

## EFEITO DO NITRETO DE TITÂNIO NA CORROSÃO POR PITE NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO

C. A. D. Rodrigues<sup>1,\*</sup>, R. B. Bandeira<sup>2</sup>, B. B. Duarte<sup>2</sup>, G. Tremiliosi-Filho<sup>2</sup>,  
A. M. Jorge Jr<sup>3,4</sup>.

<sup>1</sup>Hidroflox LTDA – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento. \*cesar@powergen.io  
Rua Alfredo Lopes, 1717, ParqTec–CEP:13560-460, São Carlos–SP, Brasil,

<sup>2</sup>Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo,  
Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13560-570 - São Carlos–SP, Brasil

<sup>3</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Rodovia  
Washington Luiz, Km 235, CP: 676, 13560-270 São Carlos–SP, Brasil

<sup>4</sup>LEPMI, UMR5279 CNRS, Grenoble INP, Université de Savoie, Université Joseph Fourier,  
1130, rue de la piscine, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères, France

**RESUMO:** Este trabalho avalia o efeito do alto teor de titânio e nitrogênio na microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico, e seu efeito na corrosão por pite. Este aço foi tratado termicamente em 1000 °C/45 min., e resfriado em água (têmpera), reaquecidos até 550, 580, 610 e 650 °C/2 h e resfriados ao ar (revenido). Em todas as temperaturas de revenido as microestruturas resultantes são compostas por micro-partículas de nitreto de titânio (TiN), austenita retida dentro da matriz martensítica e tamanhos de grãos na faixa de 50 a 60 µm. Seus valores do potencial de corrosão foram em torno de -0,210 V e o potencial de pite ao redor de 0,305 V, exceto a amostra revenida a 650 °C com menor potencial de pite de 0,206 V, associado à sua alta quantidade de austenita retida (19,4 % fração vol.). O comportamento das curvas anódicas na região passiva mostra uma inclinação da curva de forma descontínua com um efeito do tipo ZIG-ZAG que indica uma forte instabilidade do filme passivo. Este efeito corresponde ao mecanismo de corrosão galvânica que ocorre entre matriz martensítica e TiN, o que aumenta a taxa de corrosão do material, e a interface entre martensita e TiN é região que se torna mais suscetível ao início dos pites de corrosão.

Palavras-Chaves: aço inoxidável supermartensítico, corrosão por pite, titânio, nitrogênio.

**ABSTRACT:** This study evaluates the effect of high titanium and nitrogen content on the microstructure of a supermartensitic stainless steel and its influence on pitting corrosion. This steel was heat treated to 1000 °C/45 min, cooled in water, reheated to 570, 580, 610 and 650 ° C/2 h., and then cooled in air (tempering). In all tempering temperatures, the microstructure is composed by a martensitic matrix with grain sizes between 50 to 60 µm, micro-particles of titanium nitride (TiN) and retained austenite. The corrosion potential values were around -0.210 V and pitting potential of around 0.305 V, except the sample tempered at 650 °C that had a pitting potential of 0.206 V. The anodic curves presented a discontinuous slope of the passive region (zig-zag effect), which indicates an instability of the passive film. This was attributed to the galvanic corrosion mechanism occurring between TiN and the martensitic matrix, which increases the corrosion rate. Thus, the region between the martensite and TiN interface becomes susceptible to corrosion attack. The sample tempered at 650 °C, with 19.4% vol. of retained austenite influenced in the decreasing of pitting resistance.

**Keywords:** supermartensitic stainless steel, pitting corrosion, titanium, nitrogen.

## 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (supermartensitic stainless steel-SMSS) possuem uma boa combinação de propriedades mecânicas, resistência à corrosão e soldabilidade, aliado ao seu menor custo, e vêm sendo bastante utilizados na indústria em substituição aos aços inoxidáveis duplex e superduplex [1-2]. Estas propriedades dependem do equilíbrio da composição química (incluindo os elementos microligantes: Al, Nb, Ti, V e W) e tratamentos térmicos adequados que resultam em uma estrutura adequada e desejada. Sua composição química está baseada no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, cujas composições nominais são de 12-13% Cr, 4-6% Ni, 0,5-2,5% Mo, e baixos teores de C  $\leq 0,02$ ; N, P e S,  $\leq 0,003$  [3].

O alto teor de carbono ( $>0,02\%$ ) leva ao processo de sensitização, pela formação dos precipitados de carbonetos do tipo  $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$  (M=Cr, Fe, Ni e Mo) [4]. Um alto teor de nitrogênio ( $>0,002\%$ ) leva à formação de nitretos de carbono (CN) e/ou nitretos do tipo XN (X=Ti, Nb, V) [5-7]. Um maior teor de molibdênio ( $>0,2\%$  em peso) promove a formação de compostos intermetálicos do tipo  $Fe_2Mo$  (fase Laves), que é indesejável por diminuir a resistência à corrosão [8]. O maior teor de Cromo ( $>12,5\%$ ) leva à formação de ferrita- $\delta$  dentro da matriz martensítica, sendo esta fase considerada a mais prejudicial à resistência mecânica e de corrosão [9]. O maior teor de níquel ( $>5,5\%$ ) favorece a formação da austenita retida em grande quantidade durante a formação da martensítica (austenita  $\rightarrow$  martensita), porém, numa quantidade apropriada melhora a resistência à corrosão [10, 11]. Um menor teor de enxofre e fósforo (P e S  $\leq 0,003\%$ ) deve ser mantido para evitar segregação destas impurezas para os contornos de grãos, que formam o sulfeto de manganês, (MnS), e o fósforo forma componentes intermetálicos e/ou fase Laves devido à sua maior afinidade pelo ferro ou molibdênio [12]. Estes componentes segregados para contornos de grãos em tamanho nanométricos (nanoprecipitados) são conhecidos por seu efeito fragilizante na resistência mecânica, e pontos preferenciais de início da corrosão intergranular que diminuem a resistência à corrosão [12,13].

Neste contexto, este trabalho avalia um alto teor de titânio e nitrogênio no aço inoxidável supermartensítico sobre a microestrutura produzida, e sua influência na resistência à corrosão por pite através de ensaios de polarização potenciodinâmica em água do mar natural.

## 2. Procedimento Experimental

O aço inoxidável supermartensítico em barras redondas com um diâmetro de 29 mm foi preparada no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CPqD, da Indústria Villares Metals S. A. A composição química foi obtida por espectrometria de massa atômica (norma ASTM-A 751), com teores de % em peso: 0.011% C, 12.00 % Cr, 5.90 % Ni, 2.00 % Mo,  $\uparrow 0,15$  % Ti, 0.50 % Mn, 0.23 % Si, 0.0010 % S, 0.005 % P e  $\uparrow 0.0130$  % N. Todas as amostras foram aquecidas a 1000 °C por 45 minutos e temperadas em água (têmpera), e posteriormente reaquecidos a 550, 580, 610 e 650 °C por 2 horas, e então resfriados ao ar (revenido). Estas temperaturas de revenido foram selecionadas após ensaio dilatométrico (NETZSCH, Mod. DIL 402C). As curvas dilatométricas mostraram que, durante o aquecimento, a transformação martensita para austenita ocorre entre 620 e 720 °C; e no resfriamento entre 250 e 160 °C. A temperatura  $A_{c1}$  de 615 °C foi determinada automaticamente pelo software do próprio dilatômetro.

A resistência à corrosão por pite através de ensaios eletroquímicos por polarização anódica no potenciostato (Autolab-VGSTAT-302), em temperatura de 28 °C ( $\pm 1$  °C), com água do mar natural coletada na costa de Santos, SP-Brasil, que tem uma concentração de 14,80 gL<sup>-1</sup> de cloreto, condutividade de 42,30 mScm<sup>-1</sup> e 8,0 pH. Inicialmente, as amostras foram pré-condicionadas e mantidas por um tempo de 15 minutos dentro da solução de água do mar, sem aplicação de potencial, para obter-se uma estabilidade do potencial de circuito aberto. Após este tempo, iniciou-se efetivamente o ensaio de corrosão, aplicando-se uma varredura anódica, a partir do potencial de circuito aberto, a uma velocidade de varredura de 1 mVs<sup>-1</sup>, utilizando Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência em todos os ensaios.

Todas as amostras foram lixadas e polidas convencionalmente. As observações microestruturais das amostras, antes e após todos os ensaios dos materiais foram realizadas por microscopia ótica (MO) (Hirox mod. KH-7700), microscopia eletrônica de varredura (MEV) (HRSEM-FEI-Magellan 400 L) acoplado com espectroscopia dispersiva de raios-X (EDX). A austenita retida foi identificada por difração de raios-X (DRX- equipamento Rigaku Rotaflex-Japan) usando radiação Cu K $\alpha$ .

### 3. Resultados e discussão

As Figs. 1 (a e b) apresentam imagens de MO mostrando as microestruturas dos aços SMSS na condição temperada e revenida a 550 e 580 °C, respectivamente. Em geral, as imagens exibem uma matriz martensítica com tamanhos de grãos entre 50-60µm contendo precipitados de nitreto de titânio-TiN (conhecido por sua forma cuboidal) com tamanho entre 8-12µm, e que foram formados em contornos de grãos martensíticos.

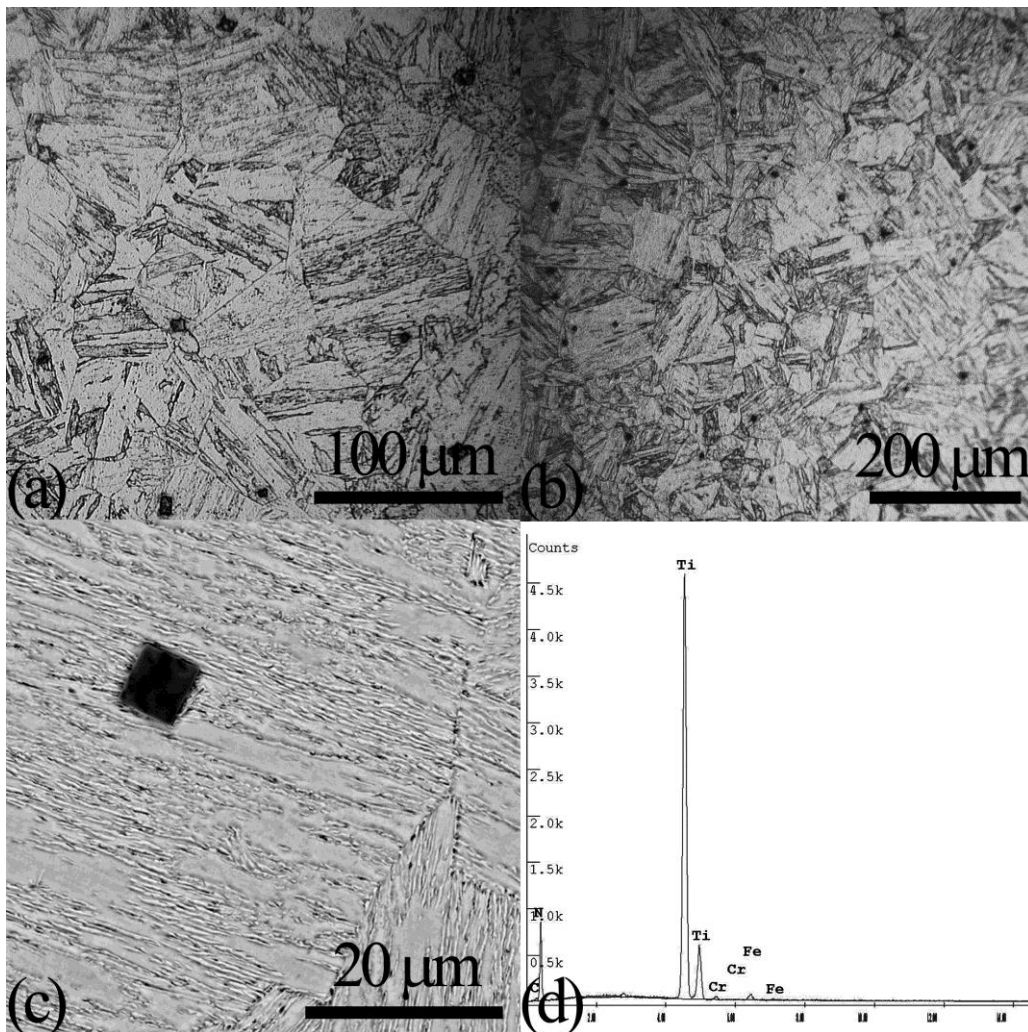


Fig.1. (a, b) Imagens de MO do aço SMSS revenida em 550°C e 580 °C, respectivamente, mostrando a matriz martensítica com granulometria entre 50-60 µm e micropartícula de TiN. (c) Imagem de MEV da estrutura martensítica do aço SMSS revenida em 650°C, mostrando ripas de austenita retida e a micropartícula de TiN, e em (b) o seu correspondente EDX característico do TiN.

A Fig. 1 (c) apresenta uma imagem de MEV mostrando o precipitado de TiN com sua conhecida morfologia cuboidal e austenita retida no aço SMSS temperado e revenido a 650°C, e a Fig. 1 (d) apresenta um espectro de EDX confirmando os picos característicos deste precipitado. A Fig. 2 apresenta os espectros de DRX das amostras do aço SMSS como temperadas e revenidas nas temperaturas de 550, 580, 610 e 650 °C, respectivamente. Nestes difratogramas podem ser observados apenas os picos correspondentes à martensita ( $\alpha$ ) para amostra revenida a 550 °C, e nas outras temperaturas apresenta os picos característicos da fase austenita ( $\{111\}_\gamma$  e  $\{200\}_\gamma$ ). Através do refinamento de Rietveld [14], foram calculadas as frações volumétricas da austenita retida. No caso da amostra revenida a 550 °C, como a mesma não foi identificada por DRX, a sua fração volumétrica deve ser menor que 3% de vol., ( $\leq 3\%$ ), e nos revenimentos em 580, 610 e 650 °C os valores de austenita retida são de (4,8), (6,2) e (19,4) em % vol., respectivamente.

Por outro lado, foi observado que as micro-partículas de TiN estão homoganeamente distribuídas na matriz martensítica, e não são dissolvidas após tratamento de austenitização (1000 °C/45 min.). Além disso, a austenita retida aumenta em quantidade e tamanho com aumento da temperatura de revenimento. O elevado teor de titânio e nitrogênio facilita a formação de nitreto de titânio, e o elevado teor de níquel (5,90 % em massa) favorece a formação de austenita retida em maior quantidade quando se aumenta a temperatura de revenimento [15].

Na Fig. 3 são apresentadas as curvas de polarização obtidas para as amostras do aço SMSS nas condições temperadas e revenidas em 580, 610 e 650 °C, respectivamente. O comportamento das curvas de polarização apresenta o efeito de tipo zig-zag desde o estado catódico para o anódico até o potencial de pite. Este comportamento (zig-zag) está fortemente relacionado ao processo característico de corrosão galvânica que se produz entre a martensita e os precipitados de nitreto de titânio. O comportamento da amostra revenida 550 °C é similar ao da amostra temperada a 580 °C, assim, para melhor visualização do comportamento das curvas, a mesma não foi inserida na figura. Todas as curvas apresentaram comportamento similar com uma acentuada inclinação da curva devido ao processo corrosivo galvânico, ou seja, um aumento significativo da densidade de corrente, e apresentam valores próximos de potenciais de corrosão (-0,200V) e de potencial pite de 0,310 V, exceto na amostra revenida a 650°C com menor potencial de pite de 0,206 V. Este menor do potencial de pite está relacionado ao efeito da maior

quantidade de austenita retida (19,4 fração vol.) produzida após revenimento a 650°C.

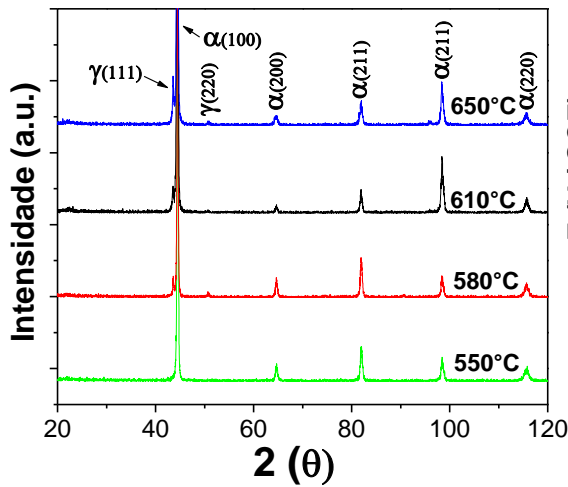


Fig. 2. Difratogramas do aço SMSS nas condições revenidas nas temperaturas de 550, 580, 610 e 650 °C, respectivamente.

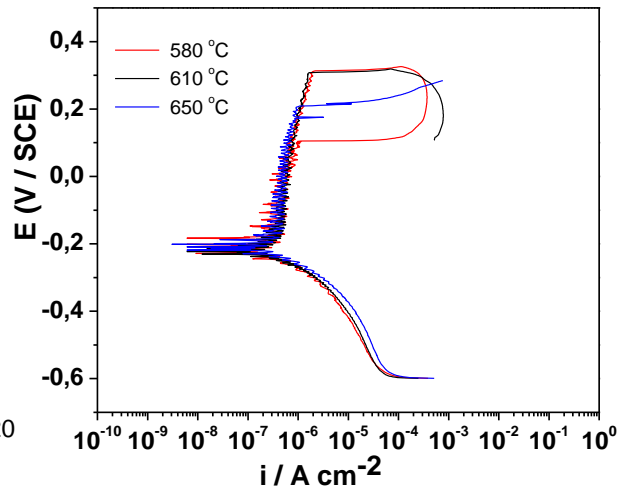


Fig. 3. Curvas de polarização do aço SMSS, revenidas nas temperaturas de 580, 610 e 650 °C, respectivamente, em água do mar natural,  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Os valores de densidade de corrente de corrosão ( $i_c$ ) para todas as curvas anódicas são muito próximas e em torno de  $\sim 1,42 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ . Vários estudos podem ser encontrados na literatura especializada sobre tratamento superficial com a aderência de TiN resultando numa camada com elevada resistência à corrosão e desgaste, e as curvas têm um comportamento normal (curva contínua sem Zig-Zag) [16-18].

A Fig. 4 (a) apresenta uma imagem de MO mostrando pites grandes e profundos após testes de corrosão realizados até o ciclo fechar o processo reverso na amostra temperado a 550°C, e similar morfologia dos pites foram observados para as outras amostras. Este grande tamanho de pite indica que as micro-partículas de TiN são arrancadas da matriz produzindo um aumento do tamanho do pite. Este argumento pode ser explicado devido à alta dureza do TiN (dureza: 2400 - 2600 Hv [16]) e resistência à corrosão, sendo preferencialmente a reação galvânica que ocorre entre o precipitado e a matriz martensítica de dureza  $\sim 270 \text{ Hv}$  (menos dura) e menos resistente à corrosão.

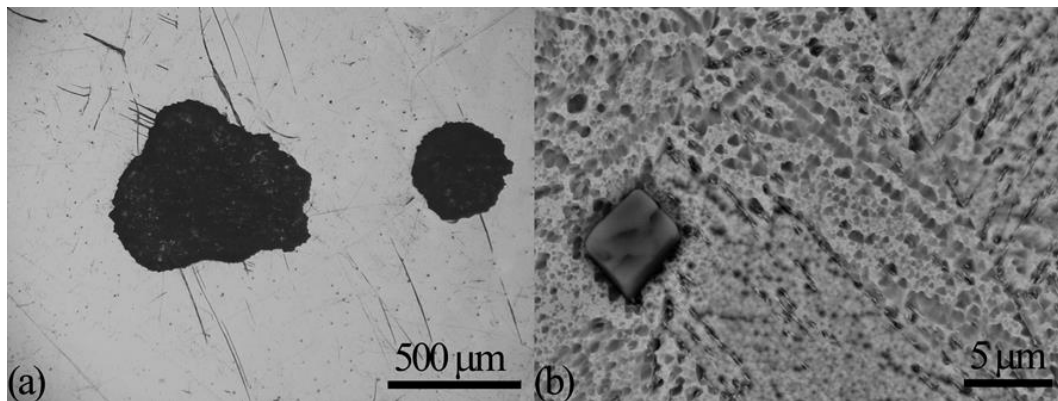


Fig. 4 (a) Imagem MO mostrando os pites formados após ensaio de corrosão, e (b) imagem MEV mostrando a micropartícula de TiN e plaquetas de austenita retida.

Como pode ser observado na Fig. 4(b), que apresenta uma imagem de MEV onde vê-se nitidamente uma a micro-partícula de TiN e a matriz martensítica com austenita retida (ilhas mais claras) entre as ripas de martensita, ou seja, a matriz de menor dureza que apresentam riscos de lixamento em comparação com a micropartícula de TiN (alta dureza) que ficam polidos.

#### 4. Conclusões

Verificou-se que o elevado teor de nitrogênio (0,013 % em peso) produziu precipitados grandes de TiN (micrométricos). Estes produzem corrosão galvânica com a matriz martensítica. Por outro lado, o elevado teor de níquel leva à formação de uma maior quantidade de austenita retida em alta temperatura de revenimento, e produz uma diminuição significativa do potencial de pite. Uma maior quantidade de austenita retida também contribui para uma reação de corrosão galvânica conduzindo à formação prematura de pites.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP/PIPE, nº 2013/50090-06.

## 5. Referências bibliográficas

- [1]- HEIMANN W., LADWEWEIN, T., NIROSTA G, A systematic evaluation of the microstructure of 13% Chromium Steels. In: Proc. Conf. Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium, p. 03- 09, (2002).
- [2]- DELEU E., DHOOGHE A., DUFRANE J. J. Weldability and hot deformability supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing. In: Proc. Conf. Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium, p. 232- 240, (1999).
- [3]- DA SILVA, G. F., TAVARES, S. S. M., PARDAL, J. M., SILVA, M. R., DE ABREU., H. F. G. Influence of heat treatments on toughness and sensitization of a Ti-alloyed supermartensitic stainless steel. *Journal of Materials Science*, 46 p. 7737-7744, (2011).
- [4]- E. PARK, D. YOO, J. SUNG, C. KANG, J. LEE, J. SUNG. Formation of reversed austenite during tempering of 14Cr–7Ni–0.3Nb–0.7Mo–0.03C supermartensitic stainless steel. *Metals and Materials International*, 10 p. 521-525, (2004).
- [5]- BILMES, P. D., LLORENTE, C. L., HUAMÁN, L. S., GASSA, L. M., GERVASI, C. A. Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals. *Corrosion Science*, v. 48, n. 10, p. 3261–3270, (2006).
- [6]- AQUINO, J. M, ROVERE, C. A. D., KURI, S. E. Localized corrosion susceptibility of supermartensitic stainless steel in welded joints. *Corrosion*, v. 64, n. 1, p. 35–39, (2008).
- [7]- MA, X. P., WANG, L. J., QIN, B., LIU, C. M., SUBRAMANIAN, S. V. Effect of N on microstructure and mechanical properties of 16Cr5Ni1Mo martensitic stainless steel. *Material and Desing*, v. 34, n. 0, p. 74–81, (2012).
- [8]- VODARED, V., TVRDY, M., KORCAK, A. Heat treatment of supermartensitic steels, *Inzynieria Materialowa*, v. 5 p. 939-941, (2001).
- [9]- CARROUGE D., BHADESHIA H. K. D. H., WOOLLIN, P. Effect of  $\delta$ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones. *Science and Technology of Welding & Joining*, 9, p. 377-389, (2004).
- [10]- QIN B. WANG, Z.Y. SUN, Q.S. SUN. Effect of tempering temperature on properties of 00Cr16Ni5Mo stainless steel. *Materials Characterization*, 59, p. 1096-1100, (2008).
- [11]- WANG P., LU S. P., XIAO N. M., LI D. Z., LI Y. Y. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr–4Ni martensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering*, A 527, p. 3210-3216, (2010).



- [12]- RODRIGUES C. A. D., BANDEIRA R. M., DUARTE B. B., TRIMILIOSI-FILHO G., JORGE JR A. M. Effect of phosphorous content on the mechanical, microstructure and corrosion properties of supermartensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering, A*, 650, p. 75-83, (2016).
- [13]- LO K. H., SHEK C. H., LAI J. K. L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering, R*: 65, p. 39–104, (2009).
- [14]- LUTTEROTTI L., CHATEIGNER D., FERRARI S., RICOTE J. Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films*, 450, p. 34-41, (2004).
- [15]- BILMES, P. D., LLORENTE, C., SOLARI, M. Role of then Retained Austenite on the Mechanical properties of 13Cr-4NiMo Weld Metal. In: Proc. 20th Heat Treating Society (ASM-International) Conference, St. Louis, Missouri, (USA), paper RA 5.2, (2000).
- [16]- PERILLO P. M. Corrosion behaviour of titanium nitride coating on titanium and zircaloy-4. *American Journal of Materials Science and Application*, 3(2) p. 18-25, (2015).
- [17]- FRANCO C. V., FONTANA L. C., BECHI D., MARTINELLI A. E., MUZART J. L. R., An electrochemical study of magnetron-sputtered Ti and TiN-coated steel. *Corrosion Science*, 40, p.103–112, (1989).
- [18]- PERILLO P. M. Corrosion Behavior of Coatings of Titanium Nitride and Titanium-Titanium Nitride on Steel Substrates. *Corrosion* 62:2, p.182-185, (2006).