ANÁLISE DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES EM AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS E SUPERMARTENSÍTICOS 13CR À DIFERENTES TEMPERATURAS

Pâmela Tairine Livramento dos Santos⁽¹⁾ (pamelasantos.mec@gmail.com), Júlia Nascimento Pereira⁽¹⁾ (julianascp94@hotmail.com), Crislayne Gabriela Andreto⁽¹⁾ (crissandreto@gmail.com), Karyne Assunção Braz⁽¹⁾ (karyneassuncao@gmail.com), Rhuan Costa Souza⁽¹⁾ (rhuanmecufsj@gmail.com), Filipe Augusto de Faria Cunha⁽¹⁾ (filipe.cunha2011@hotmail.com), Jefferson Rodrigues de Oliveira⁽²⁾ (jefferson.rodrigues@petrobras.com.br), Lecino Caldeira⁽³⁾ (lecino.caldeira@ifsuldestemg.edu.br), Alysson Helton Santos Bueno⁽¹⁾ (alyssonbueno@ufsj.edu.br)

(1) Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ) – DEMEC - Praça Frei Orlando, 170, Centro, São João del Rei

(2) Petrobras – CENPES – Avenida Horácio Macedo, 970, Cidade Universitária, Rio de Janeiro

(3) IF Sudeste MG – Departamento de Educação e Tecnologia – Rua Bernardo Mascarenhas, 1283, Bairro Fábrica, Juiz de Fora

RESUMO: Aços inoxidáveis, com microestrutura predominante martensítica, são amplamente utilizados na indústria de óleo e gás, devido à sua boa combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas. Essa família de aços apresenta uma variedade de adição de elementos de liga, que por sua vez podem influenciar diretamente na suscetibilidade à corrosão localizada. Por tanto, foi investigada a resistência à corrosão de um aço inoxidável martensítico (AIM 13Cr) e três aços supermartensíticos (AISM 13Cr) com diferentes composições químicas. As análises eletroquímicas foram realizadas em solução sintética de água do mar, contendo 5% de NaCl, à temperatura ambiente, bem como à 30°C, 50°C e 60°C. A corrosão por pites foi analisada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Potenciodinâmica. A microestrutura e morfologia foram caracterizadas por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS) e difração de raios X (DRX). Os resultados mostraram que o aço inoxidável martensítico apresentou maior suscetibilidade à corrosão por pite em comparação aos aços inoxidáveis supermartensíticos, à temperatura ambiente. Os AISM apresentaram uma tendência à diminuição do domínio de passivação com o aumento da temperatura de teste, revelando uma queda da resistência à corrosão em temperaturas acima da ambiente. O AISM 2 apresentou melhor desempenho dentre os aços supermartensíticos, devido ao menor número de precipitados e maior teor de silício..

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão por pite, aço inoxidável supermartensítico 13Cr, aço inoxidável martensítico 13Cr, influência da temperatura, elementos de liga.

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas do setor petrolífero é a corrosão em estruturas e equipamentos utilizados na exploração e transporte de óleo e gás. A corrosão pode causar inúmeros danos, desde financeiros e ambientais até perdas de vidas humanas. Lei et al. (2018). Por tais motivos, inúmeras pesquisas têm como foco a seleção de materiais, na busca dos que apresentam uma excelente combinação de resistência mecânica assim como resistência à corrosão. Rezende (2014).

Os aços inoxidáveis são ligas desenvolvidas visando a obtenção de bom desempenho na resistência aos processos corrosivos. Calabrese et al. (2016). Essas ligas são denominadas inoxidáveis devido a sua capacidade de formação de filmes de óxidos com grande adesão às superfícies, o que protege o aço contra agentes corrosivos. Duarte (2017). Essa película passiva que se forma na superfície das ligas inoxidáveis se dá devido à adição de elementos de liga, como níquel, molibdênio, cobre, cobalto, titânio, nitrogênio, tungstênio e o cromo. Roberge (2000). O principal elemento

IX COEN – Congresso de Engenharias da UFSJ
Interconexão.

responsável pela formação do filme de óxido protetivo é o cromo (Cr). O níquel é um elemento estabilizador da austenita e contribui para o aumento da tenacidade da liga. Já o molibdênio, estabiliza a ferrita e é essencial para o aumento da resistência à corrosão localizada. Senatore (2014). A adição desses elementos de liga pode proporcionar ainda aumento de dureza e resistência mecânica, por exemplo. Mas mesmo com o filme protetor, esses aços estão susceptíveis à corrosão localizada por pite.

Os aços inoxidáveis podem ser classificados por famílias, conforme a microestrutura dessas ligas em temperatura ambiente e sua composição química. Podendo ser esses, martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação. Duarte (2017). A microestrutura dessas ligas tem grande importância na determinação das propriedades mecânicas, além de ser um aspecto que afeta a susceptibilidade à corrosão. Bonagani e Bathula e Kain (2018).

Os aços inoxidáveis com microestrutura predominante martensítica, denominados aços martensíticos (AIM), são ligas que combinam boa resistência mecânica e à corrosão. Monnot et al. (2017). Esse grupo de aços apresenta teores em massa de cromo entre 11,5 e 18%, e carbono até 0,6%. Visando otimizar a resistência aos processos corrosivos, foram desenvolvidos os aços denominados aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), que combinam baixos teores de carbono intersticial, com adição de elementos de liga, como o níquel, molibdênio e em alguns casos, titânio, nióbio, entre outros. Henke (2010). Teores maiores de carbono reduzem a concentração de cromo e molibdênio na matriz, devido a precipitação de carbonetos, que promove a corrosão intergranular. Kondo et al. (1999). O cromo e o molibdênio são agentes formadores da película de óxido que passiva os aços inoxidáveis. Carrouge (2002). Já o titânio e o níquel inibem a formação de carboneto de cromo, devido a sua alta afinidade com o carbono, deixando o cromo livre para formar a película protetiva. Ma et al. (2011). Esses aços também exibem valores maiores de limite de escoamento e resistência à tração, assim como melhor custo benefício, se comparados aos aços duplex. Carrouge (2002).

Tratamentos térmicos são realizados para melhorar as propriedades mecânicas e a corrosão desses aços com microestrutura martensítica. Dependendo da composição química do material, da temperatura e do tempo de tratamento, a martensita, por ser uma fase metaestável, pode se decompor em produtos mais estáveis, como carbonetos, que podem ser ricos em cromo, do tipo M₂₃C₆ e/ou carbonitreto do tipo M₂(C, N), que se formam no interior e nos contornos de grão. Esses carbonetos podem induzir alterações indesejáveis nas propriedades dos AISM, influenciando assim na estabilidade local do filme passivo. Bonagani e Bathula e Kain (2018), Rovere et al. (2014). Locais com o filme passivo comprometido ficam então suscetíveis a corrosão localizada, Lei et al. (2016). E assim, os aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos, mesmo que apresentem considerável resistência aos processos de oxidação, podem sofrer ataques corrosivos localizados, que podem levar à perda de resistência e consequente falha de estruturas.

Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar e comparar a resistência à corrosão de um aço inoxidável martensítico e três aços supermartensíticos com composições químicas diferentes, em solução sintética de água do mar, em diferentes temperaturas de ensaios. A pesquisa baseia-se em uma análise das características microestruturais, associadas aos diversos elementos de liga, visando assim compreender a influência desses parâmetros na corrosão localizada por pite em diferentes temperaturas de teste.

2. METODOLOGIA

2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS AÇOS

As composições químicas dos materiais usados no presente estudo foram fornecidas pelo fabricante, e estão dispostas na Tabela 1, juntamente com a composição indicada pela norma internacional ISO.

Tabela 1. Composição química dos aços e composição determinada pela norma.

massa%	Amostras				Norma ISO	
	AIM	AISM 1	AISM 2	AISM3	13680(7)	11960(6)
C	0,22	-	0,02	0,02	0,03	0,15 até 0,22
Cr	13,4	12,1	12,5	12	11,5 até 13,5	12 até 14
Mo	0,04	2,05	2,00	1,97	1,5 até 3	-
Ni	0,06	5,82	5,75	6,05	4,5 até 6,5	0,5
Si	0,25	0,20	0,29	0,23	0,5	1
Mn	0,38	0,42	0,49	0,51	0,5	0,25 até 1
P	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
S	0,01	-	-	0,001	0,005	0,01
Cu	0,01	0,21	0,14	0,06	-	0,25
Al	0,02	0,04	0,02	0,02	-	-
V	0,02	0,04	0,12	0,05	0,5	-
Ti	-	0,10	0,42	0,17	0,01 até 0,5	-
Nb	0,01	0,02	0,03	0,01	-	-
Co	0,01	0,07	0,05	-	-	-
W	0,03	0,10	0,10	-	-	-
Fe	85,5	78,8	78,1	78,92	-	-

O número de pite equivalente, PREN (Pitting Resistance Equivalent Number), é um fator usado para estimar a resistência à corrosão por pite relativa, de diferentes ligas, de acordo com os teores em massa de cromo (Cr), molibdênio (Mo), tungstênio (W) e nitrogênio (N). O PREN pode ser calculado pela Equação 1, e supõe-se que quanto maior o seu valor, maior a resistência à corrosão por pite do aço. Mesmo que esse número tenha sido criado inicialmente para os aços inoxidáveis austeníticos, é comum sua aplicação em outras famílias de aços, como os martensíticos e supermartensíticos, possuindo esses uma faixa típica de PREN entre 12 e 20. Duarte (2017).

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3(\% \text{Mo} + 0,5\% \text{W}) + 16\% \text{N} \quad (1)$$

2.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A microestrutura das amostras foi observada por microscopia óptica (MO) usando o equipamento Olympus de modelo BX51. A morfologia e a composição dos precipitados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), usando o equipamento Tabletop modelo TM30000. A aquisição de imagem foi realizada utilizando o software Quantax 70. Nas análises de MO e MEV, as amostras de aço tratadas foram lixadas até #1500 mesh e polidas com acabamento final em alumina 0,3µm, seguido de ataque químico, para revelar a microestrutura, em solução de Vilella, por 10 min.

As análises de DRX foram realizadas usando um difratômetro de raio X da marca Shimadzu XRD-6000, com radiação (Cu-K α), ângulo de varredura (2 θ) na faixa de 30° a 110°, 0,020°/s. As amostras também foram lixadas até #1500 mesh e polidas com acabamento final em alumina 0,3µm.

2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para testes eletroquímicos usou-se um potenciostato-galvanostato (modelo μ AUTOLAB tipo III) e o software NOVA 1.11. Uma célula convencional de três eletrodos foi utilizada, sendo o AIM e os AISM como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. As amostras foram cortadas nas dimensões 12x12x10mm, conectadas a um fio de cobre e embutidas em resina epóxi. As amostras foram lixadas até #600 mesh, desengorduradas com acetona, lavadas com água destilada, secadas com jato de ar frio e deixadas por 24h ao ar, para formação do filme passivo. Os testes eletroquímicos, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados usando uma solução aquosa de 5% de NaCl à temperatura ambiente, 30°C, 50°C e 60°C, controladas por um banho maria Nova (modelo NI 1255).

Os eletrodos foram estabilizados por 1h e o potencial de circuito aberto (OCP) foi registrado neste mesmo tempo. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados nas condições de circuito aberto a 10mVrms de perturbação, com amplitude senoidal na faixa de frequência de 100 kHz até 10 mHz, 5 pontos por década.

As curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas posteriormente ao teste de EIE, a partir do potencial de circuito aberto com velocidade de varredura de 0.5 mV/s.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

A partir da composição química dos aços, foi realizada uma quantificação do efeito dos elementos de liga através do número de pite equivalente para cada aço, segundo a Equação 1, como mostrado na Tabela 2. Conforme o cálculo do número de pite equivalente dos aços estudados, o AISM 2 apresenta maior PREN, seguido dos AISM 1 e 3, com isso, estima-se que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos seguem essa ordem. No entanto, o aço inoxidável martensítico possui um PREN significativamente menor que dos demais aços, devido a seus baixos níveis de molibdênio e tungstênio, o que consequentemente pode causar um menor desempenho para este aço.

Tabela 2. Caracterização Química dos Aços

Amostra	AIM	AISM 1	AISM 2	AISM 3
PREN	13,582	19,030	19,265	18,201

A microestrutura dos aços estudados é apresentada na Figura 1. Pode-se observar em todas as imagens a presença de martensita, o que é desejável, pois é a responsável pela resistência mecânica. A martensita na forma de ripas é comumente observada em materiais com baixos teores de carbono. Bruno (2015). Nas Figuras 1C e 1D, pode-se observar a microestrutura dos AISM 2 e 3, que apresentam ilhas alongadas de ferrita- δ . Esta fase é associada ao alto teor de cromo e a adição de molibdênio na liga que, mesmo com a adição do cobre, um elemento austenitizante, houve a formação de ilhas de ferrita no material. Segundo Dias (2009), o aço 13Cr pode apresentar uma fase ferrita- δ quando austenitizado a elevadas temperaturas. A ferrita- δ é uma fase indesejável na microestrutura dos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos, pois essa fase está associada a menores valores de tenacidade, devido à baixa solubilidade de carbono e nitrogênio em sua matriz durante o resfriamento.

O excesso de cromo induz a formação de carbonetos nos contornos de grão, causando um empobrecimento de cromo na interface entre as fases martensita e ferrita. Essas regiões podem ser locais de iniciação de corrosão localizada. Rovere et al. (2014). Na Figura 1B não se observa a presença de ilhas de ferrita- δ , pois mesmo o AISM 1 apresentando grandes quantidades de Cr e Mo, essa liga possui maiores teores de Cu que os demais aços. Além das ilhas de ferrita, uma outra fase pode estar presente na microestrutura dos AIM e AISM. Essa fase é a austenita, a qual não é observada por microscopia ótica, mas pode ser detectada por difração de raios-X.

Figura 1. Microscopia realizada no microscópio óptico dos aços: A) AIM. B) AISM 1. C) AISM 2. D) AISM 3. Ataque reativo com Vilella.

Na Figura 2 são apresentados os resultados de DRX que confirmam a microestrutura predominante martensítica em todos os aços. É possível observar um pico austenítico próximo a 45° em todas as amostras. Sendo assim os AIM e AISM 1 possuem microestrutura majoritária martensítica com pequeno volume de austenita e os AISM 2 e 3 possuem microestrutura predominante martensítica com ilhas de ferrita- δ e pequenas quantidades de austenita.

Níquel, carbono, cobre e manganês são elementos importantes para os aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos, pois eles têm um forte efeito de estabilização da fase austenita, que é de grande importância na diminuição das regiões empobrecidas de cromo. Foi encontrada austenita em todos os aços estudados, sendo essa estabilizada nos aços inoxidáveis supermartensíticos pelo manganês, cobre e principalmente o níquel, e nos aços inoxidáveis martensíticos por manganês e principalmente o carbono. Porém, os altos teores de carbono nos AIM induzem a formação de carbonetos que causam depleção de cromo na matriz. Roberge (2000)

Figura 2. Resultados de difração de raios-X para os aços inoxidáveis martensítico e supermartensíticos estudados.

A Figura 3 mostra a morfologia e a composição dos precipitados de cada aço analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDS). Pode-se notar que o AIM possui menor volume de precipitados e estes apresentam geometria circular, já o AISM 3 apresentou uma maior quantidade destes precipitados. O AISM 1 exibiu um número significativo de precipitados mais distribuídos e de menores tamanhos. O AISM 2 apresentou menores quantidades de precipitados, sendo esses de formato irregular. Em todos os quatro aços esses precipitados são ricos em carbono, alumínio e titânio. Somente o AIM não apresenta precipitados ricos em titânio, pois não há esse elemento em sua composição.

Pode-se observar que nas regiões adjacentes a esses precipitados formam-se regiões de depleção de cromo. Esse empobrecimento de cromo pode ocasionar em uma falha do filme passivo e assim serem locais preferenciais para nucleação de pites. Lei et al. (2016).

Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura e EDS dos aços: A) AIM. B) AISM 1. C) AISM 2. D) AISM 3. Ataque reativo com Vilella.

3.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Foi analisada a resistência à corrosão dos AISM e AIM à temperatura ambiente e em solução aquosa, aerada de 5% NaCl. Observa-se, na Figura 4, que o arco capacitivo do AIM apresenta valores significativamente menores que dos AISM, o que indica menor resistência a corrosão desse aço. Esses valores corroboram com as curvas de polarização potenciodinâmica, na qual o AIM apresentou dissolução ativa e não passivou. Pode-se notar um comportamento ligeiramente semelhante entre os AISM 2 e 3 e uma menor resistência à corrosão do AISM 1.

Os aços inoxidáveis supermartensíticos apresentam melhor resistência à corrosão por pites, confirmado pela polarização potenciodinâmica, mostrada na Figura 5. Em solução aerada de 5% NaCl, em temperatura ambiente, o AISM 2 apresentou maiores valores de domínio de passivação, seguido do AISM 3 e 1 como disposto na Tabela 3.

O AIM apresentou um comportamento consideravelmente inferior em relação à resistência à corrosão se comparado aos aços inoxidáveis supermartensíticos, como era esperado, confirmando os baixos valores PREN. Os aços inoxidáveis martensítico apresentam altos teores de carbono, se

comparados aos supermartensíticos. Segundo Bonagani e Bathula e Kain (2018) o carbono pode promover a formação de carbonetos enriquecidos em cromo. Os carbonetos, então resultam em regiões empobrecidas deste elemento nas regiões adjacentes. Essas regiões empobrecidas de cromo podem acarretar em falhas no filme passivo, podendo ser regiões preferenciais de iniciação de pites. Essas ligas apresentam baixos valores de elementos como o molibdênio e o níquel que juntamente com o cromo são adicionados para melhorar a estabilidade do filme passivo e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Lei et al. (2016).

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são uma classe de martensíticos, em que há adição de elementos como níquel e molibdênio, bem como, baixos teores de carbono. Segundo Monnot et al. (2017), o molibdênio aumenta a resistência à corrosão, por apresentar efeito similar ao cromo, melhorando a estabilidade do filme passivo, influenciando na repassivação e diminuindo assim a ocorrência de corrosão por pites.

O Cromo é o principal agente formador da película de óxido, responsável por passivar os aços inoxidáveis e protegê-los contra os processos corrosivos, mas outros elementos também participam da formação desse filme, como: Mo, Ni, Co, Cu, Ti, N, W. Duarte (2017). A maioria desses elementos está presente em maiores quantidades nos AISM, justificando sua melhor resistência à corrosão, se comparados aos AIM.

Figura 4. Gráfico Nyquist de EIE dos AISM e AIM a temperatura ambiente.

Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica dos AISM e AIM a temperatura ambiente.

As Figuras 6, 7 e 8 mostram os gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica dos aços inoxidáveis supermartensíticos à 30°C, 50°C e 60°C, em solução de 5% NaCl aerada.

Nas Figuras 6A, 7A e 8A, dos diagramas de Nyquist obtidos nas análises de EIE observa-se um arco capacitivo em altas frequências em todas as condições. O aumento da temperatura provocou uma diminuição dos arcos capacitivos, indicando uma menor resistência à corrosão, confirmado pelo gráfico de polarização potenciodinâmica (Figura 9), e pelos dados de domínio de passivação mostrados na Tabela 3.

Nas Figuras 6B, 7B e 8B, pode-se observar nos diagramas de bode módulo um comportamento característico de materiais que possuem filmes passivos resistentes em regiões de baixas frequências. Em altas frequências o módulo de impedância apresentou uma redução em todos os aços e condições testadas, caracterizando comportamento de sistema que apresenta somente resistência do eletrólito. Os diagramas de bode ângulo de fase mostraram que, na faixa de frequência entre os ângulos -65° e -80°, as curvas apresentaram formato característico de aços passivados e com considerável resistência à corrosão. Em altas frequências os ângulos de fase apresentaram valores baixos o que indica que nessas condições os filmes apresentaram impedância capacitiva inversamente proporcional à frequência aplicada, sugerindo redução da resistência à corrosão. A elevação da temperatura deslocou os picos do diagrama de bode fase em direção a uma região de maior frequência.

É notório uma brusca queda do arco capacitivo, assim como deslocamento do gráfico de bode para altas frequências e diminuição do domínio de passivação e potencial de pite de todos os aços com o aumento da temperatura, de 30°C para 50°C. Essa queda no desempenho à corrosão com o aumento da temperatura de teste, se dá devido a um possível aumento da espessura do filme passivo. Mesmo com o filme mais espesso, ele pode apresentar maior porosidade, comprometendo assim o papel protetor desse filme. Li et al. (2019). Além disso, o aumento da temperatura acarreta em uma aceleração da cinética das reações e assim em uma maior mobilidade dos íons cloreto (Cl⁻). Essa mobilidade dos íons Cl⁻ facilita as reações na interface filme/solução e pode acelerar o processo de quebra do filme passivo. Laycock e Newman (1998).

O AISM2 apresentou maior resistência à corrosão em todas as temperaturas. O AISM 3 apresentou desempenho superior ao AISM 1 nas condições testadas, exceto na temperatura de 30°C.

Esse comportamento é confirmado por meio das curvas de polarização (Figura 9), na qual os valores de domínio de passivação e potencial de pite seguem o mesmo comportamento. A resistência à corrosão dos aços em estudo exceto o AISM 1 apresentaram um pequeno acréscimo com o aumento de temperatura de teste de 50°C para 60°C.

Figura 6. Gráficos de EIE dos AISM a 30°C. A) Nyquist. B) Gráficos de Bode Modulo e fase.

Figura 7. Gráficos de EIE dos AISM a 50°C. A) Nyquist. B) Gráfico de Bode Modulo e fase.

Figura 8. Gráficos de EIE dos AISM 60°C. A) Nyquist. B) Gráfico de Bode Modulo e fase.

Figura 9. Curvas de polarização potenciodinâmica dos AISM em várias temperaturas de análise. A) Ensaio à 30°C. B) Ensaio à 50°C. C) Ensaio à 60°C.

Tabela 3 - Resultado dos testes de polarização em diferentes temperaturas.

Amostra	Condição	OCP [V]	Potencial de Pite [V]	log i (OCP + 50 mV) [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Domínio de Passivação [V]
AIM	25°C	-0,3155	-	2,083E-7	-
AISM 1	25°C	-0,1593	0,1056	1,997E-7	0,2649
	30°C	-0,1732	0,0917	0,455E-07	0,2649
	50°C	-0,1395	0,0261	1,183E-07	0,1656
	60°C	-0,1003	0,0130	1,478E-07	0,1133
AISM 2	25°C	-0,1686	0,1611	3,639E-8	0,3279
	30°C	-0,1082	0,1813	0,293E-07	0,2895
	50°C	-0,1482	0,0932	1,376E-07	0,2414
	60°C	-0,1141	0,1337	1,267E-07	0,2478
AISM 3	25°C	-0,1686	0,0920	2,814E-08	0,2606
	30°C	-0,1669	0,0467	3,552E-8	0,2145
	50°C	-0,1572	0,0169	7,471E-8	0,1741
	60°C	-0,1701	0,0446	1,225E-7	0,2147

O AISM 3 apresentou melhor resistência à corrosão que o AISM 1, resultados contrários ao PREN. Isto pode ser explicado por sua maior quantidade de níquel, estabilizador da austenita, que diminui as regiões de depleção de cromo, e de silício, elemento que melhora resistência à corrosão em altas temperaturas. O AISM 2 obteve menores quantidades de precipitados ricos em titânio na escala mostrada pelo MEV, podendo ter formado precipitados de dimensões menores que não são vistos por MEV e EDS, pois o titânio inibe a formação de carboneto enriquecidos com cromo, devido a sua alta afinidade com o carbono, deixando o cromo, portanto, livre para formar a película protetiva. Ma et al. (2011).

A melhor resistência à corrosão do AISM 2 e o pequeno aumento dessa propriedade com aumento de temperatura do AISM 3 podem se dar por vários motivos, sendo um desses os maiores teores de silício, se comparado ao AISM 1, um elemento que, segundo Carrouge (2002), é responsável por aumentar o potencial de pite e conferir ao material resistência à oxidação em altas temperaturas.

O AISM 1 mostrou-se mais suscetível à corrosão por pites entre os aços inoxidáveis supermartensíticos, o que pode ser explicado devido a seus maiores teores de alumínio, que induziram a formação de precipitados ricos nesse elemento que causaram diminuição de cromo nas regiões próximas a esses precipitados. E também por esse aço não conter titânio em sua composição, uma vez que este é um elemento que inibe a formação dos carbonetos que são deletérios ao filme passivo. Ma et al.(2011).

Os AISM 2 e 3, apesar de possuírem ferrita- δ , apresentaram melhor resistência à corrosão em todas as condições, esse comportamento pode ser explicado pela presença de austenita na microestrutura desses aços, que diminui as regiões de depleção de cromo causadas por carbonetos, precipitados, ferrita- δ e outros defeitos microestruturais, melhorando a estabilidade do filme passivo.

4. CONCLUSÕES

O aço inoxidável martensítico apresentou resistência à corrosão bastante inferior aos aços inoxidáveis supermartensíticos em temperatura ambiente, devido a seus maiores teores de carbono e menor adição de níquel e molibdênio.

O AISM 1 mostrou um desempenho inferior aos demais aços inoxidáveis supermartensíticos devido a suas maiores quantidades de alumínio, que induziu a formação de precipitados com regiões adjacentes pobres em cromo e por não apresentar titânio, que diminui as regiões de depleção de cromo.

O AISM 2 apresentou melhor desempenho dentre os aços estudados mesmo contendo ferrita- δ , pois a austenita amenizou o efeito deletério da ferrita diminuindo as zonas empobrecidas de cromo.

Os AISM apresentaram uma perda de resistência com o aumento de temperatura de ambiente para 30 e para 50°C devido à aceleração da cinética das reações, ocasionando mobilidade do íon cloreto, e ao aumento da espessura e porosidade no filme passivo, facilitando a nucleação e propagação de pites.

Os AISM 2 e 3 apresentaram um pequeno aumento de resistência à corrosão na temperatura de 60°C, devido a adição de silício em suas composições, que melhora a estabilidade do filme passivo em aços inoxidáveis à altas temperaturas.

5. DIREITOS AUTORAIS.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo das informações contidas neste artigo.

REFERÊNCIAS

- BONAGANI, S. K.; BATHULA, V.; KAIN, V. Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel. *Corrosion Science*, v. 131, p. 340–354, 2018.
- CALABRESE, L.; GALEANO, M.; PROVERBIO, E.; PIETRO, F. C.; DONATO, A. Monitoring of 13% Cr martensitic stainless steel corrosion in chloride solution in presence of thiosulphate by acoustic emission technique. *Corrosion Science*, v. 111, p. 151–161, 2016.
- CARROUGE, D. Transformation in Super Martensitic Stainless Steels. Thesis - Department of Materials Science and Metallurgy - University of Cambridge, 195 p., 2002.
- DIAS, G.P., “Avaliação da Tenacidade à Fratura de um Aço Inoxidável Supermartensítico submetido à Proteção Catódica em Água do Mar”. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2009.
- DUARTE, D. M. Avaliação da Formação da Austenita no Revenimento do Aço Inoxidável Supermartensítico e Seu Efeito nas Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão Localizada. Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas - Universidade Federal de Minas Gerais. 123p., 2017.
- HENKE, S. L., “Efeito da Soldagem Plasma Pulsada na Microestrutura e Resistência à Fadiga de um Aço Inoxidável Supermartensítico”. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Paraná. 123p., 2010.
- KONDO, K, UEDA, M, AMAYA, H., HIRATA, H., TAKABE, H. “Alloy Design of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe-1)”. *Supermartensitic Stainless Steels*, p. 11-18, Bélgica, 1999.

IX COEN – Congresso de Engenharias da UFSJ
Interconexão.

- LAYCOCK, N. J.; NEWMAN, R. C. Temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels above their critical pitting temperature. *Corrosion Science*, v. 40, n. 6, p. 887–902, 1998.
- LEI, X.; FENG, Y.; ZHANG, J.; FU, A.; YIN, C.; MACDONALD, D. D. Impact of Reversed Austenite on the Pitting Corrosion Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel. *Electrochimica Acta*, v. 191, p. 640–650, 2016.
- LEI, X.; WANG, H.; MAO, F.; ZHANG, J.; FU, A.; FENG, Y.; MACDONALD, D. D. Electrochemical behaviour of martensitic stainless steel after immersion in a H₂S-saturated solution. *Corrosion Science*, v. 131, p. 164–173, 2018.
- LI, Xuanpenget al. Effect of extremely aggressive environment on the nature of corrosion scales of HP-13Cr stainless steel. *Applied Surface Science*, v. 469, n. August 2018, p. 146–161, 2019.
- MA, X.P., WANG, L.J., LIU, C.M., SUBRAMANIAN, S.V. “Role of Nb in Low Interstitial 13Cr Super Martensitic Stainless Steel.” *Material Science and Engineering A* 528, p. 6812–6818, 2011.
- MONNOT, M.; NOGUEIRA, V. R.; BERTHOMÉ, E. C.; ESTEVEZ, R.; MANTEL, M. Sulfide stress corrosion study of a super martensitic stainless steel in H₂S sour environments: Metallic sulfides formation and hydrogen embrittlement. *Applied Surface Science*, v. 394, p. 132–141, 2017.
- REZENDE, Denise De Macena. Estudo da fragilização pelo hidrogênio no aço super 13cr modificado. UFRJ 2014.
- ROBERGE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering. Nova York, EUA, 1107p., 2000.
- ROVERE, C. A. D; RIBEIRO, C.R; ALCANTRA, N. G.; KURI, S.E. Microestrutura e resistência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos soldados por fricção radial. *Soldagem e Inspeção*, v. 19, n. 3, p. 255–263, 2014.
- SENATORE, E.V. "Avaliação da corrosão localizada em aços inoxidáveis 13cr, 15cr e 17cr em meios contendo alto teor de íons cloreto e presença de CO₂". Dissertação de mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro -COPPE, 126p., 2014.

ANALYSIS OF PITTING CORROSION RESISTANCE IN STAINLESS STEELS MARTENSITICS AND SUPERMARTENSITICS 13CR AT DIFFERENT TEMPERATURES

Pâmela Tairine Livramento dos Santos⁽¹⁾ (pamelasantos.mec@gmail.com), Júlia Nascimento Pereira⁽¹⁾ (julianascp94@hotmail.com), Crislayne Gabriela Andreto⁽¹⁾ (crissandreto@gmail.com), Karyne Assunção Braz⁽¹⁾ (karyneassuncaob@gmail.com), Rhuan Costa Souza⁽¹⁾ (rhuanmecufs@gmail.com),
Filipe Augusto de Faria Cunha⁽¹⁾ (filipe.cunha2011@hotmail.com),
Jefferson Rodrigues de Oliveira⁽²⁾ (jefferson.rodrigues@petrobras.com.br), Lecino Caldeira⁽³⁾ (lecino.caldeira@ifsuldestemg.edu.br), Alysson Helton Santos Bueno⁽¹⁾ (alyssonbueno@ufs.edu.br)

(1) Universidade Federal de São João del Rei (UFSJ) – DEMEC - Praça Frei Orlando, 170, Centro, São João del Rei

(2) Petrobras – CENPES – Avenida Horácio Macedo, 970, Cidade Universitária, Rio de Janeiro

(3) IF Sudeste MG – Departamento de Educação e Tecnologia – Rua Bernardo Mascarenhas, 1283, Bairro Fábrica, Juiz de Fora

ABSTRACT: *Steels with predominant martensitic microstructure are widely used in the oil and gas industry because of their good combination of corrosion resistance and mechanical properties. This family of steels shows a variety of addition of alloying elements, which in turn can directly influence the susceptibility to localized corrosion. Therefore, the corrosion resistance of a martensitic stainless steel (AIM 13 Cr) and three*

IX COEN – Congresso de Engenharias da UFSJ
Interconexão.

supermartensitic steels (AISM 13 Cr) with different chemical compositions were investigated. This analysis was performed in a synthetic solution of seawater containing 5% NaCl at room temperature, as well as at 30 ° C, 50 ° C and 60 ° C. Pitting corrosion was analyzed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization. The microstructure and morphology were characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the martensitic steel presented greater susceptibility to pitting corrosion, in comparison to the supermartensitic steels, at room temperature. Supermartensitic steels showed a tendency to decrease the passivation domain with increasing temperature, revealing a drop in corrosion resistance at temperatures above the ambient. The AISM 2 presented better performance among the supermartensitic steels, due to the lower number of precipitates and higher silicon contents.

KEYWORDS: *Pitting corrosion, supermartensitic stainless steels 13Cr, martensitic stainless steels 13Cr, influence of temperature, alloying elements.*