

BRUNO KIM KURIKI

**EFEITO DE CLORETO E SULFATO SOBRE A RESISTÊNCIA À
CORROSÃO POR PITE DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro Metalurgista.

São Paulo
2013

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

BRUNO KIM KURIKI

**EFEITO DE CLORETO E SULFATO SOBRE A RESISTÊNCIA À
CORROSÃO POR PITE DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Engenheiro Metalurgista.

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros

São Paulo

2013

*Aos meus pais, Paulo e Maria Aparecida,
a minha irmã e meu irmão, Ana Paula e Fabio e a minha namorada Milly,
pela paciência, compreensão e ensinamentos transmitidos.*

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Maria Aparecida Bolognese Kuriki, ao meu pai Paulo Minoru Kuriki, ao meu irmão Fabio Kuriki, a minha irmã Ana Paula Kuriki e a minha namorada Milly pelos ensinamentos transmitidos e pela paciência e compreensão.

À Profa. Dra. Neusa Alonso-Falleiros, pela orientação, apoio, incentivo na realização desse trabalho.

Ao Antonio Lívio da Silva Nunes, ao José Wilmar Calderón-Hernández e ao Duberney Hincapié-Ladino pelo incentivo, amizade e apoio pela elaboração deste trabalho.

À CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) através do apoio do projeto FUSP-CBMM nº2125.

RESUMO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AIS), devido a sua boa soldabilidade, boas propriedades mecânicas em temperaturas mais elevadas e superior resistência à corrosão sob tensão, são amplamente utilizados na indústria de produção de petróleo e gás nas linhas de tubulações *onshore* e *offshore*⁽⁹⁾.

O presente trabalho tem como objetivo a determinação do potencial de pite, através de ensaios eletroquímicos (método potenciodinâmico), de um aço inoxidável supermartensítico comercial (13Cr5Ni1Mo0,09V0,06N) em função da temperatura de revenido (300°C e 625°C) e da composição química do eletrólito, o qual era constituída por soluções aquosas de teor fixo de 0,6M NaCl com adições crescentes de Na₂SO₄.

De acordo com os resultados obtidos, concluiu-se que, adições crescentes de Na₂SO₄ em soluções aquosas com teor fixo de 0,6M NaCl melhoraram a resistência à corrosão por pite, e que os aços que foram tratados na temperatura de revenimento de 300°C apresentaram valores de potencial de pite superiores aos da temperatura de revenimento de 625°C.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis supermartensíticos. Corrosão por pite. Cloreto. Sulfato

ABSTRACT

Supermartensitic stainless steel, also known as AIS, due to your good weldability, good mechanical properties at higher temperatures and higher resistance to stress corrosion cracking, are widely used in the production of oil and gas in the line of onshore e offshore⁽⁹⁾.

The present study has the aim to determine the pitting potential, trough electrochemical tests (potentiodynamic method), a supermartensitic stainless steel commercial (13Cr5Ni1Mo.0,09V.0,06N) as a function of tempering temperature (300°C e 625°C) and chemical composition of the electrolyte, which consisted of aqueous solutions containing 0,6M NaCl fixed with increasing additions of Na₂SO₄.

According to the results, it was concluded that, increasing additions of Na₂SO₄ content in aqueous solution with 0,6M NaCl fixed improved resistance to corrosion pitting, and the steels that were treated in the tempering temperature of 300°C showed values of pitting potential higher than the tempering temperature of 625°C.

Key words: Supermartensitic stainless steel. Pitting corrosion. Chloride. Sulfate.

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 - Diagrama de Schaeffler⁽⁵⁾, ilustrando as possíveis fases em estruturas brutas de fusão, para aços inoxidáveis, em função dos teores de cromo e níquel equivalente.</i>	3
<i>Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr no lado rico em ferro, para ligas com 0,04%C e 0,02%N, em massa⁽¹³⁾.</i>	4
<i>Figura 2.3 - Mecanismo autocatalítico de crescimento do pite⁽¹⁰⁾.</i>	9
<i>Figura 4.1 - Potencioscópio acoplado a um computador e célula eletroquímica⁽⁶⁾.</i>	13
<i>Figura 4.2 – Célula eletroquímica⁽⁶⁾.</i>	13
<i>Figura 5.1 – Curvas, típicas, de polarização potenciodinâmica para o aço comercial supermartensítico na temperatura de revenimento de 300°C, para as 3 soluções estudadas.</i>	15
<i>Figura 5.2 – Curvas, típicas, de polarização potenciodinâmica para o aço comercial supermartensítico na temperatura de revenimento de 625°C, para as 3 soluções estudadas.</i>	15
<i>Figura 5.3 – Curvas de polarização potenciodinâmica apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2.</i>	16
<i>Figura 5.4 - Morfologia do pite após polarização potenciodinâmica em solução de 0,6M NaCl. Revenido: 300°C. Microscópio ótico, 500x.</i>	17
<i>Figura 5.5 - Morfologia do pite após polarização potenciodinâmica em solução de 0,6M NaCl. Revenido: 625°C. Microscópio ótico, 500x.</i>	18
<i>Figura 5.6 - Representação do potencial de pite (Ep) para o aço inoxidável supermartensítico comercial, em função da concentração de sulfato no eletrólito, para as duas temperaturas de revenimento.</i>	19

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1 – Aplicações típicas e condições de tratamento térmico recomendadas para alguns aços inoxidáveis martensíticos convencionais⁽¹³⁾..</i>	5
<i>Tabela 2.2 - Composição química dos AIS (1).....</i>	6
<i>Tabela 4.1 – Composição química, em porcentagem de massa, do aço estudado.....</i>	11
<i>Tabela 5.1 – Potenciais médios de pite, com os respectivos desvios padrão, para as três soluções estudadas nas duas temperaturas de revenimento.....</i>	18

Sumário

1.	Introdução e Justificativa	1
2.	Revisão Bibliográfica.....	2
2.1.	Aços inoxidáveis	2
2.2.	Aços inoxidáveis martensíticos.....	3
2.2.1.	Tratamento térmico e principais aplicações	5
2.3.	Aços inoxidáveis supermartensíticos	5
2.3.1.	Tratamento térmico	7
2.3.2.	Principais aplicações.....	7
2.4.	Corrosão por pite	7
2.4.1.	Nucleação do pite	7
2.4.2.	Crescimento do pite	8
3.	Objetivo	10
4.	Materiais e Métodos	11
4.1.	Materiais	11
4.2.	Tratamentos térmicos	11
4.3.	Preparação dos corpos de prova.....	12
4.4.	Eletrólitos	12
4.5.	Ensaios de polarização potenciodinâmica	12
5.	Resultados e Discussão	14
5.1.	Resistência à corrosão por pite	14
5.1.1.	Curvas de polarização.....	14
5.1.2.	Morfologia do pite.....	16
5.1.3.	Potencial de pite.....	18
6.	Conclusão	21
7.	Sugestões para trabalhos futuros.....	22
8.	Bibliografia.....	23

1. Introdução e Justificativa

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AIS) são nada mais que os aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono com teores de cromo entre 12 – 13%⁽¹⁹⁾.

Os AIS são amplamente utilizados na indústria de produção de petróleo e gás nas linhas de tubulações *onshore* e *offshore* devido a sua boa soldabilidade, boas propriedades mecânicas em temperaturas mais elevadas e superior resistência à corrosão sob tensão⁽⁹⁾.

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada, ocorre quando materiais capazes de se passivarem são expostos a um meio contendo ânions agressivos (Ex: cloreto)⁽²²⁾.

Como a quantidade do material disponível na literatura é relativamente pequena sobre os aços inoxidáveis supermartensíticos, foram levados em conta diferentes variáveis experimentais, tais como a temperatura de revenimento e a concentração do sulfato (efeito inibidor⁽²³⁾) para a realização dos ensaios.

O presente trabalho tem como objetivo a determinação do potencial de pite de um aço inoxidável supermartensítico comercial (13Cr5Ni1Mo0,09V0,06N) em função da temperatura de revenido e da composição química do eletrólito.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis, por possuírem em sua composição elevados teores de cromo (entre 11% e 30%), possuem uma alta resistência à corrosão⁽¹⁴⁾.

O cromo possibilita a formação de uma camada de óxido superficial muito estável, resistente à corrosão provocada pelo ar atmosférico ou por outros meios. Além desse elemento, os aços inoxidáveis podem conter elementos de liga como Ni, Mo, V, Ti, N, entre outros⁽¹⁷⁾.

Os aços inoxidáveis são divididos em cinco grupos, definidos pela estrutura cristalográfica e pela presença de precipitados endurecedores. Cada grupo apresenta características próprias quanto às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Além disso, em cada grupo há uma variedade de graus, que se diferem em composição química, resistência à corrosão e custo⁽¹⁸⁾. Essas famílias são: aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis martensíticos, aços inoxidáveis endurecidos por precipitação e aços inoxidáveis duplex.

O diagrama de Schaeffler, importante para estruturas brutas de fusão, como os cordões de solda, apresenta de um modo geral as fases que resultam das diferentes composições de Ni e Cr. Através do diagrama (Figura 2.1) a seguir podemos observar a microestrutura bruta de solidificação de aços inoxidáveis a partir dos teores desses elementos equivalentes⁽¹¹⁾. Esse diagrama também ilustra o efeito alfatérmico ou gamatérmico dos elementos de liga mais comuns na composição química dos aços inoxidáveis.

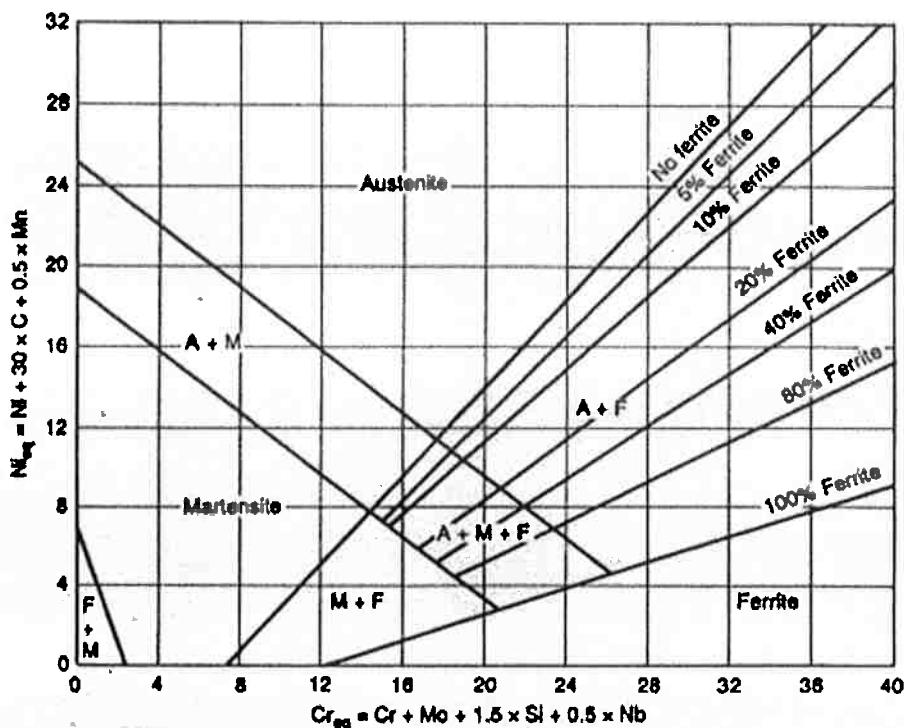


Figura 2.1 - Diagrama de Schaeffler ⁽⁵⁾, ilustrando as possíveis fases em estruturas brutas de fusão, para aços inoxidáveis, em função dos teores de cromo e níquel equivalente.

2.2. Aços inoxidáveis martensíticos

A martensita dos aços é o resultado de uma transformação de fase em estado sólido, que ocorre quando um aço que apresenta estrutura austenítica é submetido a velocidades de resfriamento suficientemente elevadas para inibir os processos de decomposição da austenita por difusão. Conforme o teor de elementos de liga dos aços, podem ocorrer duas morfologias de martensita: a martensita escorregada e a martensita maclada. A martensita escorregada é típica de aços de baixo e médio teores de carbono. Devido à supersaturação deste elemento, a estrutura cristalina da martensita é tetragonal, para aços com mais de 0,2%C. As unidades da martensita escorregada apresentam-se na forma de ripas, agrupadas na forma de feixes ou pacotes. A sua subestrutura apresenta elevada densidade de discordâncias, na forma de arranjos celulares com tamanho médio de 2500Å. As densidades de discordâncias típicas são emitidas em 0,3 a $0,9 \times 10^{12} \text{ cm}/\text{cm}^3$, sendo esta subestrutura similar a de ferro altamente deformado a frio. A martensita maclada possui morfologia lenticular,

e sua subestrutura é constituída por maclas finas, com espaçamento de aproximadamente 50 \AA ⁽²¹⁾.

No sistema Fe-Cr (Figura 2.2) mostrado a seguir, pode-se observar um campo de austenita (fase γ) que torna possível a obtenção de martensita para uma certa faixa de composição e temperatura. Para a obtenção de um aço inoxidável, deve-se garantir um teor de pelo menos 12%Cr para a existência de uma película passiva estável. Mas como o cromo é um elemento estabilizador da fase α (alfagênico), o aumento do teor deste elemento diminui o campo de estabilidade da austenita. É imprescindível a adição de elementos estabilizadores da austenita na elaboração de um aço inoxidável martensíntico, pois há a necessidade de se expandir o campo de γ , para que seja possível a formação da martensita numa composição correspondente a de um aço inoxidável⁽¹⁸⁾.

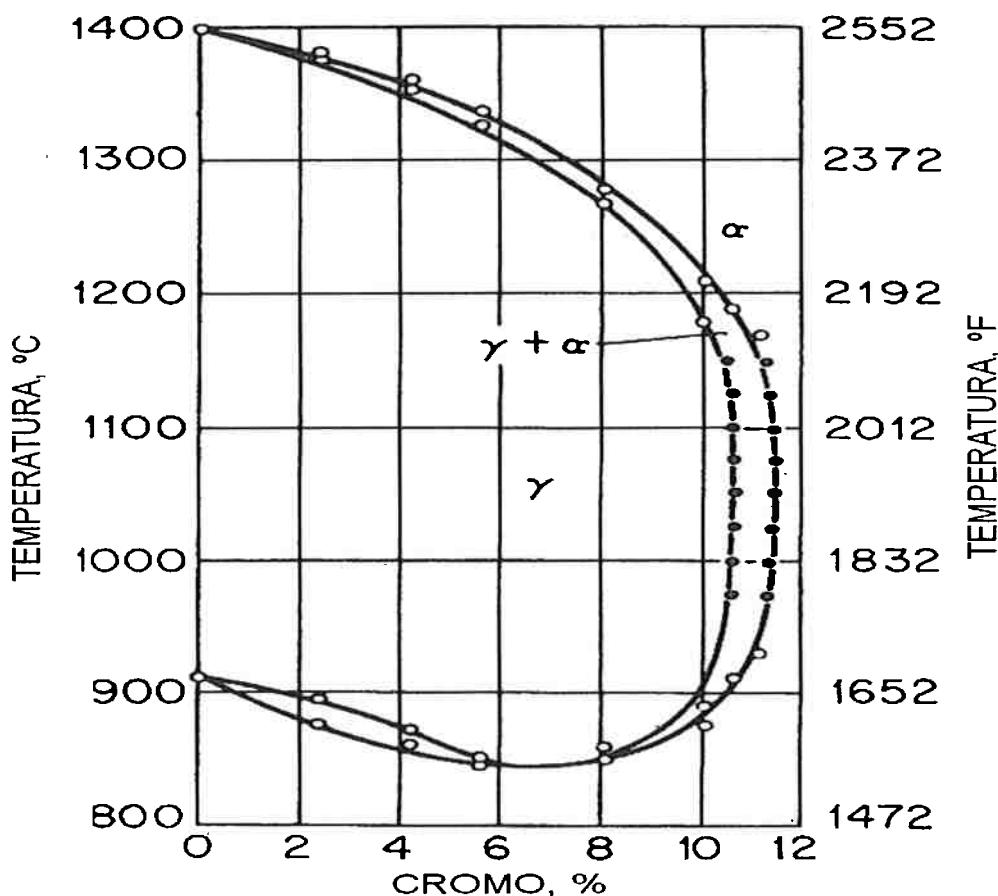


Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr no lado rico em ferro, para ligas com 0,04% C e 0,02% N, em massa⁽¹³⁾.

2.2.1. Tratamento térmico e principais aplicações

Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados após têmpera em ar, óleo ou água seguida de revenimento em temperaturas que variam entre 150°C e 300°C ou entre 550°C e 650°C. A Tabela 2.1 mostra as condições de tratamento térmico recomendadas para alguns dos aços convencionais da série AISI 400, em função das suas aplicações típicas ⁽⁴⁾.

Tabela 2.1 – Aplicações típicas e condições de tratamento térmico recomendadas para alguns aços inoxidáveis martensíticos convencionais ⁽¹³⁾.

Material	Tratamento térmico	Aplicação
AISI 410	Têmpera a 980-1040°C, revenido a 200-300°C ou 550-650°C	Turbinas a vapor Tesouras e cisalhas industriais Instrumentos de medição (paquímetro, micrômetro) Ferramentas para madeira
AISI 420	Têmpera a 980-1040°C, revenido a 200-300°C ou 550-650°C	Cutelaria Hélices de bombas Rotores de bombas Algumas peças de sistemas de exaustão em motores de combustão interna Vasos de pressão Ferramentas de mão (Chaves de fenda, chaves Allen, etc)
AISI 431	Têmpera a 980-1040°C, revenido a 200-300°C ou 550-650°C	Componentes de máquinas para indústria do papel Parafusos e porcas de alta resistência para ambientes úmidos Eixos para hélices
AISI 440A, B, C	Têmpera a 970-1040°C Revenido em temperaturas menores que 250°C	Eixos e pás de turbinas Cilindros para rolamentos Vasos de pressão Engenharia aeroespacial

2.3. Aços inoxidáveis supermartensíticos

Conforme mencionado anteriormente, os aços inoxidáveis supermartensíticos (AIS) são nada mais que os aços inoxidáveis martensíticos de baixo carbono com teores de cromo entre 12 – 13% ⁽¹⁹⁾.

Os AIS combinam uma elevada resistência mecânica proveniente da microestrutura martensítica com a resistência à corrosão devido ao teor de

cromo, que é maior do que aquele dos aços martensíticos convencionais. A metalurgia dos AIS consiste na redução do teor do carbono promovendo um aumento no teor de cromo efetivo na liga, na adição de molibdênio para se ter uma melhor resistência à corrosão generalizada e à corrosão-sob-tensão por sulfetos, e na adição de níquel para manter a estrutura martensítica sem a formação de ferrita- δ⁽⁹⁾. A redução do teor de carbono diminui a tendência do aço em formar microestruturas de maior resistência, porém mais frágeis, propiciando uma melhoria na soldabilidade dos AIS⁽¹²⁾.

A tabela a seguir (Tabela 2.2) mostra a classificação dos aços AIS em 3 grupos distintos de acordo com a sua composição química.

Tabela 2.2 - Composição química dos AIS (1).

ELEMENTO	11Cr2Ni (baixa liga)	12Cr4.5Ni1.5Mo (media liga)	12Cr6.5Ni2.5Mo (alta liga)
C (% max.)	0,015	0,015	0,015
Mn (% max.)	2	2	2
P (% max.)	0,03	0,03	0,03
S (% max.)	0,02	0,02	0,02
Si (% max.)	0,4	0,4	0,4
Cu (% max.)	0,2-0,6	0,2-0,6	0,2-0,6
Ni (%)	1,5-2,5	4,0-5,0	6,0-7,0
Cr (%)	10,5-11,5	11,0-12,0	11,0-12,0
Mo (%)	0,1	1,0-2,0	2,0-3,0
N (% max.)	0,012	0,012	0,012

Um estudo realizado por MA⁽¹⁵⁾ mostrou que os aços contendo baixo teor de elementos intersticiais (0.01%N e C<0.02%) e com adição de 0.10%Nb apresentaram uma excelente resistência mecânica e suficiente tenacidade e alongamento. E o aço com maior teor de Nb e menor quantidade de N apresentou uma melhor resistência à corrosão por pite⁽¹⁵⁾.

2.3.1. Tratamento térmico

Os AIS assim como os aços martensíticos convencionais são austenitizados e endurecidos por têmpera, e então revenidos para se obter uma boa tenacidade e ductilidade. O teor de carbono contido na liga é diretamente proporcional a resistência do aço e inversamente proporcional a tenacidade e ductilidade; ou seja, uma maior concentração de carbono propicia uma maior resistência, porém uma menor tenacidade e ductilidade⁽³⁾. Como a concentração de carbono nos AIS são baixos (aproximadamente 0,01% em peso), a martensita formada no tratamento de têmpera é relativamente de baixa dureza⁽⁸⁾.

2.3.2. Principais aplicações

Conforme mencionado anteriormente, os AIS devido a sua boa soldabilidade, boas propriedades mecânicas em temperaturas mais elevadas e superior resistência à corrosão sob tensão são usados em ambientes agressivos, por exemplo nos ambientes marítimos. Por ser um aço mais barato que os aços inoxidáveis duplex, ele vem sendo utilizado na indústria de produção de petróleo e gás nas linhas de tubulações *onshore* e *offshore*⁽⁹⁾.

2.4. Corrosão por pite

A corrosão por pite ocorre quando materiais capazes de se passivarem são expostos a um meio contendo ânions agressivos (Ex: cloreto). O pite é uma forma de corrosão localizada e ocorre na superfície do metal, sendo uma das mais frequentes e de maior preocupação nos aços inoxidáveis⁽²²⁾.

O processo de corrosão por pite ocorre em 2 etapas: a nucleação e o crescimento do pite⁽¹⁰⁾.

2.4.1. Nucleação do pite

Os ânions Cl^- , Br^- e I^- são os responsáveis pela ruptura localizada da película passiva e desenvolvimento de pites⁽²⁰⁾. Porém, existem íons que inibem o

efeito desses halogênios, como o íon SO_4^{2-} (20,23). Um estudo realizado por UHLIG (20, 23) mostrou que adições crescentes de Na_2SO_4 em solução 0,1M NaCl deslocam o potencial de pite para valores cada vez mais nobres. O estudo de SMIALOWSKA⁽²⁰⁾ mostrou tanto o poder de adsorção dos íons Cl^- quanto o efeito inibidor dos íons SO_4^{2-} .

Dentre os modelos que procuram explicar os mecanismos de atuação desses ânions na ruptura da película passiva podemos destacar estes três: mecanismo de adsorção, mecanismo de penetração e mecanismo de quebra da película passiva.

Mecanismo de adsorção: considera que a formação do pite seja resultado de uma adsorção competitiva entre o oxigênio e esses ânions na película passiva (22).

Modelo de penetração: Propõe que o pite é formado pela migração de íons cloreto através da película passiva para a superfície do metal, onde ocorre a ação desses ânions (16).

Mecanismo de quebra da película passiva: a presença desses ânions na película diminuiria a tensão superficial da interface película/solução, que pela interação repulsiva entre íons poderia causar a abertura de fendas na película, e consequentemente levando à formação de pites (18).

2.4.2. Crescimento do pite

O crescimento do pite é causado por mudanças no pH da solução presente no interior do pite, essas mudanças conduzem a um processo autocatalítico de crescimento do pite (10).

No interior do pite ocorre a dissolução do metal (reação anódica), enquanto que ao seu redor ocorre a redução do oxigênio (10).

A dissolução do metal causa um acúmulo de cargas positivas (Me^{z+}), que por atração eletrostática, atraem os ânions Cl^- , resultando numa alta concentração do cloreto do metal no interior do pite, esse sal é hidrolisado gerando H^+ (18).

Os íons H^+ e Cl^- resultantes dessa hidrólise acidificam o meio e estimulam a dissolução de mais íons Me^{z+} do metal e o processo é repetido e acelerado com o tempo (18).

A Figura 2.3 a seguir mostra o mecanismo autocatalítico de crescimento do pite.

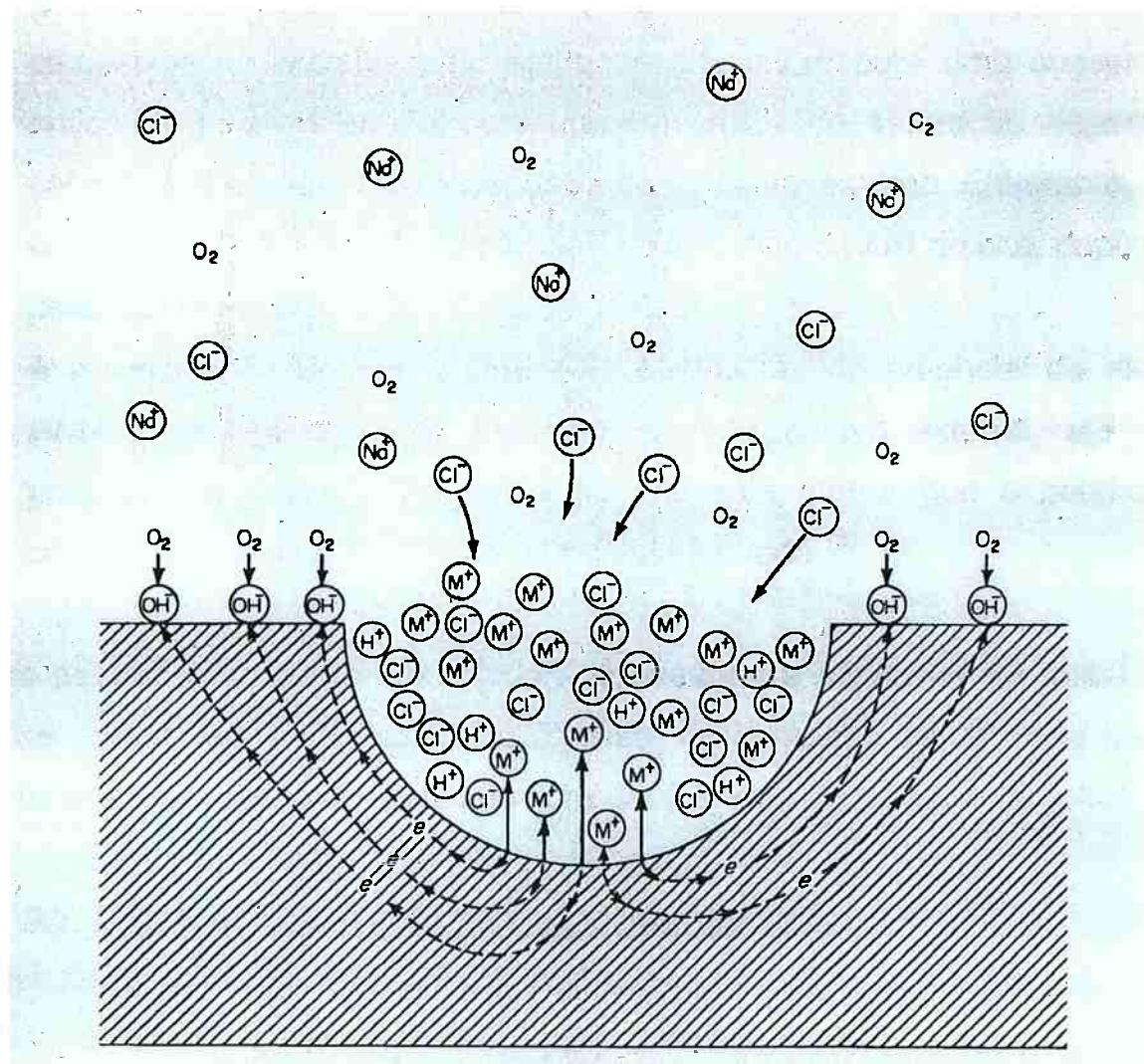


Figura 2.3 - Mecanismo autocatalítico de crescimento do pite⁽¹⁰⁾.

3. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a determinação do potencial de pite, através de ensaios eletroquímicos (método potenciodinâmico), de um aço inoxidável supermartensítico comercial (13Cr5Ni1Mo0,09V0,06N) em função da temperatura de revenido e da composição química do eletrólito.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Foram utilizados corpos de prova de aço inoxidável supermartensítico comercial (13Cr5Ni1Mo0,09V0,06N), fornecidos como doação pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). A amostra foi recebida na forma de chapa, com dimensões aproximadas de 300mm de comprimento, 150mm de largura e 12mm de espessura. A Tabela 4.1 a seguir mostra a composição química dos corpos de prova.

Tabela 4.1 – Composição química, em porcentagem de massa, do aço estudado.

ELEMENTOS	% em massa
Cr	12,8
Ni	5,3
Mo	0,9
Mn	0,6
V	0,1
Nb	0,03
N	0,06
C	0,03
P	0,01
S	0,009

4.2. Tratamentos térmicos

Os corpos de prova foram cortados em forma de peças quadradas de 10mm de lado e foram submetidos a tratamentos térmicos de solubilização durante 30 minutos na temperatura de 1050°C, seguido de resfriamento em óleo. O revenimento dos corpos de prova foram realizados nas temperaturas de 625°C e 300°C durante 20 minutos, seguido de resfriamento em ar.

4.3. Preparação dos corpos de prova

Todas as faces dos corpos de prova, após os tratamentos térmicos, foram submetidas ao lixamento; desde a lixa de grana 180 até a de grana 600. Posteriormente, as amostras foram embutidas em resina de cura a quente (baquelite), deixando a seção transversal exposta (perpendicular ao sentido de laminação).

4.4. Eletrólitos

Os eletrólitos utilizados nos ensaios de polarização potenciodinâmica foram os seguintes: 0,6M NaCl; 0,6M NaCl + 0,3M Na₂SO₄; 0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄. Nos eletrólitos estudados, o teor de NaCl ficou fixo e foi-se adicionando Na₂SO₄ afim de observar o efeito inibidor do sulfato; pois de acordo com o estudo realizado por UHLIG ⁽²³⁾, as adições crescentes de Na₂SO₄ em solução 0,1M NaCl deslocaram o potencial de pite para valores cada vez mais nobres.

A solução foi produzida utilizando-se água destilada e deionizada e reagente padrão analítico. Foi utilizada na condição naturalmente aerada na temperatura ambiente (25 ± 2)°C. Na realização de no máximo 5 ensaios a solução era descartada.

4.5. Ensaios de polarização potenciodinâmica

Na realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica foi utilizado o potenciostato da PAR (Princeton Applied Research), modelo 273A, acoplado a um computador (Figura 4.1). A aquisição dos dados foi feita através do software 352 SoftCorr III. Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica, tipo balão volumétrico, contendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo, um fio de platina em espiral (Figura 4.2).

Após 30 segundos de imersão, era iniciada a polarização a partir de um potencial menor que o potencial de corrosão, realizando varredura contínua e

ascendente do potencial, a uma velocidade de 1mV/s. Após a realização do ensaio de polarização, o corpo de prova foi lavado em água deionizada e álcool etílico e secado em jato de ar para observação em microscópio ótico, com a finalidade de observar se havia ocorrido uma corrosão na interface metal/baquelite, a qual constitui uma microfresta, o que influenciaria no resultado da curva de polarização.



Figura 4.1 - Potentiostato acoplado a um computador e célula eletroquímica⁽⁶⁾.

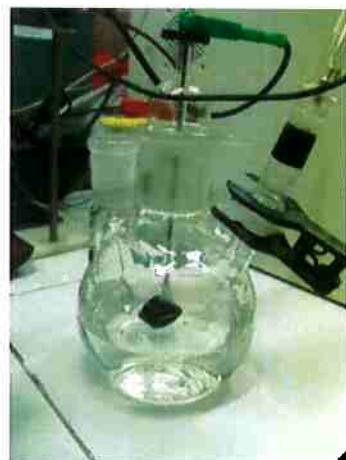


Figura 4.2 – Célula eletroquímica⁽⁶⁾.

5. Resultados e Discussão

A seguir são apresentados os resultados obtidos com as curvas de polarização, exames da morfologia dos pite e uma discussão sobre o efeito dos tratamentos térmicos e adição de sulfato sobre o potencial de pite.

5.1. Resistência à corrosão por pite

5.1.1. Curvas de polarização

Para a realização das curvas de polarização mostradas a seguir (Figura 5.1 a Figura 5.3) utilizou-se do método de polarização potenciodinâmica através do potenciostato da PAR (Princeton Applied Research).

Foram realizadas um número mínimo de cinco (5) curvas de polarização para cada condição temperatura de revestimento/eletrólito. Na escolha da curva representativa de cada condição foi feita uma média com os potenciais de pite e com os potenciais de corrosão para se obter uma melhor curva que a representasse.

Para se obter o potencial de pite utilizou-se do método das linhas tangentes, pois o potencial de pite não estava bem definido. Esse método consiste em fazer uma extrapolação da linha de passividade e outra extrapolação da linha de crescimento de pite (trecho de aumento acentuado da densidade de corrente, o qual ocorre quando pelo menos um pite é nucleado e cresce continuamente) e no cruzamento dessas retas é obtido o valor do potencial de pite.

Próximo ao potencial de pite podem ocorrer oscilações da densidade de corrente que podem estar relacionadas ao fato da ocorrência de pites instáveis, que seriam os pites que nucleiam e se passivam, sem que eles apresentem um crescimento contínuo.

A Figura 5.1 mostra as curvas obtidas na temperatura de revestimento de 300°C para as 3 soluções estudadas: 0,6M NaCl; 0,6M NaCl + 0,3M Na₂SO₄; 0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄.

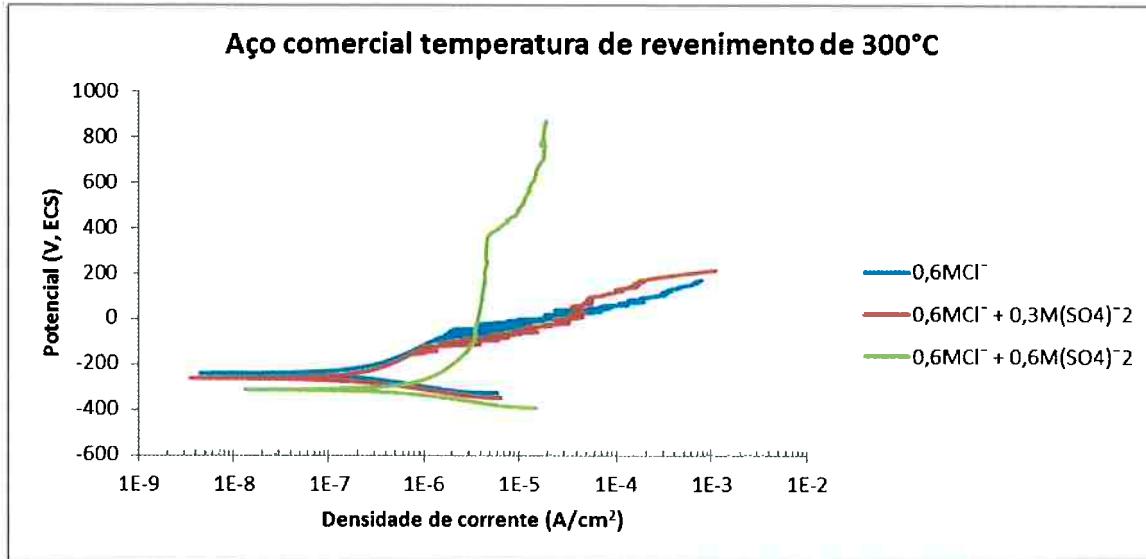


Figura 5.1 – Curvas, típicas, de polarização potenciodinâmica para o aço comercial supermartensítico na temperatura de revenimento de 300°C, para as 3 soluções estudadas.

Nota-se que ocorre um aumento do potencial de pite a medida que a concentração de sulfato aumenta na solução. O mesmo foi observado no estudo realizado por UHLIG⁽²³⁾, que mostrou o efeito inibidor do sulfato, trazendo o potencial de pite para valores mais nobres⁽²³⁾.

Analogamente, a Figura 5.2 mostra as curvas obtidas na temperatura de revenimento de 625°C para as 3 soluções estudadas: 0,6M NaCl; 0,6M NaCl + 0,3M Na₂SO₄; 0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄.

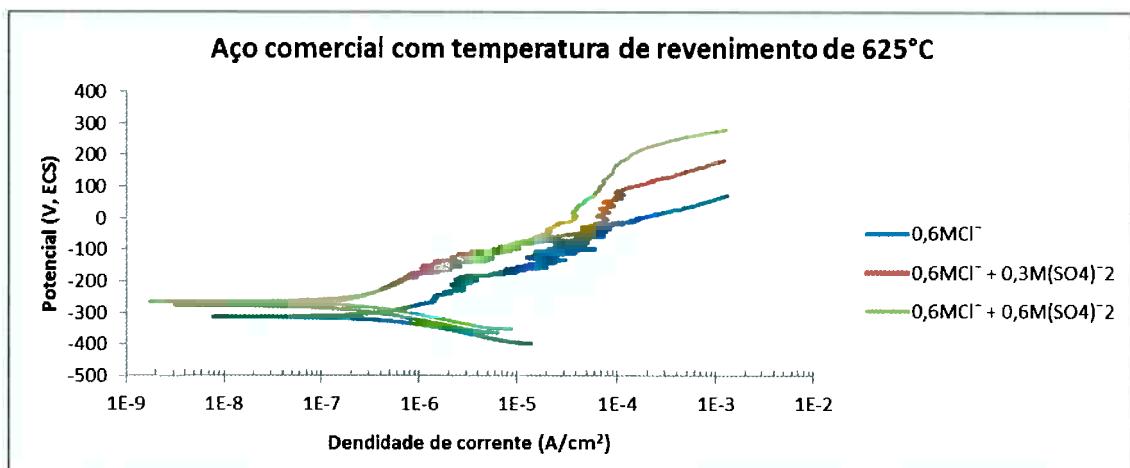


Figura 5.2 – Curvas, típicas, de polarização potenciodinâmica para o aço comercial supermartensítico na temperatura de revenimento de 625°C, para as 3 soluções estudadas.

Nota-se que ocorre a mesma coisa observada na temperatura de revenimento de 300°C: a medida que a concentração de sulfato aumenta na solução o potencial de pite também aumenta.

A Figura 5.3 mostra as curvas obtidas nas duas temperaturas de revenimento (300°C e 625°C) para as 3 soluções estudadas, com o objetivo de permitir a comparação dos potenciais de pite entre os diferentes sistemas (temperatura de revenimento e eletrólito).

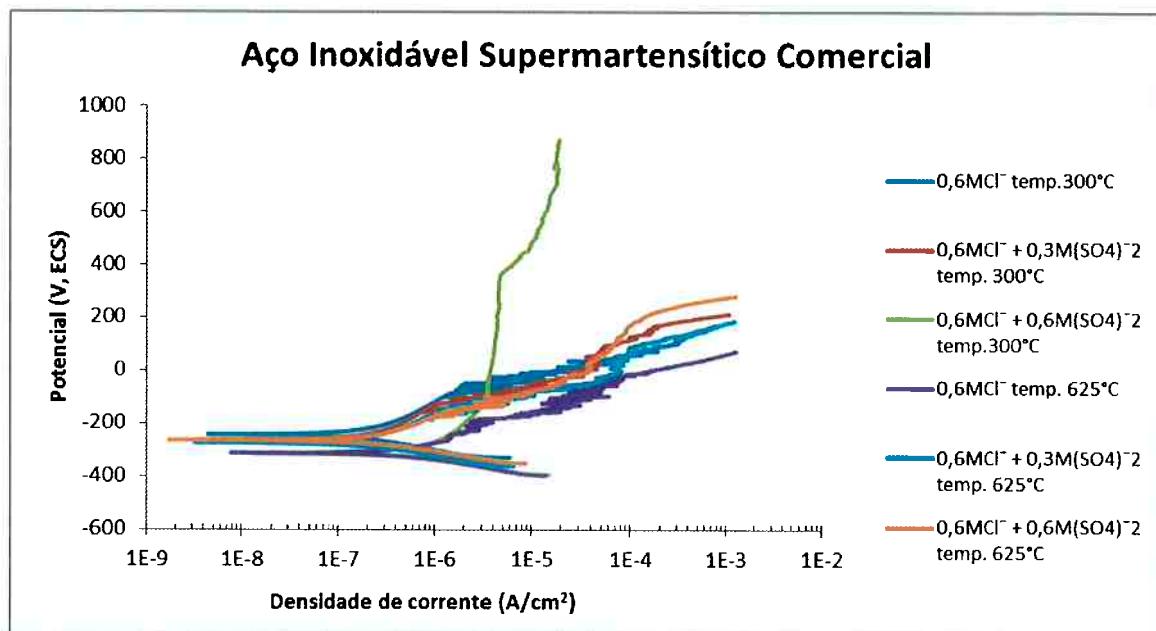


Figura 5.3 – Curvas de polarização potenciodinâmica apresentadas nas Figuras 5.1 e 5.2.

Nota-se que, para uma mesma solução, os valores de potencial de pite são maiores na temperatura de revenimento de 300°C do que na temperatura de 625°C (os valores de potenciais de pite estão apresentados nos próximos itens).

5.1.2. Morfologia do pite

A morfologia dos pites foi observada através do microscópio ótico logo após a realização dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Foi observada também a região das interfaces metal/baquelite dos corpos de prova, para ver se não havia ocorrido corrosão na fresta, o que influenciaria na curva de

polarização: nenhum corpo de prova apresentou este tipo de corrosão, de modo que nenhuma das curvas obtidas foi descartada.

A Figura 5.4 e a Figura 5.5 mostram, respectivamente, a morfologia do pite na temperatura de 300°C e 625°C, para uma solução de 0,6M NaCl, com um aumento de 500x. Nota-se uma morfologia de um pite com formato circular.

Os pites encontrados nos demais sistemas apresentaram o mesmo aspecto.

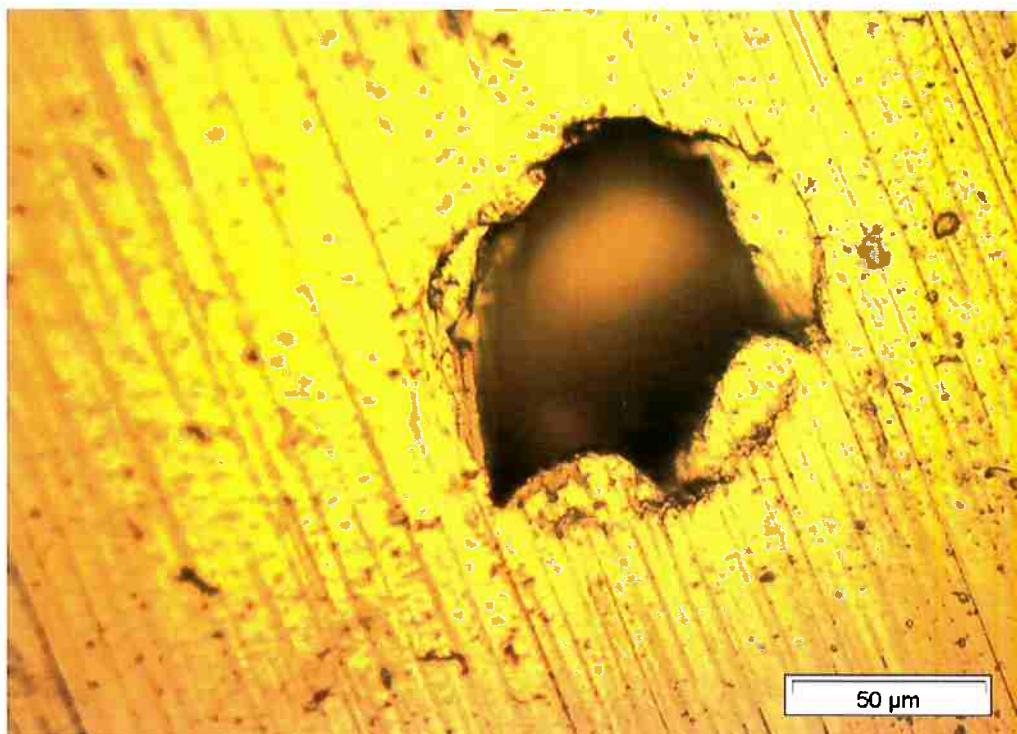


Figura 5.4 - Morfologia do pite após polarização potenciodinâmica em solução de 0,6M NaCl. Revenido: 300°C. Microscópio ótico, 500x.

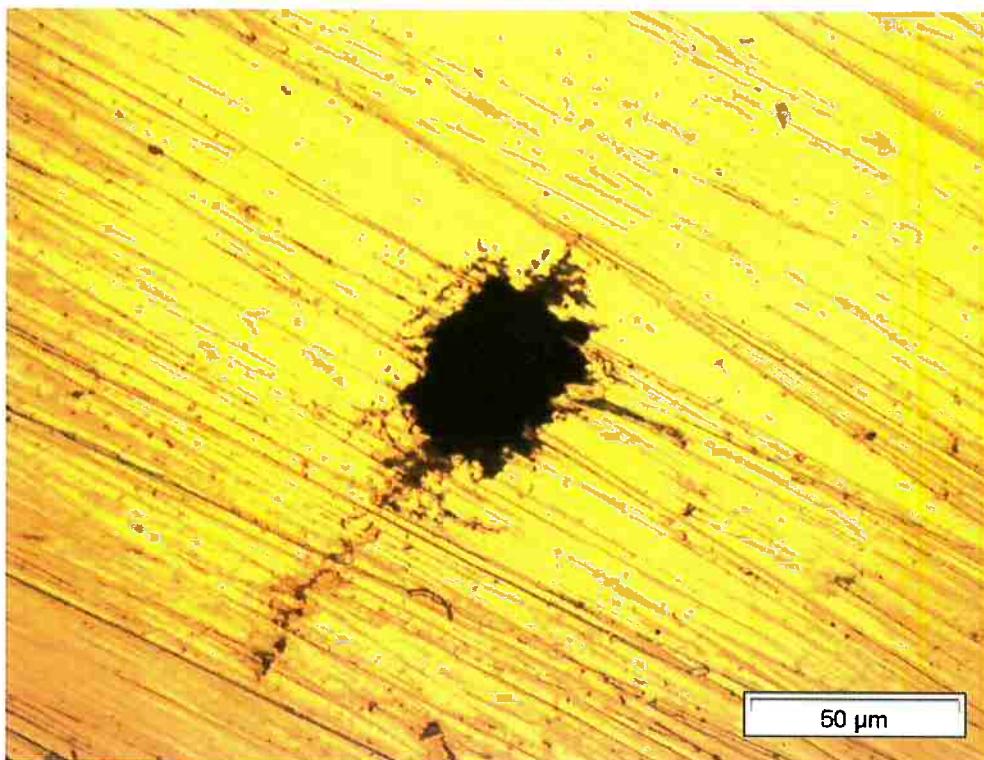


Figura 5.5 - Morfologia do pite após polarização potenciodinâmica em solução de 0,6M NaCl. Revenido: 625°C. Microscópio ótico, 500x.

5.1.3. Potencial de pite

Os potenciais de pite foram obtidos a partir das curvas de polarização. Conforme mencionado anteriormente, utilizou-se do método das linhas tangentes para se obter o valor do potencial de pite.

A Tabela 5.1 apresenta os valores médios dos potenciais de pite com os respectivos desvios padrão para as três soluções estudadas (0,6M NaCl; 0,6M NaCl + 0,3M Na₂SO₄; 0,6M NaCl + 0,6M Na₂SO₄) nas duas temperaturas de revenimento (300°C e 625°C).

Tabela 5.1 – Potenciais médios de pite, com os respectivos desvios padrão, para as três soluções estudadas nas duas temperaturas de revenimento.

Solução	Temperatura (°C)	Ep (mV,ECS)	Desvio Padrão (mV,ECS)
0,6MCl ⁻		-50	25
0,6MCl ⁻ + 0,3M(SO ₄) ⁻²	300	80	26
0,6MCl ⁻ + 0,6M(SO ₄) ⁻²		340	14
0,6MCl ⁻		-100	8
0,6MCl ⁻ + 0,3M(SO ₄) ⁻²	625	50	20
0,6MCl ⁻ + 0,6M(SO ₄) ⁻²		180	12

A Figura 5.6 representa os potenciais de pite para o aço inoxidável supermartensítico comercial ($13\text{Cr}5\text{Ni}1\text{Mo}0,09\text{V}0,06\text{N}$), em função da concentração de sulfato no eletrólito, para as duas temperaturas de revenimento estudadas (300°C e 625°C).

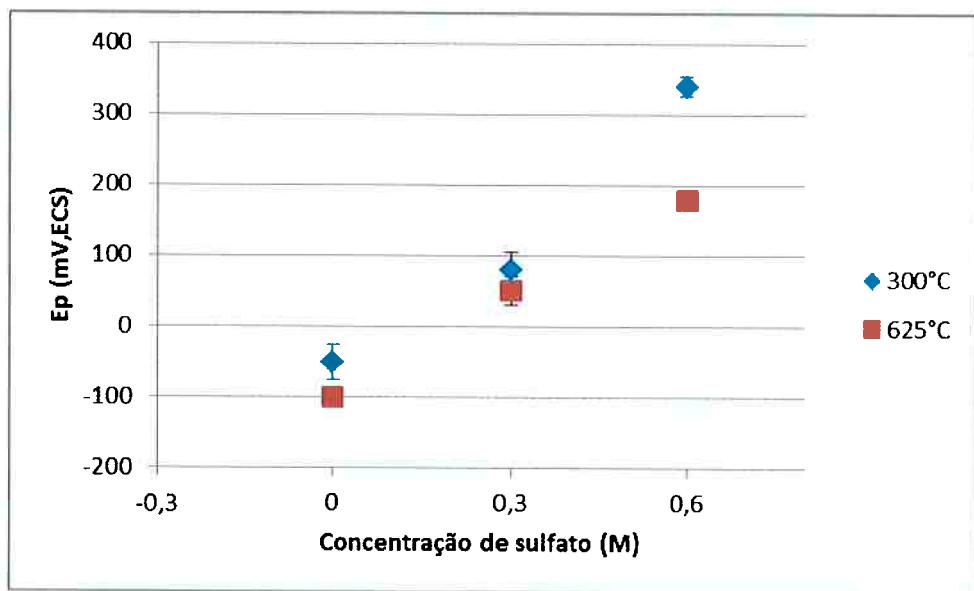


Figura 5.6 - Representação do potencial de pite (E_p) para o aço inoxidável supermartensítico comercial, em função da concentração de sulfato no eletrólito, para as duas temperaturas de revenimento.

Observa-se que, tanto para a temperatura de revenimento de 300°C quanto para a temperatura de revenimento de 625°C , a medida que se aumenta a concentração de sulfato no eletrólito, o potencial de pite também aumenta, podendo-se, portanto, observar o efeito inibidor do sulfato de sódio em soluções contendo cloreto, o que está coerente com trabalhos anteriores^(6, 23).

Nota-se também que os valores de potencial de pite para a temperatura de revenimento de 300°C , para uma mesma solução, são maiores do que para a temperatura de revenimento de 625°C . Isso pode ser discutido considerando-se os efeitos microestruturais dos tratamentos de revenimento nesse aço. Conforme trabalho realizado por CALDERÓN-HERNÁNDEZ⁽⁷⁾, tratamentos térmicos de revenimento podem alterar a resistência à corrosão intergranular, através da formação de regiões empobrecidas em cromo, devido a precipitação

de carbonetos e nitretos desse elemento, durante o revenimento. Segundo CALDERÓN-HERNÁNDEZ⁽⁷⁾ a temperatura que possui maior grau de sensitização ocorre a 600°C, sendo, consequentemente a que possui maior quantidade de regiões empobrecidas em cromo. Ainda segundo o mesmo autor⁽⁷⁾ esse grau de sensitização diminui com a temperatura de revenimento, até 400°C, temperatura estudada pelo autor⁽⁷⁾. Desse modo, pode-se inferir que na temperatura de 300°C praticamente não houve regiões empobrecidas em cromo. Tem-se, então, que a provável causa da menor resistência à corrosão por pite está associada às regiões empobrecidas em cromo. Como tais regiões são mínimas ou inexistentes na temperatura de 300°C, obtiveram-se maiores valores de potencial de pite.

6. Conclusão

O presente trabalho permitiu chegar às seguintes conclusões:

- Adições crescentes de Na_2SO_4 em soluções aquosas com teor fixo de 0,6M NaCl mostraram o efeito inibidor do íon sulfato, pois melhoraram a resistência à corrosão por pite do aço inoxidável supermartensítico comercial, em duas temperaturas de revenimento (300°C e 625°C).
- Os corpos de prova que foram tratados na temperatura de revenimento de 300°C apresentaram valores de potencial de pite superiores aos da temperatura de revenimento de 625°C para uma mesma composição química de eletrólito.
- O melhor desempenho quanto à corrosão por pite do aço inoxidável supermartensítico comercial na menor temperatura de revenimento (300°C) foi explicada pela ausência de regiões pobres em cromo, que são geradas pela precipitação de nitretos e carbonetos de cromo durante os processos de revenimentos. No presente caso, a temperatura de 300°C originou menor ou nenhuma quantidade de regiões empobrecidas comparativamente a temperatura de 625°C .

7. Sugestões para trabalhos futuros

1. Investigar a microestrutura do aço inoxidável supermartensítico comercial deste estudo.
2. Investigar a corrosão por pite em meios que contenham cloreto, H₂S, CO₂ e suas misturas.
3. Investigar a corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio nesses mesmos meios.

8. Bibliografia

1. AKSELSSEN, O. M., JOHNSEN, R., EGGEN, T. G., NYHUS, B. Welding and Corrosion/Corrosion Protection of 12%Cr steel – A State of the Art Review. SINTEF Report, 2005.
2. ALONSO, N. *Análise do método potenciodinâmico de determinação do potencial de pite*. São Paulo : s.n., 1992.
3. ASM Specialty Handbook Stainless Steels, 1994.
4. BETANCUR, A. T. Microestrutura e propriedades de superfície de aços inoxidáveis martensíticos de alto teor de nitrogênio. São Paulo : s.n., 2001.
5. PICKERING, F.B. Physical metallurgical development of stainless steels. International Metal Reviews, p. 227-268, 1976.
6. CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W. Efeito da temperatura de solubilização e da concentração de íons cloreto e sulfato sobre a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis austeníticos 17Cr-6Mn-5Ni e UNS S30403. São Paulo : s.n., 2012
7. CALDERÓN-HERNÁNDEZ, José Wilmar; OLIVEIRA, Mariana Perez; ALONSO-FALLEIROS, Neusa. Intergranular corrosion in a supermartensitic stainless steel containing 0.06N-0.025Nb-0.1V. EMCR 2012 – 10th SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH, 18 to 23 November 2012. Maragogi – Alagoas – Brazil.
8. CARROUGE, D. Transformations in Supermartensitic Stainless Steels. Tese de doutorado. University of Cambridge, 2002.
9. DIAS, G. P. Avaliação da tenacidade à fratura de um aço inoxidável supermartensíticos submetido à proteção catódica em água do mar. Rio Grande do Sul : s.n. 2009.

10. **FONTANA, M. G.; GREENE, N. D.** Corrosion engineering. Tokyo : McGraw-Hill, 2. ed., 1978, p.51-54.
11. **KHATAK, H.S. e RAJ, B.** *Corrosion of austenitic stainless steels.* s.l. : Narosa Publishing House, 2002. pp. 10-13.
12. **KONDO, K., UEDA, M., OGAWA, K., AMAYA, H., HIRATA, H., TAKABE, H., MIYAZAKI, Y.** Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of Super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe). Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium, 1999.
13. **LOVEJOY, P. T.** Structure and constitution of wrought martensitic stainless steels. In: HANDBOOK of stainless steels. New York : McGraw-Hill, 1977. p.6.1-6.23.
14. **LULA, R. A.** "Stainless Steel, American Society for Metals", Ohio, 3ra Ed 1989.
15. **MA, X.; WANG, L.; SUBRAMANIAM, S. V.; LIU, C.** Studies on Microalloying of 13Cr Super Martensitic Stainless Steel. 2012.
16. **MARCUS, P. E OUDAR, J.** Corrosion mechanisms in theory and practice. New York : Marcel Dekker, 2002.
17. **MESA-GRAJALES, D. H.** Propriedades mecânicas e de superfície de aços inoxidáveis martensíticos de alto nitrogênio. São Paulo : s.n., 2001.
18. **ONO, A. A.** Caracterização da resistência à corrosão de aços inoxidáveis martensíticos contendo nitrogênio. São Paulo : s.n., 1995.

19. ROGNE, T., DRUGLI, J. M., BJORDAL, M. EAC testing of welded 13%Cr grades martensitic stainless steels for sour service applications. Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium, 1999.
20. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals. Houston : NACE, 1986. p.281-289.
21. SPEICH, G. R.; LESLIE, W. C. Tempering of steel. Metallurgical *Transactions*, Metals Park, v.3^A, n.5, p.1043-1054, May 1972.
22. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Pitting corrosion of metals. Houston : NACE, 1986.
23. UHLIG, H. H. Corrosion and corrosion control. 2.ed. New York : John Wiley & Sons, 1971. Cap. 5, p. 76-79.