AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO POR PITES EM AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS 13% Cr EM MEIOS CONTENDO CO₂ E H₂S

Pâmela Tairine Livramento dos Santos⁽¹⁾ (pamelasantos.mec@gmail.com), Filipe Augusto de Faria Cunha⁽¹⁾ (filipe.cunha2011@hotmail.com), Rhuan Costa Souza⁽¹⁾ (rhuanmecufsj@gmail.com), Jefferson Rodrigues de Oliveira⁽²⁾ (jefferson.rodrigues@petrobras.com.br), Alysson Helton Santos Bueno⁽¹⁾ (alyssonbueno@ufs.ju.edu.br)

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

(2) Centro de pesquisa da Petrobrás – CENPES – Avenida Horácio Macedo, 970 – Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ

RESUMO: Os aços inoxidáveis supermartensíticos apresentam uma boa combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão, com isso são comumente utilizados na indústria de óleo e gás, principalmente em ambientes consideravelmente agressivos, como na presença de gases tóxicos como CO₂ e o H₂S. Portanto, esses aços estão sujeitos a processos corrosivos, como corrosão localizada por pites, causada por falhas do filme passivo, falhas estas que ocorrem por vários motivos, sendo o principal a microestrutura desses materiais, que pode ser modificada e melhorada por tratamentos térmicos. Foi investigada a influência dos tratamentos térmicos na microestrutura e corrosão por pites dos aços supermartensíticos 13%Cr em 20% NaCl, 10⁻³ M Tiosulfato de sódio, saturado de CO₂. A microestrutura e a morfologia foram caracterizadas por difração de Raio-X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS). Foram realizados ensaios de microdureza Vickers (HV). A análise de corrosão por pites foi realizada usando polarização potenciodinâmica cíclica e pulsos potenciotáticos. O aço revenido a 650 °C apresentou melhor resistência a corrosão por pites, mesmo sem a detecção da austenita reversa. Tal comportamento se deu devido a um refinamento da microestrutura e precipitado, corroborando para melhor estabilidade do filme passivo. A amostra revenida a 550 °C, mesmo apresentando desempenho inferior na polarização cíclica, obteve maiores potenciais de repassivação e capacidade superior de recuperar a estabilidade do filme passivo.

PALAVRAS-CHAVE: Aços inoxidáveis martensíticos, Tratamento térmico, Corrosão por pites, Revenido.

1. INTRODUÇÃO

A grande demanda por combustíveis fósseis torna necessária a exploração de poços de petróleo e gás em grandes profundidades, elevadas temperaturas e, portanto, operações em ambientes cada vez mais agressivos e de difícil exploração. Yan e Zhu e Deng (2016). Um dos grandes problemas da indústria petrolífera, são os processos corrosivos que ocorrem frequentemente em estruturas e equipamentos, usados na exploração e transporte de óleo e gás. Moraes (2013). Os problemas relacionados à corrosão causam inúmeros danos, que podem ser de ordem financeira (como por exemplo, prejuízos em acidentes e gastos excessivos de manutenção), ambiental (podendo-se citar a contaminação de rios e mares) e até mesmo a perda de vidas humanas. Lei et al. (2018). Esses fatores, entre outros, mostram a importância do estudo e seleção de materiais que apresentem elevada resistência mecânica e resistência à corrosão.

Entre os materiais que apresentam boa resistência à corrosão se destacam os aços inoxidáveis. Calabrese et al. (2016). Esses aços são denominados inoxidáveis devido à formação de uma película superficial de óxidos que adere à superfície e protege o aço de agentes corrosivos. Duarte (2017). Essa camada passiva superficial se forma devido à adição de elementos de liga, principalmente o cromo. Roberge (2000). Mas mesmo com essa película protetora, que reduz os riscos

IX COEN – Congresso de Engenharias da UFSJ

Interconexão.

ataques corrosivos, esse aço é suscetível a determinados processos corrosivos, como corrosão localizada por pite, corrosão sob tensão, e corrosão por hidrogênio que pode acarretar em fragilização por hidrogênio

Os aços inoxidáveis podem ser classificados em famílias, conforme a microestrutura predominante em temperatura ambiente, composição química e mecanismos de endurecimento, podendo ser estes, martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação. Duarte (2017). A microestrutura é de grande importância na determinação das propriedades mecânicas desses materiais, além de ser um aspecto que afeta a suscetibilidade a corrosão localizada. Bonagani e Bathula e Kain (2018).

Os aços inoxidáveis martensíticos são aços com microestrutura predominante martensítica que combinam boa resistência mecânica e resistência à corrosão, Monnot et al. (2017). Essa família de aços possui teores de cromo na faixa de 11,5 a 18% e carbono até 0,6% em massa. Esses aços, apesar de oferecerem boa capacidade de suportar a ação de agentes corrosivos, não resistem a ambientes agressivos. A interação $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ é um dos mecanismos corrosivos mais agressivos enfrentados atualmente. Souza et al. (2019). Visto isso, foram desenvolvidos os aços denominados supermartensíticos (AISM) que combinam baixos teores de carbono intersticial, com adição de elementos de liga, como o níquel, molibdênio e, em alguns casos, nióbio, titânio entre outros, obtendo-se assim um comportamento mais nobre para esses aços em meios agressivos. Henke (2010). Se comparados aos aços martensíticos, os supermartensíticos são mais resistentes a corrosão generalizada e localizada, além de apresentarem melhor resistência à corrosão sob tensão por ação de sulfetos à temperatura ambiente. Esses aços também exibem valores maiores de limite de escoamento e resistência a tração, assim como menores preços, se comparados aos aços duplex. Carrouge (2002).

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são uma alternativa econômica para substituir aços carbonos sem revestimentos e inibidores e aços duplex em alguns meios de produção, como ambientes contendo CO_2 e H_2S . Schwartzman et al. (2018). No qual o CO_2 normalmente é injetado nos oleodutos para extração do petróleo. Esse CO_2 em contato com superfície metálica não é agressivo, mas quando dissolvido em água é dissociado e forma ácido carbônico (H_2CO_3). Já o H_2S é resultado de contaminantes elementares como o enxofre, sulfatos e sulfetos presentes em altas concentrações no petróleo. Souza et al. (2019).

A corrosão metálica decorrente da interação com o sulfeto de hidrogênio (H_2S) dissolvido em solução aquosa é chamado de “sour corrosion” ou corrosão por H_2S . Por tanto, o H_2S é um agente altamente corrosivo e pode acelerar os processos de corrosão, causando falha do filme passivo e assim comprometendo oleodutos. Vários trabalhos se dedicaram a investigação da influência à corrosão de aços inoxidáveis supermartensíticos em exposição ao H_2S , como Lei et al. (2018) e Monnot et al. (2017) que mostram o efeito deletério desse composto na passividade e permeação de hidrogênio.

Muitas soluções de cloreto contendo H_2S tem sido usadas em testes de corrosão, como sugerido pela norma NACE standard TM-177. No entanto, H_2S é altamente tóxico, inflamável e corrosivo, portanto, os testes necessitam de linhas de gás seguras e onerosas. Visando um método alternativo, Tsujikawa et al. (1993) propôs o uso do tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) para substituir o H_2S , e seus resultados indicaram que o uso de 10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ em solução aquosa de NaCl 20%, poderia ser usados eficientemente para avaliação da resistência à corrosão da ligas CRAs (corrosion resistance alloys). O íon tiosulfato na superfície metálica se decompõe e forma espontaneamente o H_2S em potenciais e pHs localizados na região estável do H_2S como mostrado por Tsujikawa et al. (1993).

Essas reações possuem um efeito catalítico altamente efetivo na promoção da corrosão em aços, mesmo em concentrações baixas, como mostrado por e Schvartzman et al. (2018) em seu estudo, que avaliou a corrosão por pites em AISM variando as concentrações de tiosulfato de sódio.

As propriedades desses materiais podem também ser otimizadas durante a fabricação, com a realização de tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. A microestrutura dessa classe de aços é composta basicamente por martensita revenida e pequenas frações de austenita retida e reversa. A austenita retida é obtida na têmpera, em que parte do aço austenizado não se transforma em martensita durante o resfriamento. Por outro lado, a austenita reversa se forma durante o revenimento e por envolver processos de difusão a composição química da austenita proveniente no revenimento é diferente da obtida no tratamento de têmpera. Lei et al. (2016).

Durante os tratamentos térmicos, dependendo da composição química do material, da temperatura e do tempo, a martensita, por ser uma fase metaestável, pode-se decompor em produtos mais estáveis, como carbonetos, que podem induzir alterações indesejáveis nas propriedades dos aços supermartensíticos. Bonagani e Bathula e Kain (2018). Esses carbonetos podem ser ricos em ferro e cromo, por exemplo. A precipitação de carbonetos ricos em cromo resulta em regiões empobrecidas de cromo na interface carboneto/matriz, influenciando assim na estabilidade local do filme passivo. Esses locais com o filme passivo comprometido ficam então suscetíveis a corrosão localizada. Lei et al. (2016). Os aços inoxidáveis supermartensíticos, mesmo que apresentem considerável resistência aos processos de oxidação, podem sofrer ataques corrosivos localizados, que podem levar à perda de resistência e falhas nas estruturas.

Nesse contexto, o presente estudo analisa as características microestruturais obtidas por diferentes tratamentos térmicos e suas influências na corrosão localizada por pites do aço inoxidável supermartensítico 13%Cr, (Super 13%Cr) que foi investigada por polarização potenciodinâmica cíclica e pela técnica de pulso potencioestático. A microestrutura foi caracterizada por aplicação de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS) e ensaio de microdureza Vickers (HV). Esse estudo é de grande importância na investigação do comportamento desses aços em meios similares ao ambiente marinho, onde operam.

2. METODOLOGIA

2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO

A composição química do aço usado no estudo foi fornecida pelo fabricante como disposta na Tabela 1. A composição é balanceada com Ferro (Fe).

Tabela 1. Composição química (porcentagem em massa) do Aço inoxidável Super 13%Cr.

Al	C	Cr	Cu	Mn	Mo	N	Nb
0.0208	0.016	11.99	0.058	0.51	1.97	0.0128	0.026
Ni	P	S	Si	Ti	V		
6.05	0.011	0.0009	0.23	0.1667	0.045		

2.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

As amostras para tratamento térmico tiveram dimensão de 25 x 11 x 5mm e foram temperadas a 1050°C por 2 horas e resfriadas em água fria. Na sequência, algumas amostras foram submetidas a nenhum processo de revenido ou revenimento a 550°C ou 650°C por 2 horas e foram resfriados ao ar. Conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de tratamentos térmicos do aço Super 13%Cr.

Condições	Material	Têmpera (Resfriado a Água)	Revenido (Resfriado ao ar)
1			Nenhum revenimento
2	AISM-	1050°C - 2h	550°C – 2h
3	13%Cr		650°C – 2h

2.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

As microestruturas das amostras foram observadas por microscopia óptica (MO), usando um microscópio Olympus modelo BX51. A morfologia e composição dos precipitados foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) usando o equipamento de modelo TM 3000 da marca Hitachi. Nas análises de MO e MEV as amostras de aço tratadas foram lixadas até 1500 mesh e polidas com acabamento final em alumina 0,3 µm seguida 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, modelo XRD-6000 com radiação (Cu-K α) com ângulo de varredura (2 θ) na faixa de 35° a 110° e velocidade de análise de 2°/minuto. As amostras de dimensão 25 x 11 x 5mm foram lixadas até 1500 mesh e polidas com acabamento final em alumina 0,3 µm seguida de decapagem com HCl (PA) por aproximadamente 60 minutos.

2.4 ENSAIO DE DUREZA

Os ensaios de microdureza Vickers (HV) foram realizados nas amostras tratadas termicamente, usando o equipamento de microdureza Shimadzu (modelo DUH-211Se) com aplicação de uma carga de 300g. Foram realizadas 9 medições por amostra, sendo cada uma das amostras com dimensão de 25 x 11 x 5mm. Essas amostras foram lixadas até a lixa #1500 mesh e polidas com acabamento final em alumina 0,3 µm.

2.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Os testes eletroquímicos foram realizados usando o potenciostato-galvanostato modelo μ AUTOLAB tipo III e o software NOVA 1.11. Foi usada uma célula convencional de três eletrodos. No qual o contra eletrodo foi usado platina (Pt), eletrodo de referência foi usado calomelano saturado (ECS) e como eletrodo de trabalho (Et), os aços inoxidáveis supermartensíticos tratados termicamente.

Os eletrodos de trabalho de dimensões 25 x 11 x 5 mm, tratados termicamente, foram conectados a um fio de cobre e embutidos em resina epoxi. Antes de todos os experimentos os Et foram lixados até a lixa #1500 mesh, desengordurados com acetona e lavados com água destilada e secos com ar quente. Foram então cobertos com fita isolante líquida delimitando uma área exposta de 1cm². Em solução aquosa de 20% de NaCl e 10⁻³M tiosulfato de sódio desaerada por 4h com CO₂ a temperatura ambiente.

Antes dos ensaios o potencial de circuito aberto (OCP) foi estabilizado por 1 hora. A polarização potenciodinâmica cíclica foi realizada com uma velocidade de varredura de 1mV s⁻¹ de -100mV abaixo do OCP até um potencial quando a corrente atingir 1mA cm⁻² e então a varredura é revertida no sentido catódico até cruzar com a curva anódica.

Os testes de pulso potencioestático de onda quadrada (TPP) foram utilizados para avaliar o impacto do tratamento térmico na suscetibilidade a corrosão por pite no AISM 13%Cr. Em um típico ensaio de PPT a onda quadrada começa inicialmente em um baixo potencial E₁ por um certo tempo (t₁), no qual um filme passivo estável é formado na superfície da amostra, o potencial aplicado é então aumentado abruptamente para um potencial E₂, onde o pite pode iniciar aleatoriamente, este potencial é mantido por um certo tempo (t₂). O potencial foi ciclicamente alternando entre E₁ e E₂ durante todo o experimento de PPT. Para essa pesquisa E₁ foi -0,40mV e E₂ -0,1 mV ambos versus o eletrodo de calomelano saturado, t₂= t₁= 5s repetido por 13 vezes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 MICROESTRUTURA

O impacto dos efeitos microestruturais na suscetibilidade a corrosão e passivação dos aços pode ser muito complicado e difícil de se compreender. Ao analisar os efeitos microestruturais relacionados às condições de tratamentos térmicos é importante reconhecer que a estabilidade do filme passivo pode ser influenciada por uma grande variedade de elementos microestruturais. Sendo esses elementos, inclusões não metálicas, precipitados, diferentes estruturas de fases, tensões residual, entre outros. O tratamento de revenimento pode alterar de forma significativa essas variações microestruturais, e essas variações podem acarretando em mudanças composicionais do filme passivo.

De acordo com Macdonald (2010) e o modelo de defeitos pontuais (MDP), o processo que leva a quebra da passividade do filme protetor é a condensação das vacâncias de cátions na interface metal/filme passivo, mediante a um fluxo desse tipo de vacâncias através do filme passivo. Essas vacâncias de cátions que se formam na superfície do filme migram através dele para a interface metal/filme passivo. As vacâncias são então destruídas por injeção de cátions da matriz do metal. Mas esse processo é autocatalítico, e se o fluxo de vacâncias de cátions aumenta muito, e não são destruídas rapidamente por ejeção de cátions do substrato metálico, elas podem se condensar localmente, gerando tensões indesejáveis, que resultam na separação local desse filme com substrato metálico. Essa separação do filme com o metal resultará em uma falha do filme passivo, mancando a nucleação de um pite metaestável. Lu et al. (2016).

O MDP identifica as regiões do filme com alto fluxo de vacâncias de cátions como sendo os locais preferenciais para iniciação de um pite metaestável, devido à alta difusividade dessas vacâncias nesses locais Macdonald (2010). Essas regiões com maior fluxo de vacâncias são locais de alta desordem estrutural local do filme passivo. Essa desordem é causada por locais com descontinuidade

microquímica na matriz metálica. Os locais de descontinuidade são pontos de interseção do filme com precipitados, inclusões, limites de grão ou limites de fases. Esses locais de descontinuidade na microestrutura geram mudanças químicas locais no filme protetor formado, que podem ser regiões de transporte de íons e vacâncias que, por sua vez, influenciam diretamente no comportamento de quebra do filme passivo. Com base nessas considerações os fatores composicionais induzidos pela microestrutura são enfatizados na interpretação do efeito do tratamento térmico neste estudo.

A Figura 1 mostra a microestrutura das amostras tratadas termicamente. Essas amostras apresentaram uma estrutura típica de martensita em ripas, como esperado para aços com baixos teores de carbono. A Figura 1 a exibe a microestrutura do aço temperado, que constitui-se de pacotes de ripas de martensita, que se formaram a partir do contorno de grão austenítico prévio. Os pacotes de martensita são compostos por vários blocos paralelos de martensita em ripas. É observado também a presença de precipitados presentes na microestrutura do aço, como mostrado em vermelho tracejado.

As Figura 1 b e c apresentam a microestrutura das amostras revenidas a 550°C e 650°C, respectivamente, que constituem de martensitas em ripas e pequenos precipitados. A Figura 1 c mostra a microestrutura dos corpos de prova revenidos a 650°C que exibem um refinamento das ripas de martensita se comparado aos demais aços, resultado similar ao obtido por Lei et al. (2016) e Duarte (2017). Não foi observada a presença de ferrita- δ em nenhuma das condições em estudo.

Figura 1. Micrografias realizadas no microscópio ótico para as diferentes condições estudadas: a) temperada a 1050°C por 2h b) revenida a 550°C por 2h c) revenida a 650°C por 2h. Ataque com reativo Vilella.

A Figura 2 apresenta os precipitados encontrados com aumento de 500x. Pode se observar na Figura 2 a que a amostra temperada apresenta um volume maior de precipitados, os quais se formam preferencialmente próximos as ripas de martensita e em regiões de descontinuidades. A Figura 2 b exibe a microestrutura da amostra revenida à 550°C com precipitados de geometria cúbica, formados próximos às ripas de martensita revenida, possuem também maior dimensão se comparados aos demais aços. Os precipitados presentes na amostra revenida à 650°C são mostrados na Figura 2 c, na qual pode-se observar uma menor densidade de precipitados de pequena dimensão, espaçados na matriz.

Figura 2. Micrografias realizadas no microscópio eletrônico de Varredura para as diferentes condições estudadas: a) temperada a 1050°C por 2h b) revenida a 550°C por 2h c) revenida a 650°C por 2h. Ataque com reativo Vilella.

Além da estrutura martensítica desses aços é esperada a presença de austenita reversa, proveniente do tratamento de revenido a temperaturas superiores à temperatura de austenitização do aço, esta fase se precipita finamente entre as ripas de martensita revenida. A austenita proveniente do tratamento de revenido é importante no sentido de que, essa fase pode se formar nas regiões adjacentes aos carbonetos ricos em cromo que são deletérios a estabilidade do filme passivo. Segundo estudo realizado por Lei et al. (2016), em condições similares a desse estudo, a presença de austenita reversa reduziu a extensão das regiões empobrecidas de cromo acarretando em uma melhoria na estabilidade do filme passivo.

Os resultados de DRX dos corpos de prova tratados estão mostrados na Figura 3. As amostras temperadas, revenidas a 550° C e 650° C mostraram somente picos de difração de martensita. O que

indica que nessas temperaturas não se formaram austenita reversa, pelo menos não em quantidades suficientes para ser observada por esse método. Isso pode significar que a austenita formada durante o revenimento foi transformada em nova martensita após o resfriamento. Por tanto, a microestrutura dos aços revenidos em estudo é composta por martensita revenida e não revenida (martensita nova).

Figura 3. Difração de raios-X dos aços Super 13%Cr com diferentes tratamentos térmicos.

Nas amostras revenidas à 550°C e 650°C foram observadas partículas com morfologia característica de nitretos e carbonitretos de titânio/vanádio (N,C)(Ti,V) nas ripas de martensita, confirmadas pelos EDS, mostrado na Figura 4. Esses precipitados se formam em altas temperaturas, durante e após a solidificação. Os carbonitretos de titânio normalmente apresentam tamanhos grosseiros e na microscopia ótica, uma coloração avermelhada típica de carbonitretos. O titânio é formador de carbonitretos muito estáveis Ti(C,N) que, segundo Rodrigues et al. (2007) tem influência positiva nas propriedades de resistência à corrosão pois limitam a precipitação de carbonitretos ricos em cromo e molibdênio, que podem induzir uma redução da resistência à corrosão e provocar endurecimento secundário durante o revenimento. Já a influência dos nitretos e carbonitretos de vanádio não está clara na literatura.

As propriedades do filme passivo representam um fator chave na determinação da suscetibilidade a corrosão localizada por pites. A composição desse filme varia de acordo com a microestrutura subjacente. Nesse sentido, pode-se dizer que essas alterações microestruturais, como refinamento da microestrutura, tamanho e composição de precipitados podem induzir a formação do filme com diferentes capacidades de proteção.

Figura 4. Imagens de EDS a) Temperado b) Revenido à 550°C c) Revenido à 650°C.

3.2 ENSAIOS DE DUREZA

Os resultados de microdureza estão dispostos na Figura 5. Pode-se observar que a amostra revenida a 550 °C possui maiores valores de microdureza devido ao fenômeno de endurecimento secundário, provocados por finos carbeto de molibdênio. Com o aumento da temperatura de revenimento para 650 °C os valores de microdureza reduzem, isso se deve principalmente ao revenimento mais acentuado da martensita nessa temperatura, permitindo alívio das tensões internas, redução da densidade de deslocamentos e formação de precipitados.

Figura 5. Resultados de microdureza das amostras tratadas termicamente.

3.3 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

3.3.1 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA (PPC)

A Figura 6 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica cíclica (PPC) em solução de 20% NaCl, 10⁻³M tiosulfato de sódio, saturada com CO₂. Pode se observar a capacidade de passivação desses aços em ambiente extremamente agressivo. Os parâmetros eletroquímicos correspondentes são calculados e os resultados são listados na Tabela 3. A amostra temperada apresentou valores de potencial de corrente zero (E_{CZ}) mais baixos -494,2 mV, e a amostra revenida à 550°C exibiu E_{CZ} mais positivos -474,6 mV seguido da amostra revenida à 650°C E_{CZ} de -484,6 mV. A amostra revenida à 650°C exibiu maiores potenciais de pite -228,3 mV, seguida da temperada, -253,9 mV e da revenida à 550°C com potenciais de pite de -299,4 mV. Enquanto isso a amostra revenida à 650°C apresentou maior potencial de passivação 254,7 mV, seguido do temperado 240,3 mV e o revenido à 550°C de 177,9 mV, no entanto, o aço da amostra revenida à 550°C obteve menor densidade de corrente passiva (j_p). Outro dado importante que pode ser obtido das curvas de polarização cíclica (Figura 6) é o potencial de repassivação (E_{pr}), no qual o aço revenido à 550°C possui maior potencial de repassivação de -407,3 mV, o temperado possuindo E_{pr} -419,5 mV e o revenido à 650°C possuindo o menor dos potenciais, E_{pr} -424,8 mV.

Nota-se que a amostra temperada à 650°C possui melhor resistência à corrosão por pites, mas a amostra revenida à 550°C possui maior habilidade de repassivação e densidade de correntes menores em todos os pontos. O aço temperado mesmo que com bom desempenho a corrosão por pites não é usual em projetos de engenharia, devido a seus baixos valores de ductilidade e, portanto,

os AISM para aplicação no setor de óleo e gás são normalmente revenidos subsequente à têmpera para obtenção de boa combinação de resistência a corrosão e propriedades mecânicas. Lei et al (2016).

A morfologia de superfície das amostras, após o ensaio de polarização cíclica, são exibidas na Figura 7. A amostra de aço temperado (Figura 7 a) exibiu uma menor densidade de pites. A amostra revenida à 550 °C (Figura 7 b) apresentou pites maiores e de geometrias diversas, estas características são devido à continua iniciação e crescimento de pites existentes. A amostra revenida a 650 °C (Figura 7 c) apresentou um maior volume de pites com diâmetros similares, o que indica que todos eles se formaram em um curto espaço de tempo. Os diversos mecanismos de nucleação e crescimento de pites podem ser devidos à presença e refinamento dos carbonitreto de titânio e vanádio.

Figura 6. Curvas PPC amostras super 13%Cr com diferentes tratamentos térmicos.

Figura 7. Morfologia das amostras após ensaio de PPC. a) Temperado b) Revenido 550°C c) Revenido 650°C.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos das amostras de super 13%Cr com diferentes tratamentos em ambiente agressivo.

Condição	OPC (E_{cz}) [mV]	Potencial de Pite (E_{pite}) [mV]	Densidade de corrente E_{pite} (j_p) [A/cm^2]	Log i (OCP + 50 mV) [A/cm^2]	Domínio de Passivação [mV]	Potencial de Repassivação (E_{pr}) [mV]
Temperada	-494,2	-253,9	1,0104E-5	2,0053e-6	240,3	-419,5
Revenida à 550°C	-474,6	-299,4	7,834E-6	1,2662E-6	177,9	-407,3
Revenida à 650°C	-484,6	-228,3	1,0257E-5	1,5643E-6	257,4	-424,8

3.3.2 PULSO POTENCIOSTÁTICO

A Figura 8 exibe as curvas de potencial e densidade de corrente por tempo dos testes de pulso potencioestático (TPP).

Figura 8. Curvas de TPP para Super 13%Cr: a) Curva de potencial por tempo; b), c) e d) curvas de corrente por tempo das amostras temperada, revenida a 550°C e revenida a 650°C, respectivamente.

Quando o potencial é aumentado abruptamente de -400 mV para -100 mV, os picos de transição de densidade de corrente para cada amostra são observados. Nota-se que as densidades de corrente retornam rapidamente para os valores originais e permanecem estáveis até a alteração de potencial de E_2 para E_1 . A transição de densidade decorrente em experimentos com TPP foi relatada por Lei et al. (2016) em um aço supermartensítico 13%Cr. Esse ensaio permite observar o processo de pite e comparar a amplitude dos picos de corrente. Conforme Lei et al. (2016) os picos com maiores valores de densidade de corrente em resposta a aplicação do potencial mais positivo, estão relacionados a uma combinação de reações, como eletrodissolução, crescimento do filme passivo e carregamento capacitivo da dupla camada elétrica. Enquanto os picos de baixa densidade de corrente em resposta a aplicação de potenciais mais negativos, são resultado de processos de eletro-redução dos íons metálicos, dissolução do filme passivo, a descarga da capacitância.

A ordem das amplitudes dos picos de densidade de corrente são temperado $> 650^\circ\text{C} > 550^\circ\text{C}$ o que indica uma maior probabilidade de iniciação de pites metaestáveis nessa ordem, para esses aços. Esses valores também estão de acordo com os valores de potenciais de repassivação mostrados na Tabela 3. O fato que a corrente decai para um valor comum independente do potencial é previsto pelo modelo de defeitos de pontos (MDP). Macdonald (2010), Lu et al. (2016).

O aço revenido a 550°C mesmo que com desempenho inferior, conforme os ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica dentre as condições estudadas, apresentou maior habilidade de repassivação e menor transição de densidade de correntes. Portanto, essa temperatura de revenido mesmo que com menores potências de pites e menor domínio passivo apresentou menores eventos de pites metaestáveis segundo os testes de pulsos potencioestáticos.

Com o aumento da temperatura de revenimento houve um ganho de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis super 13%Cr, comportamento semelhante ao observado por Lei et al. (2016). Essa melhora pode-se de dar devido aos precipitados ricos em titânio que limitam a formação de carbonetos ricos em cromo que são deletérios ao filme passivo. Na amostra revenida à 650°C esses precipitados se formaram mais espaçados e com menores dimensões e, portanto, com menor extensão das regiões pobres em cromo, já que nas regiões de precipitados também houveram uma diminuição dos teores de cromo se comparados a matriz.

4. CONCLUSÕES

Os aços inoxidáveis supermartensíticos com diferentes tratamentos térmicos foram analisados em ambiente agressivo na presença de CO_2 e H_2S . O aço inoxidável supermartensítico 13%Cr com diferentes tratamentos térmicos exibiu habilidade de passivação em ambiente agressivo. A resistência à pites desses aços pode ser fortemente afetada por mudanças microestruturais induzidas por tratamentos térmicos.

O aço revenido à 550°C mesmo que com menos desempenho em relação à corrosão por pite, relatado nos ensaios de polarização cíclica, exibiu maiores potenciais de repassivação e menores transição de densidades de corrente, o que foi comprovado pela técnica de TPP e, portanto, esse aço mostrou-se com maior habilidade de repassivação de pites metaestáveis. Assim como menores eventos de pites metaestáveis.

Com o aumento da temperatura de revenimento o aço em estudo apresentou um ganho de resistência à corrosão localizada por pites, que se deu pelo refino dos precipitados ricos em titânio. Estes precipitados limitaram a formação de carbonetos ricos em cromo, reduzindo assim as regiões de

depleção de cromo e aumento da estabilidade do filme passivo. O aço revenido à 650 °C mesmo sem austenita reversa em sua microestrutura apresentou maior resistência ao pite.

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.
- 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, 123 p., 2017.
- HENKE, S. L., “Efeito da Soldagem Plasma Pulsada na Microestrutura e Resistência à Fadiga de um Aço Inoxidável Supermartensítico”. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Paraná. 120p., 2010.
- 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.
- LU, P.; ENGELHARD, G. R.; KURSTEN, B.; MACDONALD, D. D. The Kinetics of Nucleation of Metastable Pits on Metal Surfaces: The Point Defect Model and Its Optimization on Data Obtained on Stainless Steel, Carbon Steel, Iron, Aluminum and Alloy-22. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 163, n. 5, p. C156–C163, 2016.
- MACDONALD, D. D. The Point Defect Model for Bi-Layer Passive Films. Center for Advanced Materials, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, v. 139, n. 12, p. 123–144, 2010.
- 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.
- MORAIS, J. M. Petróleo em Águas Profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore, Brasília, Brasil, 421 p., 2013.
- ROBERGE, P. R. Handbook of Corrosion Engineering. Nova York, EUA, 1107p., 2000.
- RODRIGUES, C. A. D.; LORENZO, P. L. D.; SOKOLOWSKI, A.; BARBOSA, C. A.;
- ROLLO, J. M. A. Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 460–461, p. 149–152, 2007.

SCHVARTZMAN, M.; ESTEVES, L.; LOPES, R. D.; CAMPOS, W. R. C. Pitting Corrosion of Supermartensitic Stainless Steel in Chloride Solutions Containing Thiosulfate or H₂S. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 27, n. 7, p. 3723–3730, 2018.

SOUZA, R. C.; SANTOS, B. A. F.; GONSALVES, M. C.; MENDES JÚNIOR, E. P.; SIMÕES, T. A.; OLIVEIRA, J. R.; VAZ, G. L.; CALDEIRA, L.; GOMES, J. A. C. P.; BUENO, A. H. The role of temperature and H₂S (thiosulfate) on the corrosion products of API X65 carbon steel exposed to sweet environment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 180, p. 78–88, 2019.

TSUJIKAWA, S.; MIYASAKA, A.; ANDO, S.; SHIBATA, T.; HARUNA, T.; KATAHIRA, M.; YAMANE, Y.; AOKI, T.; YAMADA, T. Alternative for evaluating sour gas resistance of low-alloy steels and corrosion-resistant alloys. *Corrosion*, v. 49, n. 5, p. 409–419, 1993.

YAN, W.; ZHU, P.; DENG, J. Corrosion behaviors of SMSS 13Cr and DSS 22Cr in H₂S/CO₂-oil-water environment. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 11, p. 9542–9558, 2016.

EVALUATION OF INFLUENCE OF HEAT TREATMENTS ON SUSCEPTIBILITY PITTING CORROSION OF SUPER 13% CR MARTENSITIC STAINLESS STEEL IN MEDIUM CONTAINING CO₂ AND H₂S

Pâmela Tairine Livramento dos Santos⁽¹⁾ (pamelasantos.mec@gmail.com), Filipe Augusto de Faria Cunha⁽¹⁾ (filipe.cunha2011@hotmail.com), Rhuan Costa Souza⁽¹⁾ (rhuanmecufs@gmail.com),
Jefferson Rodrigues de Oliveira⁽²⁾ (jefferson.rodrigues@petrobras.com.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 - MG

⁽²⁾ Centro de pesquisa da Petrobrás – CENPES – Avenida Horácio Macedo, 970 – Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ

ABSTRACT: *The super 13%Cr martensitic stainless steel has shown good combination of mechanical properties and corrosion resistance, thereby they are commonly used in oil and gas industry, mainly in environments considered as aggressive due to the presence of toxic gases like CO₂ and H₂S. Therefore, these steels are exposed to corrosion processes like pitting corrosion. This corrosion process leads to failures at the passive film and they can occur due to several reasons, the most important of them is the microstructure for these metals. The microstructure can be modified and improved by heat treatments. In this paper was studied the influence of heat treatments in the microstructure and also in the pitting corrosion process in super 13%Cr martensitic stainless steel, the experiments were performed in a solution constituted by 20% NaCl, 10⁻³ M sodium thiosulfate and saturated with CO₂. Both the microstructure and the morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), hardness Vickers (HV), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS). The pitting corrosion was analyzed using cycle potentiodynamic polarization and potentiostatic pulse. The alloy tempered at 650°C had the best pitting corrosion resistance, even without the detection of reversed austenite, this happened because of the microstructure for this metal and for that reason it had the best passive film stability. The specimen tempered at 550 °C did not have a satisfactory performance at potentiostatic pulse, although this material had the highest repassivation potential and also the highest capacity to recover its passive film stability.*

KEYWORDS: *Martensitic stainless steel, Heat treatment, Pitting corrosion, Tempered.*