

**CAROLINA PASSANANTE**

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇO INOXIDÁVEL  
SUPERMARTENSÍTICO (13Cr-6Ni-Ti) EM MEIOS CONTENDO  
CLORETO, SULFATO E SULFETO DE HIDROGÊNIO**

**SÃO PAULO  
2014**

|                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Departamento de Engenharia<br>Metalúrgica e de Materiais da<br>Escola Politécnica da USP |
|------------------------------------------------------------------------------------------|

**CAROLINA PASSANANTE**

**RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇO INOXIDÁVEL  
SUPERMARTENSÍTICO (13Cr-6Ni-Ti) EM MEIOS CONTENDO  
CLORETO, SULFATO E SULFETO DE HIDROGÊNIO**

Trabalho Final de graduação  
apresentado ao Departamento de  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
da Escola Politécnica da Universidade  
de São Paulo.

Área de concentração:  
Engenharia Metalúrgica

Orientadora:  
Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros

**SÃO PAULO**

**2014**

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à *Villares Metals* pela doação das amostras de aço VSM13A para a realização deste trabalho de formatura, em especial ao Engenheiro Rodrigo César Nascimento Liberto pela intermediação desta doação e acompanhamento do projeto, assim como o auxílio dado através do fornecimento de dados técnicos do material e a prontidão quanto ao esclarecimento de dúvidas.

Agradeço também aos membros do LPE/PMT: à Prof. Dra. Neusa Alonso-Falleiros pelos anos de acompanhamento e orientação, sempre solícita, disposta e interessada no andamento dos trabalhos e no esclarecimento de dúvidas. Sob sua orientação, alcancei conhecimentos que jamais obteria apenas em sala de aula, o que certamente possibilitou meu crescimento profissional; ao técnico Antonio Livio da Silva Nunes, pela imprescindível ajuda laboratorial, ensinando-me com paciência a lidar com a rotina de ensaios e pesquisas do nosso laboratório; aos colegas de laboratório, José Wilmar Calderón Hernández e Duberney Hincapie Ladino, pelo apoio tanto experimental quanto técnico, e principalmente pelo companheirismo.

Agradeço aos amigos sinceros obtidos ao longo desta graduação, que estiveram ao meu lado durante os melhores e piores momentos, que me ajudaram a encarar os desafios e as dificuldades encontradas durante o curso, principalmente durante a realização deste trabalho.

Agradeço aos Engenheiros e amigos Victor Caso Moreira e Arthur Seiji Nishikawa, exemplos à minha formação acadêmica e anseios profissionais, com os quais aprendi valores inestimáveis, tanto pessoais quanto profissionais.

Por fim, e acima de tudo, agradeço à família por todo o apoio e escolta, não só durante este curso de graduação, mas durante a construção de todos os estágios da minha vida.

## RESUMO

O desenvolvimento da exploração mundial de petróleo, estimulado pelos poços recentemente encontrados, exige materiais cada vez mais resistentes, tanto em propriedades mecânicas quanto de resistência à corrosão. Neste contexto, os aços inoxidáveis supermartensíticos, com teores de carbono abaixo de 0,02% e, portanto, com boas propriedades de soldabilidade, vêm sendo estudados e aplicados amplamente na indústria de óleo e gás. Estes aços possuem, de modo geral, boa resistência mecânica, porém baixos teores de cromo, o que diminui sua resistência à corrosão em relação a outros aços inoxidáveis. Torna-se necessário, então, o estudo de seu comportamento em meios agressivos, principalmente contendo íons cloreto e sulfeto, tal como nos ambientes de extração de petróleo.

Neste trabalho de formatura, estudou-se o comportamento de um aço inoxidável supermartensítico (13Cr-6Ni-2Mo-Ti) em meios contendo cloreto, com e sem adições de sulfato, naturalmente aerados e desaerados; e meio contendo cloreto, desaerado e saturado com gás  $H_2S$ . O trabalho dividiu-se basicamente em quatro etapas, sendo elas: (i) ensaios para determinação do grau de sensitização em diferentes temperaturas de revenimento; (ii) determinação da influência da temperatura de revenimento sobre a resistência à corrosão por pite em eletrólitos naturalmente aerados, (iii) efeito da desaeração no potencial de pite e, por fim, (iv) efeito da presença de sulfeto de hidrogênio na corrosão por pite. Ambos os ensaios (sensitização e corrosão por pite) foram realizados através de polarização potenciodinâmica, com aparelhagem disponível no LPE / PMT – EPUSP.

Para as temperaturas de revenimento estudadas, 570°C e 600°C, constatou-se que esta diferença não influenciou na resistência à corrosão por pite dos aços. Quanto à desaeração dos eletrólitos, obteve-se como resultado que a ausência de oxigênio aumenta em aproximadamente 50 mV o potencial de pite, enquanto que o potencial de corrosão apresentou tendência de diminuição. A adição de sulfato aos eletrólitos naturalmente aerados e desaerados, contendo cloreto, mostrou-se muito eficaz em aumentar a resistência à corrosão por pite do aço 13Cr-6Ni-Ti, aumentando significativamente o potencial de pite quando a concentração de sulfato atingia 0,6M  $Na_2SO_4$ , em meio contendo 0,6M NaCl. Quanto aos ensaios com presença de  $H_2S$ , houve uma queda brusca no potencial de pite, de

aproximadamente 300 mV, tornando o aço muito mais susceptível à corrosão por pite. Por fim, os ensaios de sensibilização revelaram que o aço revenido a 600°C é mais susceptível à corrosão intergranular do que o revenido a 570°C, sendo as regiões de contorno de ripas de martensita atacadas preferencialmente.

Com base nos resultados, concluiu-se que ambas as temperaturas de revenimento não influenciaram a resistência à corrosão por pite em eletrólitos naturalmente aerados e desaerados, que a desaeração do eletrólito possibilitou um leve aumento no potencial de pite, que a adição de sulfato de sódio é capaz de inibir significativamente a corrosão por pite e que a corrosão intergranular é levemente maior para o revenimento de 600°C. Concluiu-se ainda que a presença de sulfeto torna o aço supermartensítico 13Cr-6Ni-Ti muito mais susceptível à corrosão localizada.

**Palavras-chave:** aço inoxidável supermartensítico; cloreto; sulfato; desaeração; H<sub>2</sub>S; corrosão por pite; revenimento, sensibilização.

## ABSTRACT

The worldwide development of the oil exploration, mainly due to recently discovered wells, requires new resistant materials, both in mechanical and corrosion properties. In this context, supermartensitic stainless steels, with carbon contents below 0.02%, what means good weldability properties, have been studied and applied widely in the oil and gas industry. These steels generally show good mechanical strength, but the low chromium content reduces its corrosion resistance related to other stainless steels. Thus, it is necessary to study its behavior in aggressive media, mainly containing chloride and sulfide ions, as the oil extraction environments.

In this work, the behavior of a supermartensitic stainless steel (13Cr-2Mo-6Ni-Ti) in different conditions was studied: i) chloride containing electrolyte, naturally aerated (with and without additions of sulfate); ii) chloride containing electrolyte, de-aerated (with and without additions of sulfate); iii) chloride containing electrolyte, de-aerated and saturated with H<sub>2</sub>S gas. The work was basically divided into four stages, namely: i) experiments for determining the degree of sensitization in different tempering temperatures; ii) determining the influence of tempering temperature on the pitting corrosion resistance in naturally aerated electrolyte, iii) effect of oxygen absence on the pitting potential and, finally, iv) effect of hydrogen sulfide on pitting corrosion. Both experiments (sensitization and pitting) were performed by potentiodynamic polarization, with equipment available in LPE/PMT-EPUSP.

For both tempering temperatures studied, it was found that the difference did not affect the resistance to pitting corrosion of steels. For the de-aerated electrolyte, it was found that the lack of oxygen increases the pitting potential (about 50 mV), while the corrosion potential showed a decreasing tendency. The addition of sulfate to naturally aerated and de-aerated electrolyte showed to be very efficient in increasing pitting corrosion resistance of 13Cr-6Ni-Ti steel, significantly increasing the pitting potential when the sulfate concentration reached 0.6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, in medium containing 0.6M NaCl. For the experiments with H<sub>2</sub>S saturation, there was a drop on pitting potential of approximately 300 mV, making the steel more susceptible to pitting corrosion. Finally, the sensitization tests showed that the steel tempered at 600°C is

more susceptible to intergranular corrosion than the tempered at 570°C, with the martensite laths boundaries attacked preferentially.

With these results, it was concluded that both tempering temperatures did not influence the pitting corrosion resistance in aerated and de-aerated electrolytes, that the electrolyte de-aeration allowed a slight increase in pitting potential and the addition of sodium sulfate inhibits the pitting corrosion; for intergranular corrosion, the tempering at 600°C showed the highest degree of sensitization. It was also concluded that the presence of sulfide makes supermartensitic 13Cr-6Ni-Ti steel more susceptible to localized corrosion.

**Keywords:** supermartensitic stainless steel; chloride, sulfate; de-aeration; H<sub>2</sub>S; pitting corrosion; tempering; sensitization.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para o Cromo [22]. (a) Região de imunidade do metal; (b) Região de passivação do metal; (c) Região de corrosão do metal. ....                                                                                                                                                                | 25 |
| Figura 2 – Dimensões e sentido de laminação de uma das chapas VSM13A. ....                                                                                                                                                                                                                                                   | 32 |
| Figura 3 - Representação esquemática de desaeração do eletrólito. (a) célula intermediária para desaeração por horas. (b) célula final de trabalho.....                                                                                                                                                                      | 33 |
| Figura 4 – Aparato experimental utilizado para os ensaios de determinação do potencial de pite através de polarização potenciodinâmica. Laboratório de Processos Eletroquímicos – PMT/EPUSP. ....                                                                                                                            | 35 |
| Figura 5 – Observação das inclusões para as duas amostras, revenidas a 570°C (à esquerda) e 600°C (à direita). Imagens feitas em microscópio ótico, polidas com pasta de diamante até 1µm. Aumento de 100x. ....                                                                                                             | 36 |
| Figura 6 - Microscopia ótica das amostras revenidas a (a) 570°C e (b) 600°C. Nota-se estrutura martensítica, bem como os contornos de grão da antiga austenita; também são observadas partículas de nitreto de Ti. Ataque eletroquímico com solução 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,005M KSCN; aumento de 500x. .... | 37 |
| Figura 7 – Mesma amostra da figura anterior. (a) Microscopia Eletrônica de Varredura. Amostra revenida a 600°C. (b) EDS indicando um precipitado de TiN....                                                                                                                                                                  | 38 |
| Figura 8 – Curvas de polarização potenciodinâmica típica para a obtenção do potencial de pite das amostras revenidas a 570°C em quatro diferentes eletrólitos. Potencial de pite medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Condição: naturalmente aerada. ....                                             | 39 |
| Figura 9 – Curvas de polarização potenciodinâmica típica para a obtenção do potencial de pite das amostras revenidas a 600°C em quatro diferentes eletrólitos. Potencial de pite medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Condição: naturalmente aerada. ....                                             | 40 |
| Figura 10 - Potencial de pite em função do teor de sulfato para as amostras das chapas revenidas a 570°C e 600°C. Potencial de pite medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Condição: eletrólito naturalmente aerado.....                                                                                      | 41 |
| Figura 11 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a obtenção do potencial de pite das amostras revenidas a 570°C em eletrólito 0,6M NaCl. Condição: eletrólito desaerado. ....                                                                                                                                         | 42 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 12 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a obtenção do potencial de pite das amostras revenidas a 570°C em eletrólito 0,6M NaCl + 0,6M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Condição: eletrólito desaerado.....                                                                                                                                | 43 |
| Figura 13 – Comparação dos potenciais de pite obtidos para eletrólitos desaerados e naturalmente aerados, com teor fixo de 0,6M NaCl, em função do teor de sulfato...44                                                                                                                                                                                    | 44 |
| Figura 14 - Curva de polarização potenciodinâmica típica para a obtenção do potencial de pite da amostra revenida a 570°C em eletrólito 0,6M NaCl saturado em H <sub>2</sub> S.....                                                                                                                                                                        | 45 |
| Figura 15 – Curvas características dos ensaios de DL-EPR para obtenção do grau de sensitização das amostras revenidas a 570°C e 600°C. Eletrólito de ensaio: 1,0M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,005M KSCN. Potencial medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado. ....                                                                       | 46 |
| Figura 16 – Imagem representativa da interface metal-baquelite das amostras após ensaios de corrosão. Nota-se que a interface está íntegra e nota-se a presença de um pite. Aumento de 500x.....                                                                                                                                                           | 47 |
| Figura 17 – Pites nucleados nas amostras ensaiadas com eletrólito naturalmente aerado de 0,6M NaCl + 0,6M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Microscópio ótico, aumento de 200x. Amostra assim como ensaiada. (a) 570°C; (b) 600°C. ....                                                                                                                    | 48 |
| Figura 18. Pites nucleados nas amostras ensaiadas com eletrólito desaerado. Microscópio ótico, aumento de 200x. Amostra assim como ensaiada. (a) 0,6M NaCl, temperatura de revenimento: 570°C; (b) 0,6M NaCl + 0,6M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , temperatura de revenimento: 570°C.....                                                               | 48 |
| Figura 19. Pites nucleados na interface metal-baquelite das amostras ensaiadas com eletrólito contendo 0,6M NaCl + 0,6M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , desaerado. Nestes casos, as curvas de polarização foram descartadas. Microscópio ótico, aumento de 200x. ....                                                                                    | 48 |
| Figura 20. Morfologia da corrosão nas amostras ensaiadas com eletrólito contendo 0,6M NaCl, desaerado e saturado com gás H <sub>2</sub> S. Amostra assim como ensaiada. Nota-se presença de um produto, que apresentava cor castanho. Nota-se ainda a presença de corrosão localizada, tipo pite, nos dois casos. Microscópio ótico, aumento de 1000x..... | 49 |
| Figura 21 – Análise por EDS da matriz da amostra ensaiada em meio saturado em H <sub>2</sub> S, indicando a presença principalmente de: Fe, Ni, Mo, S, Ti, Cr e Mn. ....                                                                                                                                                                                   | 50 |
| Figura 22 – Análise por EDS da cavidade de um pite, mostrando a presença marcante de S. ....                                                                                                                                                                                                                                                               | 50 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 23 – Imagens de Microscopia Eletronica de Varredura. Amostras assim como ensaiadas. Eletrólito 1,0M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,005M KSCN. (a) amostra revenida a 570°C. (b) amostra revenida a 600°C. ....                                                                                           | 51 |
| Figura 24 – Gráfico comparativo das curvas de polarização para os quatro eletrólitos utilizados, na condição naturalmente aerada. Amostras revenidas a 570°C. Potencial medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Nota-se que o potencial de pite aumenta com a concentração de sulfato.....            | 53 |
| Figura 25 – Gráfico comparativo das curvas de polarização para os quatro eletrólitos utilizados, na condição naturalmente aerada. Amostras revenidas a 600°C. Potencial medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Como no caso anterior, o potencial de pite aumenta com a concentração de sulfato..... | 53 |
| Figura 26 – Comparação, para os quatro eletrólitos naturalmente aerados utilizados, das curvas de polarização obtidas para cada temperatura de revenimento. Potencial medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado. ....                                                                                    | 54 |
| Figura 27 – Imagem obtida por microscópio ótico, aumento de 50x. Amostras assim como ensaiadas. (a) Pites nucleados em uma amostra com eletrólito naturalmente aerado. (b) Pites nucleados em uma amostra com eletrólito desaerado, saturado em H <sub>2</sub> S.....                                               | 59 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Composição química do aço supermartensítico VSM13A, cedida pela Villares Metals no ato de doação das amostras. (Porcentagem em massa.) .....                                                                                                                           | 31 |
| Tabela 2 – Eletrólitos utilizados para a determinação do potencial de pite, variando-se a concentração de íons sulfato. ....                                                                                                                                                      | 33 |
| Tabela 3– Potenciais de Pite das cinco amostras revenidas a 570°C ensaiadas para cada eletrólito com os valores médios obtidos e seus respectivos desvios padrão. Condição: naturalmente aerada. ....                                                                             | 39 |
| Tabela 4 - Potenciais de Pite das cinco amostras revenidas a 600°C, ensaiadas para cada eletrólito, com os valores médios obtidos e seus respectivos desvios padrão. Condição: naturalmente aerada. ....                                                                          | 40 |
| Tabela 5 - Potenciais de Pite das amostras revenidas a 570°C, ensaiadas para o eletrólito 1 (0,6M NaCl) e eletrólito 4 (0,6M NaCl + 0,6M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), com os valores médios obtidos e seus respectivos desvios padrão. Condição: eletrólito desaerado. .... | 44 |
| Tabela 6 – Potenciais de pite para amostras ensaiadas em eletrólito saturado com H <sub>2</sub> S. ....                                                                                                                                                                           | 45 |
| Tabela 7. Correntes de ativação ( $I_a$ ), reativação ( $I_r$ ) e cálculo do Grau de Sensitização ( $GS = I_r/I_a$ ) para as amostras revenidas a 570°C e 600°C. Eletrólito: 1,0M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,005M KSCN .....                                              | 46 |

## SUMÁRIO

|       |                                                                    |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....                                    | 15 |
| 2     | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                         | 17 |
| 2.1   | AÇOS INOXIDÁVEIS: CONCEITOS E HISTÓRIA.....                        | 17 |
| 2.2   | AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS: FAMÍLIA 13Cr.....             | 18 |
| 2.2.1 | Martensita: formação, revenimento e conceitos termodinâmicos ..... | 19 |
| 2.2.2 | Propriedades Físicas .....                                         | 22 |
| 2.3   | CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS.....               | 24 |
| 2.3.1 | Eletroquímica e corrosão .....                                     | 24 |
| 2.3.2 | Corrosão por Pite.....                                             | 26 |
| 2.3.3 | Sensitização .....                                                 | 28 |
| 2.3.4 | Corrosão em meios ácidos .....                                     | 29 |
| 3     | OBJETIVO .....                                                     | 30 |
| 4     | MATERIAIS E MÉTODOS .....                                          | 31 |
| 4.1   | Chapas de aço inoxidável supermartensítico – VSM13A.....           | 31 |
| 4.2   | Eletrólitos .....                                                  | 32 |
| 4.3   | Preparação das amostras .....                                      | 34 |
| 4.4   | Ensaio de polarização .....                                        | 34 |
| 4.5   | Microscopia .....                                                  | 35 |
| 5     | RESULTADOS.....                                                    | 36 |
| 5.1   | Metalografia .....                                                 | 36 |
| 5.2   | Ensaio de Polarização Potenciodinâmicas.....                       | 38 |
| 5.2.1 | Eletrólitos Naturalmente Aerados .....                             | 38 |
| 5.2.2 | Eletrólitos Desaerados.....                                        | 41 |
| 5.2.3 | Eletrólito saturado com H <sub>2</sub> S.....                      | 45 |
| 5.3   | Determinação do Grau de Sensitização.....                          | 46 |

|     |                                                                                                            |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.4 | Morfologia da corrosão por pites e intergranular .....                                                     | 47 |
| 6   | DISCUSSÃO .....                                                                                            | 52 |
| 6.1 | Influência do teor de sulfato sobre o potencial de pite .....                                              | 52 |
| 6.2 | Influência da temperatura de revenimento sobre o potencial de pite em eletrólito naturalmente aerado ..... | 54 |
| 6.3 | Efeito da desaeração sobre o potencial de pite .....                                                       | 57 |
| 6.4 | Influência do H <sub>2</sub> S sobre o potencial de pite.....                                              | 59 |
| 7   | CONCLUSÕES .....                                                                                           | 61 |
| 8   | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....                                                                     | 63 |
| 9   | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                                                           | 64 |

# 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Em um cenário altamente dependente de fontes de energia, a extração de petróleo de modo eficiente, segura e cada vez mais barata tornou-se um constante desafio à sociedade em que vivemos, cabendo aos ramos da engenharia a pesquisa e desenvolvimento de materiais adequados às solicitações necessárias para extração e transporte deste valioso combustível.

No Brasil, principalmente com a descoberta do Pré-Sal, espera-se em um futuro próximo uma grande demanda de tubulações para transporte de gás e óleo. É necessário, para atender a esta demanda, atingirem-se níveis de extrema segurança em relação ao material usado nestas tubulações, tendo em vista os desastres econômicos e principalmente ecológicos gerados pela falha em uma tubulação de transporte em serviço.

Duas classes de materiais são preferencialmente usadas neste contexto de extração e transporte: os aços carbono de alta resistência e baixa liga – ARBL - e os aços inoxidáveis.

Os aços ARBL possuem valores elevados de resistência mecânica, o que é necessário para aplicação na indústria de óleo e gás devido às elevadas pressões internas e externas à tubulação, mas deixam a desejar quanto às propriedades de resistência à corrosão, sendo necessários sistemas eficientes de proteção quando usados em meios agressivos. Quanto aos aços inoxidáveis, os aços duplex possuem ótima combinação de resistência mecânica e tenacidade, devido à sua estrutura mista, ao mesmo tempo em que os teores de cromo acima de 20% conferem-lhe boas propriedades de resistência à corrosão. Entretanto, seus valores elevados de níquel o tornam um produto de alto valor de mercado. [1]

Com isso, vem-se pesquisando e aplicando os aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos neste ramo industrial. Devido à sua estrutura martensítica, estes aços possuem elevados valores de resistência mecânica e, apesar de seus menores teores de cromo comparados aos aços inoxidáveis duplex, possuem melhor resistência à corrosão do que os aços ARBL.

Tendo em vista os fatores que influenciam o desempenho de uma tubulação de aço em serviço, sendo eles o pH do meio, concentração de íons cloreto, temperatura de serviço e pressões parciais de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, busca-se estudar novas composições

químicas e tratamentos termomecânicos para lidar com estes fatores, obtendo-se uma mistura de propriedades satisfatória à sua utilização.

Com isso, este trabalho de pesquisa justifica-se no estudo da influência da temperatura de revenimento e da presença em meio aquoso de cloreto, sulfato e gás  $H_2S$ , sobre o comportamento da resistência à corrosão de um aço inoxidável supermartensítico, fazendo-se comparações entre estes meios corrosivos e, sempre que possível, com outros trabalhos já encontrados na literatura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS: CONCEITOS E HISTÓRIA

Muitos metais e ligas possuem uma fina camada em sua superfície resultante de diferentes produtos de oxidação quando expostos a ambientes contendo oxigênio. Quando estes produtos formam uma camada regular e não porosa, ocorre uma proteção física da superfície metálica, conhecida como passivação. Um dos primeiros metais a ser observado este fenômeno foi o cromo e, a partir disto, começou-se a estudar em detalhes sua ação nas ligas ferrosas, principalmente no que diz respeito aos aços inoxidáveis [2]. Os estudos sobre ligas de ferro e cromo iniciaram-se ainda no século XIX, porém em meios ácidos, o que levou os autores da época a acreditarem que o cromo não trazia benefícios ao aço quanto ao aumento da resistência à corrosão. Apenas na primeira década do século XX, as pesquisas sobre ligas a base de cromo foram retomadas, descobrindo-se suas utilidades. Mais especificamente, os aços inoxidáveis hoje considerados martensíticos foram estudados pela primeira vez em 1904, pelo professor francês Léon Guillet, que publicou uma série de artigos sobre ligas ferro-cromo com baixos teores de carbono para a época (por volta de 0,15%). Entretanto, Guillet ainda não tinha conhecimento do fenômeno de passivação, não sendo sua pesquisa, portanto, famosa pela resistência à corrosão. O fenômeno de passivação dos aços inoxidáveis foi estudado apenas quatro anos depois, em 1908, pelo alemão Philip Monnartz, que em 1911 publicou o artigo *"The Study of Iron-Chromium Alloys with Special Consideration of their Resistance to Acids"*, definindo que um aço tornar-se-ia inoxidável com teores de cromo a partir de 12% em massa em diferentes meios, atribuindo esta proteção ao fenômeno de passivação. Monnartz concluiu, ainda, que a diminuição do teor de carbono e a adição de fortes formadores de carboneto (Ti, V, Mo e W, como citado na época pelo autor) eram favoráveis ao aumento da resistência à corrosão. [3]

A partir de então, sabe-se que o fenômeno de passivação dos aços inoxidáveis está diretamente relacionado à presença do elemento cromo em solução sólida, e este fenômeno, atualmente, é bem definido pela literatura: o cromo possui afinidade com os átomos e/ou moléculas de oxigênio e hidróxidos presentes na atmosfera em

que o material está imerso, atraindo estes para a sua superfície. A adsorção de oxigênio na superfície próximo aos átomos de cromo forma uma barreira mecânica às espécies capazes de promover diferentes tipos de corrosão nos aços. Quando o elemento cromo em solução sólida no aço está presente em quantidades superiores a 11,5% em massa, diz-se que esta barreira mecânica é capaz de abranger toda a superfície do material que está, portanto, passivado, caracterizando-o assim como inoxidável em relação à corrosão atmosférica [2].

Outra característica importante destes aços é sua capacidade de repassivação, ou seja, uma vez rompida a película passiva por mecanismos externos, tais como aplicação de esforço mecânico, de potencial elétrico e presença de íons cloreto, havendo oferta de oxigênio no ambiente e condições propícias, esta será reformada rapidamente. [2]

De acordo com a quantidade de cromo, níquel e outros elementos de liga, os aços inoxidáveis diferem em suas microestruturas, conferindo diferentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, o que os tornam amplamente aplicáveis em diversos setores industriais. [4]

## **2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSITICOS: FAMÍLIA 13Cr**

Nos aços inoxidáveis, a proteção oferecida pela película passiva aumenta com o teor de cromo. Aços inoxidáveis com microestruturas ferríticas, austeníticas ou duplex (ferrita + austenita) possuem, para a maioria de suas aplicações, teores de cromo acima de 16% [5], o que propicia uma boa resistência à corrosão. Entretanto, para alcançarem-se microestruturas totalmente martensíticas, a quantidade de elementos de liga deve ser limitada, de tal modo que a temperatura de fim da transformação ( $M_f$ ) esteja acima da temperatura final do tratamento térmico, ou próximo disso, caso contrário a microestrutura será formada por martensita com quantidades significativas de austenita retida [6]. Deste modo, com o propósito de obterem-se microestruturas preferencialmente martensíticas, desenvolveu-se a família dos aços martensíticos 13Cr. Adicionalmente, buscando-se melhores propriedades de soldabilidade, desenvolveu-se os aços inoxidáveis supermartensíticos 13Cr, com teores de carbono abaixo de 0,02% em massa, o que garante, além dos maiores limites de escoamento e de resistência, melhor

soldabilidade, características fundamentais para aplicações na indústria de tubulações [6]. A diminuição do teor de carbono, entretanto, torna necessário o aumento do teor de Ni (até 6,5%) na composição química para estabilizar a fase austenita em altas temperaturas, evitando a formação de ferrita-delta durante a solidificação. E ainda: usa-se adições de molibdênio (até 2,5%) para melhorar as propriedades de resistência à corrosão localizada. [7]

Por outro lado, a necessária diminuição do teor do elemento cromo implica em um material com maior susceptibilidade à corrosão localizada, como exposto mais adiante nesta revisão. Deste modo, os aços inoxidáveis da família 13Cr são projetados, química e termomecanicamente, de modo a alcançar-se um ponto ótimo entre resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão.

### **2.2.1 Martensita: formação, revenimento e conceitos termodinâmicos**

A martensita é uma fase metaestável, tetragonal de corpo centrado (TCC), formada pela decomposição por cisalhamento da austenita através do resfriamento rápido de um aço aquecido até o campo austenítico, de tal forma que não haja condições cinéticas para a difusão de átomos intersticiais de carbono pela estrutura cristalina. Tal resfriamento rápido é conseguido através do tratamento de têmpera, utilizando-se mais comumente água, ar, óleo ou sal fundido como meio refrigerador, dependendo da velocidade de resfriamento necessária. [8]

Trata-se, também, de uma fase extremamente dura e frágil devido a dois fatores principais: i) alta densidade de discordância, da ordem de  $10^{11}$  a  $10^{12}$  discordâncias.cm<sup>-2</sup>, equivalente a um metal altamente deformado; ii) tensões internas presentes em sua microestrutura, geradas pelo aprisionamento do carbono em uma rede TCC. A dureza da martensita aumenta com o teor de carbono, como consequência do aumento das tensões internas, sendo muito maior do que para aços com estruturas de perlita fina em relação ao mesmo processo de conformação. Os mecanismos de impedimento da movimentação das discordâncias em uma estrutura martensítica (campos de tensões, contornos de ripas, emaranhados de discordâncias) são responsáveis pelo notável aumento do limite de escoamento, de resistência e dureza do material. [8] [9]

Entretanto, comercialmente falando, a martensita bruta de tempera não possui aplicações industriais devido à sua fragilidade. Para torná-la comercial, é necessário um tratamento de revenimento, onde a energia térmica fornecida é suficiente para que haja recuperação parcial de discordâncias e difusividade do carbono de modo a aliviar as tensões, precipitando na matriz martensítica carbonetos finamente dispersos, de ferro ou de elementos de liga, de acordo com a temperatura de tratamento. Este alívio de tensões e a diminuição da densidade de discordâncias promovem uma queda na dureza e resistência do material, porém confere maior tenacidade, tornando-o aplicável em diversas áreas. [8] [10]

A temperaturas abaixo de 450°C, a formação de carbonetos ocorre preferencialmente para o ferro (precipitação de carbonetos  $\epsilon$ , transformados em cementita com o aumento da temperatura). Para temperaturas mais elevadas, a precipitação passa a ser preferencial para carbonetos de elementos de liga substitucionais, principalmente Cr, Mo, V, Nb e Ti (fortes formadores de carbonetos), sendo estes carbonetos termodinamicamente mais estáveis que a cementita. Deste modo, haverá um empobrecimento local destes elementos na matriz.

Como consequência do revenimento, tais carbonetos (ou ainda outras fases que podem precipitar a temperaturas mais elevadas, como fase Chi ou fase de Laves) podem ser prejudiciais à propriedade de resistência à corrosão devido principalmente ao possível empobrecimento em teor de cromo e molibdênio da matriz próxima a estas fases, sendo mais característicos os carbonetos do tipo  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  e  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , também de acordo com a temperatura de revenimento. Tipicamente, para aços inoxidáveis, tratamentos térmicos de revenimento acima de 500°C formam carbonetos  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , a partir do consumo dos carbonetos  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  finamente dispersos, formados previamente. Na presença de outros elementos de liga, no entanto, precipitados do tipo  $\text{M}_6\text{C}$  e  $\text{M}_2\text{X}$ , onde X pode ser tanto carbono quanto nitrogênio, podem tornar-se mais estáveis e, portanto, ocorrer preferencialmente, principalmente em materiais com maiores teores de carbono. A temperaturas próximas dos 700°C, ainda, pode haver a formação da fase austenita [6] [8] [9]

Kimura et al. [11] estudaram o efeito da austenita retida na precipitação de fases a base de Cr e de Mo (carbonetos e nitretos) em um aço inoxidável supermartensítico 13Cr-5Ni-2Mo. Os autores apresentaram que o revenimento deste material é capaz de formar austenita para tratamentos acima de 650°C, sendo que a

fração desta fase aumenta com a temperatura. Concluíram também que precipitados a base de Cr e Mo diminuem com o aumento de austenita retida na matriz, e, ainda, que a amostra bruta de tempera não apresentava estes precipitados, o que pode estar associado à maior solubilidade de carbono na austenita

Camillo et al. [12] também estudaram a precipitação de fases durante o revenimento de um aço supermartensítico 12Cr-6,5Ni-2,5Mo, através de técnica de difração de raios X. Os autores observaram pelo difratograma que a amostra apenas temperada e a revenida a 550°C apresentaram somente picos característicos da martensita, enquanto a amostra revenida a 600°C apresentou um pico de baixa intensidade característico de carbonetos  $Cr_7C_3$  e a amostra revenida a 650°C apresentou pico mais intenso de carbonetos  $Cr_7C_3$  e picos discretos de carboneto  $Cr_3C_2$  e austenita, o que indica que a temperatura de 650°C está bastante próxima do início de formação da austenita ( $Ac_1$ ).

Para evitar esta precipitação de modo deletério às propriedades de corrosão do aço, pode-se optar por alguns procedimentos que minimizam os efeitos ressaltados, como tratamentos térmicos de solubilização de carbonetos, seguidos de resfriamento rápido de modo que a fase não tenha cinética suficiente para precipitar novamente, diminuição dos teores de carbono e nitrogênio e, por fim, utilização de elementos estabilizadores, tais como, Ti e Nb. Estes elementos possuem forte afinidade pelo carbono, de tal modo a formar carbonetos preferencialmente ao Cr. Para aços com teores de carbono abaixo de 0,05% em massa, considera-se que os carbonetos, nitretos ou carbonitretos de Ti ou Nb são suficientes para evitar a precipitação deletéria de carbonetos de cromo. [13]

Rodrigues e. al. [14] também estudaram em seu trabalho a precipitação de fases e as temperaturas  $Ac_1$ ,  $M_s$  e  $M_f$  para um aço supermartensítico 12,5Cr-5,5Ni-2Mo estabilizado ao titânio, concluindo que a transformação austenítica é alcançada para uma temperatura de 685°C, e que as temperaturas de início e final da transformação martensítica são, respectivamente, 225 e 150°C. Ainda, para revenimento de 570°C por 2 horas, os autores observaram por microscopia eletrônica de transmissão a precipitação de carbonitretos de Ti, com dimensões na ordem de nanômetros, o que melhorou a propriedade de absorção de energia no impacto. Vodarek et al. apud Rodrigues et al. [14], estudando um aço com composição química semelhante, observaram também em microscópio eletrônico de

transmissão, além de carbonitreto de Ti, a presença de fase de Laves finamente dispersa após duplo revenimento a 600°C, como consequência do alto teor de Mo (2,4%), o que diminuiu as propriedades mecânicas em relação aos ensaios de Rodrigues.

Outras fases podem ainda ocorrer nesta família de aços: a fase ferrita-delta, proveniente da solidificação do metal, responsável por efeitos deletérios na resistência mecânica do material [15] [16]; a fase de Laves ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ), como visto anteriormente, que pode ser formada por tratamentos térmicos acima de 600°C, sendo esta formação catalisada pelos elementos Ti, V e/ou Co. Como a fase ferrita é rica em molibdênio, é comum em aços martensíticos que a fase de Laves precipite a partir da ferrita-delta; por fim, a fase Chi, um complexo isomorfo de estrutura cúbica de corpo centrado, rica nos elementos Fe, Cr, Ni e Mo e dificilmente encontrada na literatura para aços supermartensíticos da família 13Cr [6]. Entretanto, esta fase é bastante discutida em trabalhos referentes a aços Duplex, onde autores concordam que sua precipitação ocorre antes da formação de fase sigma, ou seja, a temperaturas próximas a 850°C, como encontrado no trabalho de Calliari et al. [17]. Os autores demonstraram, ainda, que o aumento do tempo de aquecimento (de 10 minutos para 30 minutos) diminuiu a temperatura de precipitação de fase Chi, de 850°C para 780°C, e que a precipitação a 780°C foi mais acentuada para tratamento a 40 minutos do que a 30 minutos, o que pode sugerir uma possível condição cinética e termodinâmica para precipitação desta fase em tratamentos de revenimento a temperaturas menores por maiores tempos, embora não tenham sido encontrados trabalhos relatando isto.

### **2.2.2 Propriedades Físicas**

Como discutido anteriormente, a família de aços supermartensíticos 13Cr é uma tentativa de conciliar propriedades mecânicas, devido à fase martensita, com resistência à corrosão, devido aos teores de Cr, Ni e Mo. Entretanto, como estes aços necessitam de tratamentos térmicos de revenimento, tornou-se comum, em um primeiro momento, o estudo aprofundado do efeito dos parâmetros tempo e temperatura de revenimento sobre as propriedades físicas mais comuns destes

aços: limite de escoamento, limite de resistência, dureza e energia absorvida no impacto.

Muitos autores discutem estes efeitos na literatura. Xiaoping et al. [18] estudaram o efeito da adição de Nb e da variação da temperatura de revenimento, de 550°C a 700°C durante 2 horas, em um aço supermartensítico 13Cr-5Ni-1Mo. Puderam concluir, a partir de análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que a adição de 0,1% Nb em massa foi suficiente para que houvesse a precipitação preferencial de carbonetos de Nb (NbC) aos carbonetos de cromo. Ainda, os NbC precipitaram de maneira finamente dispersa (5 a 15 nm), de modo a aumentar significativamente a resistência mecânica do material. Obtiveram como resultados também que, para o aço com adição de Nb, as temperaturas de 550°C a 575°C apresentaram melhores limites de escoamento e de resistência, enquanto temperaturas mais elevadas (600°C a 625°C) apresentaram maior tenacidade e porcentagem de alongamento. Com base na combinação de todas estas propriedades, concluíram que a temperatura de revenimento de 600°C é a mais adequada para este material, com valores de 930 MPa de limite de escoamento, 23% de porcentagem de alongamento e 190J de energia absorvida em ensaio Charpy realizado à temperatura ambiente.

Qin et al. também estudaram estes efeitos para um aço 16Cr-5Ni-1Mo, na faixa de temperaturas de revenimento de 525°C a 625°C. Os autores constataram a diminuição gradual da dureza com o aumento da temperatura de revenimento, como esperado, o que indica a saída de carbono do reticulado cristalino, onde estava em solução sólida com o ferro, diminuindo a tetragonalidade da martensita e precipitando na forma de carbonetos, principalmente nos antigos contornos de grão austeníticos. Novamente, os melhores valores de limites de escoamento e resistência foram encontrados para a faixa de temperatura de 550°C a 575°C, enquanto a temperatura de 600°C representou uma maior energia absorvida no impacto. Ainda, os autores constataram que o potencial de pite do material diminuiu na ordem de 50 mV entre o revenimento a 575°C e o revenimento a 600°C, atribuindo esta perda de propriedade à precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão, dado que o aço em estudo não foi estabilizado ao Ti ou Nb.

## **2.3 CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERMARTENSÍTICOS**

Como exposto anteriormente, os aços inoxidáveis caracterizam-se pela existência de uma película protetora, chamada película passiva, que ocorre mediante a adsorção de átomos e/ou moléculas contendo oxigênio na superfície do aço devido à afinidade química com o elemento cromo, presente neste em solução sólida. Esta película protege os aços inoxidáveis da corrosão generalizada, exceto em condições extremas como ambientes altamente agressivos, sendo que o grau de proteção está associado principalmente à sua espessura e continuidade. Porém, outros tipos de corrosão, principalmente as localizadas, ocorrem mais frequentemente em aços inoxidáveis devido à quebra local da película passiva em regiões de preferencial adsorção de íons agressivos e o impedimento do metal de sofrer repassivação, principalmente quando na presença de íons cloreto [19]. Casos característicos de corrosão em aços inoxidáveis são os mecanismos de corrosão por pite e a corrosão intergranular, que estão apresentados em mais detalhes nos itens subsequentes deste trabalho.

### **2.3.1 Eletroquímica e corrosão**

As reações eletroquímicas caracterizam-se pela existência de elétrons como reagentes ou produtos. Para que elas possam ocorrer, é necessária a existência de um eletrólito, meio característico por permitir a movimentação de íons. Para metais de maneira geral, os eletrólitos comumente encontrados nas inúmeras situações de corrosão são os meios aquosos. [20]

Os processos de corrosão estão baseados, de maneira simplificada, na existência de reações anódicas (no sentido de dissolução do metal e liberação de elétrons) e reações catódicas (no sentido de consumo destes elétrons) em um mesmo sistema. Em aplicações industriais, podem-se utilizar ambas as reações para proteção de sistemas metálicos em serviço, sendo exemplos as práticas de proteção catódica e anódica. [21]

Estas manobras utilizadas para aumentar a vida útil de um componente metálico, diminuindo ou retardando seu processo de corrosão, baseiam-se em alguns parâmetros principais, dentre eles: temperatura, área de contato

Muitos processos industriais baseiam suas tecnologias na aplicação de potenciais em determinados sistemas para obterem-se condições favoráveis a algum processo, sendo estes potenciais aplicados quimicamente ou eletricamente. No caso do estudo da corrosão, o mesmo princípio é aplicado: metais e suas ligas em diferentes eletrólitos variam suas propriedades de acordo com a polarização imposta ao sistema (imposição de um potencial externo a partir do potencial de eletrodo de equilíbrio), com o pH do meio e com sua composição química.

25

quantificar a resistência do material à dissolução, através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica, que registram a densidade de corrente em função do potencial do sistema. [20]

### **2.3.2 Corrosão por Pite**

A corrosão por pite é uma corrosão localizada que ocorre, para aços inoxidáveis quando em seus estados passivos (ver diagrama de Pourbaix, Figura 1, região de passivação), através da dissolução de metal em regiões preferenciais, resultante de áreas vulneráveis da superfície onde a película passiva foi rompida quando exposta a meios agressivos (principalmente contendo cloretos), formando assim uma cavidade. A dissolução do metal libera íons positivos, o que atrai mais íons cloreto para a cavidade buscando-se neutralizar a carga. Os íons cloreto na presença dos cátions de metais formam ligações de sais, que hidrolisam a água, produzindo  $H^+$  e  $Cl^-$ , acidificando a região e impedindo a repassivação, o que torna este tipo de corrosão autocatalítica e, portanto, catastrófica. [23]

A susceptibilidade à corrosão localizada está diretamente relacionada com a qualidade da película passiva, que pode ser sucintamente determinada de acordo com composição química do filme, sua estrutura, condições de oxidação, propriedades químicas e físicas, coerência, continuidade e espessura. O rompimento da película passiva ocorre devido à adsorção de íons cloreto em regiões de heterogeneidades da superfície, onde esta não é contínua, chamados sítios preferenciais de nucleação. [24]

A adsorção de cloreto de modo a promover o rompimento da película passiva está associada ao potencial anódico do sistema: existe um potencial a partir do qual a adsorção é crítica e há o rompimento da película, definido como potencial de pite, caracterizado pelo aumento drástico da densidade de corrente anódica, indicando a nucleação e crescimento dos pites. Abaixo deste potencial não ocorre a corrosão localizada, embora possam ocorrer os chamados pites instáveis, caracterizados por pequenas oscilações de densidade de corrente do sistema logo abaixo do potencial de pite, que caracteriza a nucleação e repassivação de pequenos pites em locais onde a película está parcialmente danificada. [24] [25]

Quanto aos locais preferenciais de nucleação de pites, merecem destaque: i) inclusões não metálicas, que podem ser mais reativas do que o metal ou liga em

questão; ii) precipitados de segunda fase, que podem gerar empobrecimento de cromo da matriz; iii) contornos de grão com segregação de impurezas [24]. Dentre estes sítios preferenciais, destacam-se as inclusões de sulfetos, estudadas há muito tempo em aços inoxidáveis. Scotto et al. [26] afirmam que a nucleação de pites ocorre necessariamente em inclusões de sulfato para aços inoxidáveis austeníticos, sendo que a geometria das inclusões também é decisiva: inclusões arredondadas são menos favoráveis à nucleação do que inclusões alongadas (deformadas plasticamente). Knutsen e Ball [27] concluíram em seu trabalho sobre um aço supermartensítico

11Cr-1Ni-0,3Ti que o aumento da densidade de inclusões de MnS diminui a resistência à corrosão por pite, sendo este efeito mais acentuado quanto maior a agressividade do meio, enquanto sulfetos e carbonitreto de titânio não influenciaram nesta resistência.

Além das inclusões presentes no aço, a composição química e os tratamentos térmicos também exercem grande influência na susceptibilidade à corrosão. Além do cromo, o molibdênio também é um elemento capaz de aumentar a passivação do aço [24]. Tullmin e Robinson [28] estudaram o efeito da adição de Mo na resistência à corrosão de um aço supermartensítico 12Cr-1Ni-0,25Ti, concluindo que esta adição facilita a passivação do aço através da diminuição da densidade de corrente crítica, e que a melhoria na resistência à corrosão por pite ocorre de maneira significativa para teores de Mo acima de 2%. Sabe-se, ainda, que o aumento da quantidade de elementos de liga aumenta a possibilidade da ocorrência de austenita retida na microestrutura final. Embora Kimura et al. [11] tenham concluído que esta fase não interfere na resistência à corrosão por pite de um aço 13Cr-5Ni-2Mo, há autores que afirmem o contrário: Bilmes et al [29], por exemplo, afirmam que o aumento da porcentagem de austenita retida em um aço 13Cr-4Ni-0,5Mo é benéfico para a resistência à corrosão por pite, o que torna o assunto ainda polêmico.

Outro fator conhecido por prejudicar a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis é a precipitação de carbonetos de cromo, preferencialmente em contornos de grãos ou de ripas de martensita. Esta precipitação ocorre devido a aquecimentos do material, por exemplo tratamentos de revenimento da martensita, como estudado por Qin et al. [30], que constatarem um decréscimo do potencial de pite com o aumento da temperatura de revenimento para um aço 16Cr-5Ni-1Mo.

Uma das maneiras que vêm sendo estudadas para elevar a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis é a adição de compostos inibidores da nucleação de pites. Tais compostos adsorvem competitivamente ao cloreto em sítios preferenciais, diminuindo a probabilidade da adsorção de cloreto atingir a concentração crítica à nucleação do pite [31]. Dentre os possíveis compostos inibidores, pode-se destacar o íon sulfato. Calderón [32] constatou em seu trabalho a eficiência destes íons em aumentar a resistência à corrosão por pite em eletrólito contendo cloreto para aço inoxidável austenítico.

### **2.3.3 Sensitização**

A sensitização é um fenômeno de corrosão intergranular característico de aços inoxidáveis devido à precipitação de fases ricas em cromo, principalmente carbonetos, nas regiões de contornos de grão. Esta precipitação ocorre devido à exposição da liga metálica a uma faixa crítica de temperatura, onde o carbono adquire energia suficiente para difundir-se até os contornos formando os carbonetos. Este tipo de corrosão pode ser considerada localizada ou generalizada (embora o ataque seja seletivo em regiões empobrecidas em cromo, pode ocorrer em todo o material), de acordo com o tipo de aquecimento utilizado. [2]

Camillo et al. [12], concluíram que o revenimento altera a resistência à corrosão do material devido à precipitação de carbonetos de cromo, sendo que o grau de sensitização para a amostra revenida a 550°C é de aproximadamente 0,6, enquanto para a amostra apenas temperada é de aproximadamente 0,15. Aquino et al. [33] estudaram a susceptibilidade à corrosão intergranular em um aço inoxidável 13Cr-5Ni-2Mo durante um processo de soldagem, revelando que o metal base foi a região de maior sensitização (aproximadamente 0,6) devido à etapa de revenimento, como consequência da precipitação de carbonetos de cromo. Na zona afetada pelo calor, os autores constataram que a sensitização foi baixa devido à redissolução destes carbonetos. Por fim, os autores concluíram que há uma correlação entre o potencial de pite e a sensitização do material, sendo que o potencial diminui com o aumento da sensitização.

Silva et al. [34] também estudaram a sensitização em um aço supermartensítico 13Cr-6Ni-2Mo, porém estabilizado ao Ti. Concluíram que o grau

de sensibilização aumenta continuamente com a temperatura de revenimento, a partir dos 400°C, sendo que as amostras revenidas a 600°C apresentaram GS próximo a 0,2 e amostras revenidas a 650°C apresentaram um grau de sensibilização de 0,4. Comparativamente com o trabalho de Aquino et al. [33], os valores obtidos por Silva et al. [34] para sensibilização a temperaturas de 600°C é consideravelmente menor (0,2 contra 0,6), o que pode ser fruto da estabilização ao Ti do aço estudado por Silva et al. [34].

### 2.3.4 Corrosão em meios ácidos

Outras situações de corrosão estudadas com frequência, devido principalmente à exploração de poços de petróleo *off shore*, é a presença dos gases H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> no eletrólito e a influência destes compostos na resistência a corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos da família 13Cr, sendo os ensaios de perda de massa mais comuns, encontrando-se pouca ou nenhuma literatura sobre avaliação da resistência à corrosão por pite nestes meios através de polarização potenciodinâmica. Como visto pelo diagrama de Pourbaix (Figura 1), a baixos valores de pH, o cromo entra em um campo de corrosão ativa, perdendo sua passivação. Hashizume et al. apud Turnbull e Griffiths [35] estudaram o pH de despassivação para diferentes aços supermartensíticos 13%Cr variando-se o teor de Mo, de 0 a 2%, em solução contendo Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, em diferentes pHs. Obtiveram que o pH de despassivação ocorre entre os valores de 3,6 e 3,8, sendo que o teor de Mo não influencia de forma marcante este valor.

Turnbull e Griffiths [35] em seu trabalho de revisão bibliográfica sobre diferentes tipos de corrosão em aços 13Cr em ambientes contendo Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> (pH = 5), mostraram que em temperaturas elevadas (acima de 90°C), para ensaios de imersão, as amostras apresentaram pites após 60 dias, porém este tipo de ensaio não determina valores de potencial de pite e densidade de corrente passiva. Já para temperatura ambiente (24°C), não há dados sobre corrosão por pite. Através da análise dos dados levantados pelos autores, pode-se dizer ainda que, para os aços supermartensíticos 13Cr estudados nestes meios, a diminuição do pH de 4,3 para 3,1 levou o aço à corrosão sob tensão e trincamento induzido pelo ambiente.

### **3 OBJETIVO**

Este trabalho tem por objetivo determinar a influência de diferentes agentes agressivos (cloreto, sulfato e gás  $H_2S$ ) sobre a resistência à corrosão de um aço inoxidável supermartensítico (13Cr-6Ni-Ti), submetido a tratamento de revenimento em duas temperaturas (570°C e 600°C).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram recebidas duas amostras de chapas de aço inoxidável supermartensítico (13Cr-6Ni-Ti), temperadas e em seguida revenidas em duas diferentes temperaturas. As amostras já com os tratamentos de têmpera e revenimento foram doadas pela *Villares Metals* e são identificadas pela especificação VSM13A. Estas amostras foram caracterizadas metalograficamente, quanto à quantidade de inclusões e microestrutura, e submetidas a ensaios de polarização, através de método potenciodinâmico, em eletrólitos contendo cloreto (NaCl), sulfato ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e sulfeto ( $\text{H}_2\text{S}$ ), em diferentes proporções. A morfologia de corrosão foi examinada em microscópio ótico e eletrônico de varredura. Os procedimentos e maiores detalhes do material são descritos a seguir.

### 4.1 Chapas de aço inoxidável supermartensítico – VSM13A

Para a realização dos ensaios de potencial de pite, foram utilizadas duas chapas de aço inoxidável supermartensítico, austenitizadas a 850°C durante 1 hora, resfriadas em óleo e em seguida revenidas durante 2 horas em duas diferentes temperaturas, 570°C e 600°C, ambas resfriadas ao ar após o tratamento. As chapas possuem espessura de 12 mm, largura de 100 mm e comprimento de 150 mm, conforme esquematizado na Figura 2, onde também é mostrado seu sentido de laminação. A Tabela 1 apresenta a composição química destas chapas.

Tabela 1 – Composição química do aço supermartensítico VSM13A, cedida pela Villares Metals no ato de doação das amostras. (Porcentagem em massa.)

| C     | Si   | Mn   | Cr    | Ni   | Mo   | Cu   | Ti    | V     | P     | S     | Fe      |
|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 0,013 | 0,25 | 0,47 | 11,94 | 5,86 | 1,96 | 0,10 | 0,130 | 0,038 | 0,019 | 0,001 | Balanço |

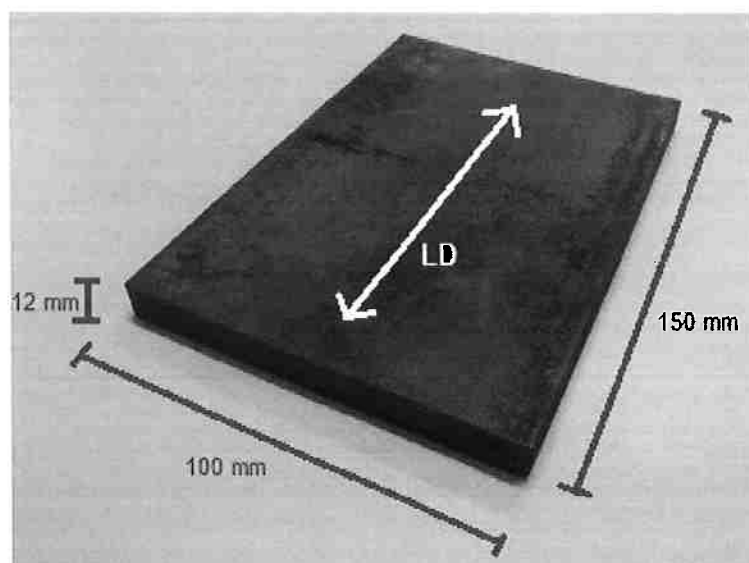


Figura 2 – Dimensões e sentido de laminação de uma das chapas VSM13A.

Também os valores de limite de escoamento das amostras de ambas as temperaturas de revenimento foram fornecidos pela *Villares Metals*, sendo estes de 820 MPa para o aço revenido a 570°C e 650 MPa para o aço revenido a 600°C.

## 4.2 Eletrólitos

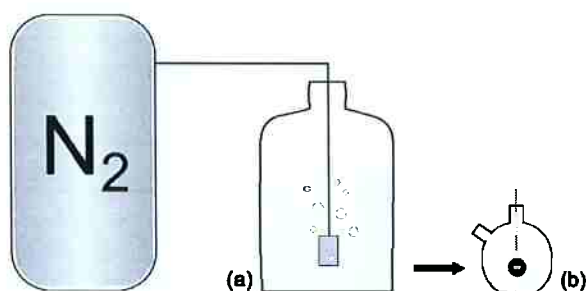
Os eletrólitos utilizados nos ensaios de polarização potenciodinâmica para determinação do potencial de pite podem ser divididos em dois tipos: naturalmente aerados e desaerados.

A primeira etapa do projeto utilizou eletrólitos naturalmente aerados compostos por cloreto de sódio e sulfato de sódio ( $\text{NaCl}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , respectivamente), em diferentes proporções, a fim de estudar-se a influência da concentração de sulfato sobre a resistência à corrosão por pite. O sulfato de sódio foi sendo gradativamente adicionado aos eletrólitos com teor fixo em 0,6M de cloreto de sódio – 3,5% em massa – a fim de inibir em diferentes intensidades a ação dos íons cloreto, pois aços martensíticos, devido aos baixos teores de cromo, são altamente sensíveis a eletrólitos contendo apenas cloreto, como já visto em trabalho anteriormente realizado por Borges [36]. A escolha das proporções foi baseada no trabalho de Calderón [32] a fim de estabelecerem-se futuras comparações. Os eletrólitos utilizados, com suas respectivas concentrações de cloreto e sulfato, são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Eletrólitos utilizados para a determinação do potencial de pite, variando-se a concentração de íons sulfato.**

|                     | Concentração de cloreto de sódio | Concentração de sulfato de sódio |
|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| <b>Eletrólito 1</b> | 0,60 M                           | -                                |
| <b>Eletrólito 2</b> | 0,60 M                           | 0,06 M                           |
| <b>Eletrólito 3</b> | 0,60 M                           | 0,15 M                           |
| <b>Eletrólito 4</b> | 0,60 M                           | 0,60 M                           |

A segunda etapa do projeto foi realizada com os eletrólitos 1 e 4, mostrados na Tabela 2, porém na condição desaerada, com e sem saturação de gás sulfídrico. A desaeração de todos os eletrólitos foi feita em duas etapas, como mostrado na Figura 3. A solução é desaerada primeiramente durante 5 horas em uma célula intermediária. Após esta etapa, o eletrólito é transferido para a célula de ensaio e desaerado por mais 1 hora antes de ser iniciado o ensaio. Já a saturação de gás  $H_2S$  é feita através da injeção deste gás durante 1 hora na solução já desaerada.



**Figura 3 - Representação esquemática de desaeração do eletrólito. (a) célula intermediária para desaeração por horas. (b) célula final de trabalho.**

Por fim, os eletrólitos utilizados nos ensaios de DL-EPR (Double Loop – Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) para determinação do grau de sensibilização foram compostos por ácido sulfúrico e tiocianato de potássio, nas concentrações: 1,0M  $H_2SO_4$  + 0,005M KSCN para determinação do grau de sensibilização e 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,005M KSCN para análises microscópicas. Era necessário um tempo de descanso do eletrólito após sua preparação para que este atingisse a temperatura ambiente ( $22^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ ), tendo em vista que pequenas variações podem influenciar fortemente os resultados obtidos.

### 4.3 Preparação das amostras

As amostras foram cortadas em cubos de 1 cm de lado, lixadas em lixas d'água de grana 180 até grana 600 e embutidas em baquelite, tomando-se o cuidado de manter exposta a face perpendicular ao sentido de laminação. Esta face foi então novamente lixada nas mesmas lixas acima citadas, e a baquelite foi perfurada para a inserção de uma haste metálica, objetivando-se o contato elétrico entre a amostra e o potenciostato. Após cada lixamento, as amostras foram lavadas com água deionizada e em seguida lavadas com álcool e secas. Observa-se ainda que, para os ensaios de polarização potenciodinâmica para determinação do potencial de pite, uma mesma amostra foi usada para realizar mais de um ensaio, sendo esta lixada novamente até que não houvesse mais pites em sua superfície.

### 4.4 Ensaios de polarização

Foram realizados ensaios de Polarização Potenciodinâmica, com reversão para a determinação do grau de sensitização (DL-EPR) e sem reversão para determinação dos potenciais de pite, com a utilização de um potenciostato modelo 273A e do software *Electrochemistry Power Suite*, ambos da PAR (*Princeton Applied Research*).

Para o levantamento das curvas sem reversão, a polarização foi realizada no sentido anódico a partir do potencial de corrosão. A velocidade de varredura de  $1\text{mV.s}^{-1}$  foi utilizada, baseando-se novamente no trabalho de Borges [36], que examinou o efeito de diferentes velocidades de varredura no potencial de pite de aços martensíticos. Para uma determinação mais precisa do  $E_{\text{corr}}$ , todos os ensaios foram iniciados somente após 5 minutos de imersão da amostra no eletrólito, visando a estabilização do potencial (exceção para os casos desaerados e com injeção de  $\text{H}_2\text{S}$ ). Para os ensaios com reversão, a polarização também iniciou-se a partir do potencial de corrosão estabelecido após 5 minutos de imersão, varrendo-se no sentido anódico a uma velocidade de  $1,67\text{ mV.s}^{-1}$ , segundo a norma ASTM G108 [37] para este tipo de ensaios em aços inoxidáveis austeníticos. Após atingir 500 mV, a polarização foi revertida até o *loop* ser completado. O potencial de início de reversão da polarização foi determinado através de experiências previamente

realizadas com aços semelhantes pelo grupo de estudos do Laboratório de Processos Eletroquímicos (LPE/PMT-EPUSP).

Ambos os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica do tipo balão volumétrico com um contra-eletródo de platina. Utilizou-se um eletródo de calomelano saturado (ECS) como eletródo de referência, sendo seu eletrólito de cloreto de potássio (KCl) saturado, apresentando um potencial de +0,242 V a 25°C em relação ao eletródo padrão de hidrogênio [20]. A Figura 4 mostra o experimento pronto para ser realizado.

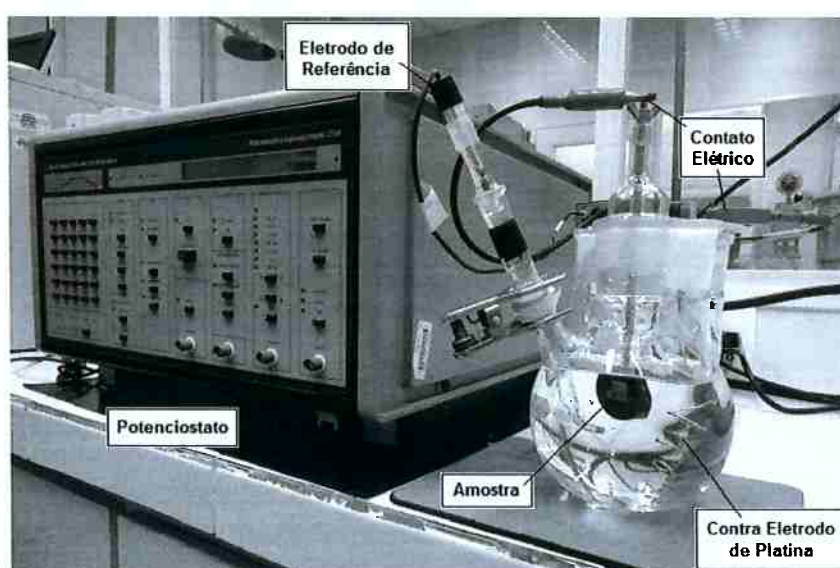


Figura 4 – Aparato experimental utilizado para os ensaios de determinação do potencial de pite através de polarização potenciodinâmica. Laboratório de Processos Eletroquímicos – PMT/EPUSP.

## 4.5 Microscopia

As amostras, assim que ensaiadas, foram lavadas abundantemente com água destilada, seguida de álcool e secagem. Em seguida, foram observadas e eventualmente fotografadas em microscópio ótico e eletrônico de varredura para a caracterização da morfologia dos pites. Analisou-se também a interface metal-baquelite para a verificação da ocorrência ou não de corrosão em fresta. No caso de presença de corrosão na fresta metal / baquelite, o ensaio era descartado.

## 5 RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho, apresentados a seguir, são referentes a microestrutura e valores obtidos através de ensaios eletroquímicos. Busca-se mostrar a distribuição de inclusões deste material e sua microestrutura para os diferentes tratamentos térmicos, bem como a morfologia da corrosão localizada e análises locais para caracterização de determinadas regiões conforme necessário. Compara-se, por fim, as curvas de polarização para os diferentes eletrólitos estudados.

### 5.1 Metalografia

Em primeiro lugar, realizou-se o polimento de amostras revenidas a 570°C e 600°C para avaliar a quantidade e distribuição das inclusões no aço VSM13A conforme a temperatura de revenimento. A Figura 5 apresenta os resultados obtidos, evidenciando uma distribuição semelhante das inclusões não metálicas para ambas as amostras.

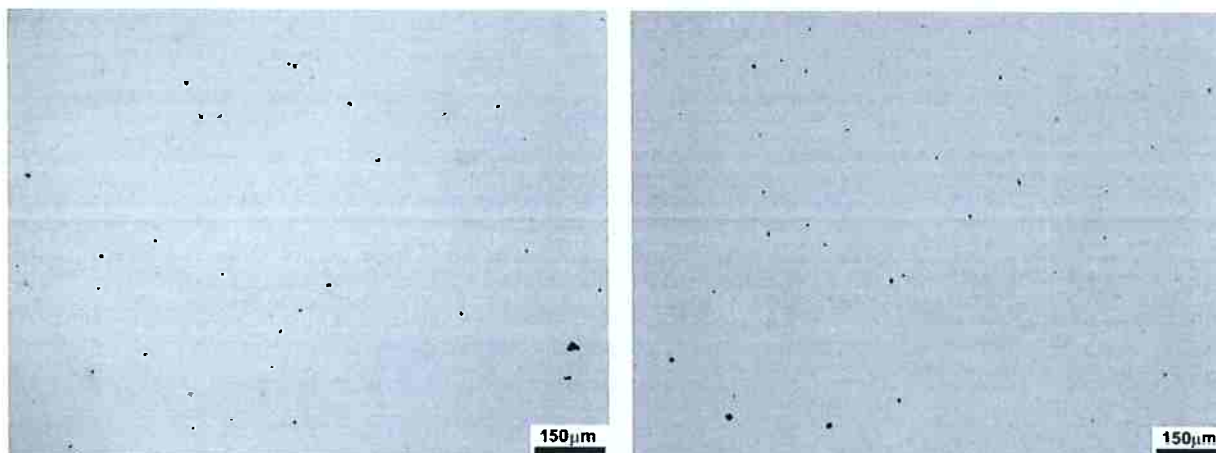
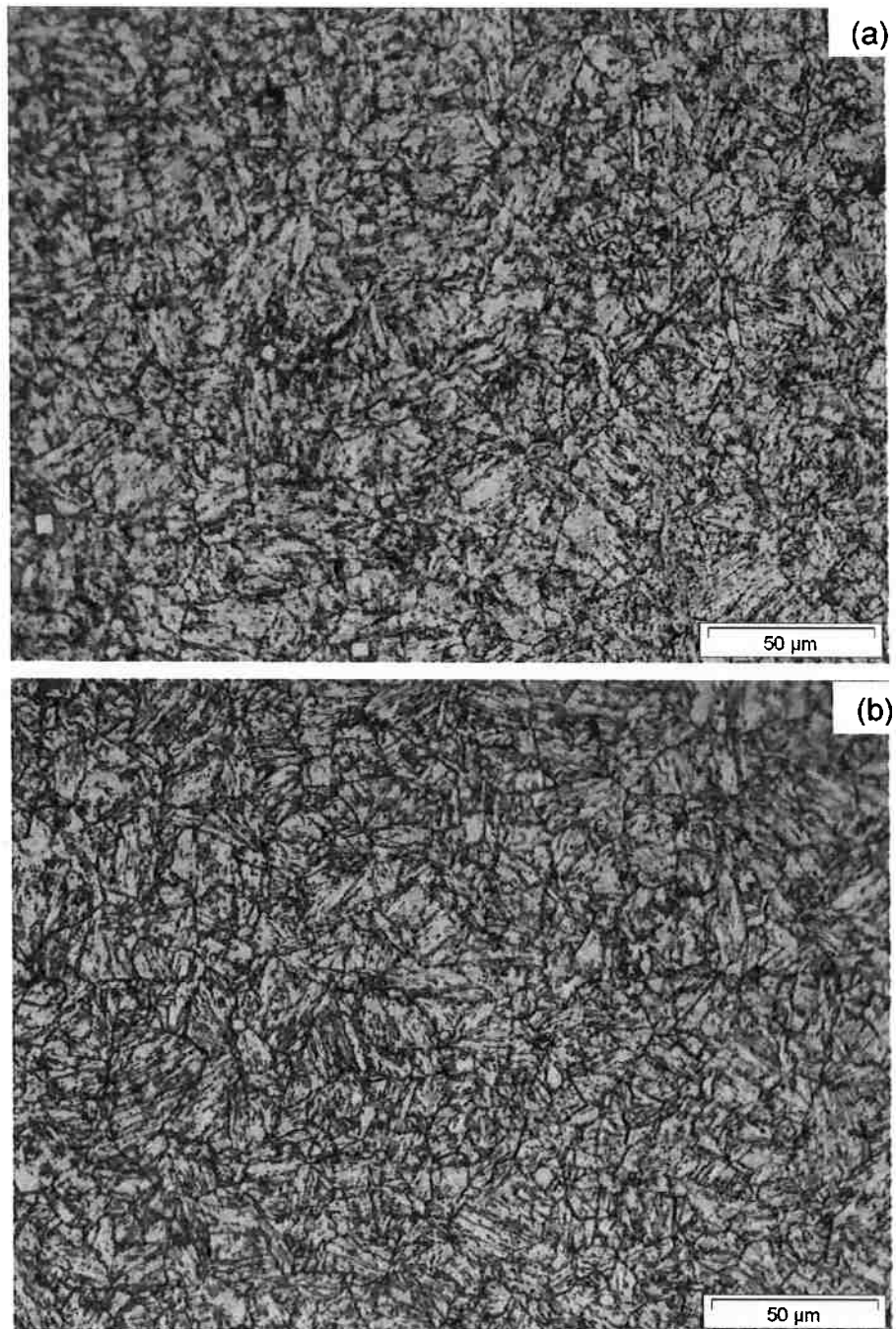


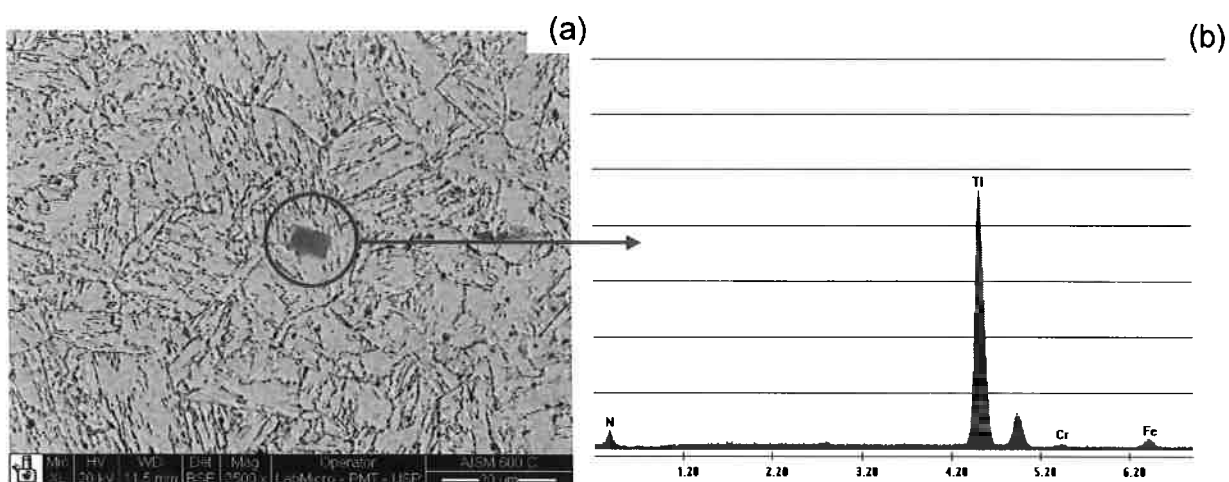
Figura 5 – Observação das inclusões para as duas amostras, revenidas a 570°C (à esquerda) e 600°C (à direita). Imagens feitas em microscópio ótico, polidas com pasta de diamante até 1μm. Aumento de 100x.

Realizou-se também um ataque eletroquímico DL-EPR com solução 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,005M KSCN visando revelar a microestrutura dos aços. As Figuras 6 e 7 apresentam as micrografias obtidas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, respectivamente. Observa-se a microestrutura de martensita, sendo visíveis também os contornos de grão da antiga austenita. Os exames em microscópio eletrônico de

varredura e as análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) revelaram a presença de Ti nas partículas aqui identificadas como nitretos de titânio.



**Figura 6 - Microscopia ótica das amostras revenidas a (a) 570°C e (b) 600°C. Nota-se estrutura martensítica, bem como os contornos de grão da antiga austenita; também são observadas partículas de nitreto de Ti. Ataque eletroquímico com solução 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,005M KSCN; aumento de 500x.**



**Figura 7 – Mesma amostra da figura anterior. (a) Microscopia Eletrônica de Varredura. Amostra revenida a 600°C. (b) EDS indicando um precipitado de TiN.**

## 5.2 Ensaios de Polarização Potenciodinâmicas

Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica para as soluções aeradas e desaeradas. Com os resultados obtidos, calculou-se a média e o desvio padrão dos valores de potencial de pite. Selecionou-se ainda pelo menos uma curva de polarização para cada condição.

### 5.2.1 Eletrólitos Naturalmente Aerados

As Figuras 8 e 9 mostram as curvas representativas de polarização obtidas com os quatro eletrólitos naturalmente aerados, para os aços revenidos a 570°C e 600 °C, respectivamente. As Tabelas 3 e 4 mostram os valores de potenciais de pite obtidos nos ensaios para cada condição, com suas médias e respectivos desvios padrão.

**Tabela 3– Potenciais de Pite das cinco amostras revenidas a 570°C ensaiadas para cada eletrólito com os valores médios obtidos e seus respectivos desvios padrão. Condição: naturalmente aerada.**

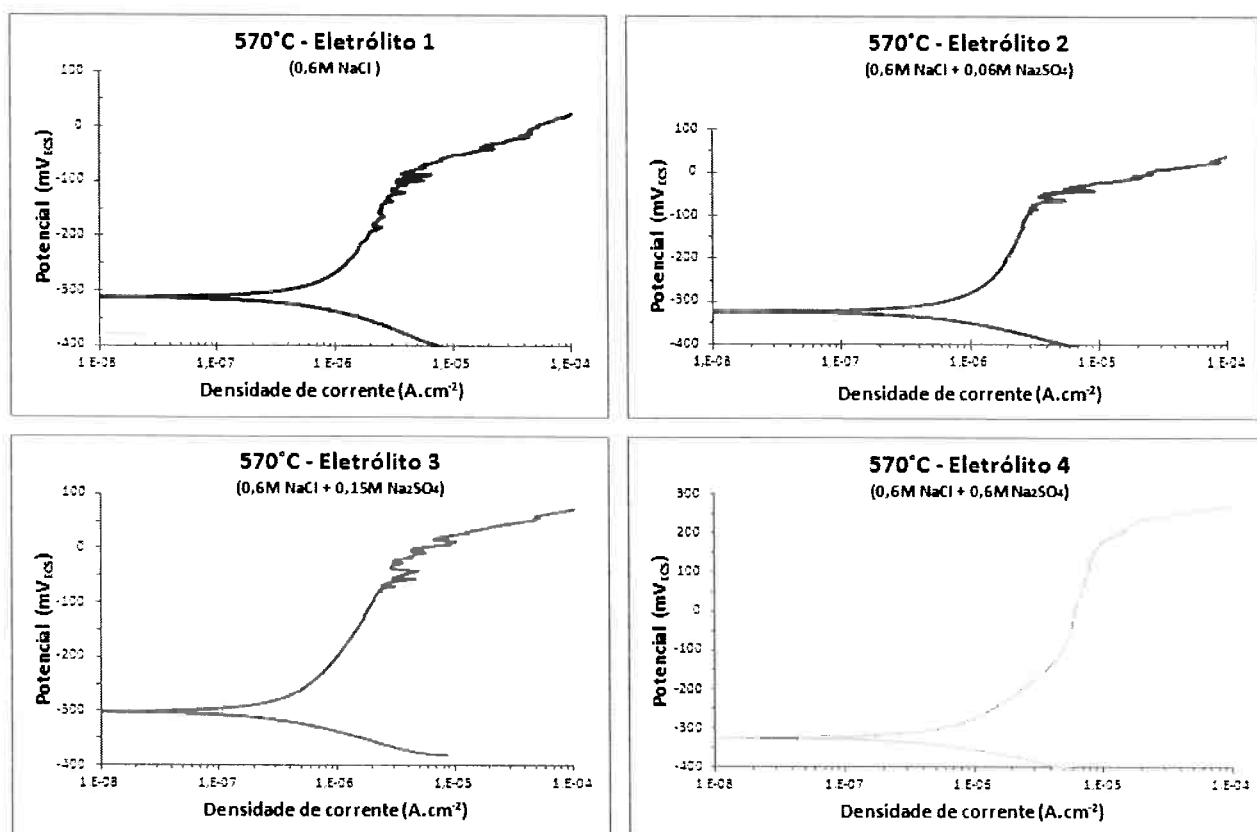
| 570 °C   | Eletrólito 1 |      | Eletrólito 2 |     | Eletrólito 3 |     | Eletrólito 4 |     |
|----------|--------------|------|--------------|-----|--------------|-----|--------------|-----|
| mV (ECS) | Ecorr        | Ep   | Ecorr        | Ep  | Ecorr        | Ep  | Ecorr        | Ep  |
| A1       | -287         | -60  | -295         | -50 | -235         | -15 | -320         | 215 |
| A2       | -300         | -75  | -285         | -67 | -240         | -10 | -305         | 220 |
| A3       | -310         | -115 | -325         | -50 | -300         | 5   | -325         | 215 |
| A4       | -305         | -80  | -320         | -34 | -287         | 5   | -305         | 215 |
| A5       |              |      | -315         | -25 | -310         | 15  | -355         | 215 |
| MÉDIA    | -303         | -78  | -308         | -45 | -274         | 0   | -322         | 216 |
| D. P.    | 10           | 23   | 17           | 16  | 35           | 12  | 20           | 2   |

Eletrólito 1: 0,6M NaCl

Eletrólito 2: 0,6M NaCl + 0,06M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Eletrólito 3: 0,6M NaCl + 0,15M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Eletrólito 4: 0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Figura 8 – Curvas de polarização potenciodinâmica típica para a obtenção do potencial de pite das amostras revenidas a 570°C em quatro diferentes eletrólitos. Potencial de pite medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Condição: naturalmente aerada.**

**Tabela 4 - Potenciais de Pite das cinco amostras revenidas a 600°C, ensaiadas para cada eletrólito, com os valores médios obtidos e seus respectivos desvios padrão. Condição: naturalmente aerada.**

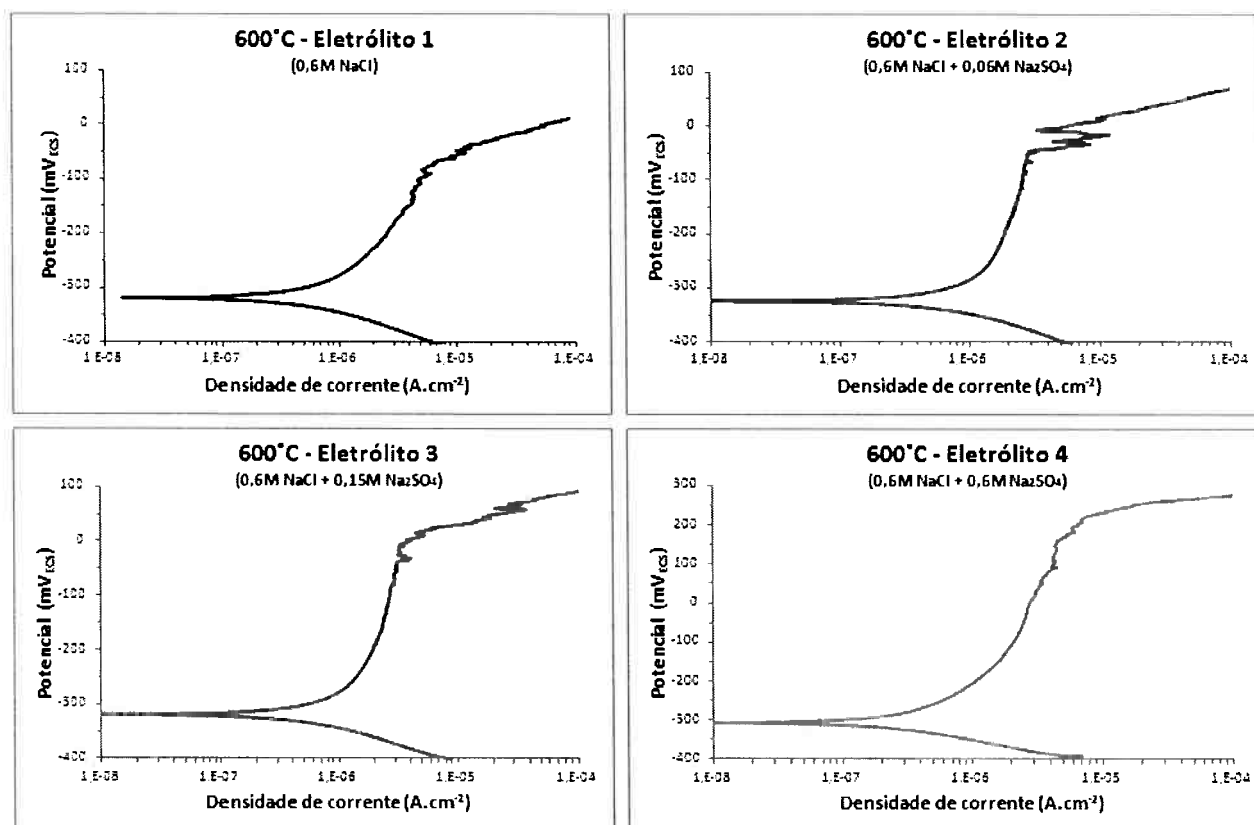
| 600 °C   | Eletrólito 1      |                | Eletrólito 2      |                | Eletrólito 3      |                | Eletrólito 4      |                |
|----------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|
| mV (ECS) | E <sub>corr</sub> | E <sub>p</sub> | E <sub>corr</sub> | E <sub>p</sub> | E <sub>corr</sub> | E <sub>p</sub> | E <sub>corr</sub> | E <sub>p</sub> |
| A1       | -319              | -65            | -308              | -30            | -303              | 17             | -320              | 225            |
| A2       | -320              | -80            | -308              | -35            | -310              | -17            | -315              | 190            |
| A3       | -281              | -100           | -310              | 20             | -308              | -4             | -295              | 225            |
| A4       | -301              | -60            | -325              | -15            | -290              | 25             | -300              | 250            |
| A6       | -300              | -120           | -325              | -42            | -318              | 20             | -305              | 235            |
| MÉDIA    | -301              | -80            | -315              | -20            | -306              | 8              | -307              | 225            |
| D. P.    | 16                | 25             | 9                 | 25             | 10                | 18             | 10                | 22             |

Eletrólito 1: 0,6M NaCl

Eletrólito 2: 0,6M NaCl + 0,06M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Eletrólito 3: 0,6M NaCl + 0,15M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Eletrólito 4: 0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Figura 9 – Curvas de polarização potenciodinâmica típica para a obtenção do potencial de pite das amostras revenidas a 600°C em quatro diferentes eletrólitos. Potencial de pite medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Condição: naturalmente aerada.**

A partir dos resultados, é possível comparar-se graficamente os potenciais de pite obtidos em função tanto do teor de sulfato quanto da temperatura de revenimento (Figura 10). Nota-se a elevação do valor de potencial de pite com o aumento do teor de sulfato, de modo linear, indicando uma melhoria na resistência à corrosão. Observa-se também que o aumento da temperatura de revenimento não foi suficiente para gerar mudanças significativas na resistência à corrosão por pite.

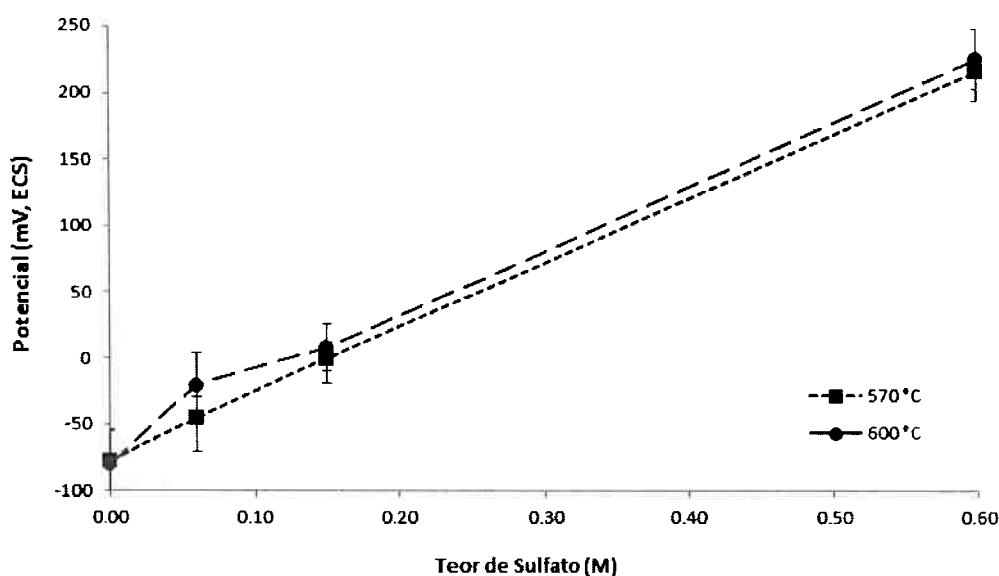


Figura 10 - Potencial de pite em função do teor de sulfato para as amostras das chapas revenidas a 570°C e 600°C. Potencial de pite medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Condição: eletrólito naturalmente aerado.

## 5.2.2 Eletrólitos Des aerados

Obtiveram-se os potenciais de pite para as amostras revenidas a 570°C para o eletrólito 1 (mais agressivo) e para o eletrólito 4 (menos agressivo). Os resultados estão apresentados na Tabela 5, assim como as curvas de polarização para cada eletrólito estão apresentadas nas Figuras 11 e 12. Mostraram-se pelo menos duas curvas de polarização para cada eletrólito, sendo os motivos destas escolhas discutidos mais adiante.

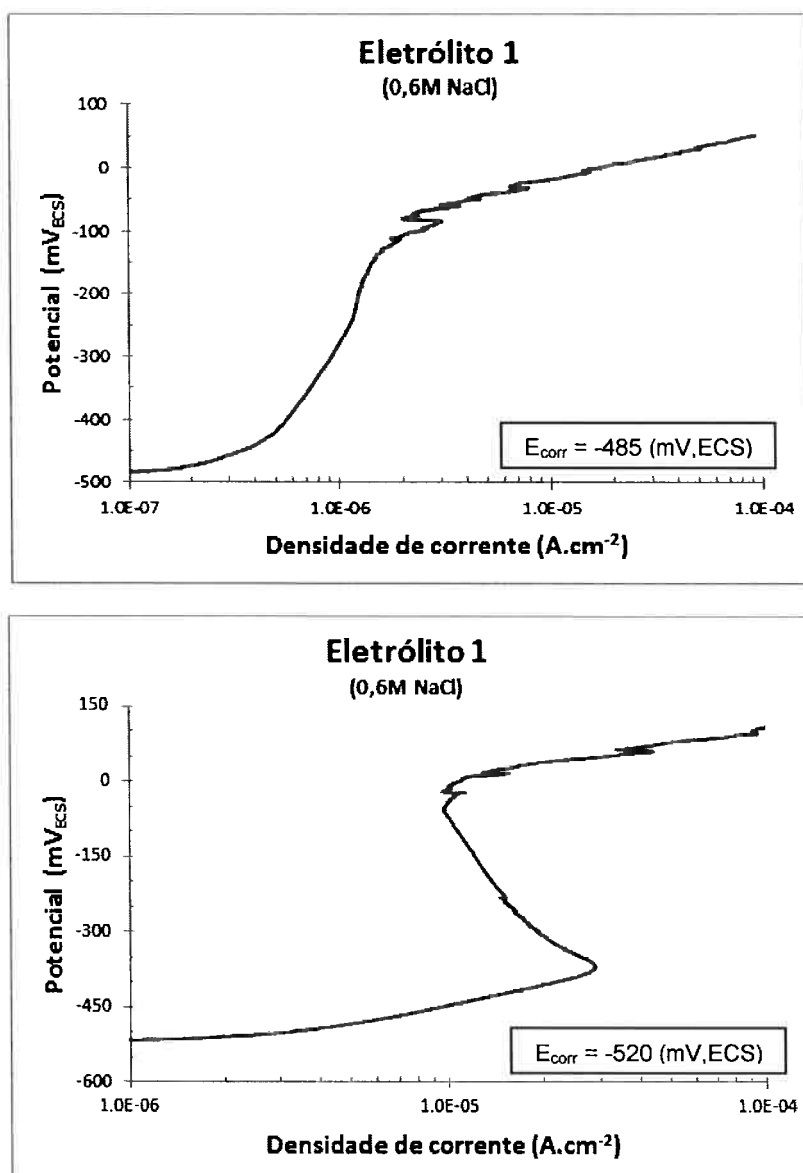


Figura 11 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a obtenção do potencial de pite das amostras revenidas a 570°C em eletrólito 0,6M NaCl. Condição: eletrólito desaerado.

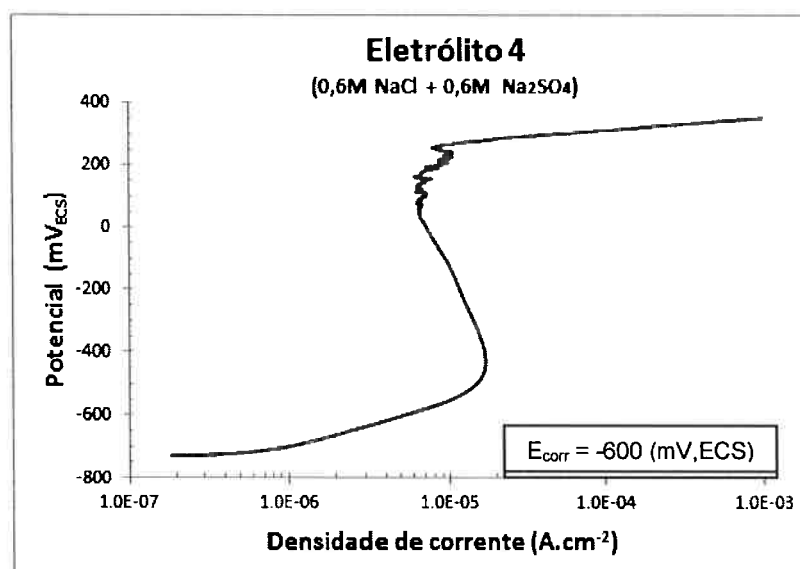
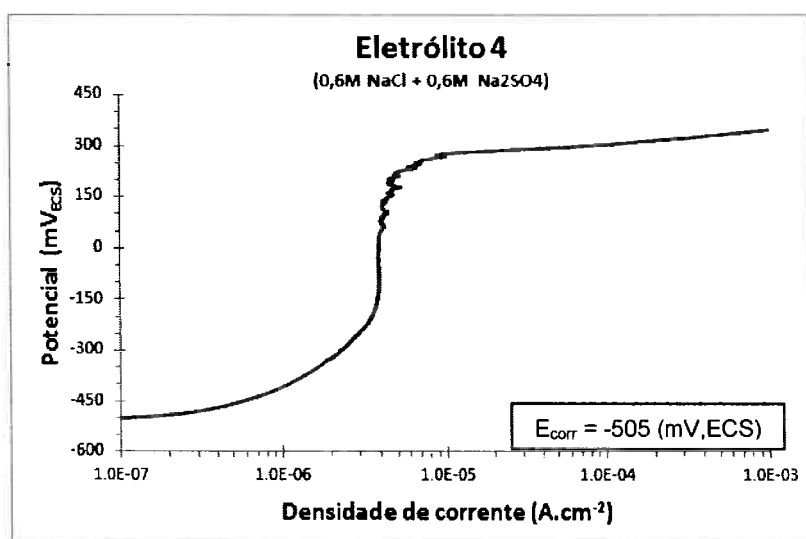


Figura 12 - Curvas de polarização potenciodinâmica para a obtenção do potencial de pite das amostras revenidas a 570°C em eletrólito 0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Condição: eletrólito desaerado.

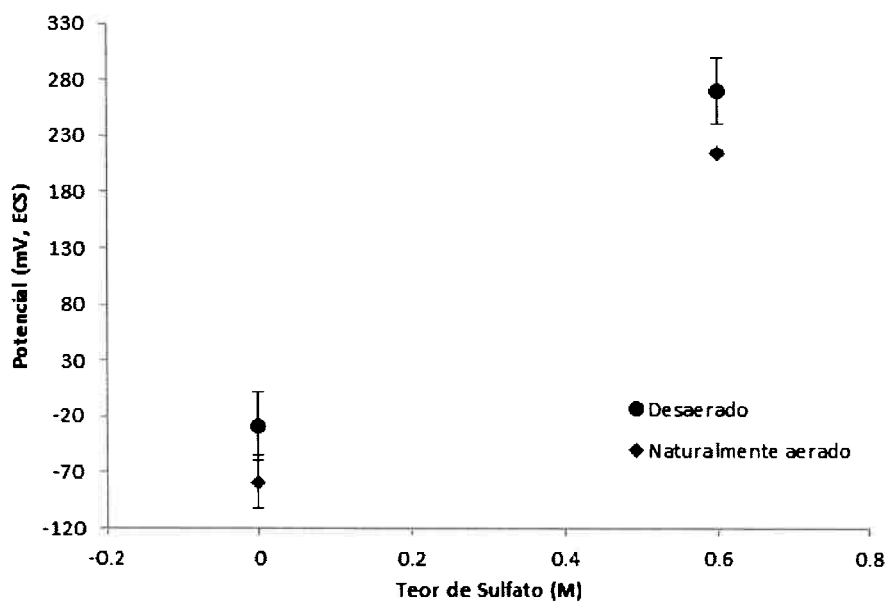
**Tabela 5 - Potenciais de Pite das amostras revenidas a 570°C, ensaiadas para o eletrólito 1 (0,6M NaCl) e eletrólito 4 (0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), com os valores médios obtidos e seus respectivos desvios padrão. Condição: eletrólito desaerado.**

| 570°C | Eletrólito 1                |                          | Eletrólito 4                |                          |
|-------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
|       | E <sub>corr</sub> (mV, ECS) | E <sub>p</sub> (mV, ECS) | E <sub>corr</sub> (mV, ECS) | E <sub>p</sub> (mV, ECS) |
| 1     | -520                        | 0                        | -780                        | 310                      |
| 2     | -235                        | 0                        | -690                        | 315                      |
| 3     | -445                        | -25                      | -730                        | 260                      |
| 4     | -390                        | -40                      | -480                        | 240                      |
| 5     | -485                        | -75                      | -600                        | 247                      |
| 6     | -                           | -                        | -505                        | 265                      |
| 7     | -                           | -                        | -655                        | 280                      |
| 8     | -                           | -                        | -730                        | 247                      |
| MÉDIA | -415                        | -28                      | -646                        | 271                      |
| D.P.  | 112                         | 31                       | 109                         | 29                       |

Eletrólito 1: 0,6M NaCl

Eletrólito 4: 0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Para estabelecer-se uma comparação, os resultados obtidos para o eletrólito 1 (0,6M NaCl) e para o eletrólito 4 (0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), desaerados e naturalmente aerados, foram plotados em um gráfico de potencial em função do teor de sulfato, evidenciando os potenciais de pite (Figura 13). Nota-se pelo gráfico que o sulfato continua inibindo, na mesma ordem de grandeza, a corrosão por pite. Entretanto, a desaeração promoveu um leve aumento nos valores de E<sub>p</sub>, da ordem de 50 mV, aproximadamente.



**Figura 13 – Comparação dos potenciais de pite obtidos para eletrólitos desaerados e naturalmente aerados, com teor fixo de 0,6M NaCl, em função do teor de sulfato.**

### 5.2.3 Eletrólito saturado com H<sub>2</sub>S

Para os ensaios com H<sub>2</sub>S, utilizou-se o Eletrólito 1 (0,6M NaCl). O critério utilizado para a escolha desse eletrólito foi o fato deste apresentar a maior agressividade nos ensaios anteriores. Foram realizados 3 ensaios de polarização potenciodinâmica, sendo uma das curvas obtidas apresentada na Figura 14. Os valores de potencial de pite, com sua média e desvio padrão, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Potenciais de pite para amostras ensaiadas em eletrólito saturado com H<sub>2</sub>S.

| 570 °C | 0,6M NaCl com H <sub>2</sub> S |
|--------|--------------------------------|
| 1      | -320                           |
| 2      | -310                           |
| 3      | -310                           |
| Média  | -313                           |
| D.P.   | 5,8                            |

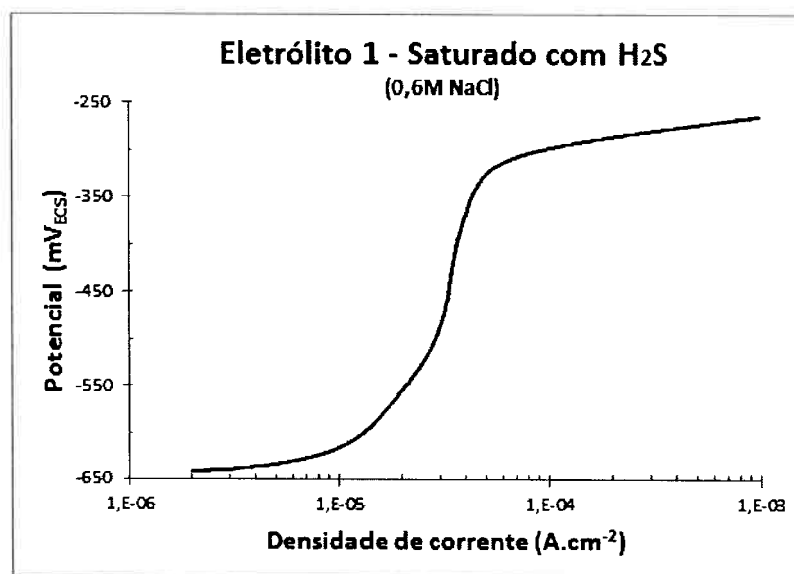


Figura 14 - Curva de polarização potenciodinâmica típica para a obtenção do potencial de pite da amostra revenida a 570°C em eletrólito 0,6M NaCl saturado em H<sub>2</sub>S.

### 5.3 Determinação do Grau de Sensitização

Através dos ensaios de DL-EPR, obtiveram-se valores de Grau de Sensitização para as amostras revenidas a 570°C e 600°C. A Tabela 7 mostra os valores obtidos e a Figura 15 mostra uma curva de polarização levantada para cada temperatura. Observa-se, através destes, um grau de sensitização mais acentuado para a amostra revenida a 600°C, em comparação à revenida a 570°C.

Tabela 7. Correntes de ativação ( $I_a$ ), reativação ( $I_r$ ) e cálculo do Grau de Sensitização ( $GS = I_r/I_a$ ) para as amostras revenidas a 570°C e 600°C. Eletrólito: 1,0M  $H_2SO_4$  + 0,005M KSCN

|          | 570 °C     |            |           | 600 °C     |            |           |
|----------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|
|          | $I_a$ (mA) | $I_r$ (mA) | $I_r/I_a$ | $I_a$ (mA) | $I_r$ (mA) | $I_r/I_a$ |
| Ensaio 1 | 24.7       | 8.54       | 0.346     | 21.1       | 8.90       | 0.422     |
| Ensaio 2 | 22.2       | 7.07       | 0.318     | 19.3       | 8.01       | 0.415     |
| Ensaio 3 | 24.5       | 7.28       | 0.297     | 18.2       | 8.09       | 0.445     |
|          | Média:     |            | 0.320     | Média:     |            | 0.427     |
|          | D.P:       |            | 0.024     | D.P:       |            | 0.015     |

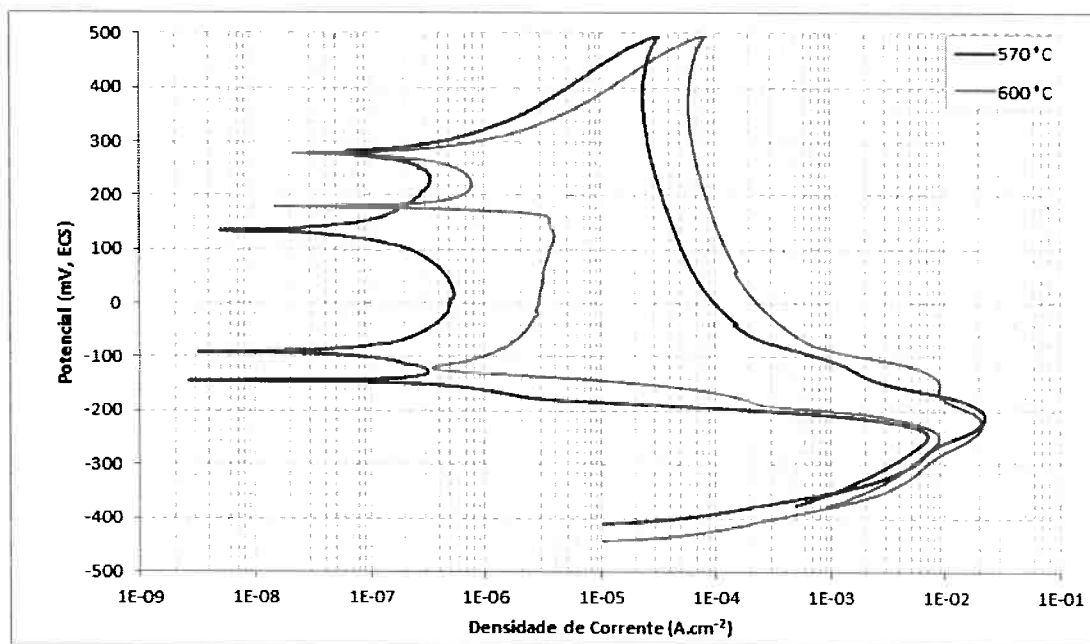


Figura 15 – Curvas características dos ensaios de DL-EPR para obtenção do grau de sensitização das amostras revenidas a 570°C e 600°C. Eletrólito de ensaio: 1,0M  $H_2SO_4$  + 0,005M KSCN. Potencial medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

#### 5.4 Morfologia da corrosão por pites e intergranular

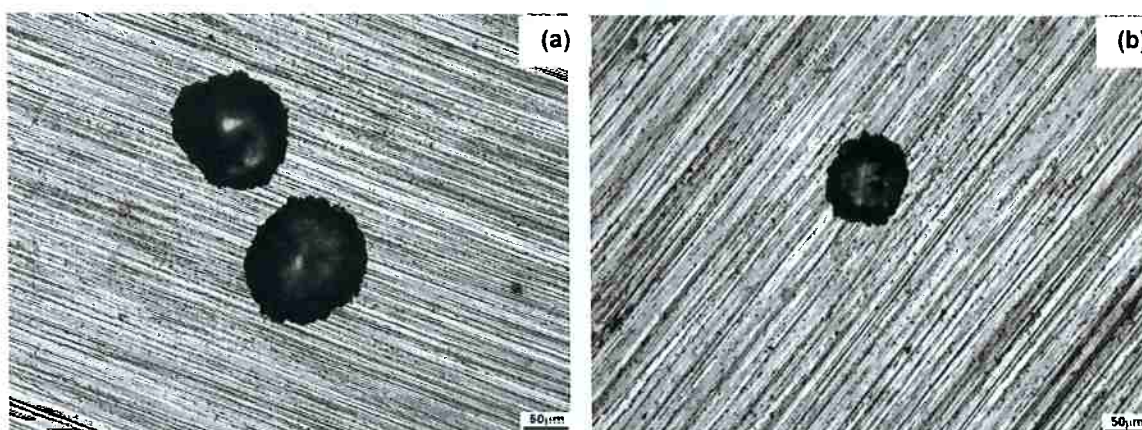
As amostras assim que ensaiadas foram observadas em microscópio ótico e eventualmente fotografadas, com duas finalidades: observar a morfologia da corrosão (pites nucleados e regiões empobrecidas em cromo) e se houve ou não corrosão em fresta, o que tornaria os resultados obtidos duvidosos.

A análise da ocorrência de corrosão em fresta foi feita varrendo-se com o microscópio em aumento de 500 vezes toda a interface metal-baquelite e não foram encontrados indícios deste tipo de corrosão. A Figura 16 mostra um exemplo desta interface após ensaios sem fresta.

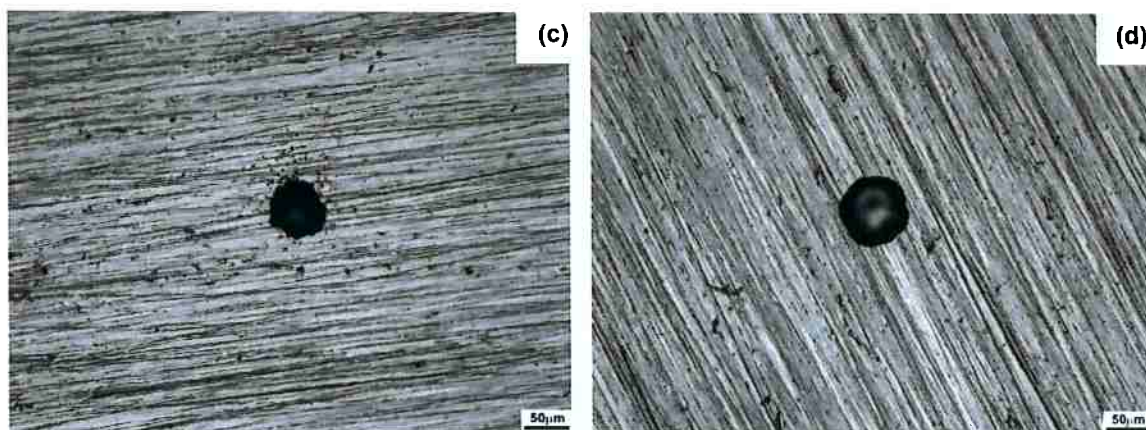


Figura 16 – Imagem representativa da interface metal-baquelite das amostras após ensaios de corrosão. Nota-se que a interface está íntegra e nota-se a presença de um pite. Aumento de 500x.

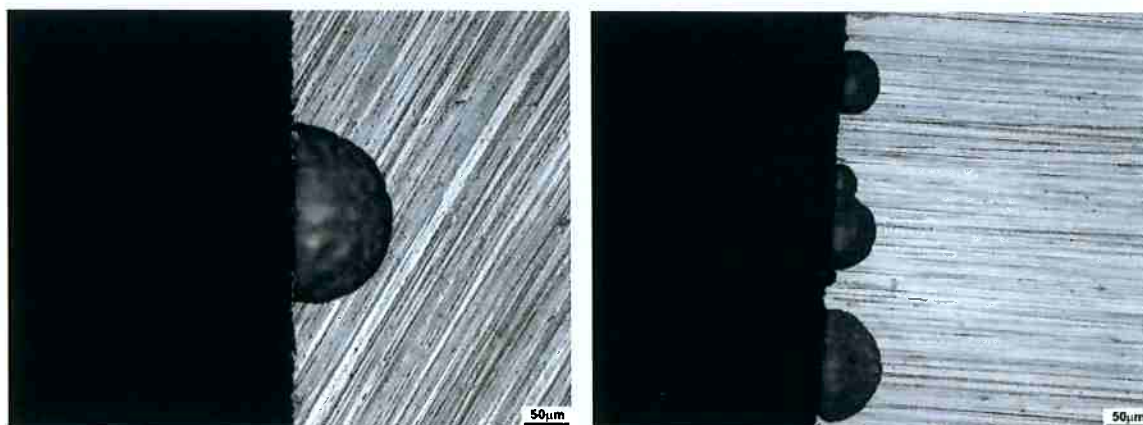
Fotografou-se, também, a morfologia dos pites, que variou entre formas arredondadas até perfurações com formato mais irregular. As Figuras 17 a 20 mostram exemplos de pites encontrados nas diversas condições de ensaio.



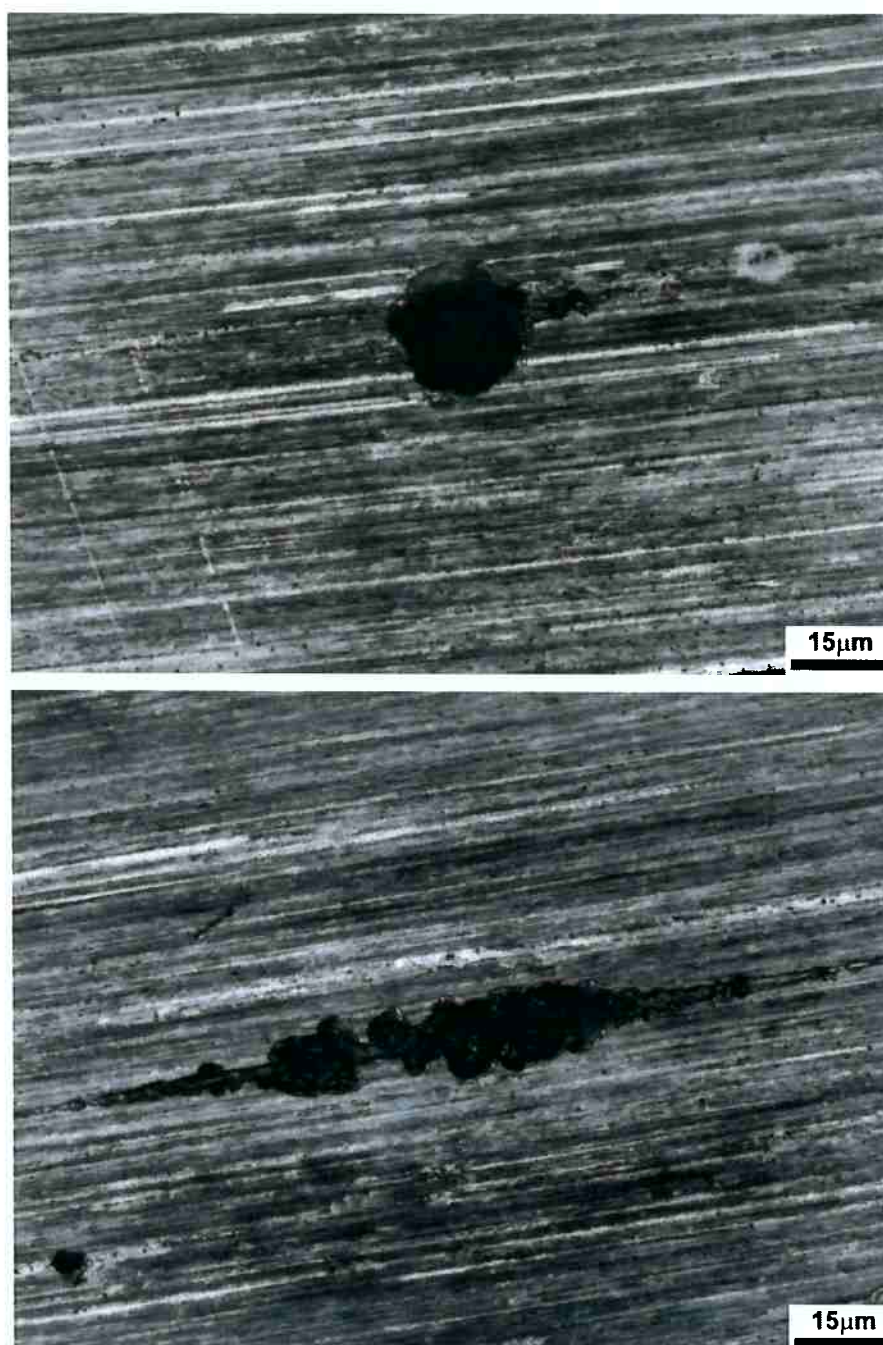
**Figura 17 – Pites nucleados nas amostras ensaiadas com eletrólito naturalmente aerado de 0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Microscópio ótico, aumento de 200x. Amostra assim como ensaiada. (a) 570°C; (b) 600°C.**



**Figura 18. Pites nucleados nas amostras ensaiadas com eletrólito desaerado. Microscópio ótico, aumento de 200x. Amostra assim como ensaiada. (a) 0,6M NaCl, temperatura de revenimento: 570°C; (b) 0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperatura de revenimento: 570°C.**



**Figura 19. Pites nucleados na interface metal-baquelite das amostras ensaiadas com eletrólito contendo 0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, desaerado. Nestes casos, as curvas de polarização foram descartadas. Microscópio ótico, aumento de 200x.**



**Figura 20. Morfologia da corrosão nas amostras ensaiadas com eletrólito contendo 0,6M NaCl, desaerado e saturado com gás  $H_2S$ . Amostra assim como ensaiada. Nota-se presença de um produto, que apresentava cor castanho. Nota-se ainda a presença de corrosão localizada, tipo pite, nos dois casos. Microscópio ótico, aumento de 1000x.**

Houve, ainda, durante a saturação do eletrólito 1 com  $H_2S$  (ou seja, antes do início da polarização), a formação de uma película fina na cor castanho em toda a superfície do material, de maneira não homogênea. Caracterizou-se essa película através de análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) – Figura 21. O mesmo procedimento foi adotado para o interior dos pites formados neste ensaio (Figura 22).

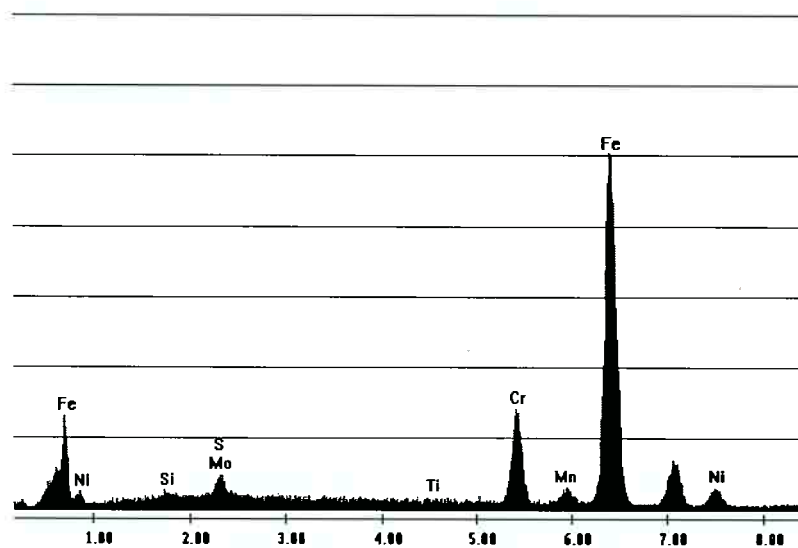


Figura 21 – Análise por EDS da matriz da amostra ensaiada em meio saturado em  $H_2S$ , indicando a presença principalmente de: Fe, Ni, Mo, S, Ti, Cr e Mn.

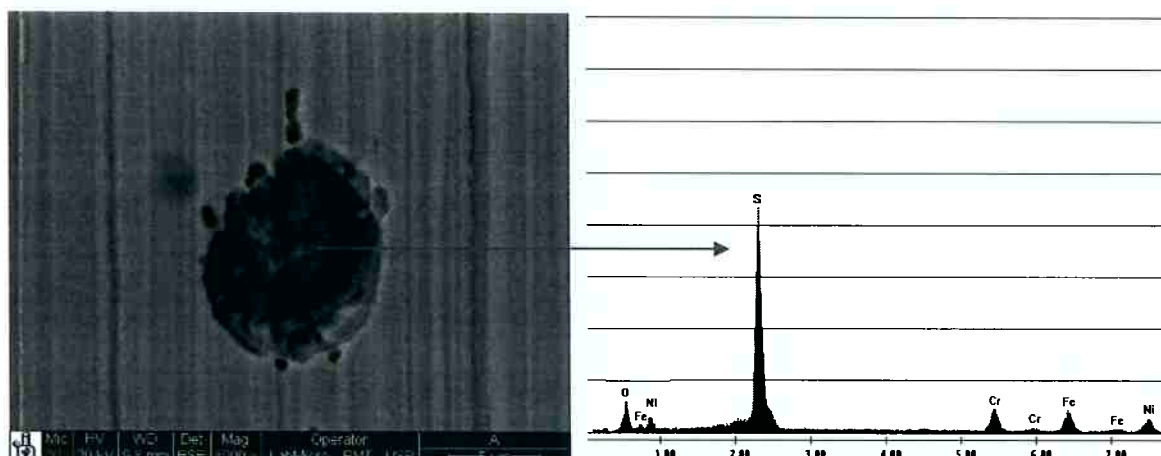
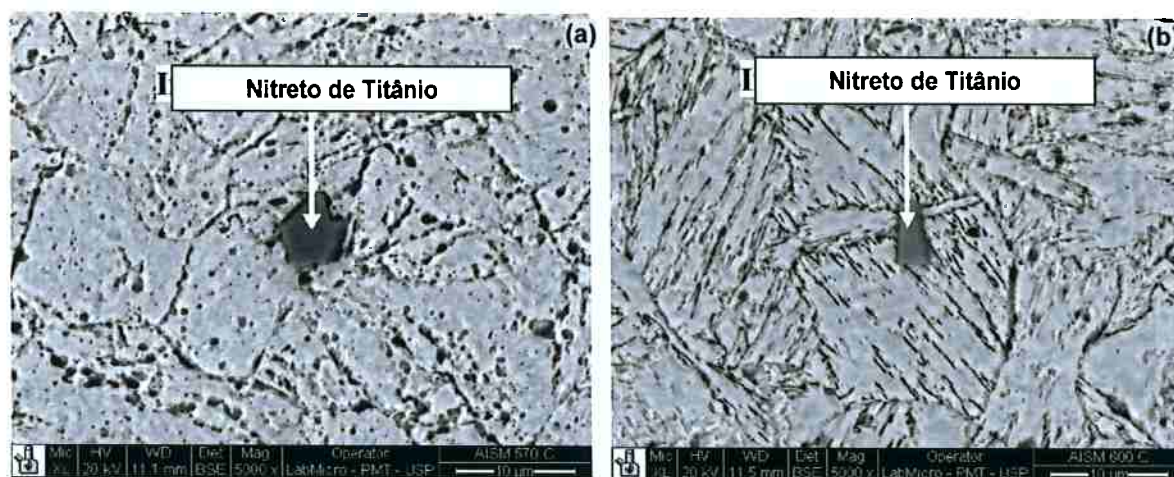


Figura 22 – Análise por EDS da cavidade de um pite, mostrando a presença marcante de S.

Os resultados obtidos mostram que a presença de  $H_2S$  diminuiu significativamente o potencial de pite, aumentou a densidade de pites nucleados e diminuiu consideravelmente seu tamanho.

Por fim, a Figura 23 mostra as micrografias obtidas por ensaio de DL-EPR para a determinação do grau de sensitização. Como característico destes ensaios, as regiões escuras representam locais empobrecidos em cromo que foram atacados durante o ciclo de polarização, percebendo-se uma corrosão preferencial nos contornos de grão da antiga austenita para o aço revenido a 570°C (Figura 23 (a)) e uma corrosão preferencial nos contornos das ripas de martensita no aço revenido a 600°C (Figura 23 (b)).



**Figura 23 – Imagens de Microscopia Elettronica de Varredura. Amostras assim como ensaiadas. Eletrólito 1,0M  $H_2SO_4$  + 0,005M  $KSCN$ . (a) amostra revenida a 570°C. (b) amostra revenida a 600°C.**

## 6 DISCUSSÃO

Para uma melhor análise dos resultados obtidos, serão feitas a seguir sucessivas comparações, buscando-se exibir os dados de uma maneira conveniente ao melhor entendimento destes.

Serão discutidos, inicialmente, as influências dos teores de sulfato e da presença de oxigênio dissolvido no eletrólito na resistência à corrosão por pite dos dois tratamentos de revenimento. Entendidas estas influências, passa-se a discutir a influência da presença de sulfeto e, por fim, a possibilidade de precipitação de possíveis fases de acordo com a temperatura de revenimento, através da avaliação dos resultados de grau de sensibilização e morfologia da corrosão nestes ensaios.

### 6.1 Influência do teor de sulfato sobre o potencial de pite

As Figuras 24 e 25 mostram a comparação das curvas obtidas para as amostras revenidas a 570°C e 600°C, respectivamente, variando-se o teor de sulfato do eletrólito naturalmente aerado. Observa-se nestas figuras o aumento do potencial de pite com o aumento do teor de sulfato, o que era esperado devido ao fato de ser o sulfato uma espécie que adsorve na superfície em sítios preferenciais para a adsorção de cloretos, de modo competitivo com este íon que promove o ataque localizado, diminuindo a propabilidade de nucleação de um pite.

Além disto, nota-se que todas as curvas apresentaram corrente passiva entre  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup>. Algumas das curvas apresentam forte oscilação da densidade de corrente na região próxima do potencial de pite. Estas oscilações podem estar associadas à nucleação e repassivação de pites (denominados pites instáveis). No entanto, utilizando-se o eletrólito 4 (com maior teor de sulfato), observa-se uma maior estabilidade no trecho passivo das curvas, ou seja, provavelmente, a adsorção de sulfato está impedindo a nucleação de pites instáveis. Estas curvas, para o eletrólito 4, também se caracterizaram por apresentar potenciais de pite bem definidos.

Para a temperatura de 570°C, observa-se que os valores dos desvios padrão (Tabela 3) diminuem na medida em que se aumenta o teor de sulfato: o eletrólito 4 apresentou um valor de  $\pm 2$  mV, comparativamente ao do eletrólito 1, que

apresentou

$\pm 23$  mV. Isso mostra que a adição de sulfato, além de inibir a corrosão por pite, também torna o desempenho do material mais previsível, nesta condição de revenimento a 570°C. Para a temperatura de revenimento de 600°C, como mostrado na Tabela 4, os desvios padrão estão todos próximos a  $\pm 20$  mV.

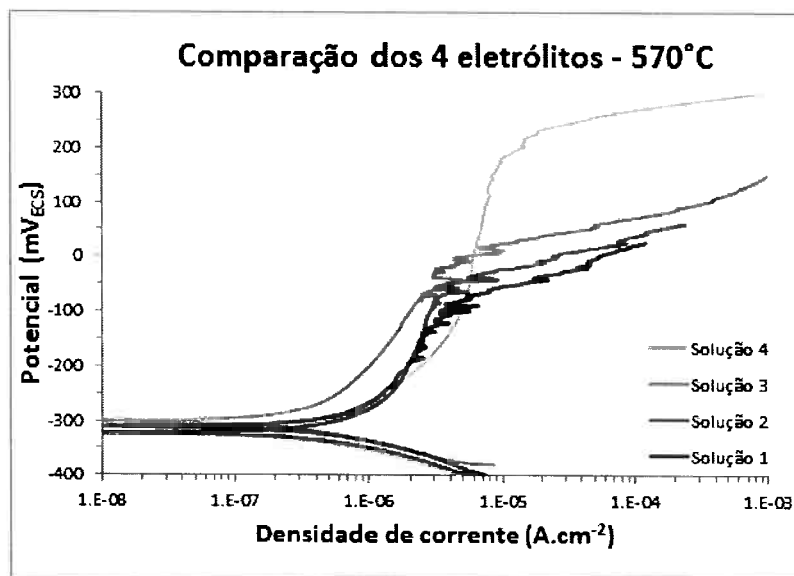


Figura 24 – Gráfico comparativo das curvas de polarização para os quatro eletrólitos utilizados, na condição naturalmente aerada. Amostras revenidas a 570°C. Potencial medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Nota-se que o potencial de pite aumenta com a concentração de sulfato.

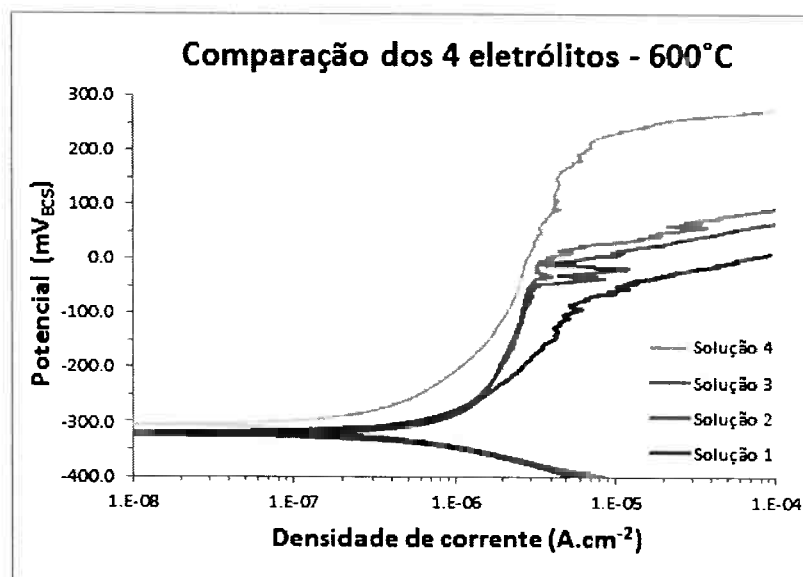


Figura 25 – Gráfico comparativo das curvas de polarização para os quatro eletrólitos utilizados, na condição naturalmente aerada. Amostras revenidas a 600°C. Potencial medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado. Como no caso anterior, o potencial de pite aumenta com a concentração de sulfato.

## 6.2 Influência da temperatura de revenimento sobre o potencial de pite em eletrólito naturalmente aerado

Neste item, comparou-se a influência da temperatura de revenimento sobre o potencial de pite para cada um dos eletrólitos colocando-se, para uma melhor visualização, duas a duas as curvas de polarização apresentadas no item referente aos resultados. A Figura 26 mostra essas comparações.

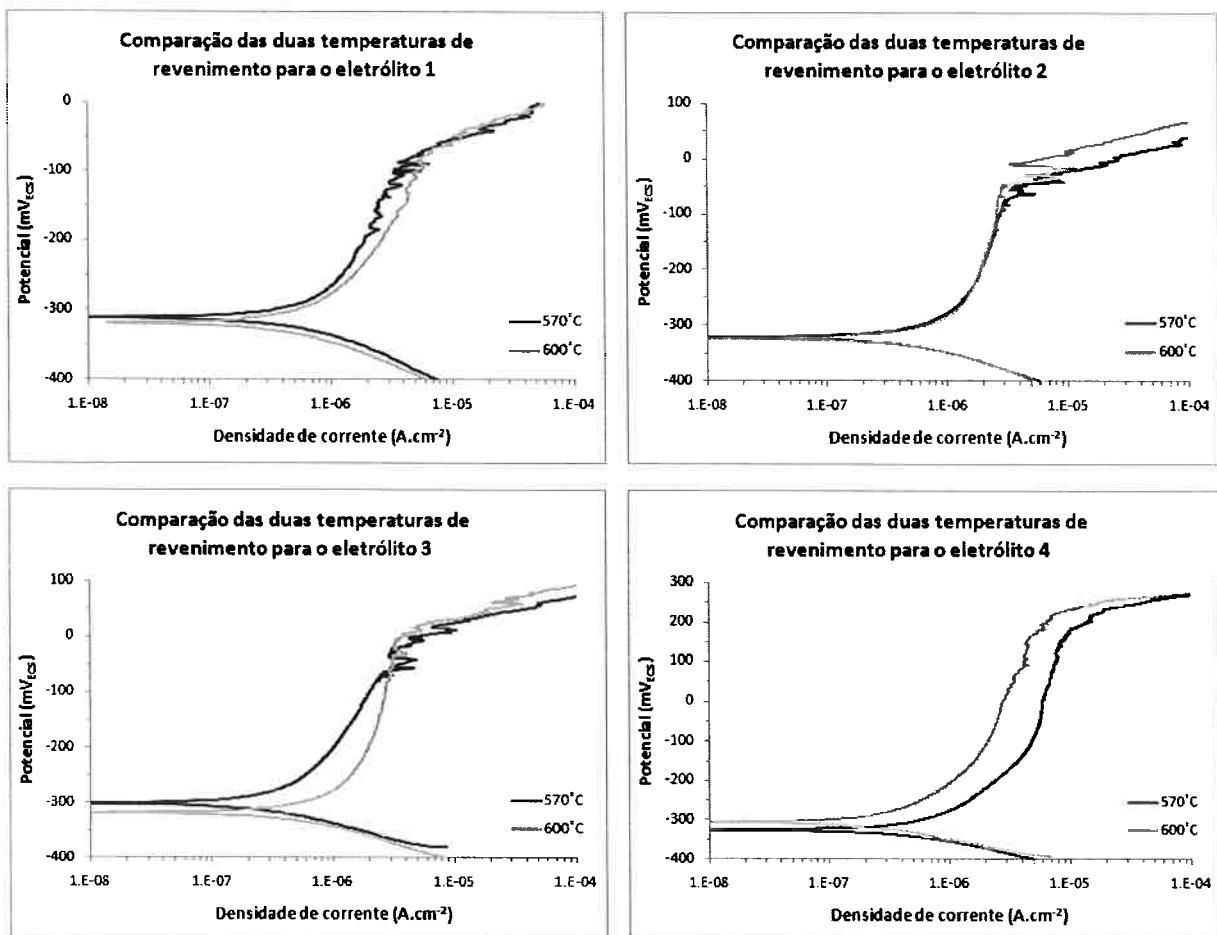


Figura 26 – Comparação, para os quatro eletrólitos naturalmente aerados utilizados, das curvas de polarização obtidas para cada temperatura de revenimento. Potencial medido em relação ao eletrodo de calomelano saturado.

A partir destas curvas, pôde-se observar que a temperatura de revenimento não influenciou na resistência à corrosão do aço VSM13A, pois as curvas para um mesmo eletrólito apresentaram comportamento muito próximo. De fato, os valores de densidade de corrente passiva não mostraram dependência com a temperatura de revenimento, para um mesmo eletrólito, mantendo-se sempre em valores entre

$10^{-6}$  a  $10^{-5}$  A.cm<sup>-2</sup>. Além disso, a ocorrência de pites instáveis (oscilações de densidade de corrente próximas do potencial de pite) apresentaram dependência com a concentração de sulfato, e não com a temperatura de revenimento: apenas a concentração de 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> não apresentou os pites instáveis.

Conforme mencionado anteriormente, o principal objetivo destas curvas de polarização é a obtenção do potencial de pite. Os valores lidos, que foram apresentados na Figura 10, mostram que a diferença de potencial de pite entre uma amostra revenida a 570°C e uma revenida a 600°C, para um eletrólito com o mesmo teor de sulfato, não excede o valor do desvio padrão. Com isso, os valores médios de potencial de pite para ambas as temperaturas de revenimento podem ser considerados os mesmos. Pode-se atribuir este comportamento à proximidade das temperaturas de revenimento, sendo que as possíveis fases precipitadas seriam as mesmas para ambas as temperaturas: fase Chi e carbonetos M<sub>6</sub>C e M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, preferencialmente.

Deve-se lembrar, ainda, que o aço VSM13A é estabilizado ao Ti. O uso deste elemento é escolhido para que haja a precipitação de carbonetos e nitretos de titânio ainda na fase líquida do aço, de modo que diminua a disponibilidade de carbono para precipitação de carbonetos de cromo a temperaturas mais baixas. Como apresentado na Figura 7, foram encontradas partículas de nitretos de titânio dispersas pelo material, o que indica que nem todo o titânio adicionado foi consumido por carbonetos. Mesmo assim, a evidência obtida pelos mesmos valores de potenciais de pite de que as fases precipitadas podem ser as mesmas leva a acreditar que o teor de Ti foi suficiente para estabilizar o carbono, mesmo sendo parcialmente consumido pelo nitrogênio, formando carbonetos preferencialmente ao cromo. Deste modo, pode-se supor que a fase responsável pelo empobrecimento de cromo em questão seja a Chi.

Qin et al. [30] também estudaram o efeito da temperatura de revenimento no potencial de pite de um aço 16Cr-5Ni-1Mo, sem estabilização do carbono por Ti ou Nb. Comparativamente aos ensaios deste trabalho, os valores de E<sub>p</sub> obtidos pelos autores são maiores (cerca de 100 a 150 mV a mais) para ambas as temperaturas, o que pode ser explicado pelo maior teor de Cr (4% a mais que os aços VSM13A). Entretanto, ao contrário dos resultados aqui obtidos, os autores mostram uma diferença significativa entre os potenciais de pite para as temperaturas de 575°C e

600°C, da ordem de 50 mV. Isto pode ser explicado pelo fato do material não ter sido estabilizado, o que possibilitou a formação de carbonetos de cromo. Neste caso que há disponibilidade de carbono, a temperatura é um fator favorável para a cinética de precipitação. Os graus de sensitização obtidos no presente trabalho corroboram essa hipótese de menor potencial de pite devido a maior sensitização. O aço VSM13A aqui estudado apresentou maior grau de sensitização na temperatura de revenimento mais alta (600°C), que foi a mesma temperatura do menor potencial de pite obtido por Qin et al. [30]. Deve-se lembrar que o aço VSM13A é estabilizado ao Ti e, mesmo assim, apresentou sensitização.

Embora não tenha ocorrido uma separação clara dos potenciais de pite para as diferentes temperaturas, pôde-se notar pela Figura 23 que o ataque resultante dos ensaios de grau de sensitização apresentou diferente morfologia: a 570°C apresentou um grau de sensitização menor que para a 600°C, o que indica alguma diferença de mecanismos entre as duas temperaturas. De fato, a amostra revenida a 570°C corroeu, nos testes de grau de sensitização, preferencialmente nos antigos contornos de grão da austenita, com cavidades mais grosseiras, devido à maior facilidade de difusão dos elementos pelos contornos de grão a menores temperaturas, enquanto a amostra revenida a 600°C apresentou corrosão preferencial nos contornos entre agulhas de martensita, o que indica um sistema com cinética suficiente para difusão também por estes contornos. Sabe-se que este ataque é característico por revelar regiões empobrecidas em cromo (não necessariamente carbonetos), o que indica que o acréscimo de 30°C na temperatura de revenimento aumentou a precipitação de fases ricas em cromo e ainda a difusividade deste elemento de tal maneira que a precipitação se mostrou mais homogênea. Supõe-se, portanto, que existam dois mecanismos concorrentes: a precipitação de fases ricas em cromo e a difusão de cromo para regiões empobrecidas, ambos favorecidos pela temperatura.

Por fim, como mostrado no item Materiais e Métodos, o limite de escoamento para o aço revenido a 570°C é maior que o limite de escoamento para o revenido a 600°C (820 MPa e 650 MPa, respectivamente). Isto indica que a propriedade mecânica do material pode ser otimizada através da diminuição da temperatura de revenimento sem perda de resistência à corrosão, otimizando-se também a eficiência energética do processo, pois o melhor revenimento ocorre a uma

temperatura mais baixa. Supõe-se, por fim, que a diferença entre os valores de limite de escoamento esteja atrelada à maior recuperação das discordâncias da martensita na temperatura de 600°C e que, ainda, o coalescimento de precipitados a 570°C seja menos intenso que a 600°C, o que leva à formação de precipitados dispersos mais finos na temperatura de 570°C, funcionando também como um mecanismo de endurecimento (fenômeno de endurecimento secundário) e consequente aumento do limite de escoamento.

Devido a essa igualdade na resistência à corrosão, escolheu-se, para a realização dos ensaios com eletrólitos desaerados, o aço revenido a 570°C por possuir melhores propriedades mecânicas.

### **6.3 Efeito da desaeração sobre o potencial de pite**

Para os ensaios com eletrólito desaerado, foram utilizados os eletrólitos 1 (0,6M NaCl, mais agressivo) e 4 (0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, menos agressivo). As médias e desvios padrão dos potenciais de pite para esses eletrólitos desaerados foram plotados no gráfico apresentado na Figura 13 (tópico *Resultados*), junto às respectivas médias e desvios padrão para os ensaios com eletrólito naturalmente aerado. Observa-se neste gráfico que a desaeração do eletrólito possibilitou um aumento do potencial de pite médio em aproximadamente 50 mV para ambos os eletrólitos 1 e 4. Embora uma variação com valor de 50 mV seja relativamente baixa para ensaios de determinação de potencial de pite, nota-se que as barras de desvio padrão para as condições aerada e desaerada do eletrólito 4 não se interceptam em nenhum valor. Considerou-se, então, que esta variação de 50 mV é válida, embora isso não ocorra para o eletrólito 1, pois como discutido no item 6.1, as soluções com sulfato apresentaram curvas com melhor definição do potencial de pite.

Destaca-se, ainda, que houve uma grande incidência de pites nucleados na interface metal-baquelite para as amostras ensaiadas com o eletrólito 4 (0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), como mostrado anteriormente na Figura 19. Devido a este problema, decidiu-se não utilizar o eletrólito 4 nos ensaios contendo H<sub>2</sub>S. Considera-se, ainda, que esta nucleação preferencial na interface se deu devido à proteção superficial da amostra pela adsorção de sulfato, aumentando a resistência à corrosão por pite da superfície e tornando a interface o ponto mais susceptível à adsorção de cloreto.

Em princípio, era esperada a diminuição do potencial de pite para os eletrólitos desaerados, uma vez que a película passiva necessita de oxigênio para sua formação e manutenção. No entanto, os resultados obtidos mostraram o comportamento oposto: obteve-se um aumento do potencial de pite após a desaeração do eletrólito. Sobre esse comportamento, apresentam-se os seguintes comentários:

- i. A diferença entre os potenciais de pite antes e após a desaeração é de no máximo 50 mV. Considerando-se os desvios padrão os valores de potencial de pite podem se tornar praticamente os mesmos, embora seja evidente que houve uma separação dos valores.
- ii. Uma evidência que não deixou dúvida na comparação entre eletrólitos aerados e desaerados foi o valor dos potenciais de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ): os eletrólitos desaerados apresentaram  $E_{\text{corr}}$  muito menores do que aqueles obtidos na condição naturalmente aerada. As Tabelas 3 e 4 mostram os valores de  $E_{\text{corr}}$  para as condições naturalmente aeradas de -300 mV( $E_{\text{CS}}$ ), em média, com um baixo desvio padrão (10 mV para o eletrólito 1 na condição de 570°C e 16 mV para a condição de 600°C), enquanto que a Tabela 5 mostra que os valores de  $E_{\text{corr}}$  dos eletrólitos desaerados atingiram valores de até -780mV (média: 415 mV; desvio padrão: 112 mV). Além disso, algumas das curvas de polarização apresentaram trechos com densidade de corrente crítica, ou seja, o sistema entrou em um trecho ativo (Figura 11 e Figura 12, apresentadas anteriormente), devido, justamente, ao baixo potencial de corrosão atingido, que fez com que o aço saísse parcialmente da região de passivação. Em potenciais tão baixos, é possível atingir a reação catódica do hidrogênio, o que leva à dissolução da película passiva e consequente corrosão uniforme da superfície do aço inoxidável. Esse processo é o princípio da decapagem, pois elimina sujidades, inclusões e defeitos de deformação da superfície, promovendo a formação de uma superfície quimicamente homogênea, sobre a qual será formada uma nova película passiva, mais contínua, quando forem atingidos os potenciais de passivação da liga durante o levantamento da curva de polarização. Assim, apesar da ausência de oxigênio, o aço inoxidável apresentou melhor desempenho quanto à

corrosão por pite devido à formação de uma película passiva a partir de moléculas contendo oxigênio sobre uma superfície que não apresenta mais tantos sítios de adsorção de cloreto (principalmente inclusões não metálicas) e, conseqüentemente, de nucleação de pites.

- iii. Outra possibilidade é, ainda, que a polarização a partir de potenciais mais baixos expõe a superfície do metal à região de passivação por um tempo maior. Sendo que a película passiva também se forma durante a polarização dentro de campos de passivação, espera-se que maiores tempos nestes campos formem películas mais eficientes contra o ataque localizado.

#### 6.4 Influência do $H_2S$ sobre o potencial de pite

Os ensaios realizados com presença de sulfeto apresentaram uma nucleação mais intensa de pites comparado com os demais eletrólitos, porém com pites de menores diâmetros. Esta comparação é apresentada na Figura 27. Destaca-se ainda que, durante o processo de saturação em  $H_2S$  do eletrólito, houve a formação de uma película de cor castanho na superfície da amostra, de modo não homogêneo, enquanto as amostras ensaiadas sem a presença de  $H_2S$  permaneceram com a superfície inalterada.

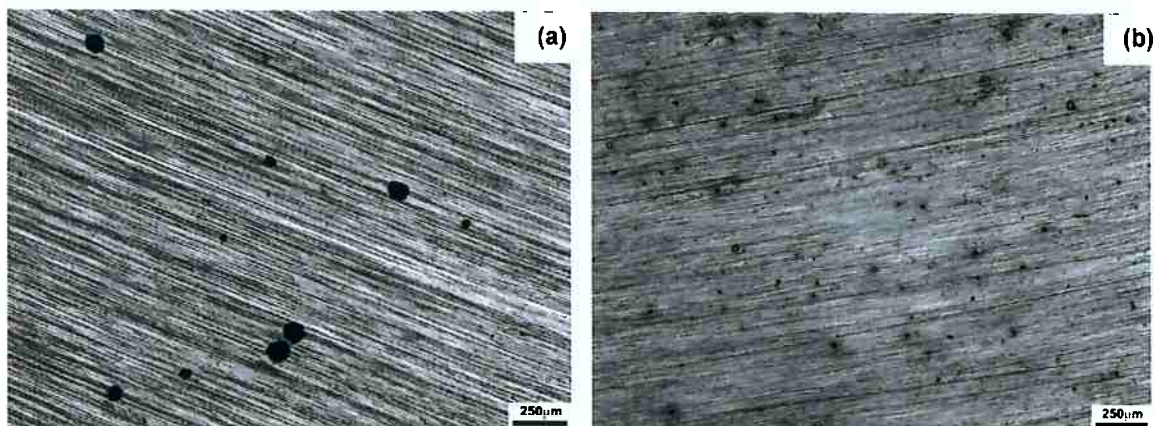


Figura 27 – Imagem obtida por microscópio ótico, aumento de 50x. Amostras assim como ensaiadas. (a) Pites nucleados em uma amostra com eletrólito naturalmente aerado. (b) Pites nucleados em uma amostra com eletrólito desaerado, saturado em  $H_2S$ .

A superfície das amostras ensaiadas com  $\text{H}_2\text{S}$  foi observada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), e a composição da película formada foi analisada através de EDS. Estes dados foram apresentados na Figura 21, onde se pôde observar, além dos elementos característicos deste aço, a presença de enxofre, indicando a adsorção de compostos deste elemento na superfície metálica. Observa-se ainda, conforme mostrado anteriormente na Figura 14, que os teóricos trechos passivos da polarização ocorreram para densidades de corrente entre  $10^{-5}$  e  $10^{-4}$   $\text{A.cm}^{-2}$ . No contexto de passivação de aços inoxidáveis, esta densidade de corrente não pode ser considerada passiva. De fato, considerando a acidez do meio (pH), é possível compreender a dissolução da película passiva, o que leva a concluir que tal proteção do material, até a nucleação dos pites, foi feita através do filme castanho depositado, funcionando como uma barreira mecânica. Entretanto, este filme mostrou-se fraco, sendo que a nucleação de pites ocorreu a um potencial de apenas  $-300 \text{ mV}_{(\text{ECS})}$ .

Observou-se ainda o interior dos pites, como mostrado anteriormente na Figura 22, onde se encontrou a presença significativa do elemento enxofre. Sugere-se, a partir desta análise, que as menores dimensões e a nucleação mais intensa dos pites encontrados nos ensaios com  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser devido à formação de produtos com enxofre dentro das cavidades, tornando-se uma barreira física ao crescimento de um pite.

## 7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que:

- 1) O aumento do teor de sulfato, em eletrólitos contendo cloreto, aumenta o potencial de pite do aço VSM13A, após revenimentos realizados a 570 °C e 600 °C, por 2 horas.
- 2) O eletrólito naturalmente aerado, composto por 0,6M NaCl + 0,6M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (eletrólito 4), mostrou-se o melhor eletrólito para a determinação do potencial de pite das amostras de VSM13A por apresentar curvas com trecho passivo e potencial de pite melhor definidos.
- 3) As temperaturas de revenimento de 570 °C e 600°C não influenciam na resistência à corrosão por pite do aço VSM13A. De fato, o aço revenido a 600°C apresenta ligeiro aumento no potencial de pite, porém este valor não chega a ultrapassar o valor do desvio padrão calculado para as amostras.
- 4) A temperatura de revenimento afeta o grau de sensitização do aço VSM13A: a temperatura de 570°C apresenta menor grau de sensitização do que a de 600°C.
- 5) A desaeração do eletrólito aumenta levemente o potencial de pite, independente da concentração de sulfato, sendo este aumento de aproximadamente 50 mV. Esse comportamento foi atribuído ao baixo potencial de corrosão atingido nessas condições, o que teria levado à limpeza da superfície, semelhante a um processo de decapagem, com consequente melhora do fenômeno da passivação.
- 6) Em relação aos eletrólitos desaerados, a presença de sulfeto diminui consideravelmente o potencial de pite do aço VSM13A, sendo esta diminuição de aproximadamente 300 mV.

- 7) A densidade de pites nucleados na presença de sulfeto é maior e os pites apresentam menores diâmetros em relação à condição sem sulfeto. A causa da diminuição do tamanho dos pites foi atribuída à formação de produtos compostos de enxofre no interior do pite, tornando-se uma barreira física ao crescimento da corrosão localizada.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se, para trabalhos futuros:

- 1) Realizar análises termodinâmicas (com programa Thermo-Calc) para entendimento das fases precipitadas durante o revenimento do aço VSM13A.
- 2) Investigar o efeito do pH de eletrólitos contendo cloreto sobre o potencial de pite.
- 3) Realizar ensaios com eletrólito desaerado e saturado em  $H_2S$  para os aços revenidos a  $600^{\circ}C$ . Embora estes aços tenham se mostrado tão resistentes quanto os revenidos a  $570^{\circ}C$ , quanto ao potencial de pite, espera-se que uma maior temperatura de revenimento resulte em um aço mais homogêneo quanto a precipitados, o que pode influenciar na resistência à corrosão em presença de sulfeto.
- 4) Estudar a influência do inibidor sulfato sobre o potencial de pite em meios contendo  $H_2S$ .
- 5) Estudar a influência da temperatura sobre o potencial de corrosão para eletrólitos desaerados, o que se mostrou um fator importante para os ensaios, mas que não pôde ser analisado em detalhe neste trabalho.
- 6) Investigar o efeito do acabamento de superfície – lixamentos e decapagens – sobre o potencial de pite, objetivando aumentar a resistência à corrosão por pite em meio de sulfeto.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. S. Cayard and R. D. Kane, "Serviceability of 13% Chromium Tubulars in Oil and Gas Production Environments," in *InterCorr International Conference*, 1998, pp. 332–339.
- [2] C. P. Dillon, "Corrosion of Stainless Steels," in *Corrosion Resistance of Stainless Steels*, New York: Marcel Dekker, Inc., 1995, pp. 25–28.
- [3] H. M. Cobb, "The Early Discoveries," in *The History of Stainless Steel*, ASM International, 2010.
- [4] A. L. V. da C. e Silva, "Aços Ferramenta, Inoxidáveis e Ligas Especiais," in *Aços e Ligas Especiais*, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2006, pp. 363–474.
- [5] *Stainless Steel Handbook*. Pittsburgh: Allegheny Ludlum Corporation, 1959.
- [6] J. Z. Briggs and T. D. Parker, *The Super 12% Cr Steels*. New York: Climax Molybdenum Company, 1965.
- [7] N. Anselmo, J. E. May, N. a. Mariano, P. a. P. Nascente, and S. E. Kuri, "Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO<sub>2</sub>-saturated synthetic seawater," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 428, no. 1–2, pp. 73–79, Jul. 2006.
- [8] P. G. Shewmon, "Martensite," in *Transformations in metals*, EUA: McGRAW-HILL Company, 1969, pp. 322–355.
- [9] H. K. D. H. Bhadeshia and R. W. K. Honeycombe, *Steels: Microstructure and Properties*, Third Edit. Elsevier, 2006.
- [10] D. Peckner and M. I. Bernstein, "Structure and Constitution of Wrought Martensitic Stainless Steels," in *Handbook of Stainless Steels*, McGraw-Hill, p. Part 2.
- [11] M. Kimura, Y. Miyata, T. Toyooka, and Y. Kitahaba, "Effect of Retained Austenite on Corrosion Performance of Modified 13% Cr Steel Pipe," *Corrosion*, vol. 57, no. 5, pp. 433–439, 2001.
- [12] A. Paula, C. Camillo, C. Alberto, and D. Rovere, "Efeito do revenido na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis supermartensíticos," *Revista Escola de Minas*, vol. 63, no. 1, pp. 117–122, 2010.

- [13] B. Wallen and J. Olsson, "Corrosion Resistance in Aqueous Media," in *Handbook of Stainless Steels*, McGraw-Hill Book Company, 1977, pp. 16–1 to 16–89.
- [14] C. a. D. Rodrigues, P. L. D. Lorenzo, a. Sokolowski, C. a. Barbosa, and J. M. D. a. Rollo, "Titanium and molybdenum content in supermartensitic stainless steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 460–461, pp. 149–152, Jul. 2007.
- [15] D. Carrouge, H. K. D. H. Bhadeshia, and P. Woollin, "Effect of  $\delta$  -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones," *Science and Technology of Welding and Joining*, vol. 9, no. 5, pp. 377–389, Oct. 2004.
- [16] P. Wang, S. P. Lu, N. M. Xiao, D. Z. Li, and Y. Y. Li, "Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr–4Ni martensitic stainless steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527, no. 13–14, pp. 3210–3216, May 2010.
- [17] I. CALLIARI, M. ZANESCO, and E. RAMOUS, "Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205," *Journal of Materials Science*, vol. 41, no. 22, pp. 7643–7649, 2006.
- [18] X. P. Ma, L. J. Wang, C. M. Liu, and S. V. Subramanian, "Role of Nb in low interstitial 13Cr super martensitic stainless steel," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 22–23, pp. 6812–6818, Aug. 2011.
- [19] J. Kruger, "Passivity," *ASM Metals Handbook - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, vol. 13, 2003.
- [20] S. Wolyneć, *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: EDUSP, 2005.
- [21] J. M. West, "Stopping Low Temperature Corrosion," in *Basic Corrosion and Oxidation*, Ellis Horwood Limited, 1986.
- [22] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 2nd ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, pp. 256–269.
- [23] G. S. Frankel, "Pitting Corrosion," *ASM Metals Handbook - Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, vol. 13, 2003.
- [24] Z. Szklarska-Smialowska, *Pitting Corrosion of Metals*. Houston, Texas: NACE - National Association of Corrosion Engineers, 1986.
- [25] Z. Szklarska-Smialowska, "Metastable Pits," in *Pitting and Crevice Corrosion*, NACE - National Association of Corrosion Engineers, 2005.
- [26] V. Scotto, G. Ventura, and E. Traverso, "The influence of non-metallic inclusion nature and shape on the pitting corrosion susceptibility of 18Cr9Ni and 17Cr11Ni2Mo austenitic stainless steels," *Corrosion Science*, vol. 19, pp. 237–250, 1979.

- [27] R. D. Knutsen and A. Ball, "The influence of inclusions on the corrosion behavior of a 12 wt% chromium steel," *Corrosion*, vol. 47, no. 5, pp. 359–368, 1991.
- [28] M. A. A. Tullmin and F. P. A. Robinson, "Effect of Molybdenum Additions on the corrosion resistance of a 12% Chromium Steel," *Corrosion*, vol. 44, no. 9, pp. 664–670, 1988.
- [29] P. D. Bilmes, C. L. Llorente, Méndez C.M., and Gervasi C.A., "Microstructure, heat treatment and pitting corrosion of 13CrNiMo plate and weld metals," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 4, pp. 876–881, 2009.
- [30] B. Qin, Z. Y. Wang, and Q. S. Sun, "Effect of tempering temperature on properties of 00Cr16Ni5Mo stainless steel," *Materials Characterization*, vol. 59, no. 8, pp. 1096–1100, Aug. 2008.
- [31] Z. Szklarska-Smialowska, "Inhibitors," in *Pitting and Crevice Corrosion*, NACE - National Association of Corrosion Engineers, 2005.
- [32] J. W. C. Hernández, "Efeito da Temperatura de Solubilização e da Concentração de Íons Cloreto e Sulfato Sobre a Resistência à Corrosão por Pite dos Aços Inoxidáveis Austeníticos," Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, 2012.
- [33] J. M. Aquino, C. A. Della Rovere, and S. E. Kuri, "Intergranular corrosion susceptibility in supermartensitic stainless steel weldments," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 10, pp. 2316–2323, 2009.
- [34] G. F. Silva, S. S. M. Tavares, J. M. Pardal, M. R. Silva, and H. F. G. Abreu, "Influence of heat treatments on toughness and sensitization of a Ti-alloyed supermartensitic stainless steel," *Journal of Materials Science*, vol. 46, no. 24, pp. 7737–7744, Jul. 2011.
- [35] A. Turnbull and A. Griffiths, "Corrosion and Cracking of Weldable 13 wt-%Cr Martensitic Stainless Steels for Application in the Oil and Gas Industry," *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 38, no. 1, pp. 21–50, 2003.
- [36] A. O. Borges, "Resistência à Corrosão por Pite de Aços Inoxidáveis Martensíticos em Meios Contendo Íons Cloreto e Sulfato," Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, 2008.
- [37] "ASTM G108 - 94: Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels," 2013.