

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Investigação do comportamento passivo de aços supermartensíticos em meios com elevado teor de íons cloreto**

Mário José Bueno de Souza Freitas<sup>a</sup>, Monica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman<sup>b</sup>,  
Wagner Reis da Costa Campos<sup>c</sup>

### **Abstract**

Supermartensitic stainless steels are used in industries for ally their good ductility with mechanical strength and corrosion resistance. Currently, their use in the oil and gas industries, replacing in some cases, the duplex stainless steels, has been proposed by presenting a lower cost. This type of steel suffers pitting corrosion in the presence of chloride ions due to the degradation of the protective oxide film formed on his surface. This study aims to evaluate the electrochemical behavior of 13%Cr supermartensitic steel with different microstructures in environments containing 35 g/L, 50 g/L and 200 g/L NaCl. For this, we used the cyclic potentiodynamic anodic polarization test and techniques of surface analysis like energy dispersive spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). The experimental results showed that there was a significant variation in the extent of passivation region and the value of the pitting potential for different microstructures.

**Keywords:** supermartensitic steel, localized corrosion, microstructure, chloride ions.

### **Resumo**

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são utilizados em indústrias por aliarem a sua boa ductilidade ao seu comportamento mecânico e resistência à corrosão. Atualmente, tem sido proposta a sua utilização nas indústrias de petróleo e gás, em substituição, em alguns casos, aos aços inoxidáveis duplex, por apresentarem um menor custo. Este tipo de aço sofre corrosão por pites na presença de íons cloreto devido à degradação do filme protetor de óxido formado em sua superfície. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento eletroquímico do aço supermartensítico 13%Cr com diferentes microestruturas em ambientes contendo 35 g/L, 50 g/L e 200 g/L de NaCl. Para isto, empregou-se o ensaio de polarização anódica potenciodinâmica cíclica e as técnicas de análise de superfície de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados experimentais mostraram que ocorreu uma variação significativa na extensão da região de passivação e no valor do potencial de pite para diferentes microestruturas.

**Palavras-chave:** aço supermartensítico, corrosão localizada, microestrutura, íons cloreto.

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## Introdução

A descoberta de grandes reservas de petróleo e gás na camada do pré-sal e o significativo crescimento da produção nacional desses insumos transformaram expressivamente o cenário do setor de petróleo e gás (P&G) no Brasil. Entre os desafios tecnológicos impostos pela exploração do pré-sal estão o desenvolvimento de materiais que suportem a severidade, quanto à corrosão, dos fluidos explorados e produzidos. Neste contexto, uma nova classe de aço inoxidável martensítico, com menores teores de carbono e adições de níquel e molibdênio, está sendo produzida para ser utilizada na indústria de petróleo e gás. Os aços supermartensíticos, também conhecidos como aço Super 13% Cr., poderão ser empregados na indústria de petróleo e gás em substituição, em alguns casos, aos aços inoxidáveis duplex e superduplex, de elevados custos de produção, e dos aços carbono que necessitam do uso de inibidores de corrosão. Os aços supermartensíticos possuem como vantagem melhor soldabilidade, melhor resistência mecânica e à corrosão do que os aços martensíticos convencionais [1,2,3,4].

## Metodologia

Neste trabalho foram utilizadas amostras de aço inoxidável supermartensítico com diferentes microestruturas (AM1 e AM2), com dimensões de 10 mm x 10 mm x 10 mm. Sua composição química nominal é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 - Composição nominal do aço inoxidável supermartensítico estudado.

Composição Química (% peso)					
C	Cr	Ni	Mo	Ti	N
0,012	12,09	5,89	1,93	0,15	0,013

Inicialmente, as amostras tiveram as faces laterais lixadas com lixa de carbetto de silício com granulometria de #600. Posteriormente foi soldado um fio de níquel para estabelecimento de contato elétrico. Após esta etapa, as amostras foram embutidas em resina epóxi a frio.

Para realizar a caracterização metalográfica do material, as amostras foram lixadas com lixas de carbetto de silício obedecendo a sequência de granulometria de #220, #400, #600, #1200 e #2000. Após o lixamento, as mesmas foram polidas com pasta de diamante de 3µm e de 1µm. Terminado o polimento, as amostras foram atacadas eletroliticamente em solução aquosa de ácido nítrico 60% v/v, à temperatura ambiente, a um potencial de 1V pelo tempo de 60 s, com o objetivo de revelar o contorno de grão. As amostras foram observadas em um microscópio ótico e fotografadas, em cinco campos selecionados como apresentado na figura 1.

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

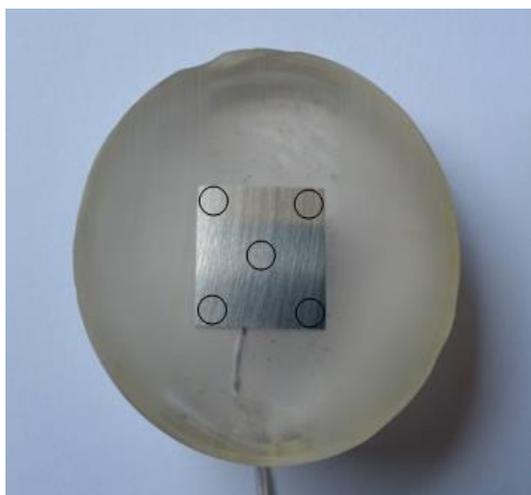
<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).



**Figura 1 - Representação dos campos escolhidos para a observação da microestrutura de cada amostra.**

Após a análise metalográfica, foi realizada a caracterização quantitativa da microestrutura das amostras do aço supermartensítico empregando-se a técnica de espectroscopia de Mössbauer.

Os eletrólitos utilizados nos ensaios eletroquímicos foram três soluções aquosas contendo 35 g/L de cloreto de sódio (NaCl) e 0,66 g/L de acetato de sódio tri-hidratado ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 50 g/L de NaCl e 0,66 g/L de acetato de sódio tri-hidratado e 200 g/L de NaCl e 0,66 g/L de acetato de sódio tri-hidratado. O pH das soluções foi ajustado com ácido clorídrico (HCl) 50% v/v até atingir a faixa de 3,50 - 3,55, sendo monitorado por pHmetro. A concentração de cloreto de sódio no meio foi escolhida baseando-se na variação da concentração deste sal de acordo com o aumento da profundidade marinha, de forma a simular as condições em que estaria exposto o aço utilizado ao ser empregado na extração de petróleo e gás natural no pré-sal.

O ensaio de polarização anódica potenciodinâmica cíclica foi conduzido em uma célula eletroquímica com montagem de três eletrodos, utilizando eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl – saturado com KCl). A célula eletroquímica foi mantida à temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . O eletrólito foi desaerado com gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com uma vazão de 9 L/h, durante 1 h, antes de cada ensaio. O mesmo gás nitrogênio continuou a ser inserido na célula eletroquímica durante cada ensaio, para a manutenção da atmosfera inerte dentro da mesma.

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Para a realização dos ensaios de polarização anódica potenciodinâmica cíclica, foi utilizado um potenciostato/galvanostato acoplado a um microcomputador. Durante os ensaios o potencial foi varrido a uma taxa de 0,167 mV/s, partindo-se de um potencial de -20 mV em relação ao potencial de corrosão até um potencial correspondente a uma densidade de corrente de 1 mA/cm<sup>2</sup>, e então a varredura foi invertida, até que o potencial de repassivação (E(rp)) (ponto de intersecção das duas curvas) fosse identificado [5]. O potencial de repassivação indica o potencial abaixo do qual nenhum pite se forma e os pites já existentes serão passivados. Além do potencial de repassivação, foram observados o potencial de pite (E(p)), o potencial de corrosão (E(corr)), as densidades de corrente crítica de corrosão (i(crit)) e de passivação (i(pass)), como forma de se analisar a susceptibilidade à corrosão por pites do aço supermartensítico. O potencial de pite foi considerado como o potencial acima do qual os pites nucleiam e se desenvolvem e o seu valor é aquele no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente, praticamente sem variação de potencial. Os ensaios foram executados em triplicata para cada amostra e eletrólito.

## Resultados e discussão

Nas figuras 2 e 3 são mostradas as micrografias típicas obtidas das amostras AM1 e AM2, respectivamente.

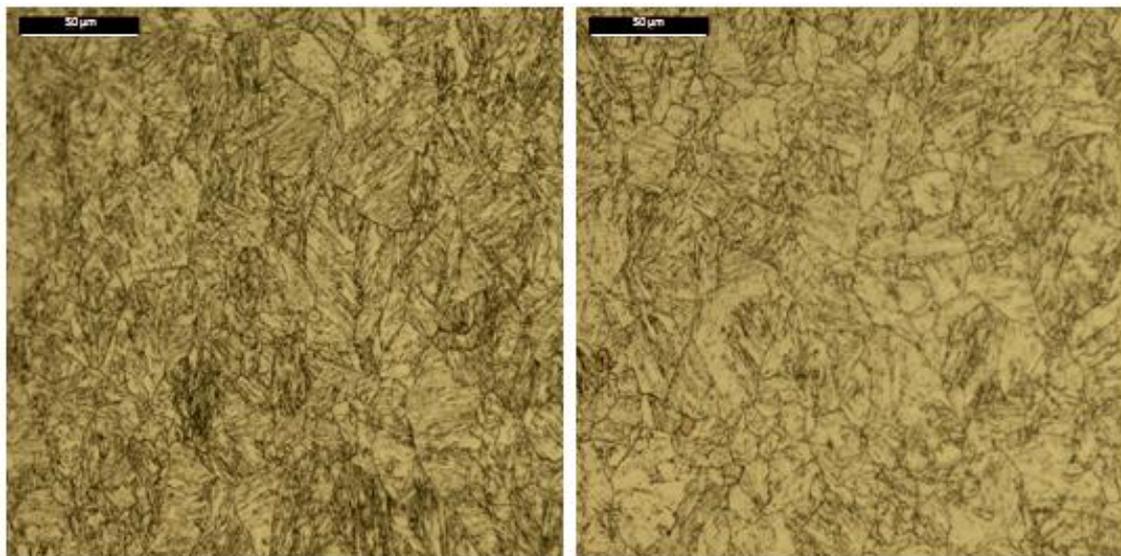


Figura 2 - Micrografias típicas da amostra AM1. Ataque Ácido nítrico 60% v/v, 60 s e 1 V.

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

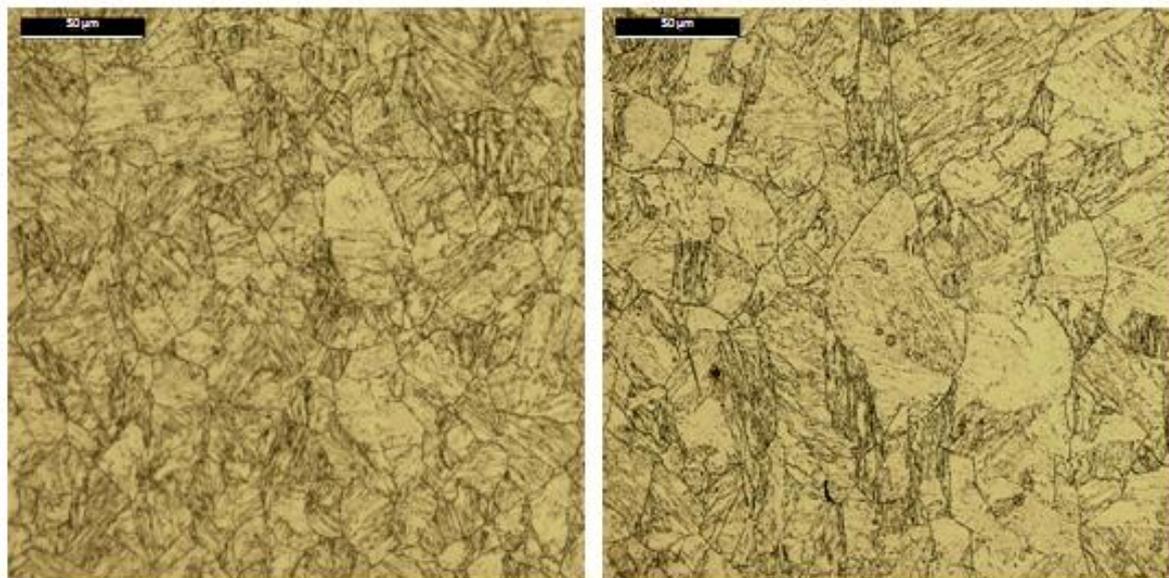
<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Copyright 2014, ABRACO

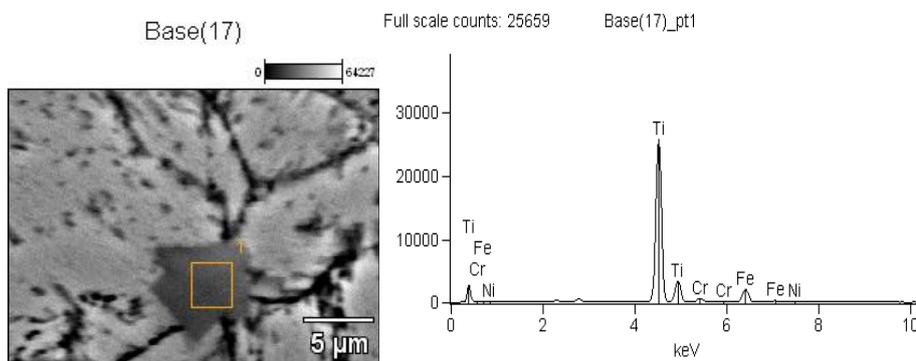
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).



**Figura 3 - Micrografias típicas da amostra AM2. Ataque Ácido nítrico 60% v/v, 60 s.**

Observou-se que o material apresentou uma microestrutura composta por martensita revenida, típica de um aço inoxidável martensítico, na condição de temperado e revenido. As amostras apresentaram diferenças microestruturais entre si e também heterogeneidades entre os diferentes campos analisados em uma mesma amostra. Observa-se que a amostra AM1, de maneira geral, possui grãos de menores tamanhos que a amostra AM2. Percebe-se também a presença de inclusões, no contorno e dentro dos grãos, em ambas as amostras. Estas inclusões foram analisadas empregando-se as técnicas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e MEV, sendo constatado que estas eram compostas por titânio (Ti), como mostrado na figura 4.



**Figura 4 – Análise das inclusões presentes nas amostras.**

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

As análises do espectro Mössbauer da face polida das amostras AM1 e AM2 do aço supermartensítico (figura 5) revelaram a presença de duas fases: martensita (97 e 95%) e austenita (3 e 5%), respectivamente.

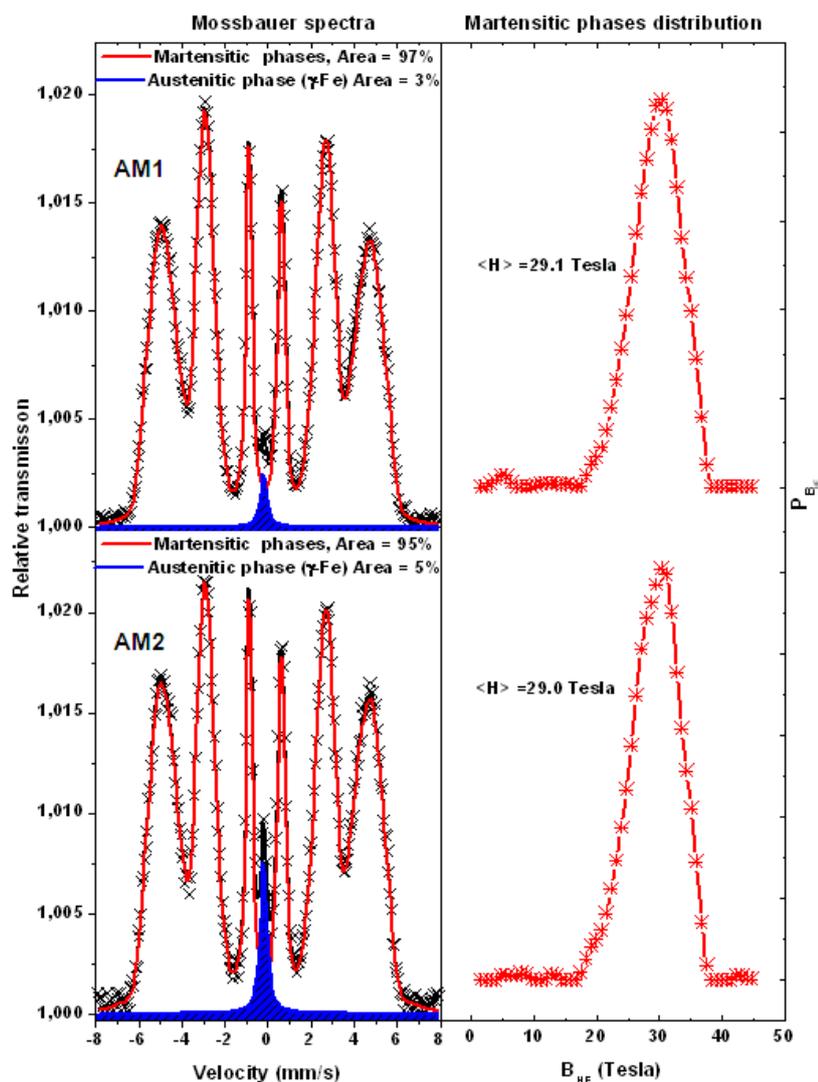


Figura 5 - Espectro Mössbauer da face polida das amostras AM1 e AM2.

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

As curvas típicas de polarização obtidas para as amostras AM1 e AM2, nos três meios estudados, são apresentadas nas figuras 6 e 7.

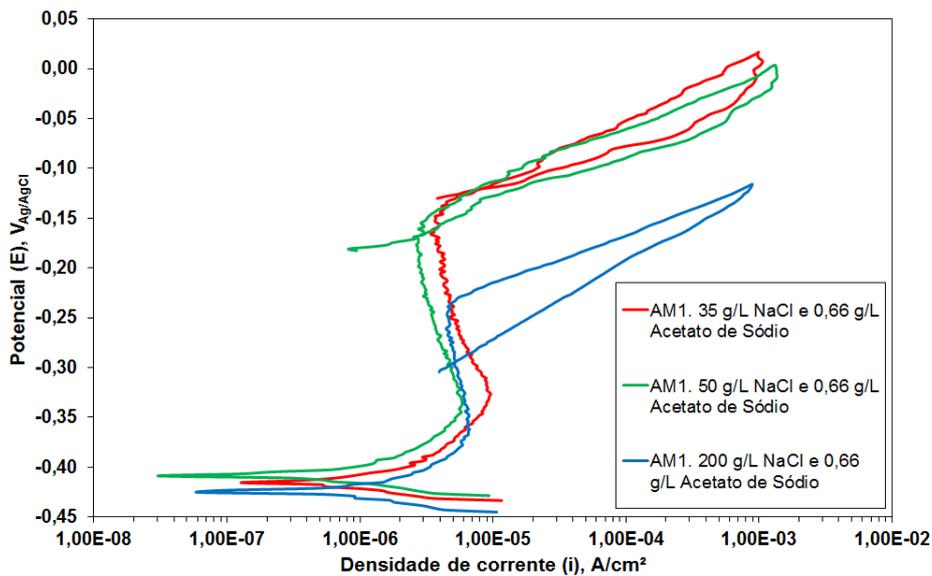


Figura 6 - Curvas típicas de polarização obtidas para as amostras AM1 nos três meios utilizados.

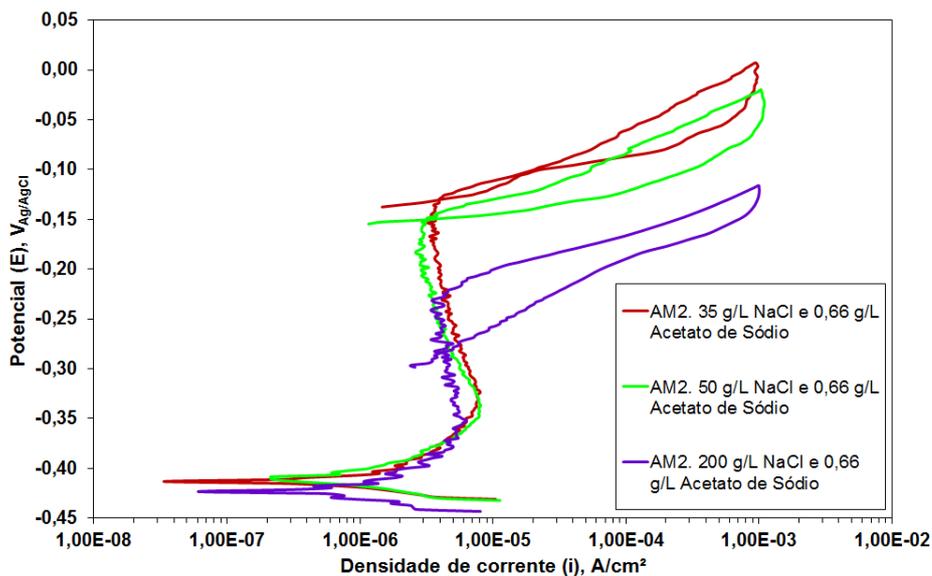


Figura 7 - Curvas típicas de polarização obtidas para as amostras AM2 nos três meios utilizados.

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Observa-se que, em meio ácido (pH entre 3 e 3,5), o aço inoxidável supermartensítico apresentou um comportamento ativo-passivo com uma região de passivação definida, para as três condições estudadas.

A partir das curvas de polarização, pôde-se então obter alguns parâmetros importantes para a avaliação da corrosão por pites das duas amostras de aço supermartensítico (AM1 e AM2), nos meios estudados (35, 50 e 200 g/L NaCl). Estes estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Comparação entre parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização anódica potenciodinâmicas cíclicas para as amostras do aço supermartensítico, nos três meios utilizados.

Amostra	Concentração de NaCl	E(corr) (mVAg/AgCl)	i(crit) ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	i(pass) ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	E(p) (mVAg/AgCl)	E(rp) (mVAg/AgCl)
AM1	35 g/L	-415 $\pm$ 0	9.48 $\pm$ 0.48	4.93 $\pm$ 0.17	-143 $\pm$ 7	-122 $\pm$ 22
AM2		-413 $\pm$ 2	8.02 $\pm$ 0.77	5.00 $\pm$ 0.13	-135 $\pm$ 6	-133 $\pm$ 17
AM1	50 g/L	-408 $\pm$ 4	5.86 $\pm$ 0.58	3.69 $\pm$ 0.25	-160 $\pm$ 3	-169 $\pm$ 6
AM2		-412 $\pm$ 8	7.84 $\pm$ 1,27	3.82 $\pm$ 0,58	-162 $\pm$ 13	-174 $\pm$ 11
AM1	200 g/L	-425 $\pm$ 3	6.53 $\pm$ 0.62	5.77 $\pm$ 0,39	-238 $\pm$ 2	-296 $\pm$ 2
AM2		-423 $\pm$ 4	5.40 $\pm$ 1.64	4.36 $\pm$ 0,80	-219 $\pm$ 6	-284 $\pm$ 18

Comparando-se os valores dos parâmetros eletroquímicos nota-se que a diferença na microestrutura não foi significativa para alterar o comportamento eletroquímico das amostras nas condições estudadas.

Verifica-se que os valores dos potenciais de corrosão, das densidades de corrente crítica e de passivação são semelhantes para as duas amostras, mas que ocorreu uma diminuição significativa na extensão da região passiva no meio contendo 200 g/L NaCl em relação aos outros com menores teores de cloreto.

Para as amostras ensaiadas nos meios ácidos contendo 35 e 50 g/L NaCl notam-se valores de potencial de pite e de proteção semelhantes indicando comportamentos semelhante quanto à corrosão por pite nestes meios. Contudo, é nítida a redução destes potenciais e o aumento do laço sob a curva de polarização sugerindo uma maior susceptibilidade à corrosão por pite no meio com maior teor de cloreto.

A superfície dos corpos-de-prova após os ensaios de polarização foram analisadas por microscopia ótica (figura 8). Nas amostras em meio contendo menores concentrações de cloreto nota-se que os pites possuem pequeno diâmetro, provavelmente devido a rápida

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

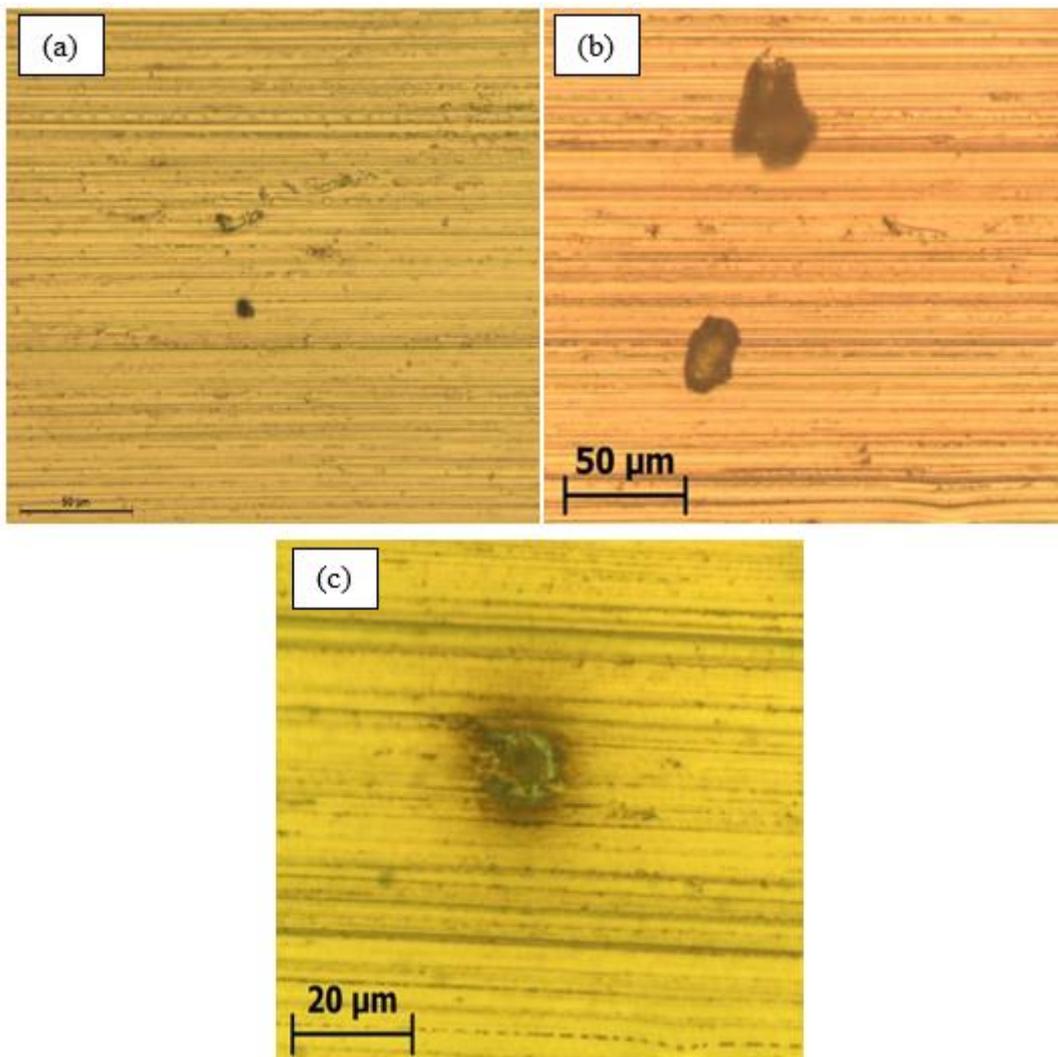
<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

repassivação ocorrida nestas amostras. No meio contendo 200 g/L NaCl, estes tendem a se alargar, os pites que se iniciaram assumiram maiores diâmetros. Tal fato provavelmente deve-se a pequena capacidade de repassivação das amostras, evidenciada pelo aumento do laço sob a curva de polarização.



**Figura 8 – Ataque localizado por pites nas amostras em cada meio utilizado. (a) 35 g/L NaCl e 0,66 g/L  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . 500x; (b) 50 g/L NaCl e 0,66 g/L  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . 500x; (c) 200 g/L NaCl e 0,66 g/L  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . 800x**

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

---

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

---

## Conclusões

O aço inoxidável supermartensítico estudado, nas condições como recebido e com diferente microestrutura, exibiu uma microestrutura típica de um aço inoxidável martensítico, na condição de temperado e revenido.

O aço apresentou susceptibilidade à corrosão por pite, contudo observou-se que a diferença na microestrutura no aço inoxidável supermartensítico não foi significativa, não alterando seu comportamento eletroquímico nas condições estudadas.

Pode-se constatar que a composição do eletrólito influenciou o comportamento eletroquímico do aço inoxidável supermartensítico, nas condições estudadas, sendo mais susceptível ao processo de corrosão por pite no meio contendo a maior concentração de íons cloreto.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem à FAPEMIG, CNPq, CNEN, CDTN pelo apoio financeiro.

---

## Referências bibliográficas

[1] COPPE – INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA. **Corrida para o mar: Os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal**. RJ. Disponível em: <[http://www.coppe.ufrj.br/pdf\\_revista/coppe\\_pre-sal.pdf](http://www.coppe.ufrj.br/pdf_revista/coppe_pre-sal.pdf)> Acessado em 10 jan. 2014.

[2] SILVA, R. R.. **Avaliação Da Zona Termicamente Afetada De Um Aço Inoxidável Supermartensítico**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010. Disponível em: <<http://www.ppgem.eng.ufmg.br/defesas/1395M.PDF>> Acessado em 10 jan. 2014

[3] ANSELMO, N; MAY, J.E.; MARIANO, N.A.; NASCENTE, P.A.P; KURI, S.E. **Corrosion Behavior of Supermartensitic Stainless Steel in Aerated and CO<sub>2</sub>-Saturated Synthetic Water**. Materials Science and Engineer, p73-79. 2006

[4] ASM – AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook: Materials Selection and Design**. Vol.20. 1997.

---

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

*Copyright 2014, ABRACO*

*Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.*

*As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).*

[5] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G61 – Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.** 2009.

---

<sup>a</sup> Bacharel, Química – Mestrando do Curso de Pós-Graduação do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>b</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

<sup>c</sup> Doutor, Pesquisador - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear