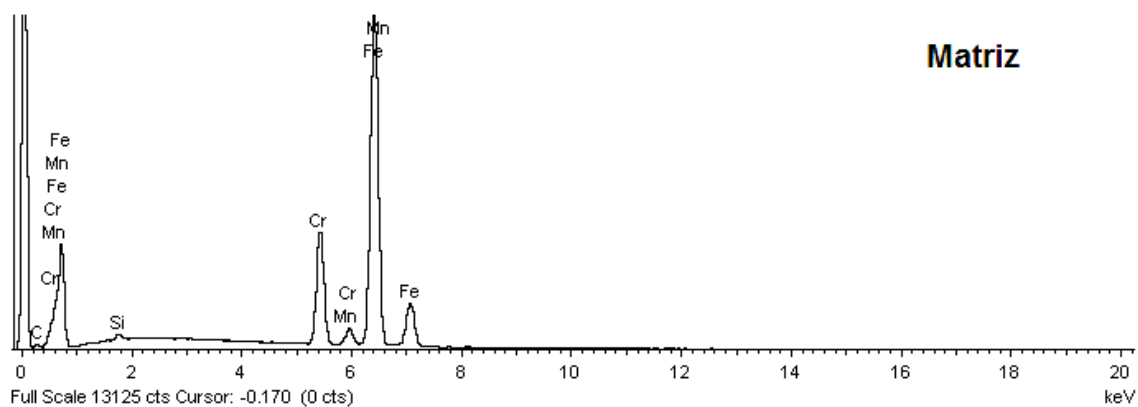
Parte da composição dos precipitados é inerente à matriz, pois o feixe de elétrons do MEV/EDS aqui usado para a análise química não é pontual. Por esse motivo há grande quantidade de ferro, silício e cromo nos precipitados inerentes à matriz. Isso é comprovado pelo espectro de EDS feito na matriz.

Na Figura 24 estão indicados os precipitados presentes na amostra solubilizada.

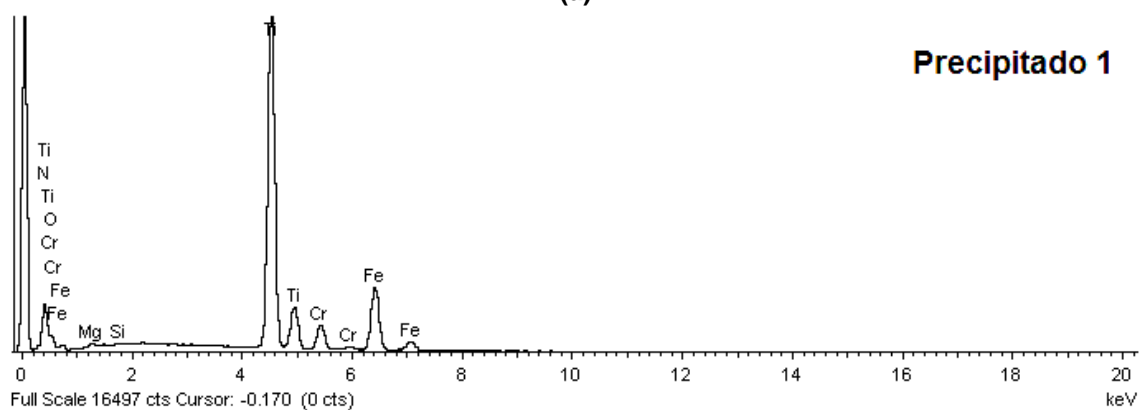


**Figura 24. Micrografia obtida por MEV da amostra solubilizada evidenciando alguns precipitados. Modo de elétrons retroespalhados.**

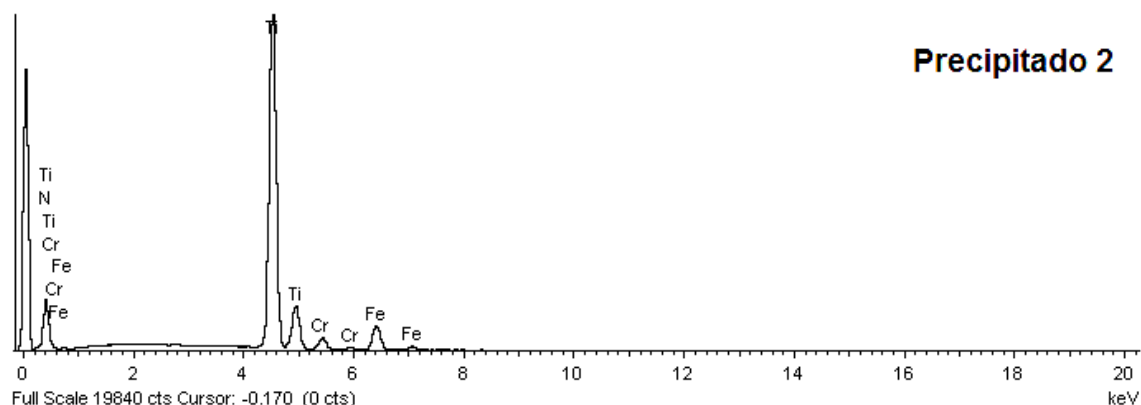
Na Figura 25 são apresentados os espectros de EDS dos precipitados da amostra solubilizada, indicados na Figura 24.



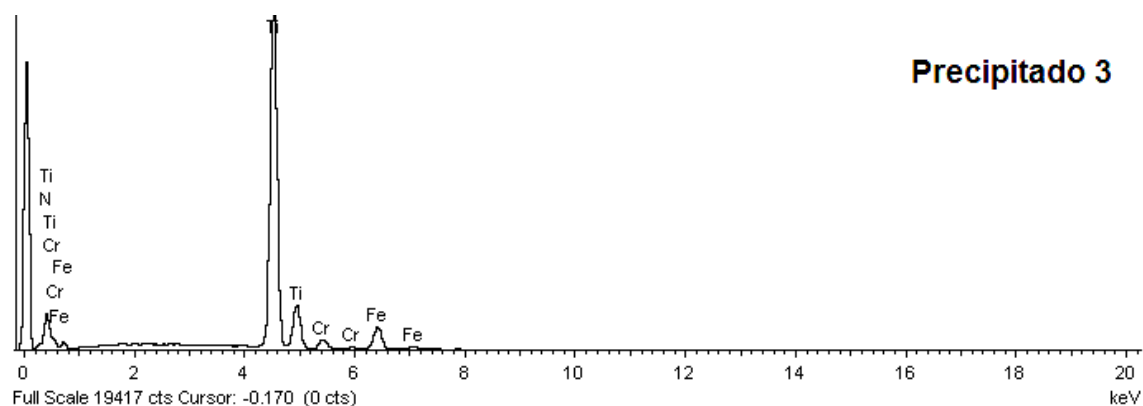
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 25. Espectros de EDS dos precipitados formados na amostra solubilizada e indicados na Figura 24.**

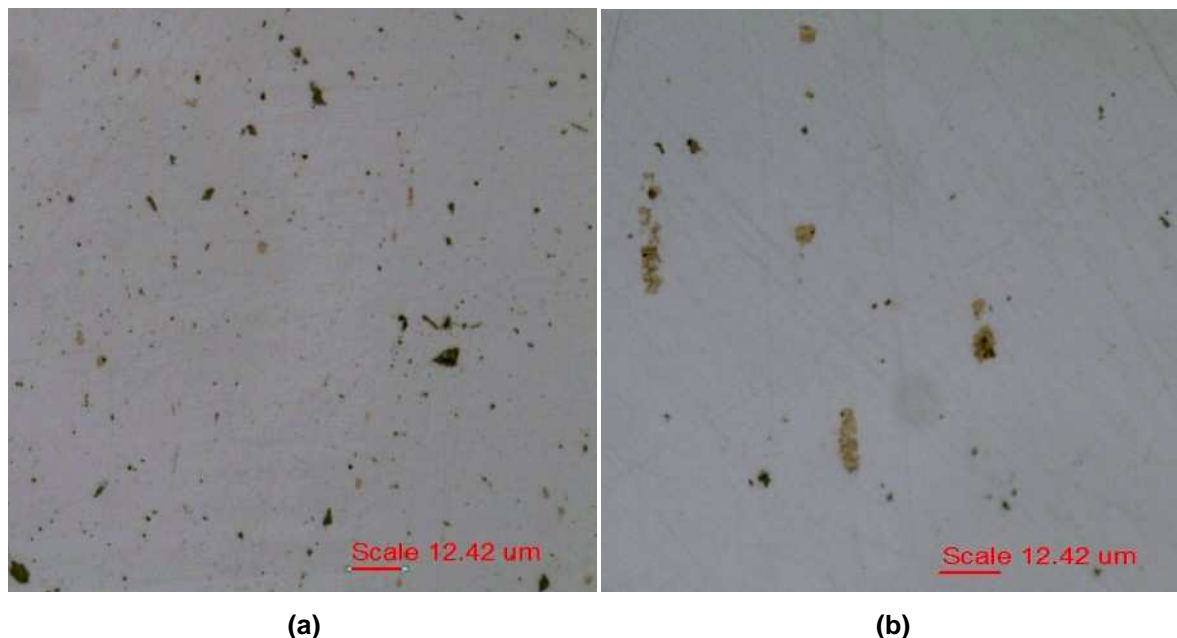
Comparando as composições dos precipitados da Figura 23 com a Figura 25 é possível concluir que os precipitados contendo titânio e carbono tiveram o carbono solubilizado. Assim, os precipitados 1, 2 e 3 seriam apenas TiN. Isso deve acontecer porque o titânio tem mais afinidade com o nitrogênio do que com o carbono, dada a maior diferença de eletronegatividade entre tais elementos, e a temperatura de 1100 °C foi suficiente para provocar a difusão do carbono. Além disso, na ferrita há maior quantidade de interstícios para a difusão do carbono, mesmo considerando o resfriamento relativamente rápido que foi realizado após o tratamento térmico (Van Niekerk, et al., 2011).

Van Niekerk e colaboradores (Van Niekerk, et al., 2011), por meio do software FactSage<sup>TM</sup>, construíram um diagrama de fases do AISI 409 onde 1100 °C é uma temperatura suficiente para a dissolução do TiC. Neste trabalho a falta de carbono dos precipitados da amostra solubilizada registrada pelo EDS foi reproduzível.

Com o objetivo de sustentar a hipótese de que os precipitados são TiN, foram realizadas micrografias com aumento de 500x com contraste de cor por



microscopia óptica. De acordo com a literatura, precipitados de TiN e Ti(C,N) apresentam cor dourada - seção 3.4.2 (Michelic, et al., 2015). Na Figura 26 são apresentadas micrografias do aço AISI 409 nas duas condições aqui estudadas.



**Figura 26. Micrografias do aço como-recebido (a) e solubilizado (b). Sem ataque. Aumento 500x.**

Por meio das micrografias da Figura 26, verifica-se que a hipótese dos precipitados serem TiN e Ti(C,N) (sendo Ti (C,N) presente apenas na amostra como-recebida) se confirma, já que é possível a visualização dos precipitados de cor dourada em união às informações sobre composição química (indicada pelos espectros) desses itens. Outro resultado interessante é que além da diferença da distribuição dos precipitados observada anteriormente, a diferença do tamanho dos precipitados também foi observada. Os precipitados de titânio da amostra solubilizada possuem tamanho maior do que amostra como-recebida. Isso justifica o motivo pelo qual os picos dos espectros correspondentes ao titânio da Figura 25 atingem maiores contagens em comparação com os picos de titânio da Figura 23, considerando que o feixe do MEV/EDS teria então mais área de precipitado para incidir.

## **5.2 Ensaios eletroquímicos**

### **5.2.1 Ensaios preliminares**

#### **5.2.1.1 Influência do teor de cloreto sobre o comportamento eletroquímico do aço AISI 409**

Ensaio preliminares foram realizados para investigar o comportamento do aço em diferentes concentrações de NaCl. O aço AISI 409 foi analisado em soluções 0,01 M, 0,1 M e 0,5 M de NaCl à temperatura ambiente, nas condições como-recebida e solubilizada.

#### 5.2.1.1.1 AISI 409 como-recebido

Na Figura 27 são mostrados os diagramas de Nyquist obtidos para o aço AISI 409 na condição como-recebida após imersão em solução de NaCl à temperatura ambiente com diferentes concentrações de cloreto.

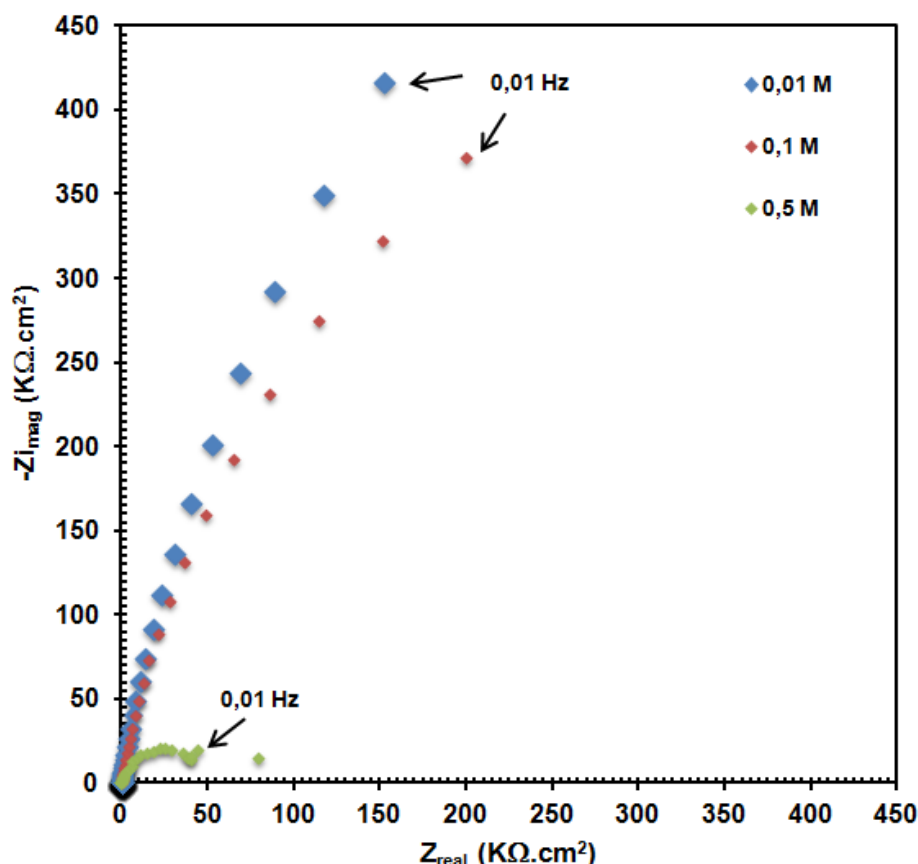


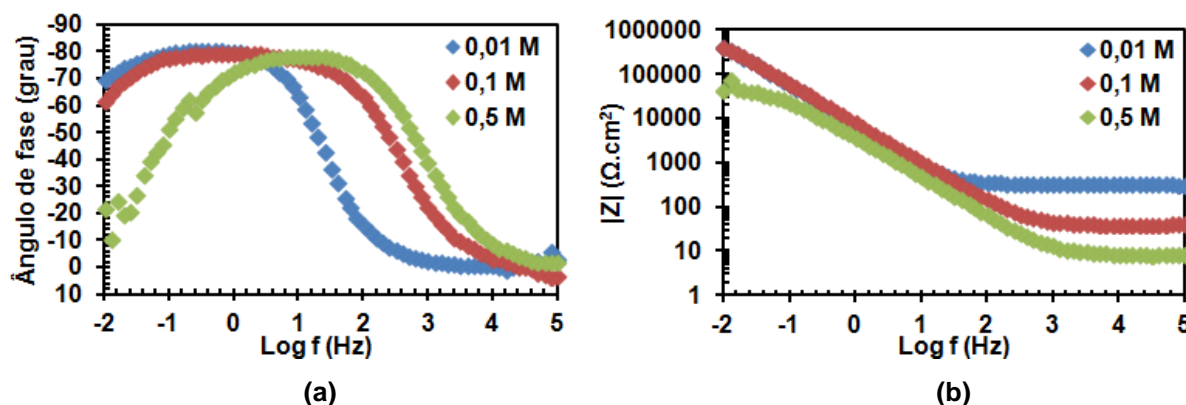
Figura 27. Diagramas de Nyquist para o aço AISI 409 na condição como-recebida em soluções com diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente.

Os resultados indicam que o aço apresenta um comportamento caracterizado pela presença de um arco capacitivo. Esse arco é pouco achatado para as concentrações de 0,01 M e 0,1 M. Para a concentração de 0,5 M, por outro lado, há um grande achatamento do arco capacitivo, reduzindo significativamente seu raio em relação às medidas realizadas nas soluções de menor concentração de NaCl. O raio do arco capacitivo é associado à resistência à corrosão do eletrodo e pode ser empregado para avaliar a resposta eletroquímica de um material submetido a diferentes condições de imersão ou de acabamento superficial (Turhan, et al.,



2009). Assim, os diagramas apresentados na Figura 27 indicam que houve uma diminuição acentuada da resistência à corrosão do aço AISI 409 com o aumento da concentração de NaCl.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância) do aço AISI 409 na condição como-recebida em solução de NaCl à temperatura ambiente para diferentes concentrações de cloreto são mostrados na Figura 28.

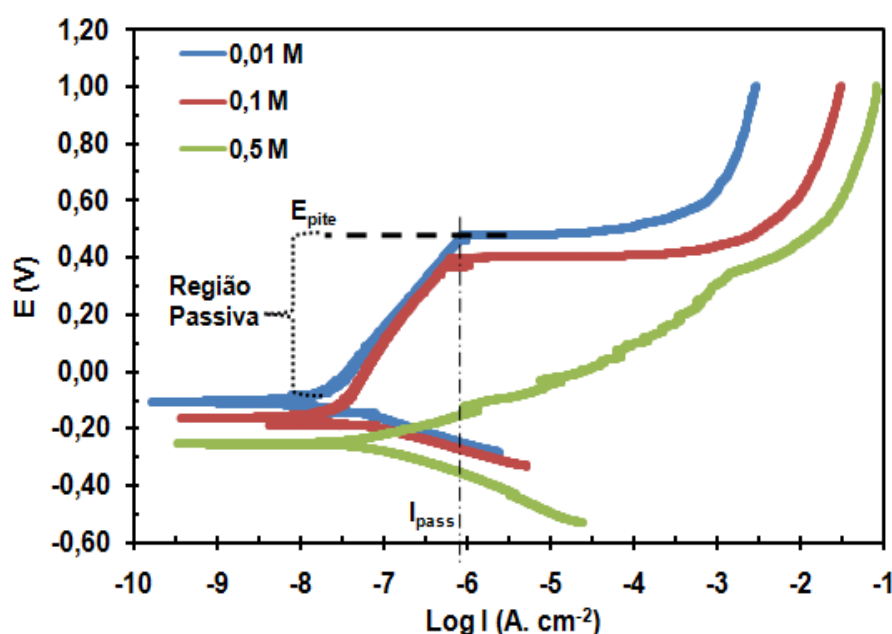


**Figura 28.** Diagramas de Bode ângulo de fase (a) e módulo de impedância (b) do aço AISI 409 na condição como-recebida. Dados obtidos em soluções com diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente.

Na Figura 28 (a) observa-se que os diagramas de Bode são caracterizados por um comportamento capacitivo com ângulo de fase próxima a  $-80^\circ$ , o qual é próximo à resposta de um capacitor puro ( $-90^\circ$ ). Isso significa que a interface filme de óxido eletrólito é capaz de acumular carga elétrica e, assim, evita a migração de íons  $O^{2-}$  ou  $Cl^-$ , reduzindo o processo corrosivo (Zhang, et al., 2015B). Esse comportamento é mais marcante para as amostras testadas nas soluções de concentrações de 0,01 M e 0,1 M de NaCl. Para esses dois casos observa-se uma constante de tempo bem definida na região de média para baixas frequências, caracterizada por um patamar que estende até uma frequência de aproximadamente 0,1 Hz; em seguida, há uma pequena diminuição do ângulo de fase em frequências mais baixas, o que pode estar associado a processos corrosivos na interface entre o metal e o filme de óxido. O comportamento observado na solução de 0,5 M é diferente. Observa-se também um comportamento capacitivo, assim como verificado para as soluções de 0,01 M e 0,1 M. Porém, os ângulos de fase são ligeiramente mais baixos, o patamar em que o ângulo de fase se mantém elevado é mais estreito em relação às soluções mais diluídas, ocorrendo uma queda acentuada do ângulo de fase a partir de frequências abaixo de 10 Hz. Esse resultado indica perda de caráter capacitivo do filme de óxido na interface com a solução, facilitando a

ocorrência de processos de corrosão na interface substrato/filme de óxido. Esse comportamento evidencia o efeito agressivo dos íons cloreto reduzindo a resistência à corrosão do aço 409. Do mesmo modo, na Figura 28 (b), a variação do módulo de impedância indica esse efeito. Observa-se claramente o menor módulo de impedância em baixas frequências para a medida realizada na solução de 0,5 M em relação às medidas realizadas nas soluções mais diluídas.

Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 409 nas condições como-recebida e solubilizada em soluções com diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente apresentadas na Figura 29.



**Figura 29.** Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em soluções com diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente para o aço AISI 409 na condição como-recebida.

Nas concentrações 0,01 M e 0,1 M as curvas apresentaram a região passiva se estendendo em uma faixa similar. Em 0,5 M, a concentração mais elevada de  $\text{Cl}^-$  foi agressiva para o filme passivo, conforme evidenciado pela ausência da região passiva na curva anódica. O potencial que caracteriza a transição da região catódica para a região anódica  $E_{\text{corr}}$  (potencial de corrosão) ocorreu em menores potenciais conforme o aumento da concentração de íons cloreto; quanto mais negativo é o potencial de corrosão por pite ( $E_{\text{pite}}$ ) mais facilmente a corrosão ocorre.

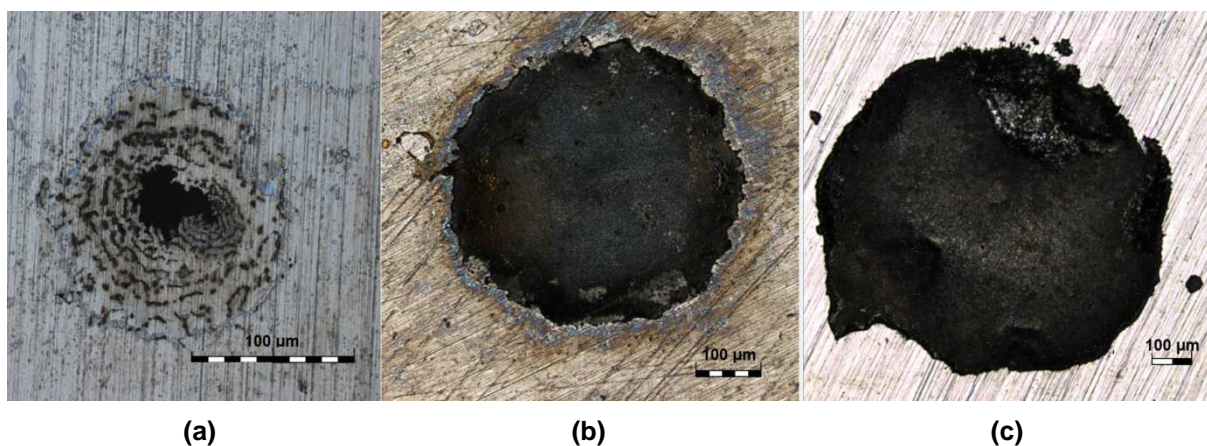
Na Tabela 3 apresentam-se algumas informações obtidas a partir das curvas de polarização potenciodinâmica, como os valores de potencial de transição da região catódica para a região anódica ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrente passiva

( $I_{pass}$ ). A velocidade de corrosão é representada pela densidade de corrente passiva. Quanto maior a corrente por unidade de área, mais rapidamente ocorre a degradação do material.

**Tabela 3. Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica para o aço AISI 409 na condição como-recebida.**

Concentração de NaCl	$E_{corr}$ (V)	$I_{pass}$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$E_{pite}$ (V)	Faixa de passividade (V)
0,01 M	$-0,176 \pm 0,057$	$0,757 \pm 0,173$	$0,455 \pm 0,069$	$0,600 \pm 0,060$
0,1 M	$-0,194 \pm 0,035$	$0,454 \pm 0,109$	$0,233 \pm 0,234$	$0,382 \pm 0,183$
0,5 M	$-0,132 \pm 0,289$	-	-	-

Imagens obtidas com um microscópio confocal a laser dos pites formados no aço 409 na condição como-recebida após polarização potenciodinâmica em solução de diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente são mostradas na Figura 30. Houve a formação de pites em todas as concentrações de NaCl. Para cada amostra, quatro pites tiveram a imagem capturada e as dimensões medidas. Os dados são apresentados na Tabela 4.



**Figura 30. Imagens obtidas por microscópio confocal a laser dos pites formados no aço AISI 409 em (a) 0,01 M; (b) 0,1 M e (c) 0,5 M de NaCl.**

**Tabela 4. Dimensões dos pites formados no aço AISI 409 na condição como-recebida após polarização potenciodinâmica em soluções de diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente. Dimensões medidas com um microscópio confocal a laser.**

Concentração de $Cl^-$	Profundidade (mm)	Diâmetro (mm)	Área ( $mm^2$ )	Volume ( $mm^3$ )
0,01 M	$0,009 \pm 0,001$	$0,152 \pm 0,014$	$0,073 \pm 0,014$	$0,0005 \pm 0,0003$
0,1 M	$0,094 \pm 0,009$	$0,464 \pm 0,004$	$0,679 \pm 0,102$	$0,012 \pm 0,004$
0,5 M	$0,098 \pm 0,004$	$0,818 \pm 0,085$	$2,118 \pm 0,443$	$0,037 \pm 0,011$

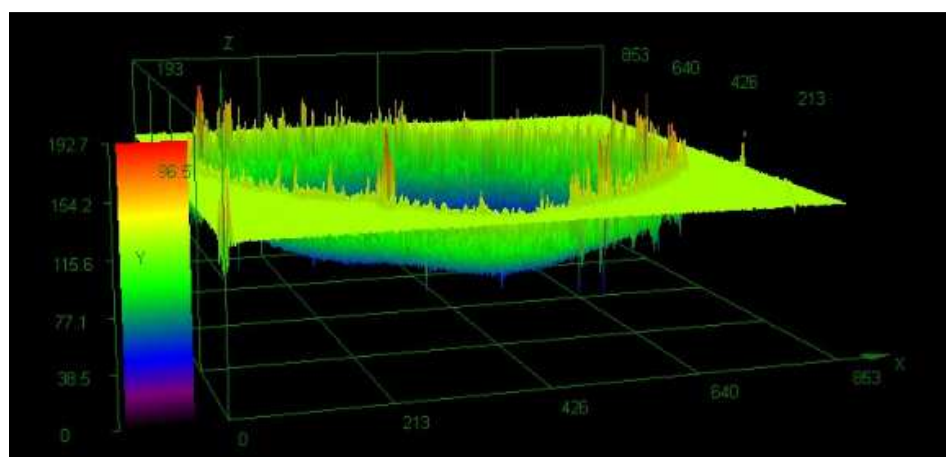
Os pites formados em solução de 0,01 M de NaCl apresentaram as

menores dimensões e aparência que demonstra sua formação incompleta, conforme Figura 30 (a). Nessa imagem é possível identificar camadas em torno da maior profundidade do pite, o que pode ser um indício de que o pite se forma pela dissolução em camadas do metal.

Na Figura 31 são apresentadas imagens em 3D dos pites formados em 0,01 M e em 0,5 M da Figura 30.



(a)



(b)

**Figura 31. Imagem em 3D do pite formado no aço AISI 409 como-recebido em solução de 0,1 M (a) e 0,5 M (b) de NaCl à temperatura ambiente obtida por microscopia confocal a laser.**

Os pites formados em 0,1 M e em 0,5 M apresentam as mesmas profundidades (Tabela 4), mas o diâmetro do pite formado em 0,1 M tem a metade do valor do diâmetro do pite formado em maior concentração de eletrólito, o que

obviamente, leva a uma maior área.

#### 5.2.1.1.2 AISI 409 solubilizado

Na Figura 32 são mostrados os diagramas de Nyquist obtidos em soluções de diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente para o aço AISI 409 na condição solubilizada.

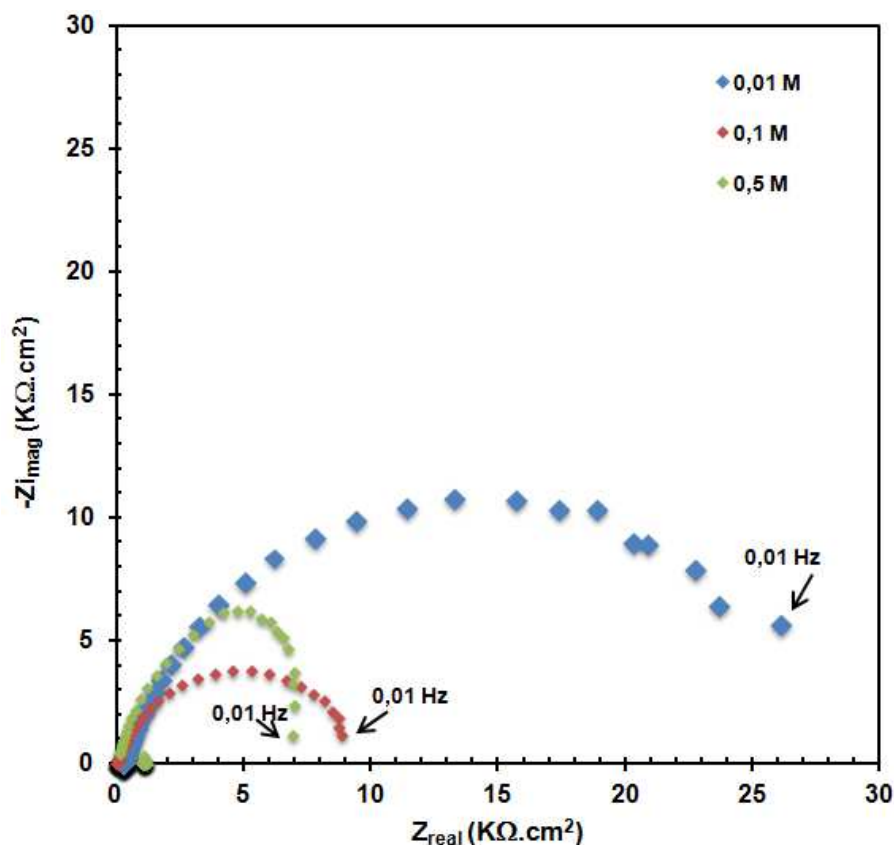


Figura 32. Diagramas de Nyquist para o aço AISI 409 na condição solubilizada em soluções de diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente.

Os resultados indicam que o aço apresenta um comportamento caracterizado pela presença de um arco capacitivo, que apresenta maior raio para a concentração de 0,01 M, seguido pelo arco correspondente à concentração de 0,1 M. Para a concentração de 0,5 M, o raio do arco é o menor. Sabendo que raio do arco capacitivo é associado à resistência à corrosão do eletrodo (Turhan, et al., 2009), verifica-se que o aumento da concentração de NaCl diminuiu a resistência à corrosão do aço 409 solubilizado.

Os diagramas de Bode (ângulo de fase e módulo de impedância) do aço AISI 409 na condição solubilizada, em solução de NaCl à temperatura ambiente para diferentes concentrações de cloreto são mostrados na Figura 33.



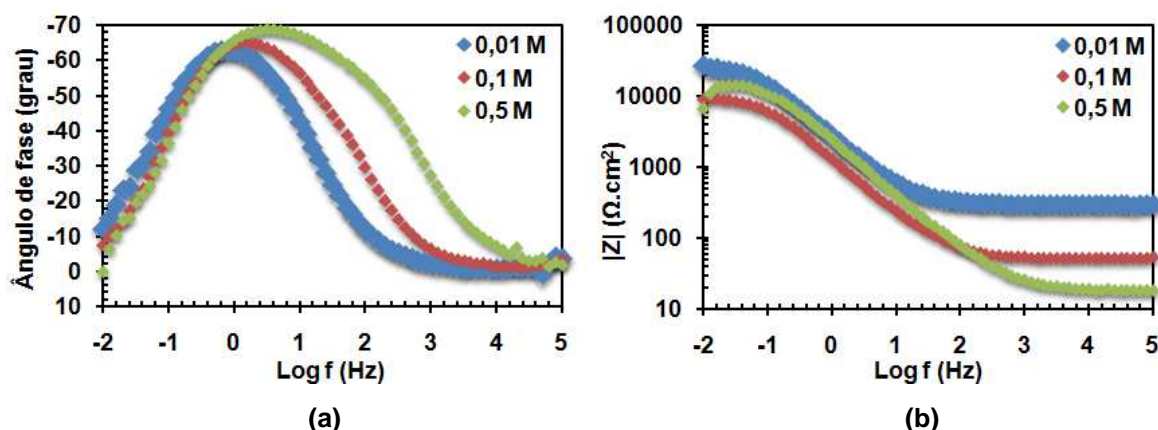
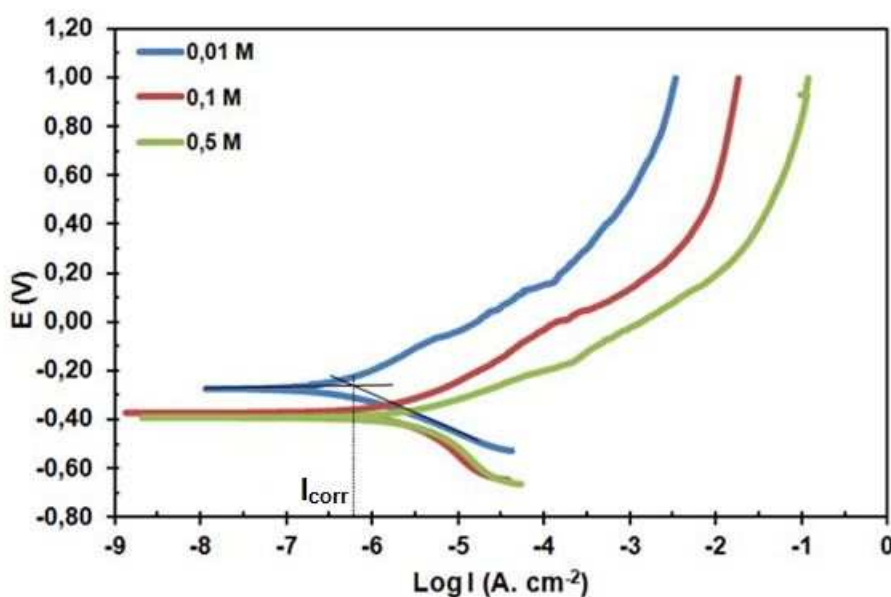


Figura 33. Diagramas de Bode ângulo de fase (a) e módulo de impedância (b) do aço AISI 409 na condição solubilizada, em soluções de diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente.

Na Figura 33 (a) observa-se que os diagramas de Bode são caracterizados por um comportamento capacitivo com ângulo de fase próxima a  $-70^\circ$ , valor que se distancia ainda mais da resposta de um capacitor puro quando comparado com o gráfico obtido para o mesmo aço na condição como-recebida (Figura 28 (a), cujo valor alçado foi de  $-80^\circ$ ). Esse comportamento sugere que a resistência à corrosão tenha sido reduzida com o tratamento de solubilização. A queda do ângulo de fase foi mais significativa o aço em 0,5 M e depois para o aço em 0,1 M, o que pode estar associado a processos corrosivos na interface entre o metal e o filme de óxido. O comportamento observado na solução de 0,01 M mostra que os ângulos de fase são ligeiramente mais baixos e o patamar em que o ângulo de fase se mantém elevado é mais estreito em relação às soluções mais diluídas, ocorrendo uma queda acentuada do ângulo de fase a partir de frequências abaixo de 10 Hz. Esse resultado indica perda de caráter capacitivo do filme de óxido na interface com a solução facilitando a ocorrência de processos de corrosão na interface substrato/filme de óxido. Na Figura 33 (b), a variação do módulo de impedância indica esse efeito. Observa-se claramente uma redução do módulo de impedância em baixas frequências para as medidas realizadas nas soluções de 0,1 M e 0,5 M.

As curvas de polarização potenciodinâmica do aço AISI 409 solubilizado obtidas em soluções de diferentes concentrações de NaCl à temperatura ambiente são apresentadas na Figura 34.



**Figura 34. Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas em soluções com diferentes concentrações de NaCl do aço AISI 409 na condição solubilizada.**

De acordo com os resultados obtidos, a amostra em 0,5 M apresenta menor potencial de transição da curva catódica para a curva anódica  $E_{\text{corr}}$  (potencial de corrosão) e maiores densidades de corrente anódicas, indicando a maior velocidade de dissolução do aço neste eletrólito. Por outro lado, a amostra em 0,01 M apresentou o maior valor de  $E_{\text{corr}}$  e densidade de corrente anódica mais baixa, enquanto, para a condição de 0,1 M, o valor de  $E_{\text{corr}}$  e comportamento de dissolução do filme são intermediários. Esses resultados indicam que resistência à corrosão foi reduzida com o aumento da concentração de NaCl em solução, conforme esperado.

Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica do aço 409 na condição solubilizada.

**Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica em diferentes concentrações de NaCl para o aço AISI 409 na condição solubilizada.**

Concentração de NaCl	$E_{\text{corr}}(\text{V})$	$I_{\text{corr}} (\mu\text{A}.\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{pite}} (\text{V})$	Faixa de passividade(V)
0,01 M	$-0,329 \pm 0,040$	$1,126 \pm 0,518$	-	-
0,1 M	$-0,376 \pm 0,016$	$1,491 \pm 0,910$	-	-
0,5 M	$-0,387 \pm 0,039$	$2,986 \pm 0,518$	-	-

Diferentemente do que ocorreu para o aço 409 na condição como-

recebida, na condição solubilizada não foi observada uma região passiva bem definida; sendo assim, não foi possível determinar os valores de potencial de pite, densidade de corrente passiva e faixa de passividade. Por esse motivo as densidades de corrente de corrosão e potenciais de corrosão foram determinados pelo método da extrapolação de Tafel na curva catódica, conforme indicado na Figura 34. Embora alguns dos requisitos para a validade do método de Tafel sejam a inexistência de filme passivo e de corrosão localizada (McCafferty, 2010), o método ajuda a mostrar e quantificar as velocidades de dissolução.

Os potenciais de transição da região catódica para a região anódica são menores em comparação aos dados do aço na condição como-recebida (Tabela 3, página 80). Portanto a solubilização teve um efeito negativo sobre o comportamento do filme passivo do aço AISI 409.

Outros autores também verificaram a redução da resistência à corrosão por pite em função do tratamento térmico. Kwok e colaboradores (Kwok, et al., 2006) verificaram que o tratamento térmico realizado em 1050 °C no aço inoxidável austenítico 316L torna o potencial de pite menor em comparação ao mesmo material na condição como-recebida para ensaios realizados em 0,9 M de NaCl. Além disso, quanto maior o tempo em que o material permanece na temperatura referida, maiores são os valores de densidade de corrente e menor é o potencial de pite. Os autores atribuíram o comportamento à sensitizerização que o tratamento provocou no material, formando carbonetos ricos em cromo, o que leva a distribuição desigual do cromo na superfície e assim a passividade ficou comprometida.

Hernández e colaboradores (Hernández, et al., 2015) verificaram que o potencial de pite diminuiu para o aço austenítico com grande quantidade de manganês após o tratamento de solubilização realizado em diferentes temperaturas. Esse comportamento foi atribuído ao enriquecimento de Mn ao redor dos precipitados dissolvidos que promoveu maior adsorção de cloreto. No mesmo estudo foi verificado que o aço 304L não apresenta alteração no potencial de pite quando solubilizado. As temperaturas de tratamento foram 1010 °C, 1040 °C, 1070 °C e 1100 °C por 20 minutos, seguido de resfriamento em água. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em 0,6 M de NaCl.

Zhang e colaboradores (Zhang, et al., 2009) também observaram menor potencial de pite para o aço inoxidável dúplex 2101 após tratamento térmico. Um aço dúplex é caracterizado por possuir aproximadamente quantidades iguais de



ferrita e austenita. As amostras foram tratadas em diferentes temperaturas entre 1000 °C e 1200 °C por 30 minutos seguido de resfriamento em água. Os ensaios de polarização foram realizados em solução de 1,0 M de NaCl à temperatura ambiente nas amostras tratadas e em amostras como-recebidas. Quanto maior a temperatura de tratamento realizado na amostra, menor foi o potencial de pite. O resultado foi atribuído à menor quantidade dos elementos que colaboram para a prevenção da corrosão por pite na fase ferrítica. A quantidade de cromo e molibdênio foi reduzida e a fase ferrítica é a fase onde os pites se formam preferencialmente, segundo o estudo.

Ao longo do presente estudo as investigações para justificar o motivo da redução das propriedades de proteção à corrosão no aço 409 foram realizadas e serão discutidas mais adiante.

### 5.2.1.2 Estudo cronoamperométrico

Os ensaios cronoamperométricos preliminares foram realizados em 0,5 M por ser a condição mais agressiva. O potencial de 200 mV foi aplicado por ser o potencial que, de acordo as curvas de polarização da condição como-recebida, estaria dentro da região passiva. Na Figura 35 são apresentadas as curvas de cronoamperometria obtidas em 200 mV em 0,5 M de NaCl à temperatura ambiente.

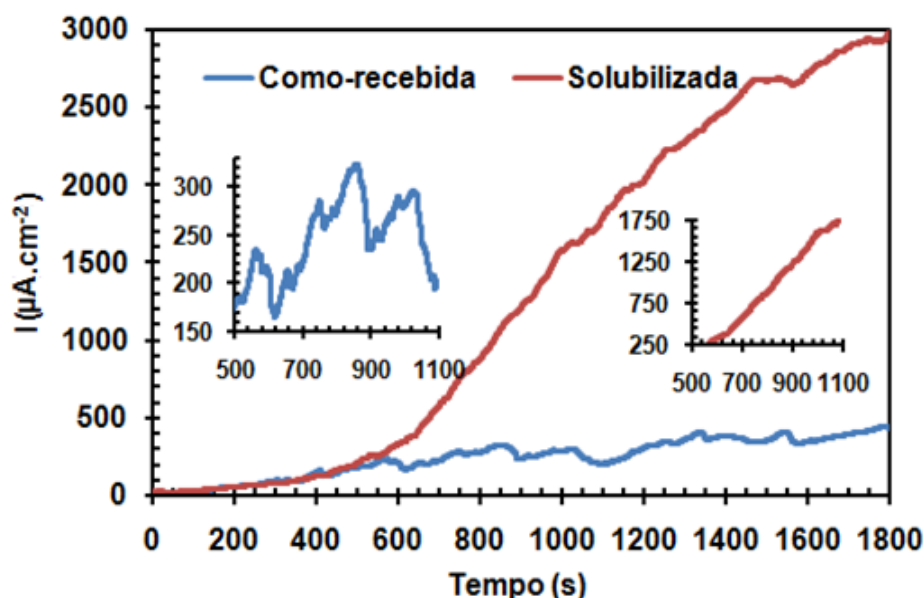


Figura 35. Curvas de cronoamperometria obtidas a 200 mV em solução de 0,5 M de NaCl para o aço na condição como-recebida e solubilizada.

Com o ensaio de cronoamperometria, é possível obter informações quantitativas sobre os processos do eletrodo em termos dos parâmetros

experimentais do tempo, potencial, concentração, coeficientes de transferência de massa, os parâmetros cinéticos, e assim por diante (Bard, et al., 2001). Para o presente estudo, de forma qualitativa, os ensaios de cronoamperometria indicam a estabilidade do material à condição exposta. Assim, um aumento da densidade de corrente significa que o potencial aplicado no ensaio é suficiente para provocar dissolução, o que estaria relacionado ao processo de corrosão localizada e formação de pites nos aço AISI 409.

Qualitativamente, observou-se a maior resistência à dissolução anódica do aço na condição como-recebida em comparação com a condição solubilizada. Na condição solubilizada houve maior influência do tempo na resposta da densidade de corrente, com dissolução mais significativa.

Segundo a literatura (seção 3.3.2), o aumento suave da corrente indica uma dissolução anódica; se sequenciada por uma queda brusca, ocorreu a repassivação (Tang, et al., 2008). Se a geometria do pico formado é triangular, ocorreu uma dissolução, que pode até ser de uma inclusão, seguida de nucleação e propagação de um pite (Zhang, et al., 2015). Dessa maneira, a curva de cronoamperometria do aço na condição como-recebida indica a formação de pites, como pode ser visualizado na imagem ampliada. Por outro lado, o aço na condição solubilizada apresenta uma dissolução generalizada.

Com os ensaios preliminares permitiu-se a análise do comportamento do aço AISI 409 em diferentes concentrações de NaCl. Na concentração 0,1 M foi possível identificar pites com dissolução avançada, bem como obter curvas nos ensaios de polarização em que as regiões de interesse estivessem visíveis, ao menos na condição como-recebida. Dessa forma, o estudo da corrosão por pite foi prosseguido usando unicamente o eletrólito com 0,1 M de NaCl.

### **5.2.2 Comportamento do aço AISI 409 como-recebido e solubilizado em 0,1 M de NaCl**

Após a realização dos ensaios eletroquímicos foi escolhido um gráfico que representasse para cada condição o comportamento da maioria das amostras, usando como base os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os diagramas dessas amostras são apresentados em toda a seção 5.2.2.

Na Figura 36 estão apresentadas as curvas de potencial pelo tempo de imersão em solução de NaCl à temperatura ambiente de amostras na condição

como-recebida e solubilizada.

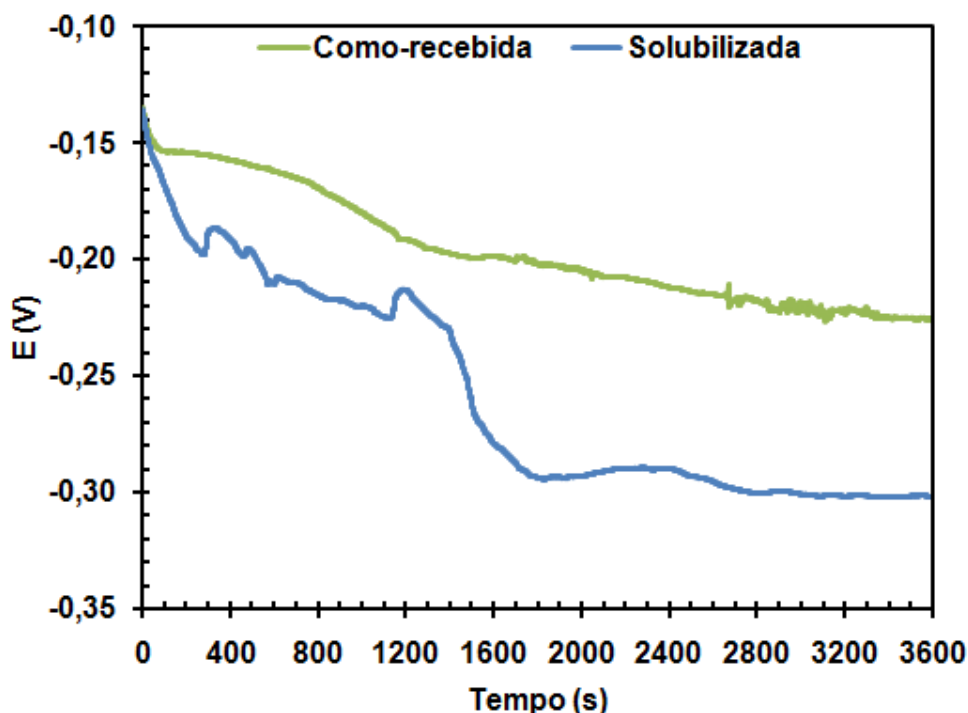


Figura 36. Curvas de potencial versus tempo de imersão da amostra como-recebida e da amostra solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

O tempo de monitoramento foi realizado até que o potencial ficasse estável, por no mínimo 3600 segundos. O potencial da amostra como-recebida é superior ao da amostra solubilizada durante todo o tempo de monitoramento. Além disso, não há grandes variações do potencial da amostra como-recebida. Isso significa maior estabilidade do filme passivo da amostra antes de ser tratada termicamente.

A queda do potencial da amostra solubilizada pode ter ocorrido devido a alguma porosidade do filme passivo, o que permitiria a penetração do íon cloreto; outra alternativa seria a menor quantidade de precipitados e contornos de grão, que geraria uma maior diferença de potencial na superfície do eletrodo devido a adsorção das moléculas até que se formasse uma barreira com outras moléculas, cuja orientação preservasse uma neutralidade das cargas, alcançando então a estabilidade do sistema, que também pode ter sido sucedido devido ao espessamento do filme ao longo do tempo.

Aparentemente não há uma tendência clara de comportamento das curvas de potencial pelo tempo entre as amostras como-recebidas e solubilizadas. No entanto os potenciais de estabilização foram menos nobres para as amostras solubilizadas. O potencial indica a tendência de que uma reação ocorra no eletrodo

e é definido como a diferença entre o potencial do eletrodo de trabalho (amostra) e o potencial do eletrodo de referência (potencial fixo) (Barsoukov, et al., 2005). Nesse contexto, menores potenciais indicam maior tendência de ocorrência de uma reação. Assim, as curvas da Figura 36 indicam que as amostras solubilizadas apresentam maior tendência de ocorrência de uma reação do que os potenciais atingidos pelas amostras como-recebidas.

Os diagramas de Bode fase e módulo de impedância da amostra como-recebida e da amostra solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente são apresentados na Figura 37. As curvas experimentais são mostradas como símbolos e as curvas obtidas a partir do ajuste com o circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 38 são apresentadas como linhas.

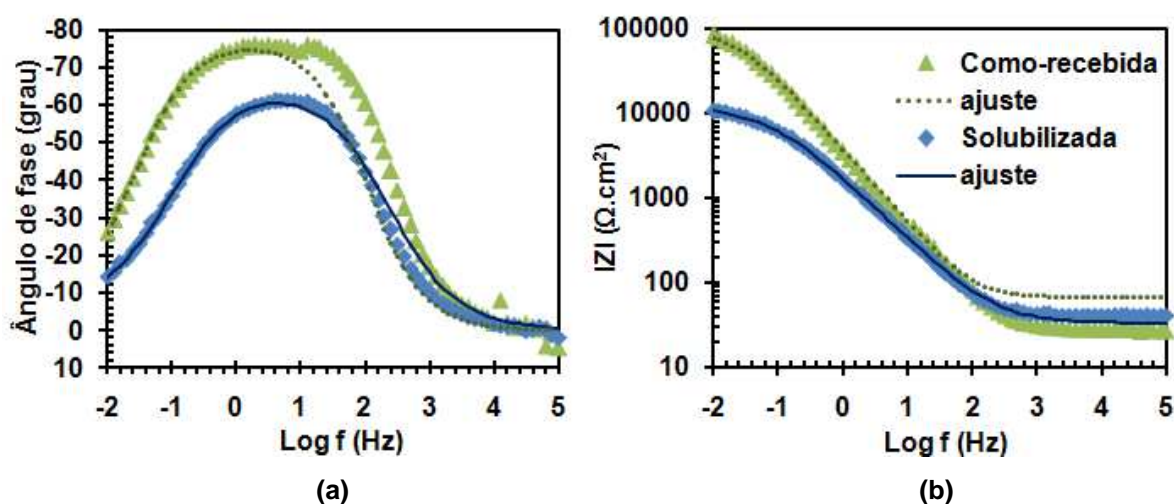


Figura 37. Diagramas de Bode – ângulo de fase (a) e módulo da impedância (b) da amostra como-recebida e da amostra solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

O diagrama de Bode - ângulo de fase é caracterizado por um comportamento capacitivo. Um capacitor ideal tem uma defasagem de  $-90^\circ$  em relação ao sinal senoidal aplicado (Boylestad, 2004). Em termos do estudo aqui apresentado, o comportamento capacitivo ideal significa que a interface filme passivo/eletrólito é capaz de acumular carga sem que ocorra a transferência de íons através desse filme. Quanto mais capacitiva é a resposta da impedância, maior é capacidade do filme passivo em acumular íons. Dessa forma, na Figura 37 (a) é possível visualizar que a condição como-recebida tem uma resposta mais capacitiva que a condição solubilizada em frequências intermediárias e, portanto, essa amostra apresenta um filme passivo com maior capacidade de proteção contra corrosão. Pode-se observar, ainda, que há uma queda acentuada dos valores de ângulo de

fase na região de baixas frequências, o que estaria associado à ocorrência de reações de transferência de carga na interface metal/filme de óxido. Isso ocorre para ambas as condições testadas. No entanto, para a condição como-recebida essa queda ocorre em frequências mais baixas em relação à condição solubilizada, indicando que o comportamento capacitivo é mais estável. Em altas frequências os valores de ângulo de fase praticamente se igualam. Essa faixa de frequência tem maior contribuição da resistência da solução.

Na Figura 37 (b) observa-se que o maior módulo de impedância em baixas frequências ocorreu para a condição como-recebida, confirmando a indicação dos diagramas de Nyquist de que esta condição apresenta uma superfície mais resistente à corrosão que a condição solubilizada.

Na Figura 38 são apresentados os diagramas de Nyquist das amostras como-recebida e solubilizada obtidos em solução de 0,1 M NaCl à temperatura ambiente, com seus respectivos ajustes.

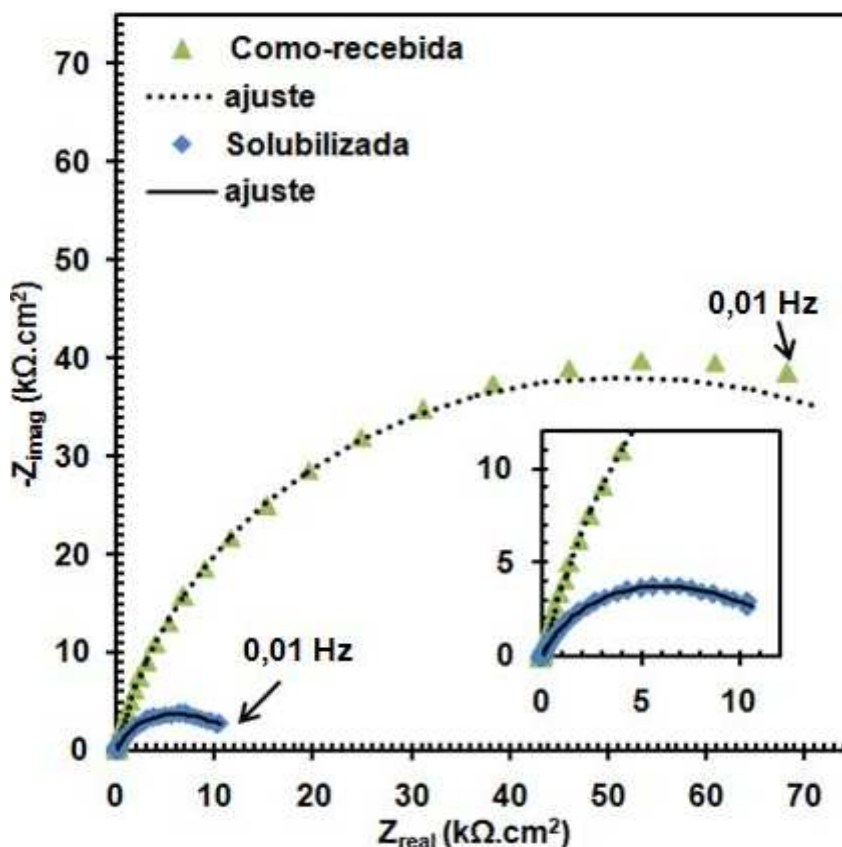


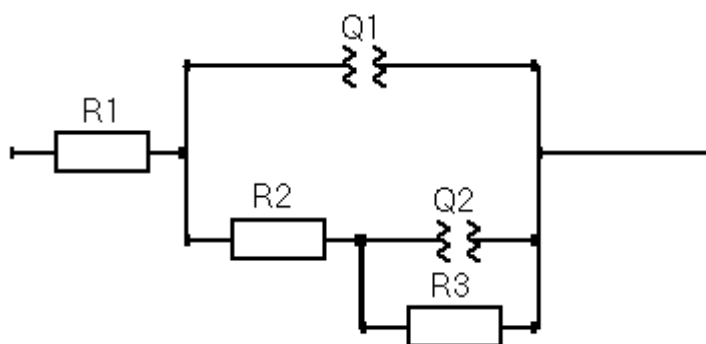
Figura 38. Diagramas de Nyquist da amostra como-recebida e da amostra solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

Por meio do diagrama de Nyquist parâmetros sobre a interface entre o metal/filme passivo e filme passivo/solução podem ser avaliados.

O raio do arco formado no diagrama de Nyquist indica a resistência à corrosão. Quanto maior é o raio, maior é o valor das impedâncias real e imaginária e maior é a resistência à corrosão. Dessa forma, a Figura 38 indica que a amostra solubilizada é menos resistente à corrosão que a amostra como-recebida.

Os resultados obtidos por meio dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser representados por circuitos elétricos com elementos que representam a solução e as interfaces presentes.

O circuito que foi utilizado para ajustar os dados experimentais apresentados na Figura 37 é mostrado na Figura 39.



**Figura 39. Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados experimentais de EIE do aço AISI 409 em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.**

Os elementos indicados no circuito equivalente da Figura 39 são resistores e capacitores. R1 representa a resistência da solução e está em série com os demais elementos; R3 representa a resistência de transferência de carga na interface entre o metal e o filme passivo e R2 é a resistência do filme passivo; Q1 representa a capacitância na interface filme passivo/solução e Q2 representa a capacitância da dupla camada elétrica na interface filme passivo/metal.

Os elementos capacitores são substituídos por elementos de fase constante (CPE), representados por Q. A impedância desse elemento é dada por:

$$Z_{CPE} = \left(\frac{1}{Q}\right)(j\omega)^{-n} \quad (2)$$

Onde  $j = \sqrt{-1}$ ;  $\omega = 2\pi f$  (frequência angular);  $-1 < n < 1$ ; para  $n = -1$ , Q se comporta como um indutor; se  $n = 1$ , Q se comporta como um capacitor perfeito e a unidade é  $\mu F cm^{-2}$ . Se  $n \neq 1$ , o sistema apresenta comportamento atribuído à superfície heterogênea, como é o caso do filme passivo, cuja unidade é  $s^n \Omega^{-1} cm^{-2}$ .

Se  $n = 0$ ,  $Q$  se comporta como um resistor (Barsoukov, et al., 2005).

A impedância do resistor é a própria resistência (McCafferty, 2010):

$$Z_R = R \quad (3)$$

Na Tabela 6 são apresentados os valores dos elementos do circuito equivalente do aço 409 na condição como-recebida e solubilizada obtidos por ajuste com software IviumSoft. Os dados são referentes à condição de imersão em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

**Tabela 6. Valores estimados de cada um dos elementos do circuito elétrico equivalente da Figura 39 para as amostras como-recebida e solubilizada.**

	Elemento	Liberdade	Valor	Erro	Erro (%)
Como-recebida	R1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\pm$	6,74E+01	1,84E+00	2,73
	R2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\pm$	2,75E+04	2,42E+02	0,88
	R3 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\pm$	7,48E+04	2,85E+02	0,38
	Q1 ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n \cdot \Omega^{-1}$ )	$\pm$	6,21E-04	4,06E-06	0,65
	Q2 ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n \cdot \Omega^{-1}$ )	$\pm$	1,07E-05	2,31E-08	0,22
	$n1$	$\pm$	9,86E-01	5,47E-17	0,00
	$n2$	$\pm$	8,56E-01	2,30E-04	0,03
Solubilizada	R1 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\pm$	3,33E+01	3,12E-01	0,94
	R2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\pm$	8,99E+03	1,41E+02	1,57
	R3 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\pm$	4,69E+03	1,67E+02	3,56
	Q1 ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n \cdot \Omega^{-1}$ )	$\pm$	7,13E-06	1,88E-07	2,64
	Q2 ( $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n \cdot \Omega^{-1}$ )	$\pm$	5,00E-05	8,07E-06	16,13
	$n1$	$\pm$	7,41E-01	2,32E-03	0,31
	$n2$	$\pm$	6,74E-01	1,51E-02	2,24

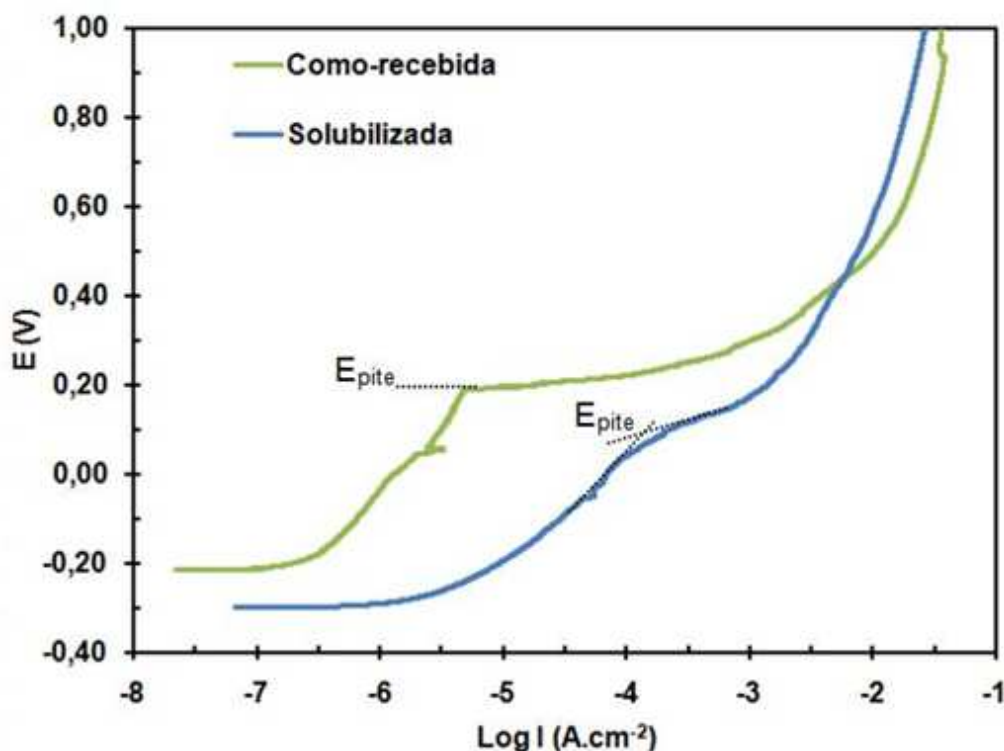
Para o presente estudo, a constante de tempo referente à interface metal/filme passivo é representada pelos elementos Q2 e R3. Observa-se que R3 é mais alto para o aço na condição como-recebida. Do mesmo modo, a resistência do filme passivo, representada por R2 também é mais elevada para o material como-recebido.

Com a descrição dos elementos do circuito é possível distinguir a contribuição capacitiva de cada interface. Se Q2 representa o comportamento capacitivo da interface filme/metal, a amostra como-recebida apresenta, portanto, maior valor de impedância da interface filme/metal, dado o menor valor de Q2 comparado à Q1. Isso significa que a interface filme/metal é mais resistente à

transferência de íons e vacâncias do que a interface solução/filme (Q1), de forma a apresentar maior contribuição no resultado da impedância total.

Os ajustes apresentados nos diagramas de Bode apresentado na Figura 37 e no diagrama de Nyquist na Figura 38 mostram melhor adequação aos pontos experimentais para as regiões de baixas e intermediárias frequências. O fato do ajuste não estar perfeitamente compatível significa que o modelo considerado não reflete exatamente os dados experimentais obtidos na região de frequências mais altas. A dispersão de alguns pontos nesta região, conforme mostrado nos diagramas de Bode-ângulo de fase da condição como-recebida (Figura 37 (a)) pode prejudicar a qualidade do ajuste. Mesmo assim o modelo é adequado a um metal com filme passivo (Barsoukov, et al., 2005); os erros associados aos elementos da Tabela 6 são baixos e o modelo permite discutir as interfaces presentes no sistema.

Na Figura 40 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras como-recebida e solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.



**Figura 40.** Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras como-recebida e solubilizada em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

A curva de polarização correspondente à amostra como-recebida apresenta maior potencial de quebra em relação à curva da amostra solubilizada. A densidade de corrente correspondente ao  $i_{\text{pass}}$  tem valores maiores para a amostra



solubilizada, indicando maior velocidade de dissolução do eletrodo.

A região em que a densidade de corrente não varia ou varia muito pouco com o incremento do potencial é a região passiva. Para a condição como-recebida essa região é mais definida do que a correspondente à amostra solubilizada, embora a extensão dessa região seja parecida para ambas as amostras. A pequena descontinuidade na região passiva, mais evidente na amostra como-recebida, pode ser atribuída à formação e repassivação de um ou mais pites.

Na Tabela 7 são apresentados os valores médios de potencial de pite e faixa de passividade das amostras como-recebida e solubilizada.

**Tabela 7. Média do potencial de pite, corrente passiva e faixa de passividade das amostras.**

	$E_{\text{pite}} \text{ (V)}$	$I_{\text{pass}} \text{ (}\mu\text{A.cm}^{-2}\text{)}$	Faixa de passividade (V)
Como-recebida	$0,301 \pm 0,086$	$1,557 \pm 1,313$	$0,369 \pm 0,062$
Solubilizada	$0,016 \pm 0,192$	$80,046 \pm 32,351$	$0,231 \pm 0,070$

Os valores mostrados na Tabela 7 para as amostras como-recebida são referentes à média de todas as amostras ensaiadas. Dessa forma é possível afirmar que o potencial de pite e a faixa de passividade dessas amostras são bem definidos, conforme indicado pelo baixo desvio-padrão que apresentam.

O consumo acelerado do filme passivo pelo ensaio de polarização potenciodinâmica das amostras solubilizadas não permitiu observar os valores de passividade em grande parte das amostras e, por conseguinte, um potencial de pite definido, sendo os valores da Tabela 7 representativos do comportamento de aproximadamente 40% das amostras. Embora os valores de faixa de passividade apresentem uma variação relativamente baixa, o potencial de pite não foi reproduzível, o que é confirmado pelo grande erro associado ao valor.

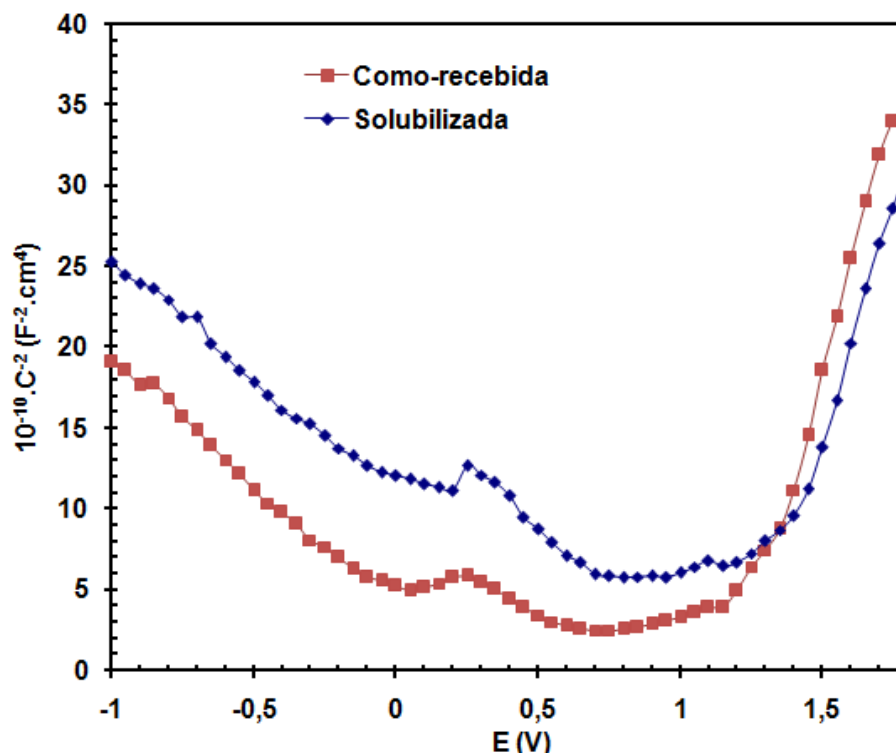
A comparação dos valores tabelados entre as amostras indica que o tratamento térmico de solubilização realizado em 1100 °C por 30 minutos diminuiu a resistência à corrosão por pite do aço AISI 409.

### 5.2.3 Ensaios de Mott-Schottky

Com o objetivo de comparar as propriedades do filme passivo entre as amostras de forma a investigar o motivo da menor resistência à corrosão localizada do material solubilizado, um ensaio de Mott-Schottky foi realizado em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

Na Figura 41 são apresentados os gráficos de Mott-Schottky das

amostras como-recebida e solubilizada.



**Figura 41. Gráficos de Mott-Schottky das amostras como-recebida e solubilizada em solução de NaCl 0,1 M à temperatura ambiente.**

Segundo a literatura, o filme passivo dos aços inoxidáveis é formado por óxido de cromo na interface com o metal e mais externamente por óxido de ferro (Fernández-Domene, et al., 2014; Li, et al., 2014). Portanto o filme apresenta um caráter duplex. Isso é confirmado por meio da observação da Figura 41, dadas as duas inclinações no gráfico de Mott-Schottky: entre -1,0 V e 0,7 V, inclinação negativa, e entre 1,2 V e 1,8 V, inclinação positiva.

O fato de alguma curva não ser estritamente linear significa que a densidade de dopantes naquela região é dependente do potencial e/ou da distância dentro do filme (Kolchakov, et al., 2005). Portanto, a densidade de dopantes do tipo-p (inclinação negativa) na região abaixo de 0,7 V da amostra como-recebida e solubilizada refletiria este comportamento. O mesmo acontece na região entre 1,2 V e 1,4 V referente aos dopantes do tipo-n (inclinação positiva) de ambas as amostras.

Em acordo com o modelo do defeito pontual, vacâncias catiônicas são aceitadoras de elétrons e são os principais defeitos aceitadores de elétrons, formando a dopagem tipo-p enquanto que as vacâncias de oxigênio e cátions intersticiais são doadores de elétrons, relacionados à dopagem tipo-n (Fattah-alhosseini, et al., 2011). A inclinação negativa (tipo-p) pode ser atribuída ao óxido de

cromo, em que as vacâncias catiônicas de  $\text{Cr}^{3+}$  são as principais espécies aceitadoras. Já a inclinação positiva (tipo-n) pode ser atribuída ao óxido de ferro, principalmente ao  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , em que  $\text{Fe}^{2+}$  ou as vacâncias de oxigênio são as principais espécies doadoras. A região entre a inclinação negativa e a positiva é onde ocorre o potencial de banda plana da estrutura eletrônica dos óxidos. Essa posição é regulada pela transferência de carga da interface semicondutor/eletrólito (Li, et al., 2014; Goodlet, et al., 2004).

Na Tabela 8 são apresentadas as médias do número de doadores ( $N_D$ ) e o número de aceitadores ( $N_a$ ) das amostras como-recebida e solubilizada.

**Tabela 8. Densidade de dopantes do aço AISI 409 na condição como-recebida e solubilizada em 0,1 M de NaCl em temperatura ambiente.**

	$N_D (10^{22} \text{ cm}^{-3})$	$N_a (10^{22} \text{ cm}^{-3})$
Como-recebida	10,00	1,93
Solubilizada	4,53	1,93

A densidade de doadores (dopante tipo-n) é maior que a densidade de aceitadores (dopante tipo-p) para o material em ambas as condições. Dopantes do tipo-n são doadores de elétrons e, portanto, dificultam a aproximação de outro elemento com excesso de elétrons. Consequentemente, um filme passivo com maior quantidade de doadores irá dificultar a entrada do  $\text{Cl}^-$ . Logo, ambas as amostras possuem filme passivo com caráter protetivo. Contudo, o número de doadores da amostra como-recebida é superior ao da amostra solubilizada ao passo que o número de aceitadores é o mesmo para ambas as condições.

O fato da amostra como-recebida possuir filme passivo mais protetivo ajuda a explicar o motivo dos valores mais nobres de potencial de pite e faixa de passividade apresentados anteriormente. Essa questão poderia ser atribuída ao tamanho de grão. Conforme mencionado na seção 3.2.1, o refinamento do grão realizado por laminação a frio comparado a um grão mais grosseiro (obtido por tratamento com aquecimento a  $1200^\circ\text{C}$  por 3600 s e resfriado em água) permite a formação de um filme passivo mais protetivo (Fattah-alhosseini, et al., 2015). Nesse caso, os autores verificaram que o número de defeitos foi menor para amostra com grãos menores – tanto de  $N_a$  quanto de  $N_D$ . Mas os autores também atribuíram o resultado à formação de um filme mais espesso à amostra que passou por refinamento do grão. Já Zheng e colaboradores (Zheng, et al., 2012) afirmam que a

melhora da resistência à corrosão do aço 304 nanocristalizado não é devido ao espessamento do filme de óxido, mas sim pela compactação e estabilidade do filme passivo. Verificou-se maior quantidade de cromo no filme da amostra com grãos menores e, em relação ao ensaio de Mott-Schotky, a densidade de portadores de carga foi menor para a amostra nanocristalizada. Segundo o estudo, a diminuição do número de dopantes significa uma restrição à transferência de elétrons e uma inibição da reação eletroquímica sequenciando um abrandamento da dissolução do filme passivo.

Na mesma linha de raciocínio, Kwok e colaboradores (Kwok, et al., 2006) verificaram a melhora da resistência à corrosão por pite para aço 316 com superfície nanocristalina. Para se obter esse tipo de estrutura as amostras são recozidas a 275 °C por 1 hora e resfriadas ao forno. Também foram realizados tratamento em temperaturas superiores para comparar o efeito do tamanho do grão, chegando até 1050 °C. Os autores verificaram que quanto menor é o tamanho do grão, melhor é a passividade. O fato seria atribuído à maior quantidade de contornos de grão, que permite que ocorra uma maior difusão do cromo para a superfície, formando um filme passivo com mais Cr e conseqüentemente, mais protetor. Já a justificativa para a perda da resistência à corrosão das amostras com grãos maiores é devida à sensibilização do material, que leva a uma distribuição desigual de Cr na superfície. Os autores especificam que as regiões com menos de 14%p de cromo não formam um filme passivo completo.

Os estudos citados apóiam a hipótese de que o aço AISI 409 na condição como-recebida apresenta filme passivo mais protetivo por conter maior quantidade de doadores em sua composição além de apresentar grãos menores e essas informações poderiam ser associadas ao melhor caráter protetivo de seu filme passivo.

### **5.3 Pites**

#### **5.3.1 Pite metaestável**

##### **5.3.1.1 Ensaio cronamperométrico em amostras com aproximadamente 0,1 cm<sup>2</sup>**

Na Figura 42 são apresentadas as curvas de cronamperometria do aço 409 obtidas a 100 mV acima do potencial de circuito aberto da amostra como-recebida e da amostra solubilizada, em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura

ambiente.

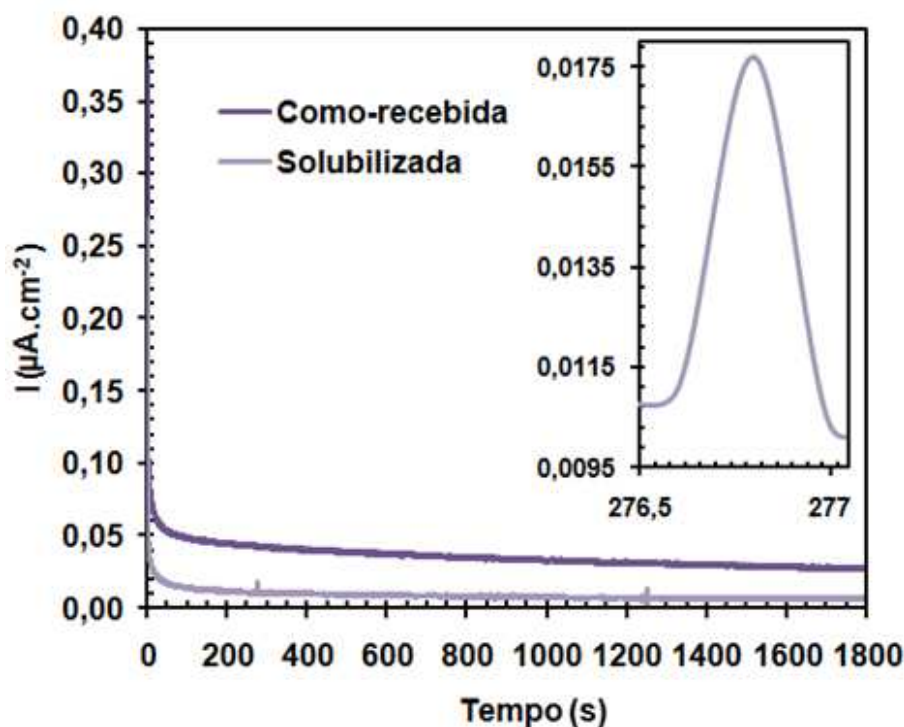


Figura 42. Curvas de cronoamperometria do aço 409 obtidas a 100 mV acima do potencial de circuito aberto das amostras como-recebida e solubilizada com área de aproximadamente 0,1 cm<sup>2</sup> em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

Em 100 mV, a curva da amostra como-recebida apresentou densidade de corrente estável por todo o ensaio. Já amostra solubilizada apresentou dois picos característicos de formação de pites metaestáveis, os quais seriam prontamente repassivados após o pequeno pico anódico ter atingido seu máximo valor. A ampliação no gráfico mostra o pico formado em torno de 276 segundos. Ao observar a superfície da amostra após o ensaio, não foi detectada a presença de pites, confirmando a indicação de que os pites possivelmente formados sofreram repassivação e não se tornaram pites estáveis para o potencial de 100 mV acima do potencial de circuito aberto.

Para investigar a formação de pites e acompanhar a formação do pite metaestável por meio das curvas cronoamperométricas, o ensaio foi realizado em 200 mV. Na Figura 43 são apresentadas as curvas cronoamperométricas do aço 409 obtidas a 200 mV acima do potencial de circuito aberto das amostras como-recebida e solubilizada em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

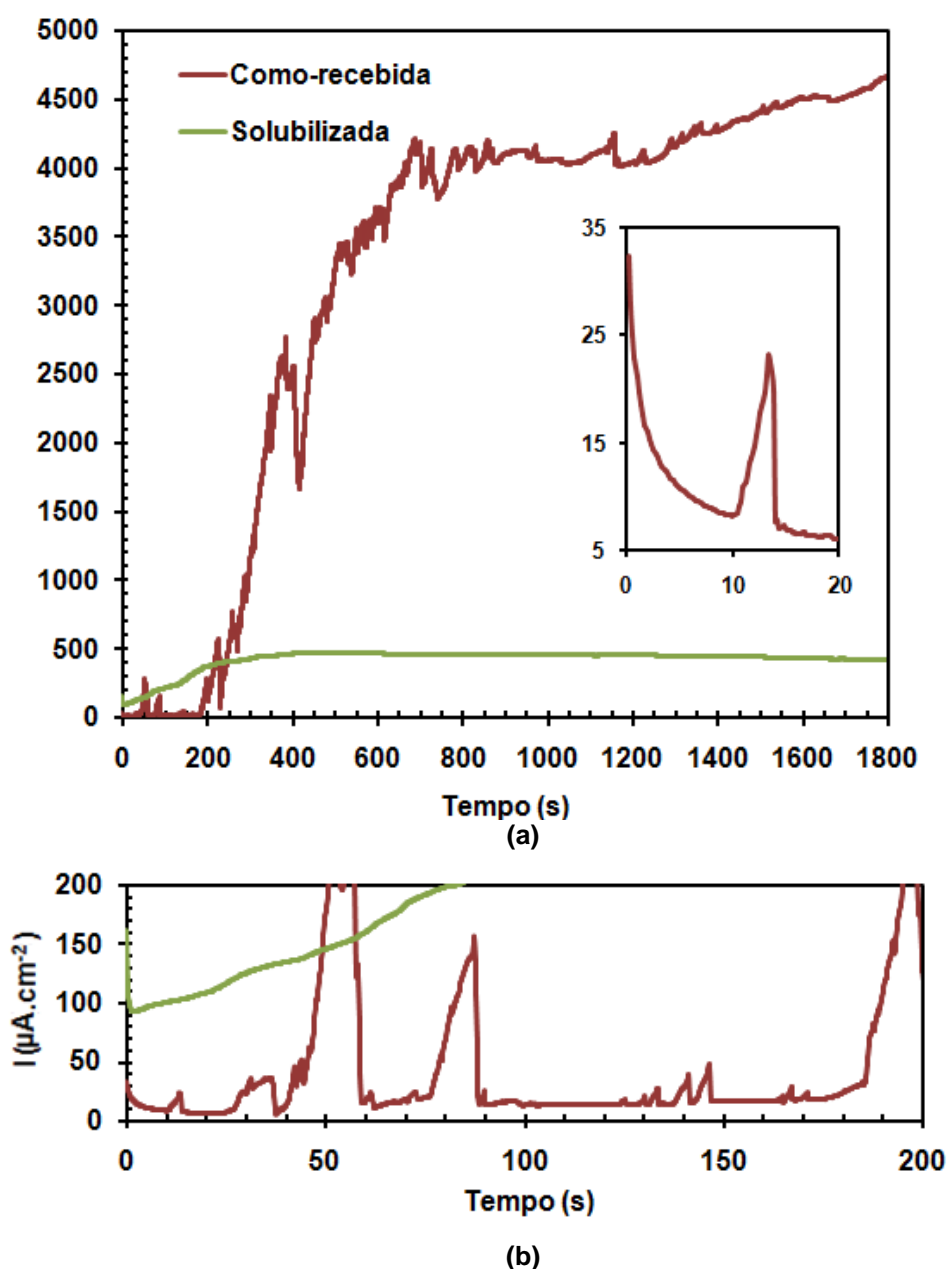
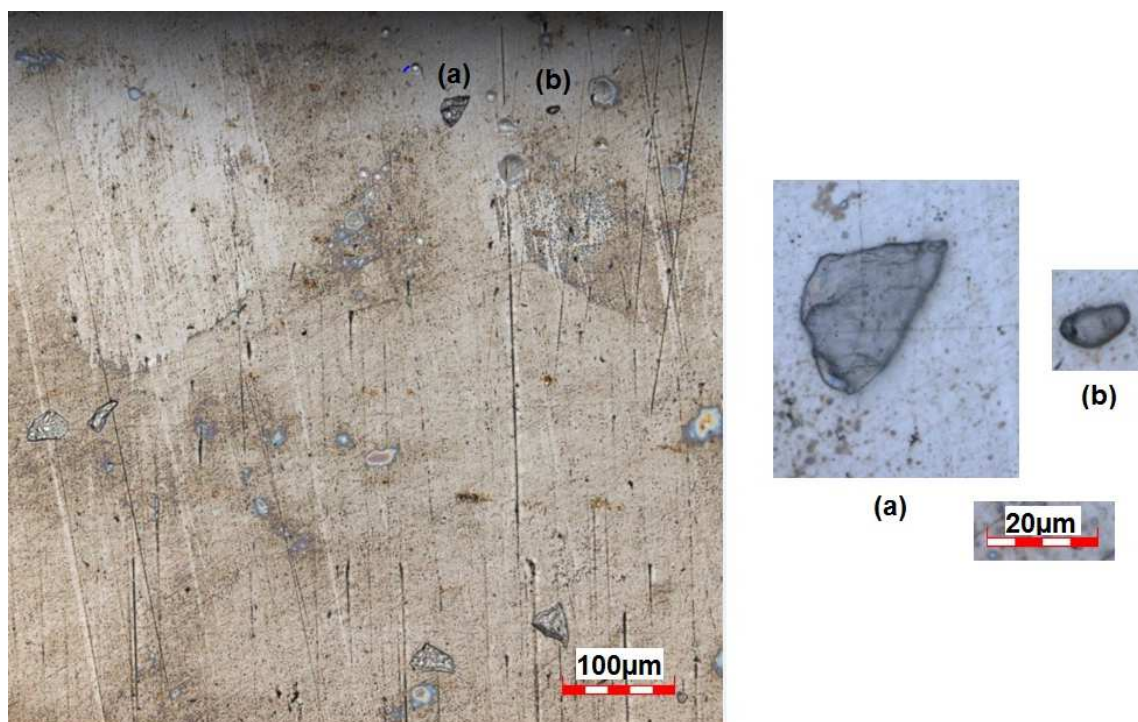


Figura 43. Curvas de cronoamperometria do aço 409 obtidas a 200 mV acima do potencial de circuito aberto das amostras como-recebida e solubilizada com área de aproximadamente  $0,1 \text{ cm}^2$  em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente (a), com ampliação da curva em (b) da amostra como-recebida.

A 200 mV a amostra como-recebida apresentou grande resposta em relação à densidade de corrente em comparação à amostra solubilizada. A partir dos primeiros minutos do ensaio, ambas as amostras tiveram aumento significativo da densidade de corrente. A amostra solubilizada apresentou elevação da densidade de corrente nos primeiros 200 segundos, permanecendo estável no tempo restante; a amostra como-recebida apresentou um acelerado aumento de densidade de corrente a partir de 230 segundos e manteve-se o incremento da corrente durante todo o ensaio.

A ampliação da curva da amostra como-recebida na Figura 43 (b) mostra a formação de picos característicos de pites metaestáveis, com elevação da corrente branda seguida por uma queda acentuada, conforme literatura (ver Figura 9, página 51). Já a amostra solubilizada inicia o ensaio em valor elevado de corrente, sem formação de picos característicos de pites metaestáveis.

Considerando os valores de densidade de corrente observados nas curvas cronoamperométricas obtidas a 200 mV, é esperado que tenha havido a formação de pite, pois os valores são superiores aos valores médios de densidade de corrente passiva mostrados na Tabela 7 ( $i_{\text{pass}} = 1,557 \pm 1,313 \mu\text{A.cm}^{-2}$  para amostra como-recebida e  $80,046 \pm 32,351 \mu\text{A.cm}^{-2}$  para a amostra solubilizada), mesmo considerando os erros grandes associados aos valores deste parâmetro. Além disso, embora a curva da amostra solubilizada não apresente os picos característicos de formação de pites metaestáveis ou estáveis, o aumento da densidade de corrente por todo o ensaio é característico de dissolução. Dessa forma, imagens por microscopia confocal foram obtidas da amostra solubilizada, conforme Figura 44, com o objetivo de identificar a formação de alguma dissolução.



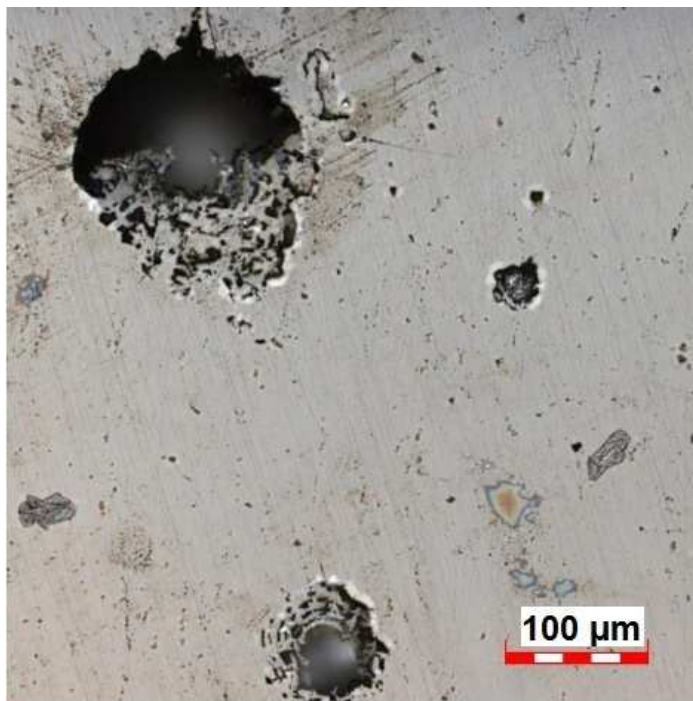
**Figura 44.** Imagem da amostra solubilizada após ensaio cronoamperométrico a 200 mV acima do potencial de circuito aberto. (a) e (b) são ampliações de duas regiões que sugerem dissolução.

A amostra solubilizada apresentou a formação de pontos de dissolução, conforme esperado. Esses pontos são o início da formação de pites. Na Figura 44

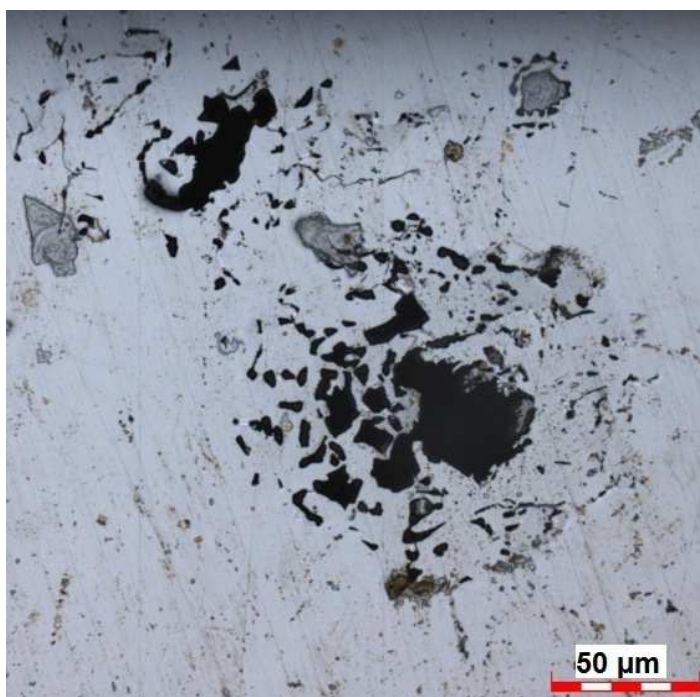


(a) está ampliada a dissolução com geometria que mais se repete na amostra solubilizada, cuja dimensão da maior extensão é da ordem de 30  $\mu\text{m}$ .

A amostra como-recebida apresentou pites visíveis a olho nu. A imagem obtida por microscópio confocal mostrou pites em diversos estágios na amostra, conforme é ilustrado na Figura 45.



(a)



(b)

**Figura 45. Imagens da amostra como-recebida após ensaio cronoamperométrico a 200 mV acima do potencial de circuito aberto.**



Na amostra como-recebida observaram-se tanto os pites na forma inicial, assim como na amostra solubilizada, como em estágio avançado de dissolução. Na Figura 45 (a) é possível observar ao menos 4 formações de pites em diferentes estágios. Na Figura 45 (b) são apresentados pites no estágio inicial, bem como no estágio intermediário, onde a dissolução parece a iniciar-se a propagar em torno de uma região menor mais dissolvida.

Considerando as informações da literatura, um fator a ser associado com a formação de pites é a microestrutura. Segundo o estudo feito por Aghuy e colaboradores (Aghuy, et al., 2015), a avaliação dos transientes de corrente observados em testes potenciostáticos (ou cronoamperométricos) mostrou menor ocorrência do pite metaestável para amostra com grão refinado, pois acredita-se que a passividade é melhorada nos contornos de grão, região em que a nucleação de pites é mais provável. No entanto, a redução do tamanho de grão aumenta a cinética de dissolução dos pites metaestáveis e a probabilidade de transição da corrosão metaestável para a estabilidade. Embora não tenha sido realizado o refinamento do grão para o presente estudo, as micrografias da Figura 20 mostram que o grão da amostra como-recebida é menor que o grão da amostra solubilizada e assim seria possível justificar a maior quantidade de pites na amostra como-recebida. Contudo, a justificativa então proposta poderia ser aceita apenas se confirmado que a região de contorno de grão é a região preferencial de formação de pite em ambas as amostras. Ainda assim, a questão da contribuição do tamanho de grão poderia ser associada à passividade pela distribuição de cromo; o grão maior tem como consequência a sensitização do material, isto é, a distribuição de cromo no filme passivo é heterogênea em comparação ao material com grão menor (Kwok, et al., 2006). Essa questão é retomada na seção 5.3.3, página 116, onde a região preferencial de formação de pites e presença da sensitização do material foram avaliadas.

Uma informação importante é a falta de reprodutibilidade do ensaio cronoamperométrico. Nem todas as amostras apresentaram elevação de corrente característica de formação de pite e consequentemente a formação dos mesmos, principalmente para as amostras solubilizadas. Além disso, o potencial aplicado de 200 mV é inferior ao potencial de pite da amostra como-recebida ( $0,301 \pm 0,086$  V) e muito superior à formação de pite na amostra solubilizada ( $0,016 \pm 0,192$  V), como mostrado na Tabela 7. Conforme citado anteriormente na seção 3.3.3, com o

tamanho menor da amostra é mais difícil encontrar sítios propícios à formação de pites estáveis. Assim, uma dispersão da medida do potencial de pite é maior para menores áreas. Com a redução do tamanho da amostra, há uma probabilidade crescente de que os locais suscetíveis à nucleação de pites não estejam presentes na superfície e potenciais mais elevados são necessários para ativar o local mais próximo suscetível (Burstein, et al., 1996) e a amostra solubilizada, mesmo em tamanho maior, possui menor quantidade de sítios de formação de pites, como será mostrado na seção 5.3.2, página 105.

### 5.3.1.2 Ensaios cronoamperométricos em amostras com aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$

Para efeito de comparação, os ensaios cronoamperométricos foram realizados em amostras com área de  $1,0 \text{ cm}^2$ . Na 46 são apresentadas as curvas de cronoamperometria para o ensaio realizado em 100 mV acima do potencial de circuito aberto das amostras como-recebida e solubilizadas, em 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

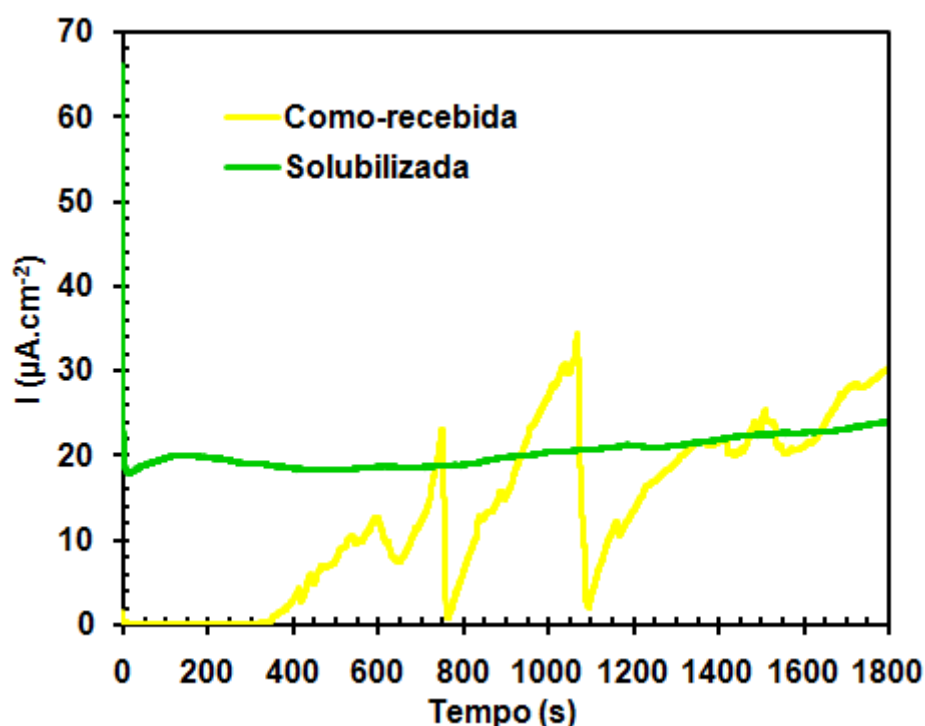


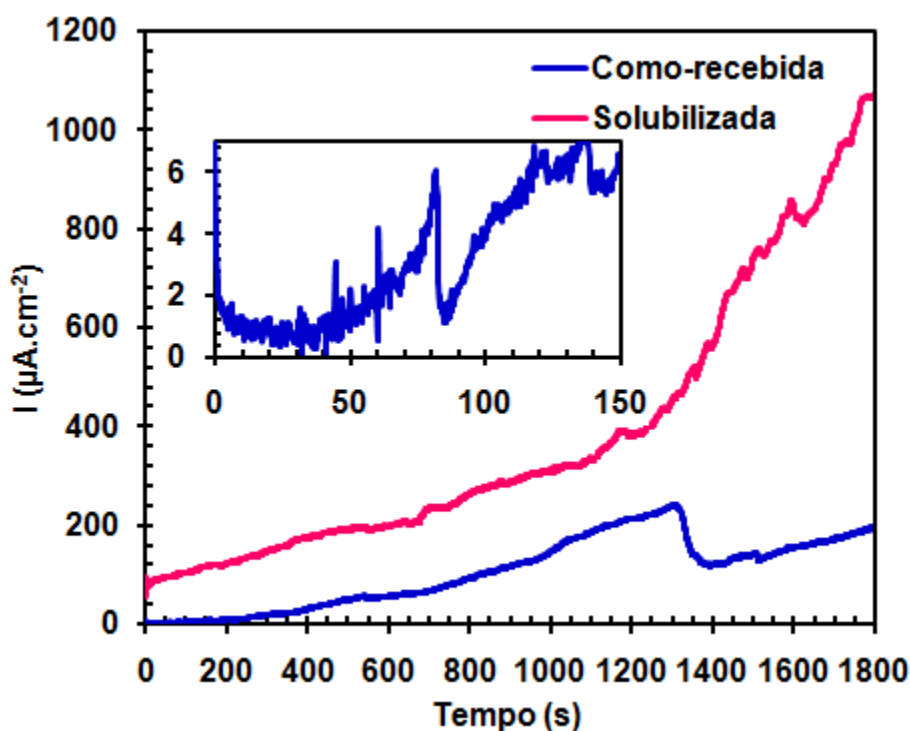
Figura 46, Curvas de cronoamperometria do aço 409 obtidas a 100 mV acima do potencial aberto das amostras como-recebida e solubilizada com área de aproximadamente  $1,0 \text{ cm}^2$  em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

A curva correspondente a amostra como-recebida manteve-se estável nos primeiros 300 segundos, aproximadamente. Com o passar do ensaio, foram

observados picos de correntes anódicas característicos de sobreposição de eventos metaestáveis, até aproximadamente 1100 segundos. Em seguida, o aumento da densidade de corrente manteve-se até o final do ensaio. A observação a olho nu das amostras não revelou a formação de pites estáveis.

A curva correspondente a amostra solubilizada permaneceu estável durante todo o ensaio, com a média de valor de densidade de corrente atingido superior aos valores atingidos pela amostra como-recebida.

Na Figura 47 são apresentadas as curvas de cronoamperometria para o ensaio realizado em 200 mV acima do potencial de circuito aberto das amostras como-recebida e solubilizadas, em 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.



**Figura 47.** Curvas de cronoamperometria do aço 409 obtidas a 100 mV acima do potencial de circuito aberto das amostras como-recebida e solubilizada com área de aproximadamente 1,0 cm<sup>2</sup> em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

Em 200 mV acima do potencial de circuito aberto a amostra solubilizada ainda não apresentou a formação de picos anódicos de corrente característicos de pites metaestáveis, embora a elevação de densidade de corrente tenha ocorrido por todo o ensaio.

A curva da amostra como-recebida apresentou alguns picos correspondentes à formação de eventos metaestáveis até 90 segundos, aproximadamente. Em seguida houve elevação da densidade da corrente pelo tempo restante do ensaio. Tanto a amostra como-recebida como a amostra

solubilizada não apresentaram a formação de pites estáveis visíveis a olho nu.

Observa-se que as amostras preparadas para o ensaio cronoamperométrico com área de aproximadamente  $0,1 \text{ cm}^2$  apresentam valores de densidade de corrente diferentes em relação aos outros ensaios eletroquímicos realizados; para as amostras menores, a amostra como-recebida apresentou os maiores valores de densidade de corrente em comparação aos ensaios de polarização e ensaios cronoamperométricos realizados com as amostras com área próxima de  $1,0 \text{ cm}^2$ . Se a restrição da área da amostra minimiza a corrente passiva fluindo pelo eletrodo (Pistorius, et al., 1992), a diferença nos valores de densidade de corrente pode ser atribuída à contribuição da grande área com filme passivo, dado que o evento do pite é uma região muito pequena em relação à área total. Quando a amostra é pequena, o pite já apresenta uma contribuição maior na resposta de corrente; a amostra como-recebida forma maior quantidade de pites (ou possui mais sítios favoráveis à formação dos pites) e, portanto, apresenta maior contribuição na densidade de corrente, isto é, apresenta maiores valores de corrente até a finalização do ensaio, quando houve a completa formação de pites para o caso de amostra com área reduzida.

### 5.3.2 Pite estável

#### 5.3.2.1 Polarização potenciodinâmica até 1,0 V

Na Tabela 9 são apresentadas as dimensões dos pites formados após os ensaios de polarização potenciodinâmica do aço 409 em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados do potencial de circuito aberto até 1,0 V (condição referente aos parâmetros eletroquímicos descritos na Tabela 7, página 94). Esses dados foram obtidos utilizando microscopia confocal de varredura a laser.

**Tabela 9. Dimensões médias dos pites formados após o ensaio de polarização potenciodinâmica do aço 409 nas condições como-recebida e solubilizada em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente (potencial final de 1,0 V).**

	Diâmetro máximo (D) ( $\mu\text{m}$ )	Profundidade máxima (P) ( $\mu\text{m}$ )	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	Volume ( $\mu\text{m}^3$ )	P/D
Como-recebida	$431,94 \pm 84,38$	$99,59 \pm 17,95$	151682,81	19998401,89	0,24
Solubilizada	$66,25 \pm 72,85$	$36,69 \pm 48,71$	7150,67	385931,43	0,39

Cada amostra solubilizada apresentou em média a formação de 13 pites.

A amostra solubilizada foi mais heterogênea na formação dos pites. Por vezes foram formados dois ou quatro pites; poucas vezes em torno de 10 pites foram formados e, muitas vezes, não houve a formação de pites. Considerando todas as amostras em que houve a formação de pites (em ambas as condições), a mesma amostra polarizada até 1,0 V, em geral, apresentou pites de tamanhos variados. Assim, por mais medidas que tenham sido feitas, o erro associado às dimensões dos pites foi grande.

Uma justificativa para a dispersão dos dados referentes à quantidade de pites formados na amostra solubilizada seria a distribuição dos precipitados. Antes, é preciso considerar as informações fornecidas por Leban e colaboradores (Leban, et al., 2013), de que os precipitados de nitreto de titânio no aço AISI 321 são mais catódicos do que a matriz do aço e causam a dissolução anódica do material devido à diferença de potencial entre a matriz ferrítica e os precipitados. Assim, os pites se iniciam na região adjacente ao nitreto de titânio quando o material é exposto a íons agressivos. Para o aço 409, no entanto, Ha e colaboradores (Ha, et al., 2007) mostraram que nitretos de titânio parecem ser imunes à corrosão localizada.

A partir da consideração acima, juntamente com a informação referenciada por Burstein, et al., 1996 na seção 3.3.3, uma hipótese que justificaria a dispersão dos resultados para a formação de pites nas amostras solubilizadas é explicada pela distribuição dos precipitados. Como pode ser observado na Figura 26, os precipitados apresentam dispersão diferente entre as amostras; além disso, as amostras possuem tamanho pequeno; Burstein e colaboradores explicam que os precipitados maiores são vistos como os mais raros com a diminuição da área das amostras, sendo eles os causadores da formação dos pites. O aumento do tamanho dos precipitados contendo titânio também foi observado após o tratamento de solubilização (como mostrado na Figura 26), bem como a baixa probabilidade de formação de pites nessas amostras. A esse motivo, portanto, seria atribuída a dispersão da quantidade dos pites formado na amostra solubilizada neste estudo em um primeiro instante. Contudo, outros ensaios foram realizados para confirmar a questão da região preferencial de formação de pites e serão apresentados mais adiante.

A amostra como-recebida apresentou pites com maiores dimensões que a amostra solubilizada, mesmo considerando o grande erro associado aos valores apresentados na Tabela 9. O diâmetro dos pites das amostras como-recebidas é o

parâmetro que mais contribuiu para isso, pois a relação de profundidade (P) pelo diâmetro (D) mostra que essa proporção é, na verdade, maior para a condição solubilizada. Assim, as amostras solubilizadas apresentaram pites mais profundos do que largos.

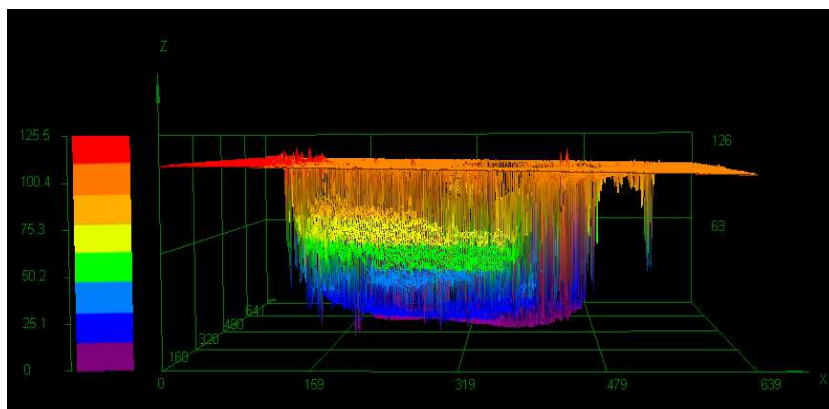
Considerando o aço em serviço, pites com diâmetros mais estreitos implicam em maior dificuldade na detecção dos mesmos a olho nu; se esse mesmo pite também é mais profundo, também é mais prejudicial, pois pode acarretar na perfuração do material. Portanto, o aço solubilizado apresenta os pites mais prejudiciais ao desempenho do material, ainda que a incidência da corrosão localizada seja menor. A formação de um único pite profundo em uma amostra é mais prejudicial do que a formação de muitos pites rasos em outra amostra; a distribuição da corrente para vários pites é preferível à concentração da corrente direcionada à dissolução de único pite, pois a perfuração do material que contém o pite ocorrerá em curto período de tempo passado após a iniciação do pite.

Na Figura 48 e na Figura 49 são apresentadas imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser dos pites formados nas amostras como-recebida e solubilizada, respectivamente.



(a)



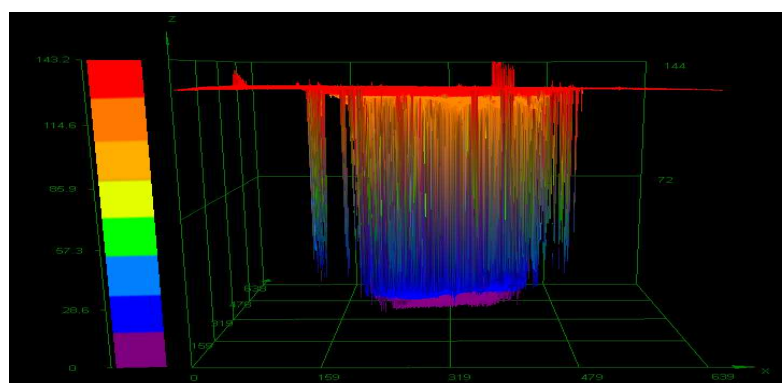


(b)

Figura 48. Imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser de pite formado em uma amostra como-recebida: (a) 2D; (b) 3D.



(a)



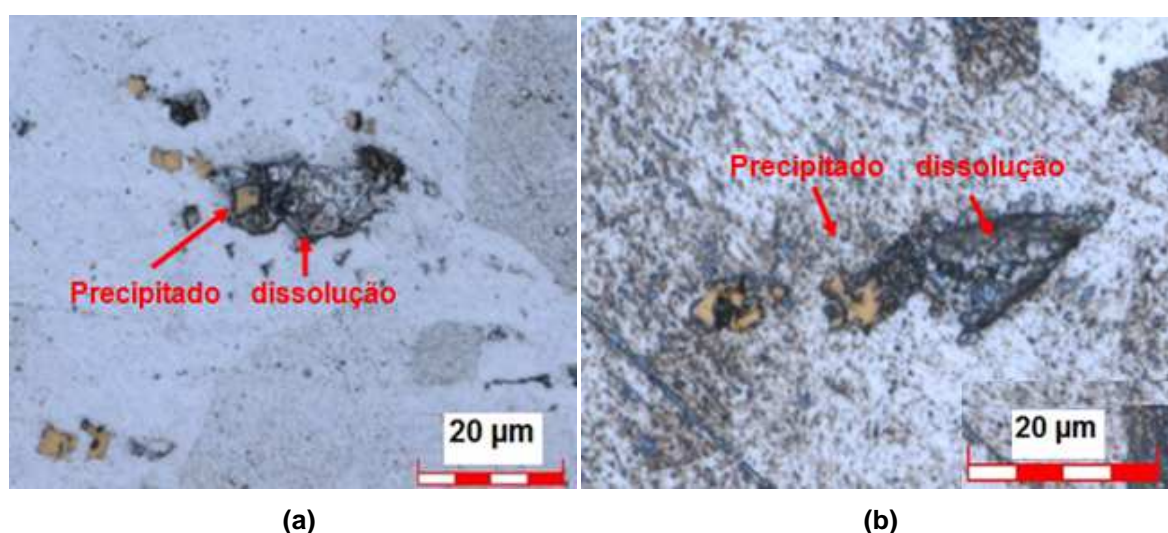
(b)

Figura 49. Imagens obtidas por microscopia confocal de varredura a laser de um pite formado em uma amostra solubilizada: (a) 2D; (b) 3D.

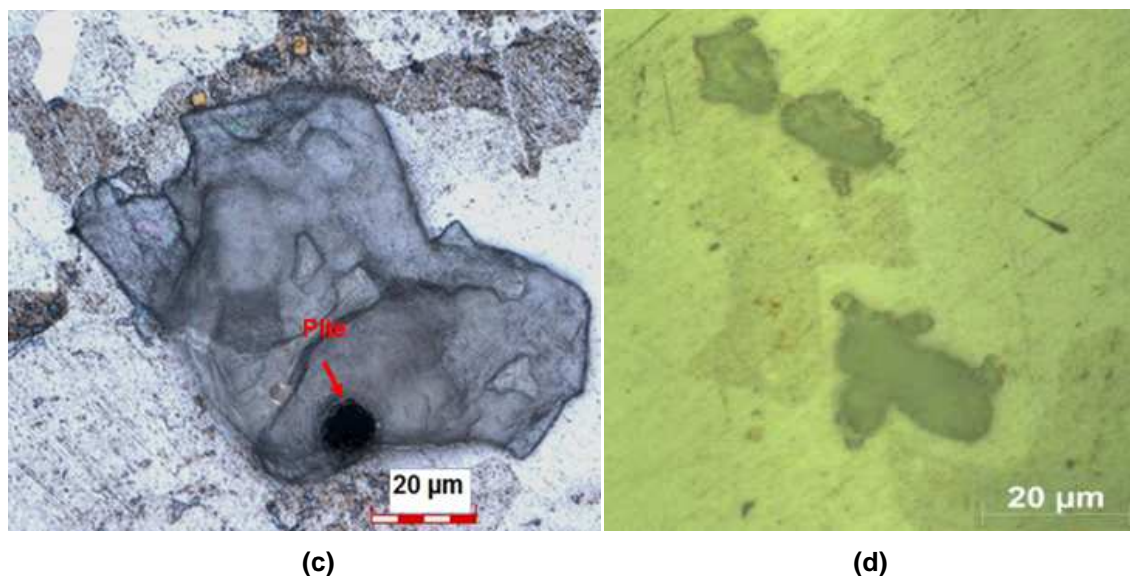
As imagens dos pites mostram a diferença de profundidade em relação ao diâmetro dos pites. Para o cálculo dos parâmetros mostrados na Tabela 9 os pites foram considerados como uma meia esfera. A imagem referente aos pites da amostra solubilizada mostra os diferentes tamanhos de pite formados lado a lado.

Outra observação é o destaque dado à região de contorno de grão da Figura 49 (a), conforme indicado pelas setas vermelhas. Os pites foram preferencialmente formados na região de contorno de grão. Essa observação foi possível devido à corrosão intergranular associada. Dessa forma, a não reprodutibilidade da quantidade de pites na amostra solubilizada não parece ter ocorrido devido ao maior tamanho dos precipitados na amostra, como discutido anteriormente na seção 5.3.2.1 (página 105), mas sim devido à menor densidade de contornos de grão, dado o menor tamanho de amostra e maior tamanho de grão.

Na amostra como-recebida não ocorreu a corrosão intergranular. Por esse motivo, após o ensaio de polarização, um ataque químico por esfregamento para revelar os grãos com 2,5 g cloreto férrico e 25 ml de ácido clorídrico em 50 ml de água deionizada foi realizado para investigar se a região preferencial de formação de pite também seria a região de contorno de grão. Na Figura 50 são apresentadas imagens da amostra como-recebida atacada após ensaio de polarização para verificar região preferencial de dissolução.







**Figura 50. Aço 409 como-recebido após ensaio de polarização em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente (potencial final de 1,0 V), seguido de ataque químico para revelar região preferencial de dissolução. Imagens obtidas por microscópio confocal a laser em (a), (b) e (c) e por microscópio óptico em (d). Aumento estudado: 1000x.**

As imagens revelam que a região de contorno de grão não é a preferencial para a formação de pites no caso da amostra como-recebida. Além dessa constatação, a dissolução inicia-se ao redor do precipitado de titânio (cuja composição também inclui carbono, como já mostrado por EDS, Figura 23, pág. 73), conforme sugerem as Figura 50 (a) e (b). As imagens em (c) e (d) não revelam claramente a presença de precipitados adjacentes ou internamente às dissoluções. Em (c) é possível identificar um pite na região de fronteira entre a dissolução e a matriz; não foi verificada outra imagem parecida. (a), (b) e (c) são imagens reproduzíveis.

A análise mostra, portanto, que a região preferencial de dissolução na amostra como-recebida não é a região de contorno de grão e sim a região adjacente aos precipitados. Considerando que uma das características que diferenciam a amostra como-recebida da amostra solubilizada são a quantidade e composição química dos precipitados (os precipitados da amostra como-recebida possuem carbono e estão em maior quantidade em comparação à amostra solubilizada), juntamente às considerações da análise da imagem anterior, a ocorrência dos pites na amostra como-recebida é atribuída à presença de carbono nos precipitados ricos em titânio. Dessa maneira, a maior quantidade de pites observados na superfície da amostra como-recebida é justificada, tanto nos ensaios de polarização potenciodinâmica, como nos ensaios de cronoamperometria.

### 5.3.2.2 Polarização potenciodinâmica até mesma densidade de corrente

Com o objetivo de comparar as dimensões dos pites formados nas amostras, um ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado para o aço 409 nas duas condições estudadas, encerrando-o até que fosse atingido o mesmo valor de densidade de corrente para ambas, conforme é mostrado na Figura 51. O ensaio foi realizado também em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

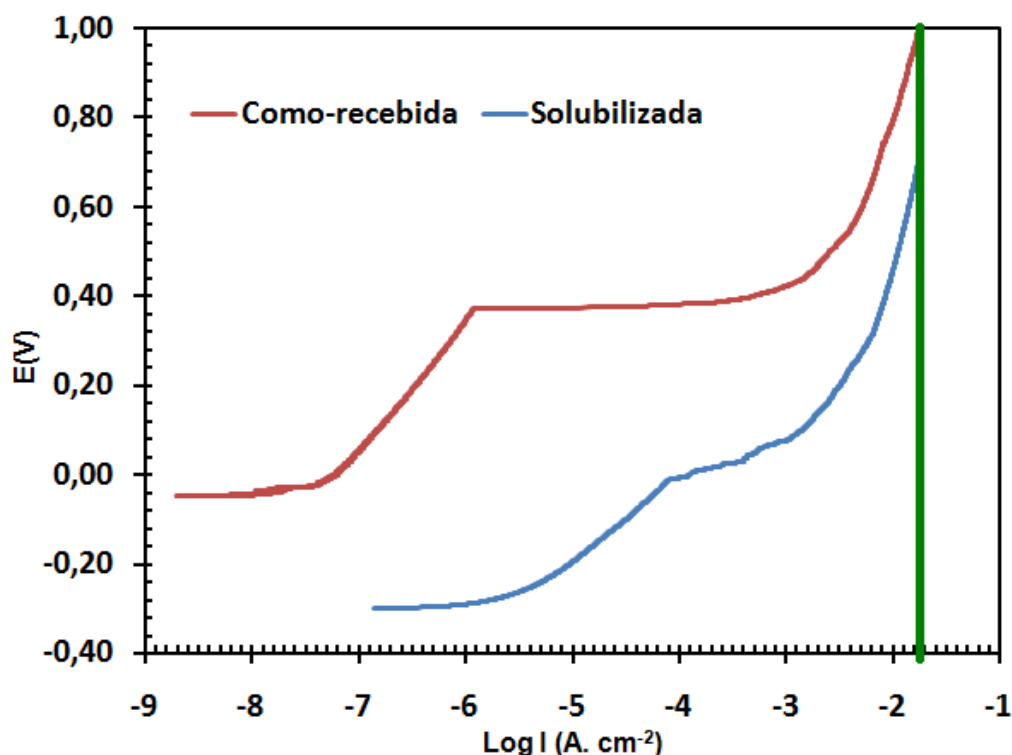


Figura 51. Curvas de polarização potenciodinâmica do aço 409 nas condições como-recebida e solubilizada em solução de 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente. O ensaio foi interrompido na mesma densidade de corrente, conforme indicado na figura.

O ensaio de polarização foi realizado primeiramente na amostra como-recebida. O ensaio foi finalizado um pouco antes de atingir 1,0 V; então o valor de densidade de corrente atingido por essa amostra foi o valor usado como parâmetro para finalizar o ensaio de polarização na amostra solubilizada.

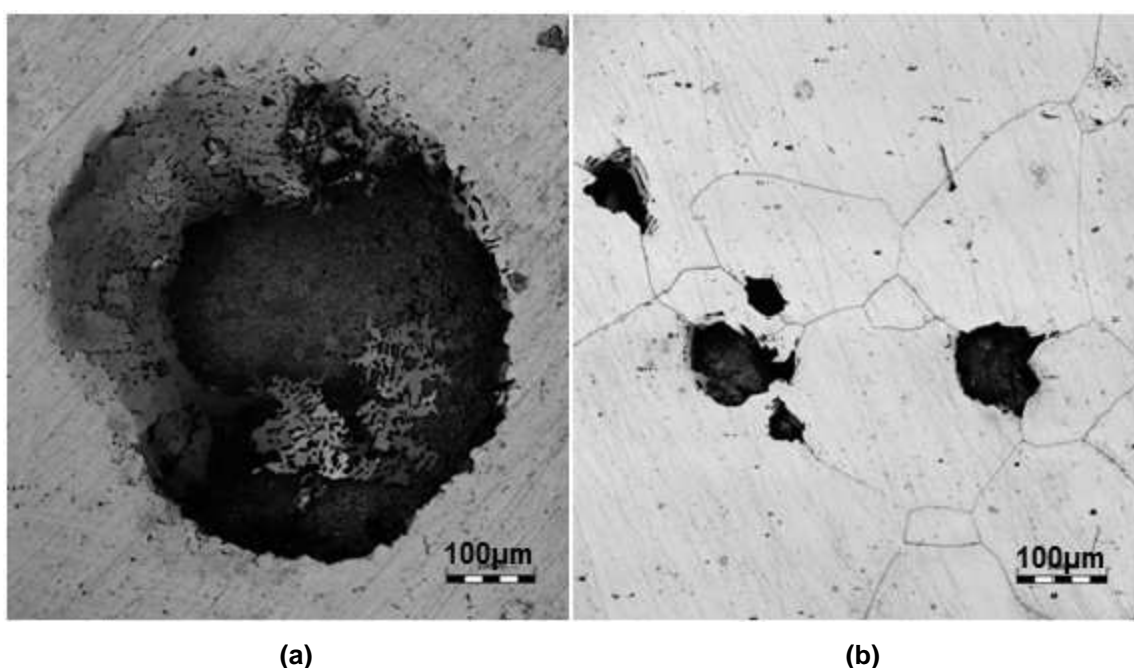
Na Tabela 10 são apresentadas as dimensões dos pites formados nas amostras polarizadas até a mesma densidade de corrente, conforme obtido por microscopia confocal a laser.

**Tabela 10. Dimensões dos pites formados nas amostras polarizadas até mesma densidade de corrente.**

	Diâmetro máximo (D) ( $\mu\text{m}$ )	Profundidade máxima (P) ( $\mu\text{m}$ )	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	Volume ( $\mu\text{m}^3$ )	P/D
Como-recebida	$354,15 \pm 128,77$	$86,54 \pm 19,63$	108906,81	15441924,89	0,26
Solubilizada	$19,04 \pm 6,32$	$7,85 \pm 3,94$	311,47	2328,62	0,39

Com os dados da Tabela 10, é possível afirmar que os valores das dimensões dos pites formados na amostra solubilizada são inferiores aos valores atingidos pelos pites formados na amostra como-recebida, já que a análise considera a mesma densidade de corrente para as amostras.

Na Figura 52 são apresentadas as micrografias obtidas por microscópio confocal a laser das amostras ensaiadas até atingirem mesma densidade de corrente.

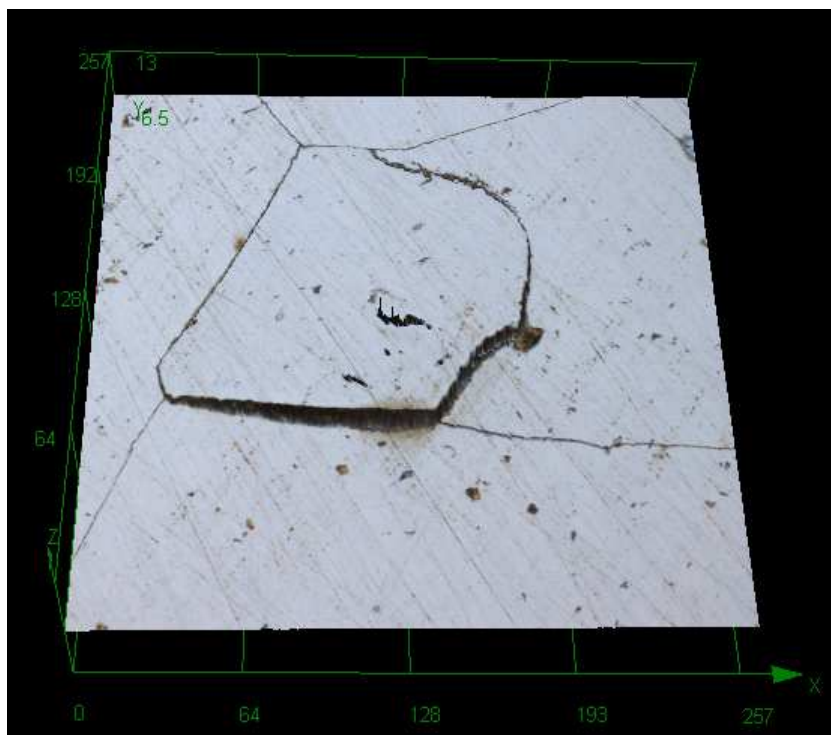


**Figura 52. Imagens obtidas por microscópio confocal a laser das amostras do aço 409 submetidas ao ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente e interrompido na mesma densidade de corrente: (a) como-recebida e (b) solubilizada. Aumento 200x.**

Por meio da imagem da Figura 52 (b) a visualização da contribuição da corrosão intergranular é mais pronunciada; os pites formados na amostra solubilizada são formados preferencialmente na região de contorno de grão.

Na Figura 53 é apresentada a imagem 3D obtida por microscopia confocal de varredura a laser do deslocamento de um grão da amostra solubilizada após o ensaio de polarização potenciodinâmica da Figura 51. Por meio dessa imagem fica

clara a contribuição da corrosão intergranular.



**Figura 53.** Imagem 3D obtido por microscopia confocal de varredura a laser do deslocamento do grão na amostra solubilizada após polarização potenciodinâmica em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente.

Muitos ensaios de polarização foram realizados neste estudo. Por vezes o aço na condição solubilizada não apresentou a corrosão intergranular. A seção a seguir procura explicar esse tipo de corrosão e a sua eventual ocorrência no presente estudo.

#### **5.3.2.2.1 A ocorrência da corrosão intergranular no estudo da corrosão por pite**

Embora a corrosão intergranular não tenha uma relação clara com o objetivo deste estudo, sua ocorrência inesperada merece uma atenção na tentativa de esclarecer o surgimento da mesma.

É sabido que o mecanismo mais aceito para a corrosão intergranular nos aços inoxidáveis se deve à sensitização e ocorre quando há precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, deixando regiões adjacentes empobrecidas desse elemento; consequentemente pode ocorrer a corrosão preferencial nessas regiões empobrecidas em cromo em ambientes com íons agressivos (de Souza, et al., 2013). Contudo, como citado na seção 3.1.1, no aço inoxidável ferrítico estabilizado, como o 409, nióbio e titânio são usados para reagir com carbono e nitrogênio e melhorar as propriedades do aço frente à corrosão

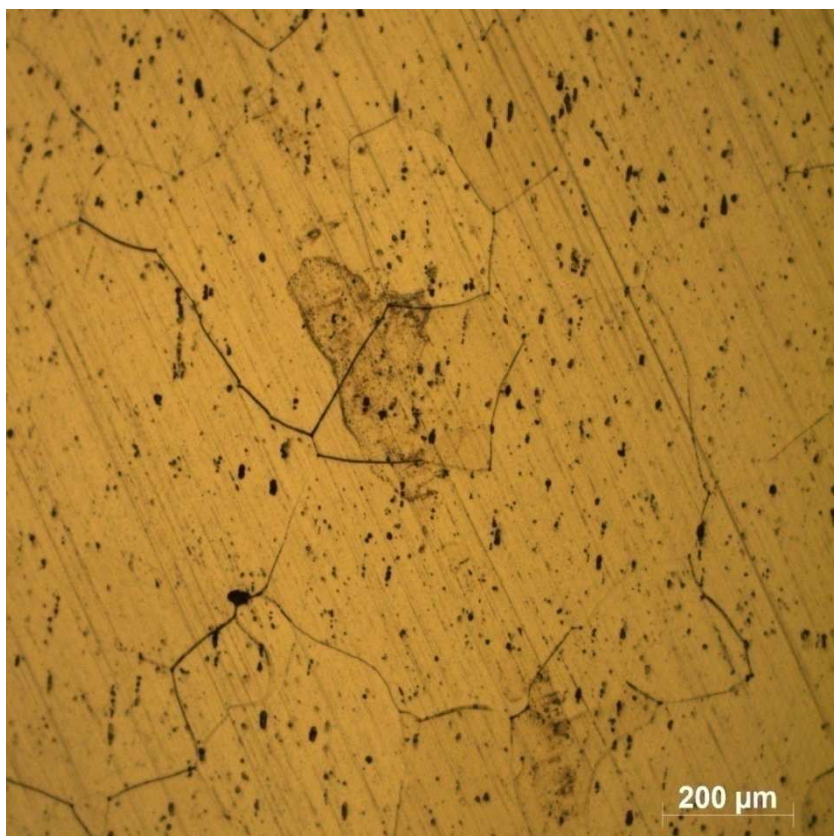
(Wang, et al., 2015); então, a corrosão intergranular pelo mecanismo usualmente aceito não ocorreria, pois a o titânio e o nióbio impediriam a formação de carboneto de cromo (Kim, et al., 2011). Além disso, o baixo teor de carbono na liga por si é um fator que não favorece a corrosão intergranular.

Kim e colaboradores (Kim, et al., 2011) propuseram então, um mecanismo que poderia ser mais adequado ao estudo aqui apresentado. Para eles, a corrosão intergranular aconteceu porque, em torno dos precipitados de titânio e nióbio, houve uma segregação de cromo não reagido. Para os autores, o tratamento térmico (realizado em 1300 °C) dissolve TiC mas não TiN, que é estável ainda à temperatura referida. A dissolução de TiC produz átomos de carbono que difundem para o contorno de grão. Essa difusão, então, induz a segregação de Ti e Cr para reagir com o carbono, devido à forte afinidade entre esses metais e o carbono. O átomo de carbono reage preferencialmente com o titânio, deixando átomos de cromo não reagidos na região próxima ao contorno de grão. Portanto, caso esse mecanismo proposto ocorra para o estudo aqui realizado, o aço tratado termicamente deve apresentar precipitados compostos por TiC. As análises realizadas por MEV/EDS (Figura 25) não detectaram carbono nos precipitados de titânio; no entanto, os autores identificaram TiC no contorno de grão apenas por MET (microscópio eletrônico de transmissão).

Diferentemente do proposto por Kim e colaboradores, Van Niekerk e colaboradores (Van Niekerk, et al., 2011) verificaram que a sensitização do aço 409 ocorre da maneira tradicionalmente proposta. Os autores verificaram a presença de  $M_{23}C_6$  no contorno de grão, depois da soldagem que atingiu 1500 °C. Os autores ainda citam que a temperatura de formação dos carbonetos de cromo ocorre entre 550-850 °C e a temperatura de dissolução dos mesmos ocorre em torno de 950 °C. Verificou-se a formação de carbonetos de cromo no contorno do grão na região de ZTA (zona termicamente afetada) porque o titânio tem mais afinidade com o nitrogênio do que como carbono. Dessa forma, o carbono tem maior probabilidade de reagir com o cromo, pois há uma menor quantidade de titânio para reagir com o carbono. A formação de carbonetos de cromo leva à redução de seu teor nas regiões adjacentes. Em ambientes corrosivos a região com empobrecimento em cromo sofre uma dissolução anódica.

Neste trabalho não foram identificados carbonetos de cromo no aço 409, tanto na condição como-recebida quanto na condição solubilizada, embora, tenha

sido verificada a dissolução do carbono nos precipitados de titânio após o tratamento térmico e o contorno de grão seja a região mais provável para onde o carbono tenha difundido. Contudo, em trabalho anterior (Souza, et al., 2015) foi verificada a ocorrência do enriquecimento do cromo nas regiões de contorno de grão por meio da norma ASTM 763 prática W. A norma referida avalia a suscetibilidade ao ataque intergranular por meio do ataque eletrolítico com ácido oxálico 10%. A função do ácido é dissolver as regiões ricas em cromo (Serna-Giraldo, 2006), formando valas. Antes do ataque, o aço AISI 409 foi solubilizado em 1100 °C por 30 minutos seguido por resfriamento rápido em água em temperatura ambiente. Na Figura 54 é apresentada a micrografia resultante do ensaio.



**Figura 54. Microestrutura do aço AISI 409 solubilizado após ataque eletrolítico com ácido oxálico 10% (Souza, et al., 2015). Microscópio óptico. Aumento 100x.**

A dissolução ocorreu nos contornos de grão, mas não de forma massiva, apenas em algumas regiões de contorno de grão; na região mais central da micrografia a dissolução é mais evidente e seria, portanto, a região mais rica em cromo.

De fato, a presença de carbono nos contornos de grão ajudaria a explicar a ocorrência de pites nessa região, já que a dissolução localizada parece ocorrer



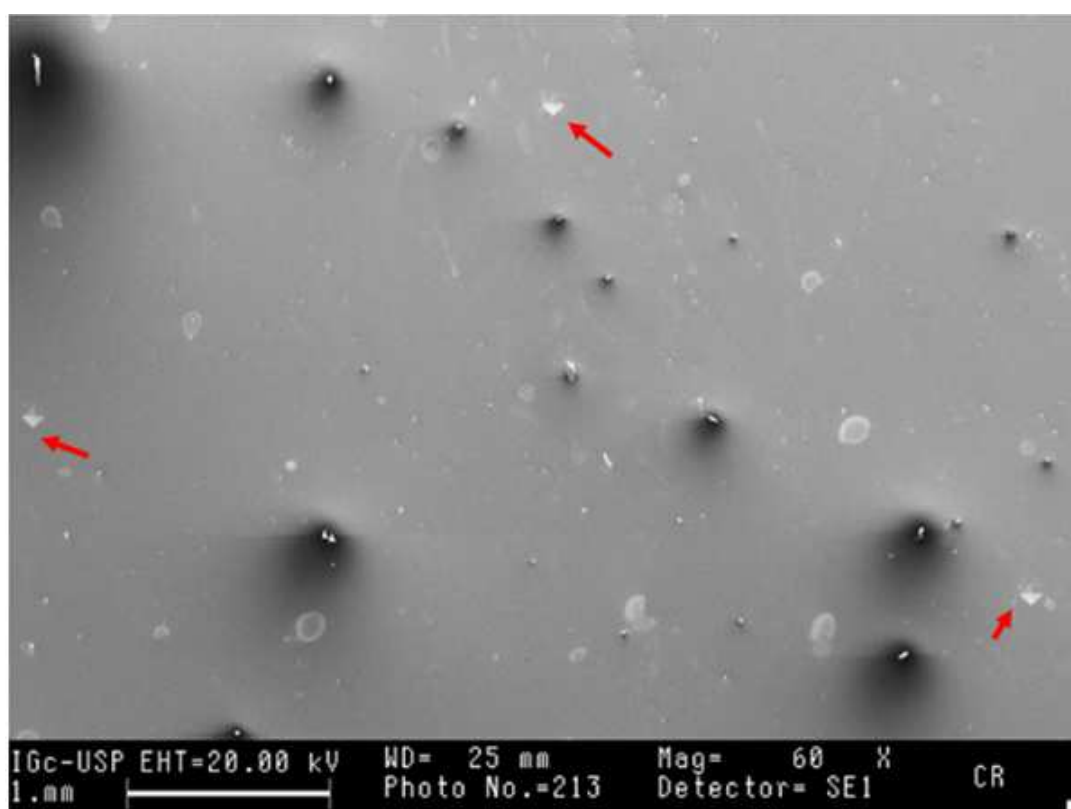
nos precipitados que contém carbono (Ti (C,N)). Além disso, a distribuição desigual de cromo no material (sensitização) justificaria uma passividade não uniforme na amostra solubilizada, justificando o pior desempenho nos ensaios eletroquímicos, de forma semelhante verificada por outros autores (Kwok, et al., 2006; Zhang, et al., 2009).

Em relação à ocorrência da corrosão intergranular aqui discutida, para confirmar se o enriquecimento em cromo se deve à formação de carbonetos de cromo ou TiC seria necessária a obtenção de imagens com maiores aumentos associados à análise da composição química com equipamentos como MEV-FEG (*Field Emission Gun*) ou até mesmo MET/EDS, inserindo uma importante contribuição para trabalhos futuros.

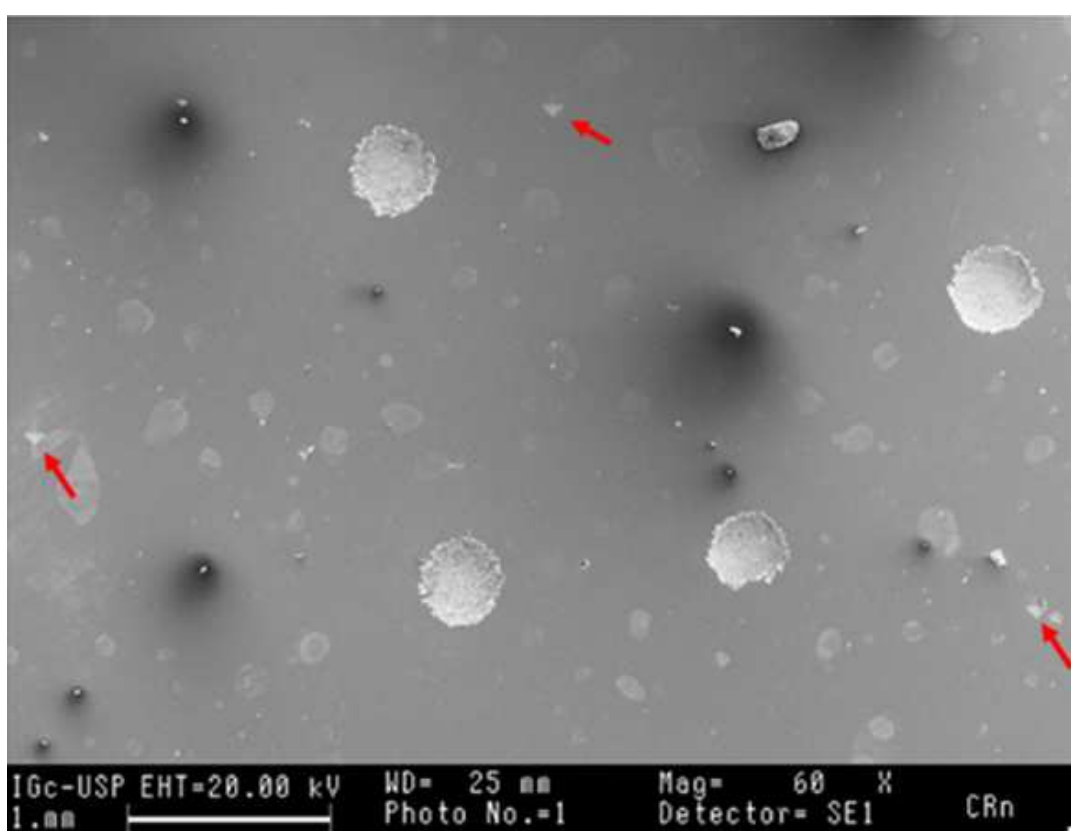
### **5.3.3 Região preferencial para a ocorrência de pites no aço AISI 409**

Na tentativa verificar a região preferencial de ocorrência de pites no aço AISI 409, novas imagens de MEV foram obtidas antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 0,1 M de NaCl à temperatura ambiente. A faixa de potenciais e a velocidade de varredura foram as mesmas empregadas para os ensaios descritos na seção 4.2.2.2. Toda a região delimitada previamente conforme mostrado na Figura 18 foi analisada. A varredura foi feita com aumento de 750x.

Imagens com menor ampliação da área varrida da amostra como-recebida antes e após o ensaio de polarização potenciodinâmica são apresentadas na Figura 55.



(a)



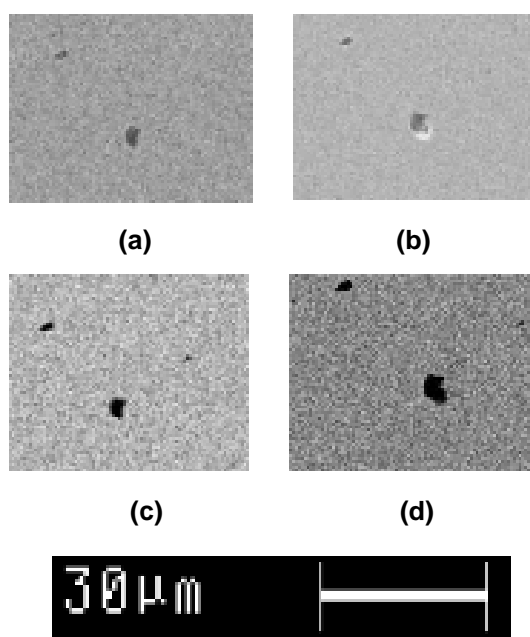
(b)

Figura 55. Micrografias de MEV do aço AISI 409 antes (a) e após (b) o ensaio de polarização potenciodinâmica; modo de elétrons secundários. Observar as três marcações com microdurômetro: centralizada acima e à esquerda; no lado direito inferior.



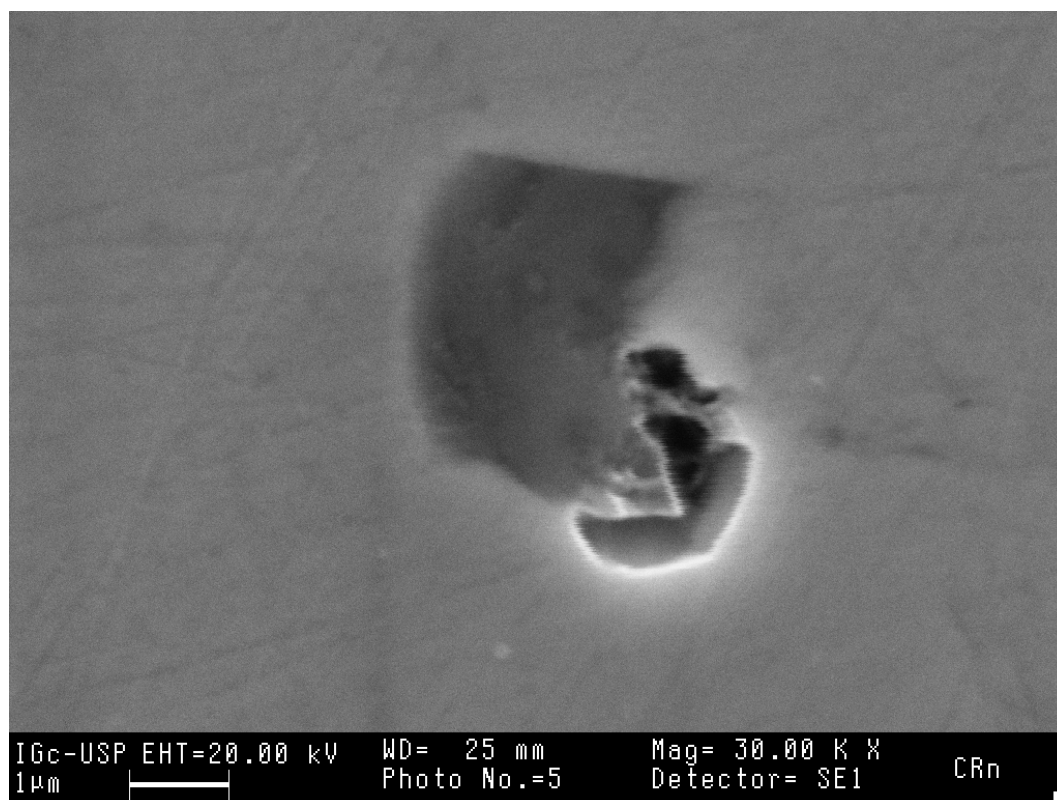
A observação da Figura 55 mostra alguns pontos que parecem ser destacados das imagens, que são resíduos restantes após limpeza da amostra em banho ultrassônico. As imagens esbranquiçadas são manchas de secagem. Na micrografia realizada após o ensaio de corrosão observa-se que houve a formação de quatro pites, que também foram investigados separadamente.

A quantidade de imagens gerada na varredura foi de 117 no modo de elétrons retroespalhados e a mesma quantidade no modo de elétrons secundários. As imagens foram analisadas uma a uma, visando identificar locais de dissolução que pudessem indicar o início de formação do pite. Foi identificada apenas uma região de dissolução. Na Figura 56 estão apresentadas as imagens indicando a região de dissolução antes e após o ensaio de polarização.

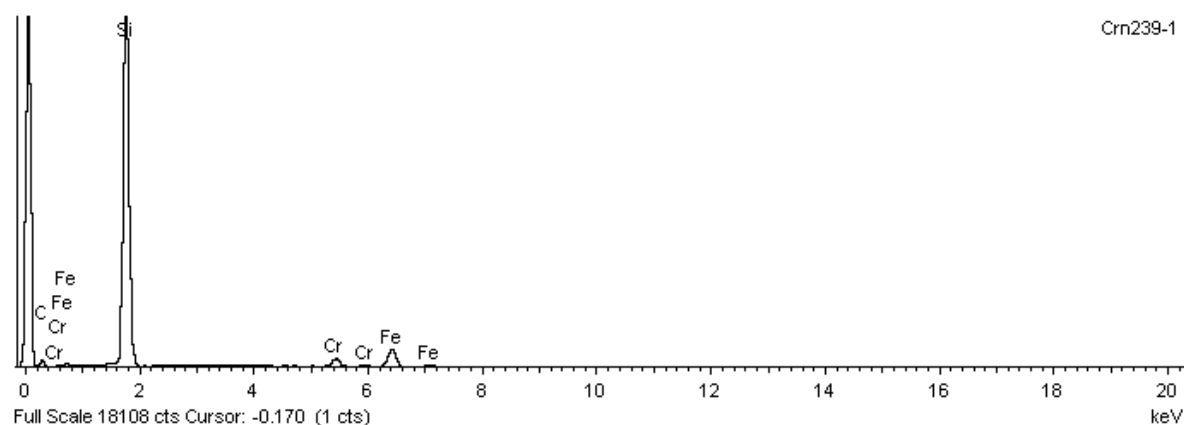


**Figura 56. Região de dissolução na amostra como-recebida verificada por MEV. Em (a) e (c) são imagens da região antes do ensaio de corrosão. Em (b) e (d) são as imagens após o ensaio de corrosão. Primeira e segunda coluna correspondem às imagens nos modos de elétrons retroespalhados e secundários, respectivamente.**

A imagem mostra claramente o início de uma dissolução. Para melhor análise, uma nova imagem da região de dissolução foi obtida, conforme é mostrado na Figura 57.



(a)



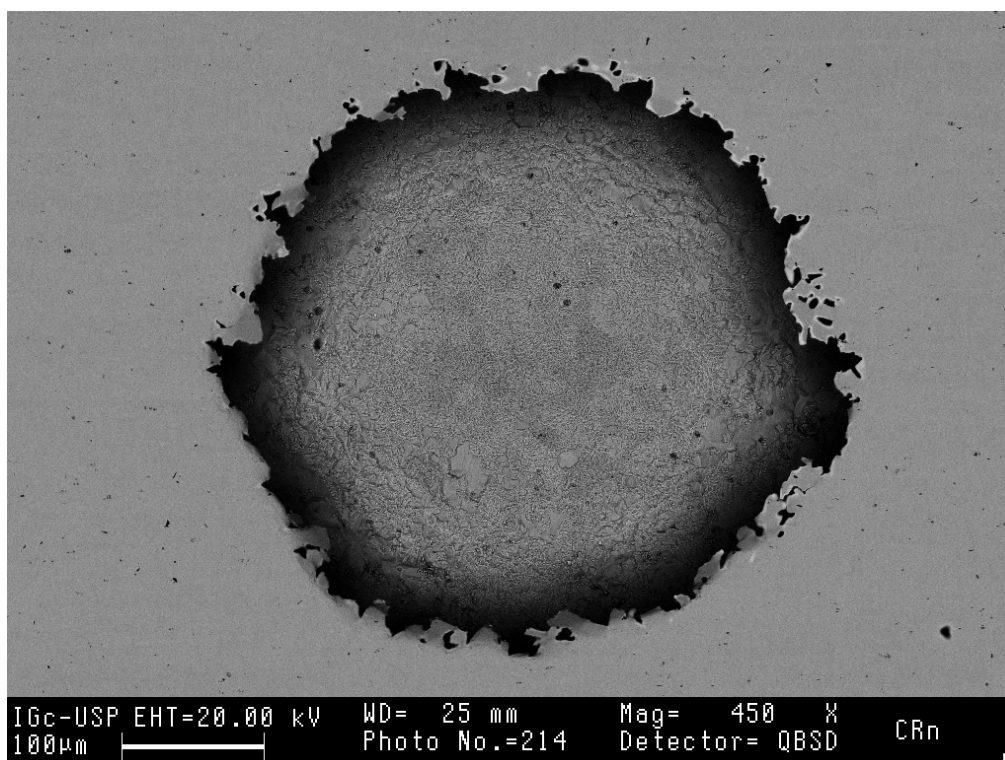
(b)

**Figura 57. Precipitado com início de dissolução adjacente em (a). Imagem por MEV, modo de elétrons secundários. Espectro de EDS em (b).**

Diferentemente do esperado, o espectro de EDS mostrou que a região de dissolução ocorreu adjacente a uma inclusão rica em silício. A dissolução acontece na região mais anódica, nesse caso, na região da matriz adjacente à inclusão. Não foi encontrada outra inclusão rica em silício nas regiões estudadas nas amostras; verificou-se que, o silício está distribuído na liga, dada sua detecção nos espectros de EDS (Figura 23, pág. 73 e Figura 25, pág.75). Assim, não é possível atribuir toda a formação de pites apenas à presença das inclusões de silício.

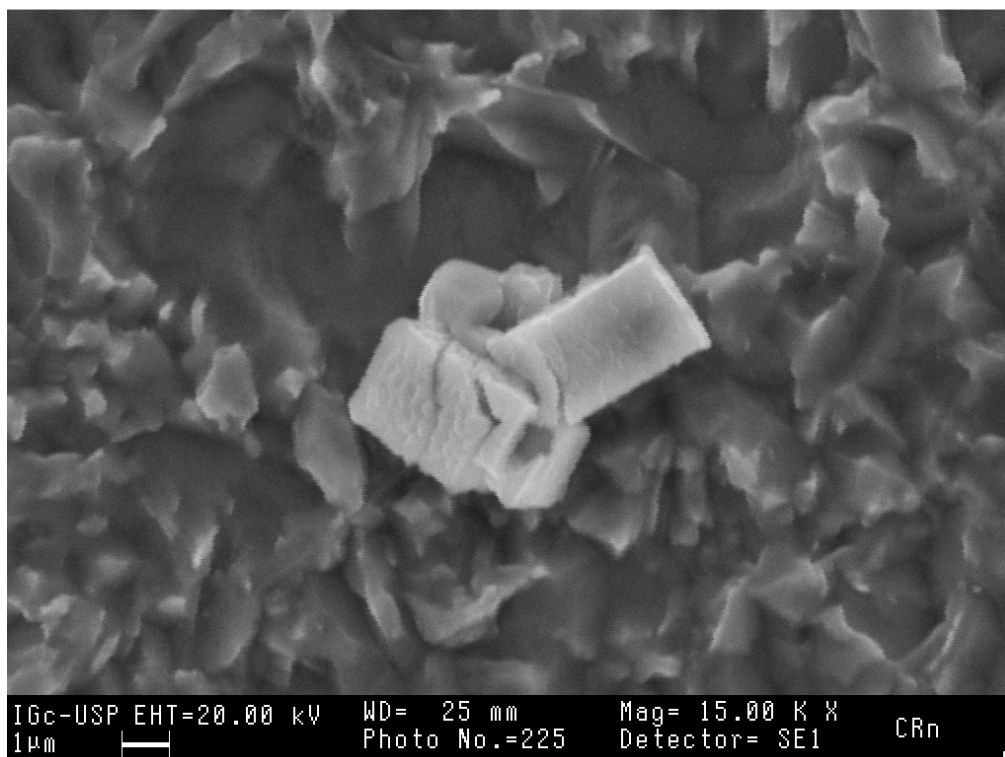
Também foi realizada a análise do interior dos pites formados. Na Figura

58 é apresentada a imagem de um dos pites.

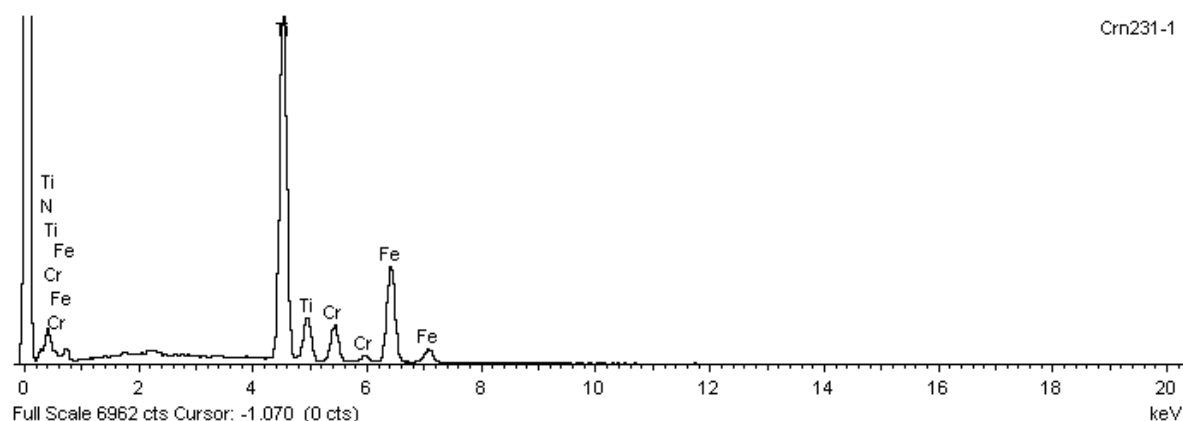


**Figura 58. Imagem por MEV do pite formado no aço na condição como-recebida. Imagem modo de elétrons retroespalhados.**

Os pontos mais escuros no interior do pite são precipitados ricos em titânio. A imagem ampliada de um deles é apresentada na Figura 59.



(a)

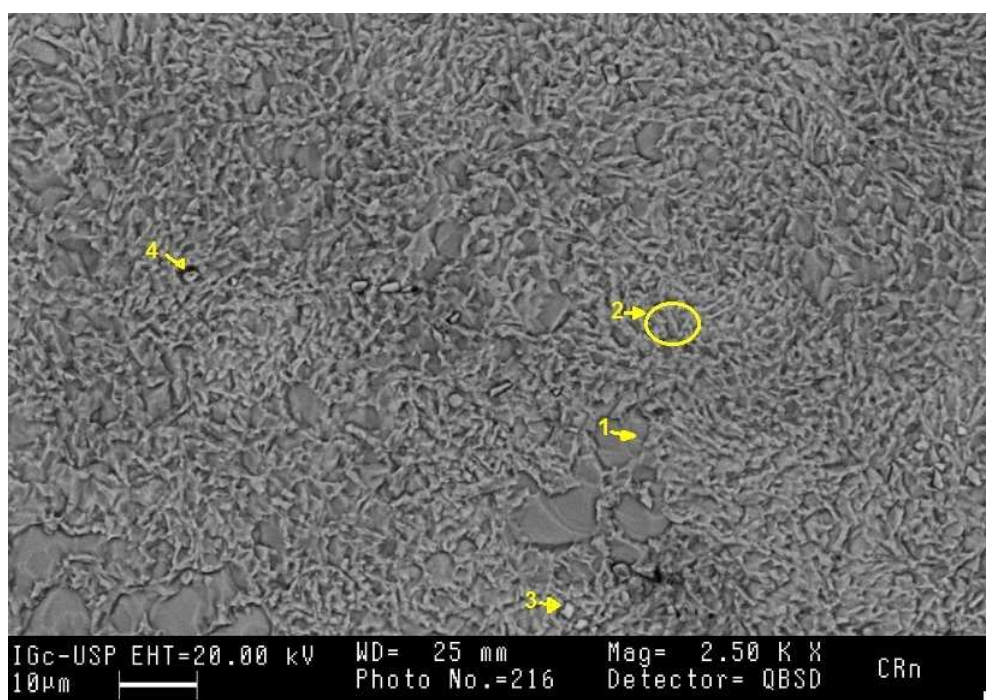


(b)

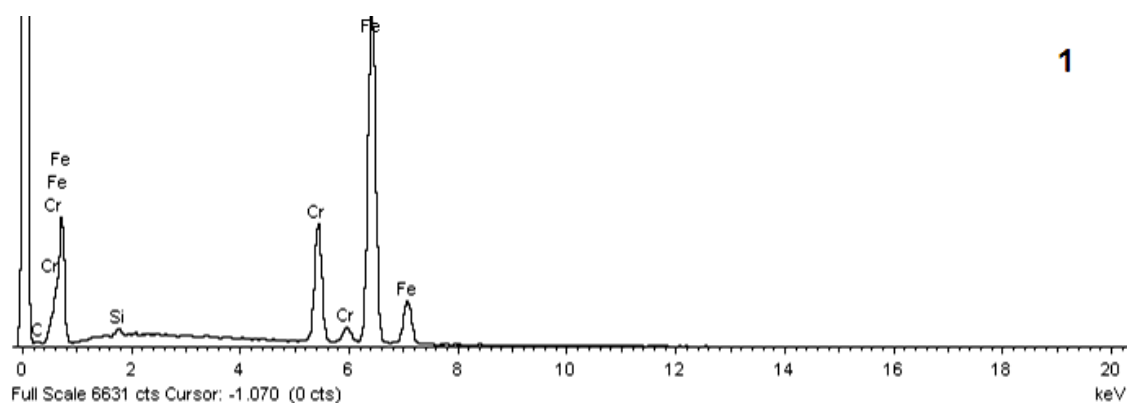
**Figura 59. Imagem do cristal de nitreto de titânio presente no fundo do pite formado no aço na condição como-recebida (a). Modo de elétrons secundários. Aumento 15000x. Em (b) o espectro de EDS é apresentado.**

A imagem do cristal de nitreto de titânio revela que o potencial aplicado no ensaio de polarização não é suficiente para sua dissolução, o que é um indício de que o mesmo possui um potencial de corrosão mais nobre em relação à liga. Assim, a região próxima ao precipitado torna-se a região anódica e o precipitado a região catódica, como já relatado por Leban e colaboradores no estudo do aço austenítico AISI 321 (Leban, et al., 2013).

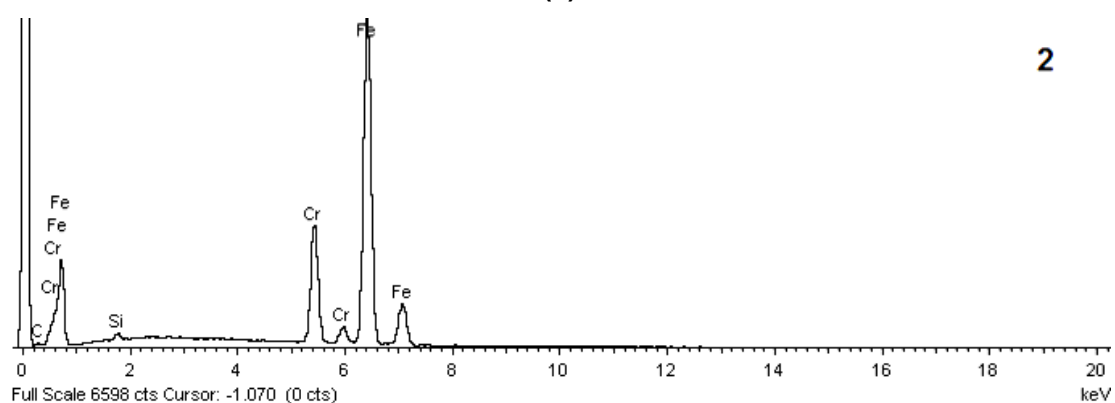
O fundo do pite apresentou outros precipitados que não foram observados na região superficial. Na Figura 60 é apresentada a imagem do interior do pite e os espectros por EDS das regiões indicadas na imagem.



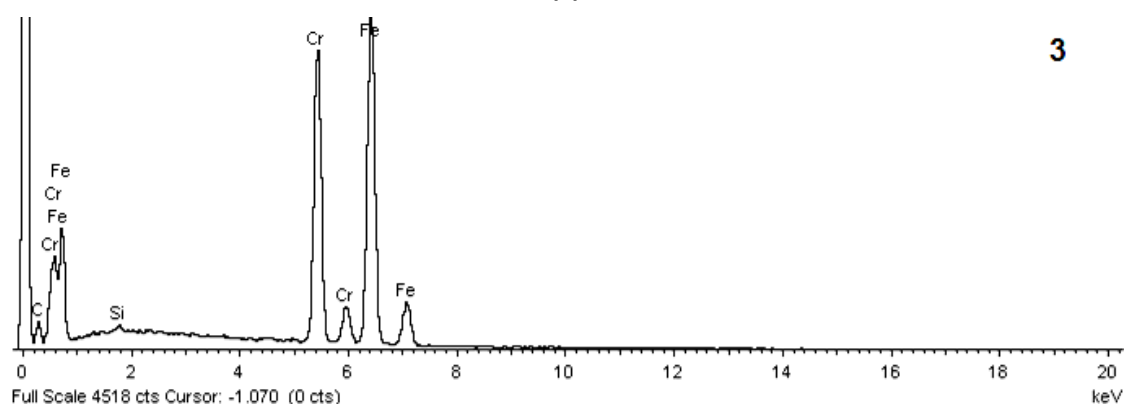
(a)



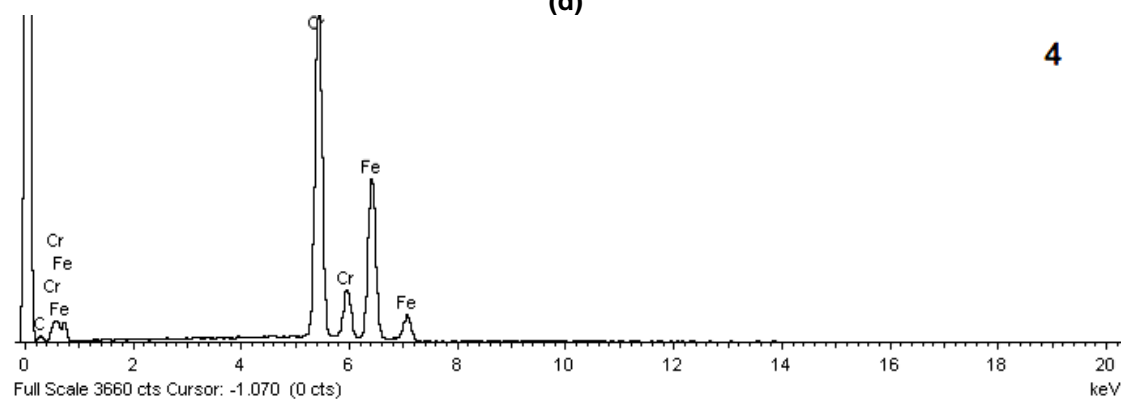
(b)



(c)



(d)



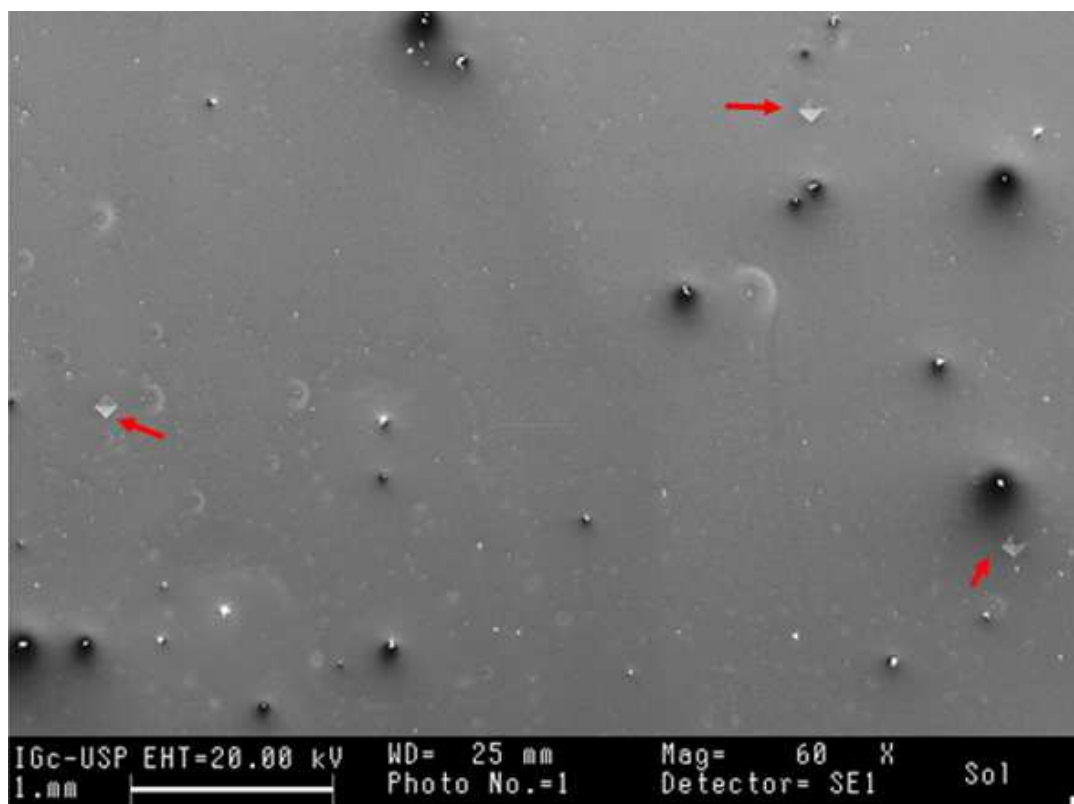
(e)

**Figura 60.** Micrografia de MEV do fundo do pite formado na amostra como-recebida (a). Modo de elétrons retroespalhados. Em (b), (c), (d) e (e) são apresentados os espectros de EDS das regiões indicadas em (a).

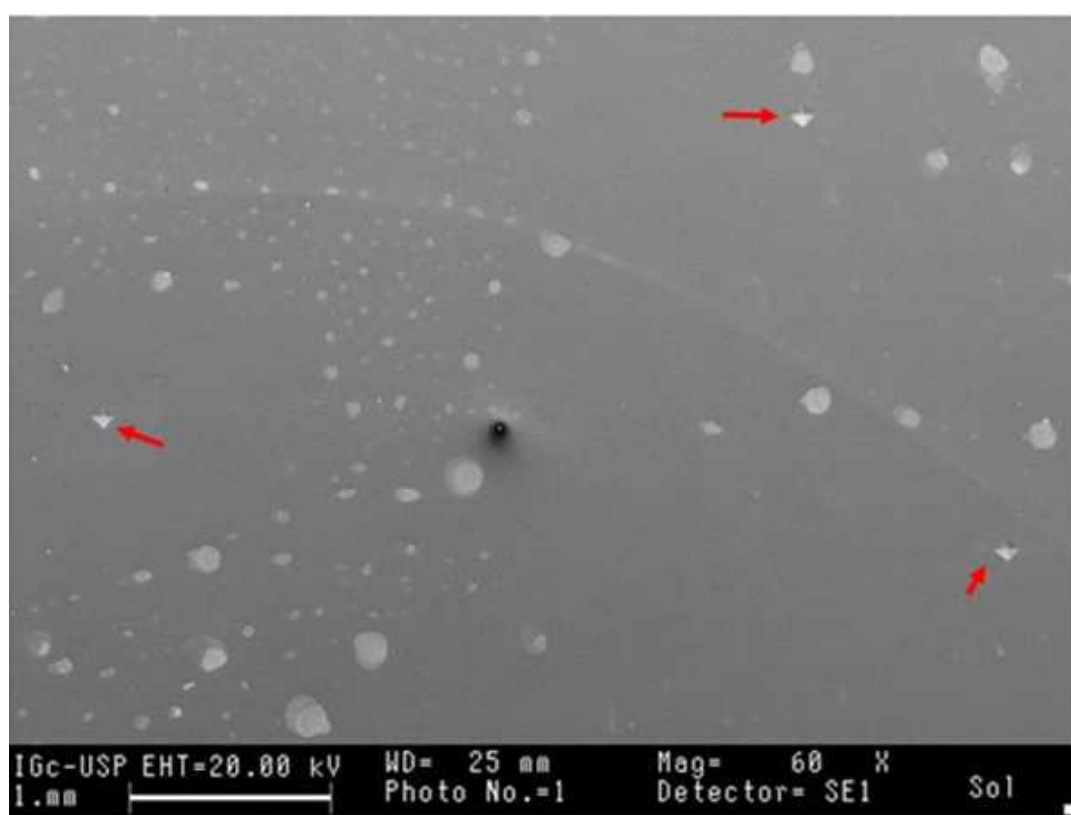
Os espectros de EDS das regiões 1 e 2 mostram que embora a textura seja diferente, a composição química qualitativa é a mesma, com grande contagem para ferro em primeiro lugar e de cromo em segundo. O espectro do precipitado indicado por número 3 é, possivelmente, rico em cromo e ferro, como um  $M_{23}C_6$ . Já o espectro do precipitado 4 possui maior contagem de cromo. Mas a inclinação dos precipitados afetou de forma negativa a detecção de um espectro com informações mais conclusivas, pois a inclinação pode influenciar a interação dos elétrons, bem como a propagação da resposta ao feixe incidido, podendo ocorrer efeitos na intensidade desses raios X e o detector de EDS identificaria a diferença de intensidade como uma composição química diferente (Newbury, et al., 2015).

Os precipitados ricos em cromo não foram identificados da região superficial do material, apenas no fundo dos pites. Assim, estão presentes no material em pequenas quantidades e não foi identificada uma relação dos mesmos com o processo de corrosão localizada.

As micrografias de MEV antes e após a polarização da amostra solubilizada são mostradas na Figura 61.



(a)



(b)

Figura 61. Micrografias de MEV da amostra solubilizada antes (a) e após (b) o ensaio de polarização potenciodinâmica. Aumento 60x. Modo de elétrons secundários. As marcações estão indicadas com as setas.

As imagens da Figura 61 mostram a área total que foi ampliada de forma a gerar um total de 104 imagens, cujo propósito fora identificar alguma região de dissolução. O ensaio de polarização potenciodinâmica não provocou a formação de pites, tampouco corrosão intergranular.

A análise de cada uma das imagens obtidas pela varredura da área estudada não revelou qualquer início de dissolução. As diferenças entre as imagens (a) e (b) são apenas riscos ou marcas de secagem.

Aqui pontua-se que a principal diferença observada no aço AISI 409 após o tratamento térmico foi a aparente ausência de carbono nos precipitados de titânio na amostra solubilizada, conforme mostrado por meio dos espectros de EDS (Figura 25, página 75).

Além disso, com os resultados obtidos no presente estudo associados às informações da literatura é possível inferir que a formação de pites na amostra como-recebida ocorre na região da matriz adjacente aos precipitados de Ti (C,N).

Também se depreende que o tratamento térmico de solubilização realizado em 1100 °C por 30 minutos em pedaços do aço AISI 409 com até 1,0 cm<sup>2</sup> seguido de resfriamento rápido é eficaz na dissolução do carbono presente nos precipitados ricos em titânio e nitrogênio, assim como também verificado por outro autor (Van Niekerk, et al., 2011). Essa dissolução previne o material em estudo da corrosão por pite dado tempo necessário para o espessamento de seu filme passivo. Assim, a presença do carbono nos precipitados de TiN desempenha papel crucial na formação do pite.

Embora a ocorrência de pites na amostra solubilizada seja menor, o tratamento térmico é prejudicial em relação à formação dos pites, pois o pite no aço solubilizado possui características mais agressivas por estar em menor quantidade e possuir maior profundidade, dada a maior concentração de corrente para uma menor quantidade de eventos.





## 6 CONCLUSÕES

O filme passivo da amostra como-recebida possui caráter mais protetivo do que o da amostra solubilizada, fato evidenciado por meio dos ensaios de EIE e polarização potenciodinâmica.

O pite se forma mais facilmente na amostra que contém Ti (C,N). Segundo a análise por MEV, a amostra como-recebida possui esses precipitados e, portanto, é mais suscetível à corrosão localizada. O pite é iniciado na amostra como-recebida na região da matriz adjacente aos precipitados de Ti (C,N). No entanto, os pites formados na amostra solubilizada são mais profundos e possuem menor diâmetro que os pites formados na amostra como-recebida, sendo detectados mais dificilmente para o caso no aço em serviço e apresentado caráter mais agressivo por concentrar maior quantidade de corrente.

Verificou-se que a área das amostras altera a resposta em relação à densidade de corrente no ensaio de cronoamperometria. No ensaio cronoamperométrico realizado em amostras com área de  $0,1 \text{ cm}^2$ , a amostra como-recebida apresentou os maiores valores de densidade de corrente em relação à amostra solubilizada devido à menor área de filme passivo exposta nesse ensaio. Assim a contribuição da região em que houve a formação dos pites acaba sendo significativa no todo e a amostra como-recebida apresenta maior quantidade de pites do que a amostra solubilizada.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a composição química do filme passivo por XPS para melhor investigar a contribuição do filme no processo de corrosão por pite;
- Investigar a influência do polimento nas propriedades do filme passivo;
- Investigar a influência da variação do tempo após o polimento na corrosão por pite/intergranular da amostra solubilizada;
- Investigar o motivo da corrosão intergranular no aço AISI 409 tratado à 1100 °C estudando a composição do contorno de grão por microscopia eletrônica de transmissão e contribuição do filme passivo;
- Investigar a influência do tempo, temperatura e forma de resfriamento do tratamento térmico no processo corrosão por pite na amostra solubilizada em temperaturas inferiores a 1100 °C;
- Investigar a influência dos gases presentes no sistema de exaustão automotivo na corrosão por pite do aço AISI 409.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 8108:1983, Norma. **Ataque com reativos metalográficos em ligas ferrosas - Procedimento**. Rio de Janeiro, 1983.
- AGHUY, A. A., et al. **Effect of grain size on pitting corrosion of 304L austenitic stainless steel**. *Corrosion Science*. 2015, Vol. 94, pp. 368–376.
- ANTUNES, R. A. **Caracterização do comportamento frente à corrosão de um aço inoxidável austenítico para aplicações biomédicas com revestimentos de PVD de TiN, TiCN e DLC**. 2006. *Tese de doutorado* - IPEN, São Paulo.
- ASTM E-1245-03, Norma. **Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**. West Conshohocken, PA : s.n., 2008.
- BAKER, M. A. e CASTLE, J. E. **The initiation of pitting corrosion of stainless steels at oxide inclusions**. *Corrosion Science*. 1992, Vol. 33, pp. 1295-1312.
- BARD, A. J. e FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and applications**. 2<sup>nd</sup> Texas. s.l. : John Wiley & Sons, 2001.
- BARSOUKOV, E. e MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. New Jersey : A John Wiley & Sons, 2005.
- BOYLESTAD, R. L. **Introdução à análise de circuitos**. [trad.] José Lucimar Nascimento. 10<sup>a</sup>. São Paulo. s.l. : Pearson Education, 2004.
- British Stainless Steel Association. **The Discovery of Stainless Steel**. [Online] [Citado em: 02 de 05 de 2016.] [http://www.bssa.org.uk/about\\_stainless\\_steel.php?id=31](http://www.bssa.org.uk/about_stainless_steel.php?id=31).
- BURSTEIN, G.T e ILEVARE, G.O. **The effect of specimen size on the measured pitting potential of stainless steel**. *Corrosion Science*. 1996, Vol. 38, pp. 2257-2265.
- CALLISTER Jr., W. D. e RETHWISCH, D. G. **Ciencia e Engenharia de Materiais**. 8<sup>a</sup>. Rethwisch, Alemanha: LTC, 2013.
- DAVIS, J.R. **Corrosion: understanding the basics**. USA : ASM International, 2000.
- de SOUZA, V. M., et al. **Estudo da Influência da Microestrutura na Suscetibilidade à Sensitização do Aço Inoxidável AISI 430 por Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC)**. *Revista Virtual de Química*. 2013, Vol. 5, pp. 691-712.
- DEMIROREN, H., et al. **The Corrosion Characterization of a Ferritic Stainless Steel with Mo Addition in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl Acid Solutions**. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009, Vol. 45, pp. 628–634.
- ENORI, G. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Curitiba.s.l. : LTC, 2001.

FATTAH-ALHOSSEINI, A. e VAFAEIAN, S. **Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott–Schottky analysis and EIS measurements.** *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, Vol. 639, pp. 301–307.

—. **Effect of solution pH on the electrochemical behaviour of AISI 304 austenitic and AISI 430 ferritic stainless steels in concentrated acidic media.** *Egyptian Journal of Petroleum*. 2015B, Vol. 24, pp. 333–341.

—. **Passivation behavior of a ferritic stainless steel in concentrated alkaline solutions.** *Journal of Materials Research and Technology*. 2015A, Vol. 4, pp. 423–428.

FATTAH-ALHOSSEINI, A., et al. **The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM).** *Corrosion Science*. 2011, Vol. 53, pp. 3186–3192.

FERNANDES NETO, M., et al. **Investigação de inclusões não metálicas em fios elétricos de alumínio.** *Revista Escola de Minas*. 2002, Vol. 55, pp. 97–101.

FERNÁNDEZ-DOMENE, R.M., et al. **Effect of alloying elements on the electronic properties of thin passive films formed on carbon steel, ferritic and austenitic stainless steels in a highly concentrated LiBr solution.** *Thin Solid Films*. 2014, Vol. 558, pp. 252–258.

FRUEBURG, A., JÄGER, W. e FLÜGGE, J. **Investigation of oxide films on ferritic stainless steel.** *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1991, Vol. 341, pp. 427–431.

FU, Y., et al. **Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions.** *Electrochimica Acta*. 2009, Vol. 54, pp. 4005–4014.

GENTIL, V. **Corrosão.** Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GHAHARI, M., et al. **Synchrotron X-ray radiography studies of pitting corrosion of stainless steel: Extraction of pit propagation parameters.** *Corrosion Science*. 2015, Vol. 100, pp. 23–35.

GUO, L.Q., et al. **Duplex stainless steel passive film electrical properties studied by in situ current sensing atomic force microscopy.** *Corrosion Science*. 2014, Vol. 78, pp. 55–62.

HA, Y. H., et al. **Effects of non-metallic inclusions on the initiation of pitting corrosion in 11% Cr ferritic stainless steel examined by micro-droplet cell.** *Corrosion Science*. 2007, Vol. 49, pp. 1266–1275.

HAMADOU, L., KADRI, A. e BENBRAHIM, N. **Impedance investigation of thermally formed oxide films on AISI 304L stainless steel.** *Corrosion Science*. 2010, Vol. 52, pp. 859–864.

HANDBOOK, ASM International. **Corrosion.** USA. 1992, Vol. 13.

HERNÁNDEZ, J.W.C., et al. **Effect of solution heat treatment on the pitting corrosion behavior of a high Mn austenitic stainless steel in chloride solution.** *Metallurgy and materials*. 2015, Vol. 68, pp. 91-96.

HONG, T., OGUSHI, T. e NAGUMO, M. **The effect of chromium enrichment in the film formed by surface treatments on the corrosion resistance of type 430 stainless steel.** *Corrosion Science*. 1996, Vol. 38, pp. 881-888.

KANEKO, M. e ISSACS, H.S. **Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions.** *Corrosion Science*. 44, 2002, pp. 1825–1834.

KIM, J. K., et al. **New findings on intergranular corrosion mechanism of stabilized stainless steels.** *Electrochimica Acta*. 2011, Vol. 56, pp. 1701–1710.

KIM, S. J., KIM, J. K. e PARK, S.H. **A study on the applicability of Si in low-Mo duplex stainless steel weld metals to improve the corrosion resistance.** *Scripta Materialia*. 2015, Vol. 96, pp. 33–36.

KOLCHAKOV, J., TZVETKOFF, T. e BOJINOV, M. **In situ and ex situ characterisation of the passive film on a ferritic stainless steel in molten sodium hydroxide.** *Applied Surface Science*. 2005, Vol. 249, pp. 162–175.

KWOK, C.T., et al. **Corrosion characteristics of nanostructured layer on 316L stainless steel fabricated by cavitation-annealing.** *Materials Letters*. 2006, Vol. 60, pp. 2419–2422.

LAYCOCK, N.J. e WHITE, S.P. **A model for pit propagation in stainless steels.** *Electrochemical Society*. 2001, Vol. 140, pp. 264-275.

LEBAN, M. B. e TISU, R. **The effect of TiN inclusions and deformation-induced martensite on the corrosion properties of AISI 321 stainless steel.** *Engineering Failure Analysis*. 2013, Vol. 33, pp. 430–438.

LI, M.C, et al. **Effect of SO<sub>2</sub> on oxidation of type 409 stainless steel and its implication on condensate corrosion in automotive mufflers.** *Corrosion Science*. 2014, Vol. 80, pp. 96–103.

LI, Y., et al. **Effect of tin addition on the microstructure and properties of ferritic stainless steel.** *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2015, Vol 22, pp. 37-44.

LILJAS, M. **80 years with duplex steels, a historic review and prospects for the future.** *6th European Stainless Steel Conference*. 2008.

LUO, H., et al. **Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate.** *Applied Surface Science*. 2011, Vol. 258, pp. 631–639.

LUO, H., et al. **Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment.** *Construction and Building Materials*. 2015, Vol. 96, pp. 502–507.



MALLAIAH, G., RAVINDER REDDY, P. e KUMAR, A. **Influence of titanium addition on mechanical properties, residual stresses and corrosion behaviour of AISI 430 grade ferritic stainless steel GTA welds.** *Procedia Materials Science*. 2014, Vol. 6, pp. 1740–1751 .

MARCUS, P. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice.** New York : Marcel Dekker, 2002.

MARTIN, F., et al. **An in situ AFM study of the first steps of localised corrosion on a stressed 304L stainless steel in chloride media.** *Elsevier B.V.* 2006, pp. 555-560.

McCafferty, E. **Introduction to Corrosion Science.** New York, USA : Springer, 2010.

MENG, G., et al. **Effect of Cl<sup>-</sup> on the Properties of the Passive Films Formed on 316L Stainless Steel in Acidic Solution.** *JMST*. 2014, Vol. 30, pp. 253-258.

MESQUITA, T. J., et al. **A XPS study of the Mo effect on passivation behaviors for highly controlled stainless steels in neutral and alkaline conditions.** *Applied Surface Science*. 2012, Vol. 270, pp. 90-97.

Metal Supplier Online. **Metal Supplier Online.** [Online] [Citado em: 19 de 12 de 2015.] <http://www.suppliersonline.com/propertypages/409.asp>.

NEWBURY, D.E.; RITCHIE, N.W.M. **Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS).** *Jornal of Material Science*, 2015, Vol. 5, pp. 493–518.

MICHELIC, S.K., et al. **Characterization of TiN, TiC and Ti(C,N) in titanium-alloyed ferritic chromium steels focusing on the significance of different particle morphologies.** *Materials Characterization*. 2015, Vol. 100, pp. 61–67.

OLSSON, C.-O.A e LANDOLT, D. **Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth.** *Electrochimica Acta*. 2003, Vol. 48, pp. 1093-1104.

Outokumpu. **EN 1.4512 / AISI 409.** [Online] [Citado em: 19 de 12 de 2015.] <http://www.outokumpu.com/en/products-properties/more-stainless/stainless-steel-types/ferritic/14512/Pages/default.aspx>.

PADILHA, A. F. e GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades.** Curitiba : Hemus, 2004.

PADILHA, A. F., PLAUT, R. L. e RIOS, P. R. **Steel Heat Treatment: metallurgy and technologies Handbook.** [ed.] George E. Totten. 2nd. Boca Raton, USA : Taylor & Francis, 2007. pp. 695-739.

PESSANHA, E. C. **Quantificação da ferrita delta e avaliação da relação microestrutura/propriedades de um aço inoxidável austenítico 347 soldado.** 2011. *Dissertação de mestrado - UENF, Campos dos Goytacazes.*

PISTORIUS, P.C. e BURSTEIN, G.T. **Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability.** *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering*. 1992, Vol. 341, pp. 531-559.

SÁNCHEZ-TOVAR, R., LEIVA-GARCIA, R. e GARCIA-ANTÓN, J. **Characterization of thermal oxide films formed on a duplex stainless steel by means of confocal-Raman microscopy and electrochemical techniques.** *Thin Solid Films*. 2015, Vol. 576, pp. 1-10.

SCULLY, J.R, et al. **An alternate explanation for the abrupt current increase at the pitting potential.** *Corrosion Science*. 2008, Vol. 50, pp. 316–324.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels.** New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 1979.

SERNA-GIRALDO, C.A. **Resistência à Corrosão Intergranular do Aço Inoxidável Ferrítico UNS S 43000: Avaliação por Método de Reativação Eletroquímica, Efeito de Tratamento Térmico e Mecanismo de Sensitização.** 2006. Tese de Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SHARLAND, S.M. **A review of the theoretical modelling of crevice and pitting corrosion.** *Corrosion Science*. 1987, Vol. 27, pp. 289–323.

SILVA, A. L. V. C. e MEI, P. R. **Aços e ligas especiais.** 2ª. Sumaré : Blucher, 2006.

SOUZA, C.A.C. e KURI, S.E. **Relationship between niobium content and pitting corrosion resistance in ferritic stainless steels.** *Materials Letters*. 1995, Vol. 25, pp. 57-60.

SOUZA, J. S., SAYENG, I. J. e ANTUNES, R. A. **Investigation on the effect of annealing temperature in the intergranular corrosion susceptibility of AISI 409 ferritic stainless steel.** [23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering ]. Rio de Janeiro, Brazil : s.n., 2015.

TANG, Y.M., ZUO, Y. e ZHAO, X.H. **The metastable pitting behaviors of mild steel in bicarbonate and nitrite solutions containing Cl<sup>-</sup>.** *Corrosion Science*. 2008, Vol. 50, pp. 989–994.

TIAN, W. et al. **Effects of applied potential on stable pitting of 304 stainless steel.** *Corrosion Science*. 2015, Vol. 93, pp. 242–255.

—. **Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution.** *Corrosion Science*. 2014, Vol. 85, pp. 372-379.

TSUTSUMI, Y., NISHIKATA, A. e TSURU, T. **Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions.** *Corrosion Science*. 2007, Vol. 49, pp. 1394-1407.

TURHAN, M. C., et al. **Effect of acidic etching and fluoride treatment on corrosion performance in Mg alloy AZ91D (MgAlZn).** *Electrochimica Acta*. 2009, Vol. 55, pp. 250–257.

VAN NIEKERK, C. J. e DU TOIT, M. **Sensitization behaviour of 11-12% Cr AISI 409 stainless steel during low heat input welding.** *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2011, Vol. 111, pp. 243-256.

WANG, Y., CHENG, X. e Li, X. **Electrochemical behavior and compositions of passive films formed on the constituent phases of duplex stainless steel without coupling.** *Electrochemistry Communications*. 2015, Vol. 57, pp. 56–60.

WASHKO, S. D. e AGGEN, G. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys.** 10 th. USA : ASM Handbook, 1990. Vol. 1.

WILLIAMS, D.E, WESTCOTT, C. e FLEISHMANN, M. **Studies of the initiation of pitting corrosion on stainless steels.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1984, Vol. 180, pp. 549-564.

WILLIAMS, D.E., et al. **Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion.** *Corrosion Science*. 2010, Vol. 52, pp. 3702-3716.

ZHANG, B., et al. **Quasi-in-situ ex-polarized TEM observation on dissolution of MnS inclusions and metastable pitting of austenitic stainless steel.** *Corrosion Science*. 2015, Vol. 100, pp. 295–305.

ZHANG, L., et al. **Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101.** *Electrochimica Acta*. 2009, Vol. 54, pp. 5387–5392.

ZHANG, M., et al. **A high anticorrosive chromium-free conversion coating prepared with an alkaline conversion bath on electroless Ni–P coating.** *Applied Surface Science*. 2015B, Vol. 349, pp. 108–115.

ZHANG, X., et al. **Effect of aluminum on microstructure, mechanical properties and pitting corrosion resistance of ultra-pure 429 ferritic stainless steels.** *Materials and Design*. 2015A, Vol. 65, pp. 682–689.

ZHENG, S., et al. **Mechanism of (Mg,Al,Ca)-oxide inclusion-induced pitting corrosion in 316L stainless steel exposed to sulphur environments containing chloride ion.** *Corrosion Science*. 2013, Vol. 67, pp. 20-31.

ZHENG, Z.J., et al. **Corrosion behaviour of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by equal channel angular pressing.** *Corrosion Science*. 2012, Vol. 54, pp. 60–67.

ZWIETEN, V e BULLOCH, J.H. **Some considerations on the toughness properties of ferritic stainless steels: A brief review.** *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 1993, Vol. 56, pp. 1–31.