

INFLUÊNCIA DO TEOR DE TITÂNIO NA CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO 13 Cr

Lucas Henrique de Oliveira Souza^a, Luiza Esteves^b, Wagner Reis da Costa Campos^c,
Mônica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman^d

Resumo

Um dos desafios da exploração de petróleo no pré-sal é a elevada corrosividade do meio, o que exige o desenvolvimento contínuo de ligas de maior resistência mecânica aliada à elevada resistência à corrosão. Neste contexto, foram desenvolvidos os aços inoxidáveis supermartensíticos que combinam uma composição química com menores teores de carbono e adições de níquel e molibdênio. Neste trabalho foram avaliadas as resistências à corrosão por pite de dois aços inoxidáveis supermartensíticos 13 Cr contendo diferentes teores de titânio em sua composição química. O estudo foi realizado em solução salina aerada contendo 190 g/L NaCl e pH de 4,0. Para tal, foram empregadas técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e ensaios de polarização potenciodinâmica. A caracterização dos aços mostrou que os aços apresentaram diferentes microestruturas evidenciada pela presença ou ausência de inclusões de nitreto de titânio. Os dois aços supermartensíticos 13 Cr apresentaram potenciais de pite e de corrosão similares, mas pôde ser observado um melhor comportamento dos aços inoxidáveis supermartensíticos com maior teor de titânio.

Palavras-chave: Aço inoxidável supermartensítico, Corrosão por pite, Polarização potenciodinâmica cíclica, Titânio.

Introdução

Aços inoxidáveis de baixo teor de carbono, também chamados aço inoxidável supermartensítico (SMSSs), apresentam melhores propriedades mecânicas, resistência à corrosão e soldabilidade quando comparados com aços inoxidáveis martensíticos. Eles têm sido utilizados nas indústrias de petróleo e gás como uma alternativa econômica para o aço carbono e o aço inoxidável duplex ^[1-2].

No processo de produção destes aços, pode-se adicionar titânio para evitar a precipitação de carboneto de cromo nos contornos de grão, reduzindo a susceptibilidade à corrosão intergranular por meio da formação de carboneto de titânio. Porém, pode ocorrer também a formação de precipitados de nitreto de titânio (TiN), que podem favorecer o início da corrosão localizada ^[3-4].

O processo de corrosão em água profunda (pré-sal) é caracterizado por baixas temperaturas, alta concentração de cloreto, baixa quantidade de oxigênio, presença de CO₂ e H₂S. Entre os tipos de corrosão, a formação de pites é frequente, sendo difícil de controlar e detectar ^[5].

^a Bacharel, Engenheiro Químico – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

^b Doutora, Química – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

^c Doutor, Engenheiro Mecânico – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

^d Doutora, Engenheira Química – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais

Neste trabalho, avaliou-se a resistência à corrosão por pites de aços supermartensíticos 13 Cr contendo diferentes teores de titânio em meio similar ao encontrado em águas profundas (pré-sal). No estudo empregou-se ensaios de polarização anódica potenciodinâmica cíclica, análises por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com EDS (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

Metodologia

Foram utilizadas duas amostras de aço supermartensíticos 13 Cr, com dimensões aproximadas de 1 cm x 1 cm, contendo em sua composição química diferentes teores de Ti. Suas composições químicas foram obtidas pelo método de espectrometria de emissão óptica e são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química (% em peso) dos aços inoxidáveis supermartensíticos 13 Cr base em Fe.

Amostra	Al	C	Cr	Cu	Mn	Mo	N	Nb	Ni	Ti	V	W
1	0,04	0,01	12,32	0,21	0,51	1,81	0,01	0,02	5,30	0,11	0,04	0,01
2	0,01	0,01	12,19	0,12	0,48	1,93	0,01	0,02	5,89	0,18	0,04	0,03

A caracterização microestrutural foi realizada lixando-se inicialmente as superfícies das amostras com lixas de granulometria #120, #220, #400, #600, #1200 e #2000 e posteriormente polindo com soluções de diamante de 6 μm , 3 μm e 1 μm respectivamente. As amostras foram atacadas com o reagente Vilella (1 g de ácido pícrico, 5 mL de HCl e 100 mL de etanol) por imersão por 60 segundos e fotografadas em um microscópio óptico da marca Leica®, modelo DM4500P.

A solução utilizada nos ensaios eletroquímicos foi composta de cloreto de sódio (NaCl) 190g/L, 0,66 g de acetato de sódio tri hidratado, tamponada em pH 4,0. O pH foi ajustado com ácido acético.

As amostras foram embutidas e posteriormente lixadas com lixas de carbetto de silício de granulometrias #180, #360, #600, #1200 e #2000 respectivamente. Elas foram lavadas com água destilada, desengorduradas com álcool etílico P.A e secas com jato de ar quente.

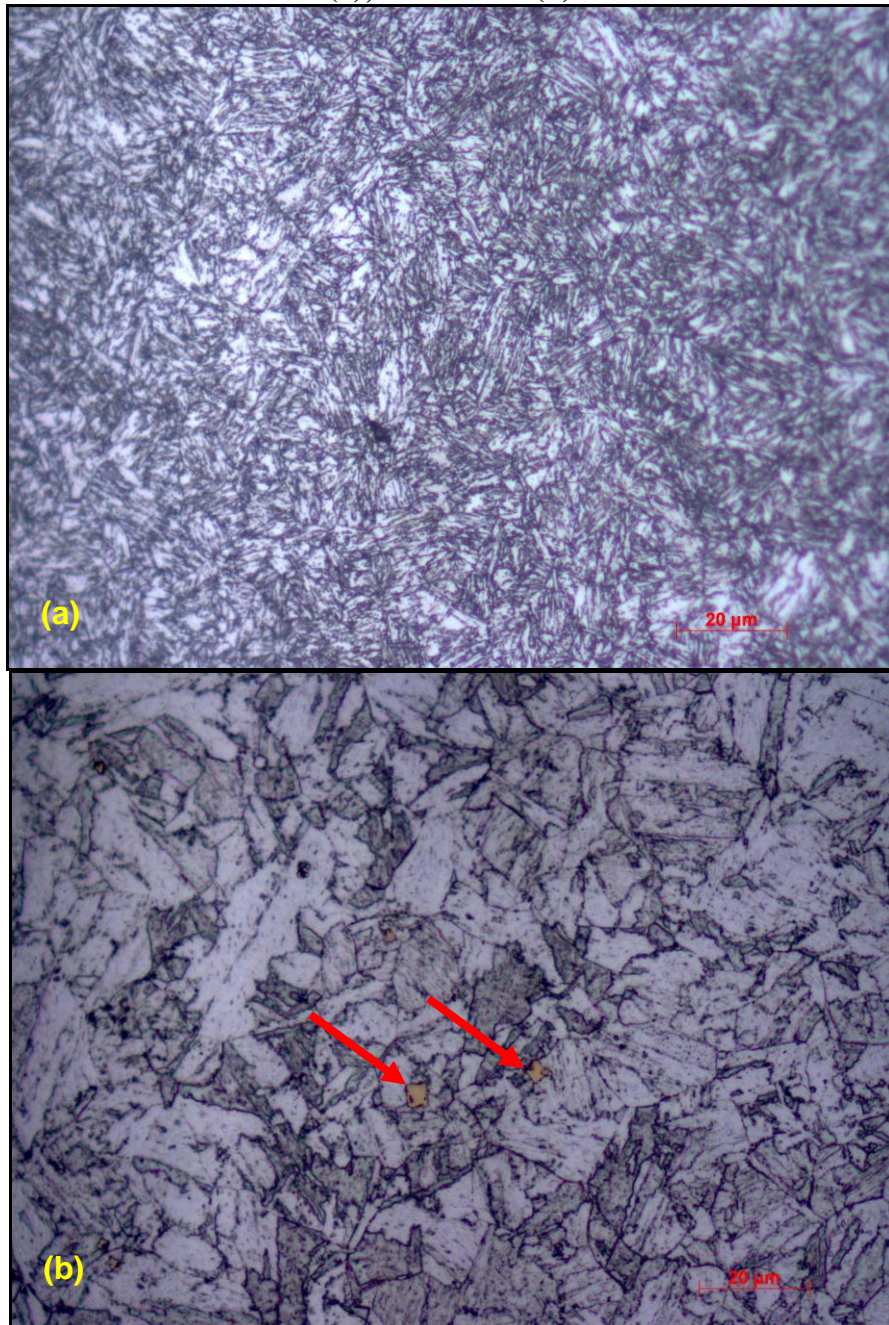
Os ensaios de polarização anódica potenciodinâmica cíclica foram executados em uma célula eletroquímica típica de três eletrodos empregando-se eletrodo de referência Ag/AgCl (3 M), contra eletrodo de platina, e o eletrodo de trabalho (amostra). Os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando-se o potenciostato AUTOLAB® PGSTAT 20 acoplado ao software de controle Nova 2.0®. Os ensaios foram iniciados após a estabilização do potencial de circuito aberto, (7200 segundos) em um potencial de -20 mV em relação ao potencial de corrosão, a uma taxa de 0,5 mV/s. O sentido da varredura foi invertido quando a densidade de corrente alcançou o valor de aproximadamente 10^{-3} A/cm².

Após os ensaios, observou-se em um microscópio óptico e eletrônico a presença/ausência de pites e de precipitados ou inclusões.

Resultados e discussão

Na Figura 1, são mostradas as metalografias dos dois aços supermartensíticos 13 Cr estudados. Observa-se que a amostra 2 (com maior teor de Ti) apresenta uma microestrutura martensítica revenida com uma granulação mais grosseira do que a amostra 1 (com menor teor de Ti). Foram observadas também diversos precipitados de nitreto de titânio na amostra 2, como indicados pelas setas na figura 1 (b).

Figura 1 – Micrografia das amostras 1 e 2 atacadas com reagente de Villela. Amostra 1 (a); Amostra 2 (b).



As curvas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica obtidas com os aços supermartensíticos 13 Cr com menor e maior teor de Ti (amostras 1 e 2, respectivamente), em solução de 190,0 g/L de cloreto de sódio e pH 4,0 são apresentadas nas Figuras 2 e 3, onde pode-se observar que os ensaios mostraram boa reprodutibilidade.

Figura 2 – Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica da amostra 1 (menor teor de Ti) em meio contendo 190 g/L de NaCl, pH 4,0, na temperatura ambiente.

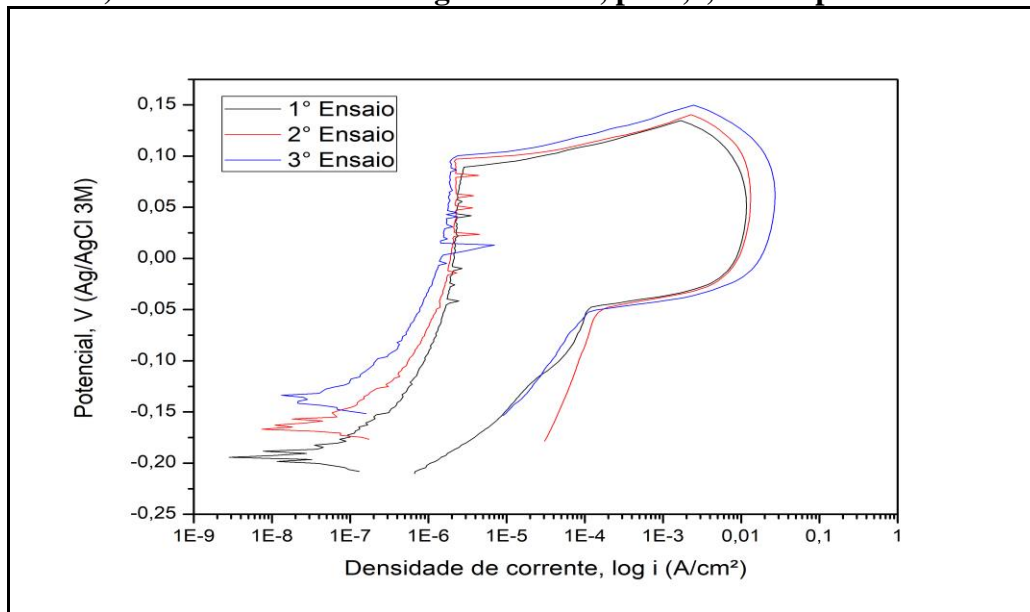
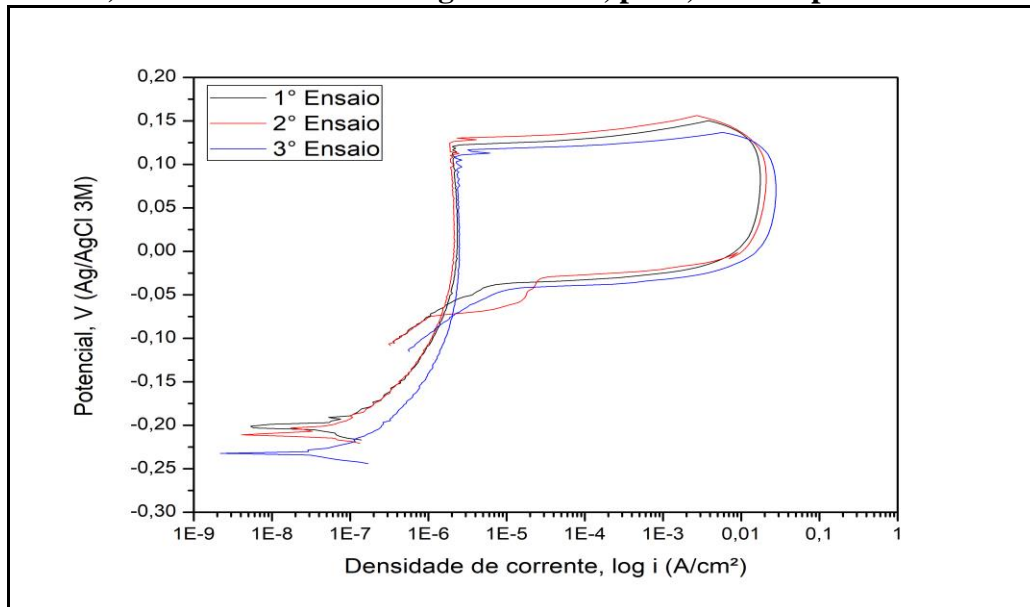


Figura 3 - Curva de polarização anódica potenciodinâmica cíclica da amostra 2 (maior teor de Ti) em meio contendo 190 g/L de NaCl, pH 4,0 na temperatura ambiente.



Curvas típicas de polarização anódica potenciodinâmicas das amostras 1 e 2 (menor e maior teor de Ti, respectivamente) no meio estudado são mostradas na Figura 4 e os parâmetros

eletroquímicos médios, bem como os desvios padrão obtidos, são mostrados na Tabela 2.

Figura 4 – Curvas representativas de polarização anódica potenciodinâmica das amostras 1 e 2 no meio estudado.

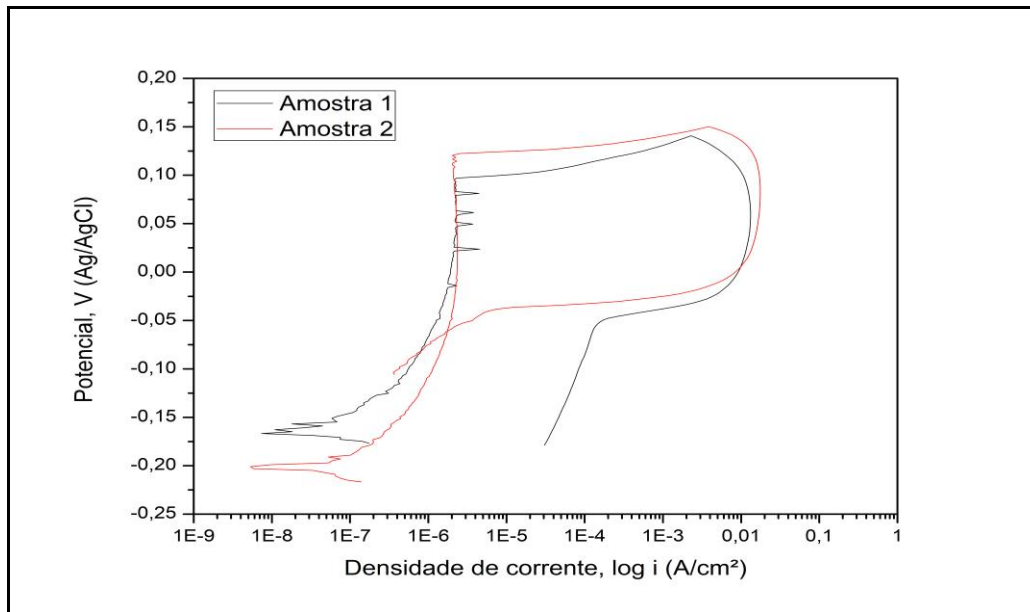


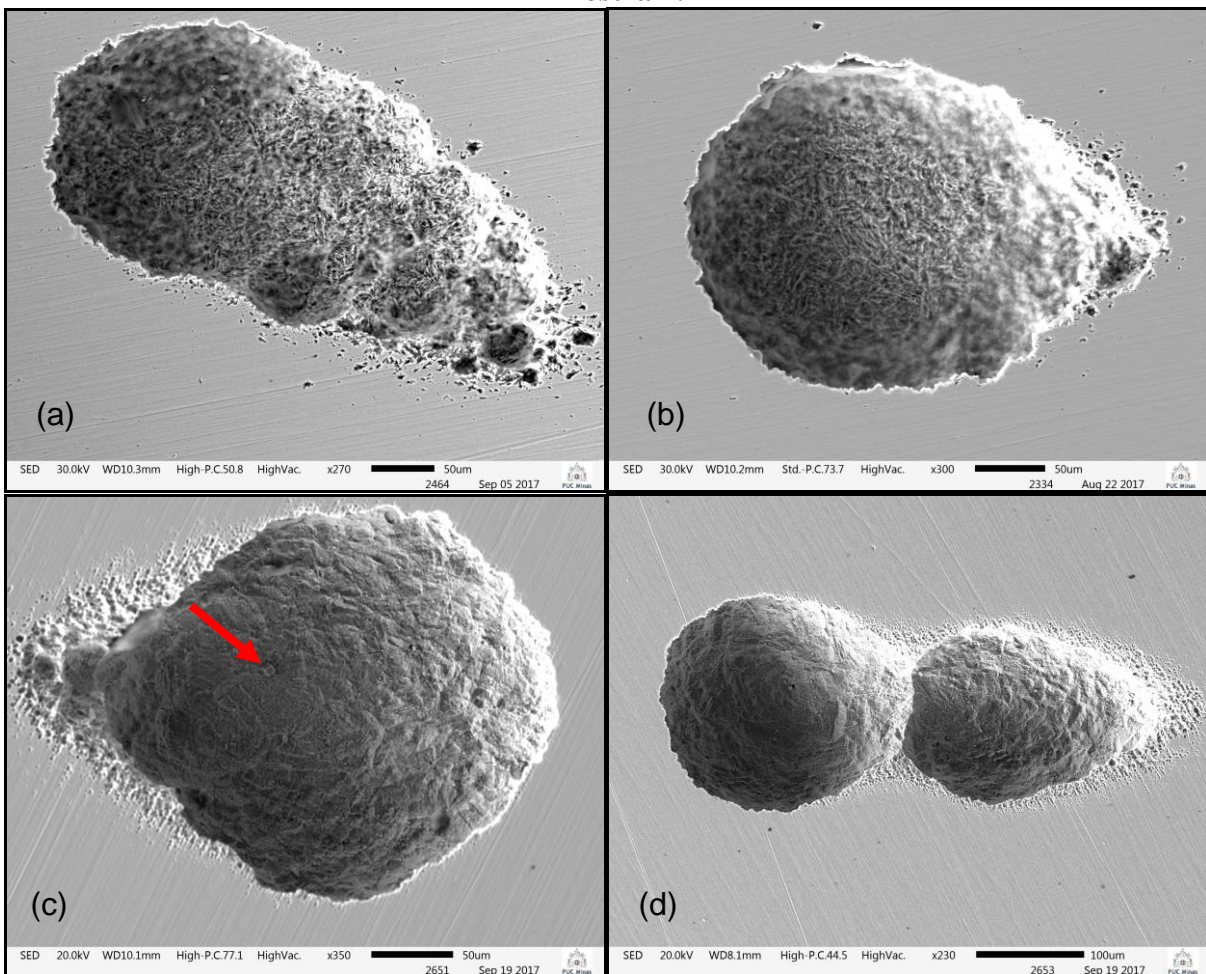
Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos médios obtidos nas curvas de polarização anódica potenciodinâmica linear das amostras 1 e 2 no meio estudado.

	E_{corr} (V)	E_{pite} (V)	$E_{\text{proteção}}$ (V)	Δ_{Pass} (V)	i_{pass} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Amostra 1	$-0,16 \pm 0,02$	$0,095 \pm 0,005$	-	$0,25 \pm 0,02$	$1,5 \pm 0,3$
Amostra 2	$-0,21 \pm 0,01$	$0,121 \pm 0,005$	$-0,069 \pm 0,007$	$0,31 \pm 0,01$	$1,9 \pm 0,3$

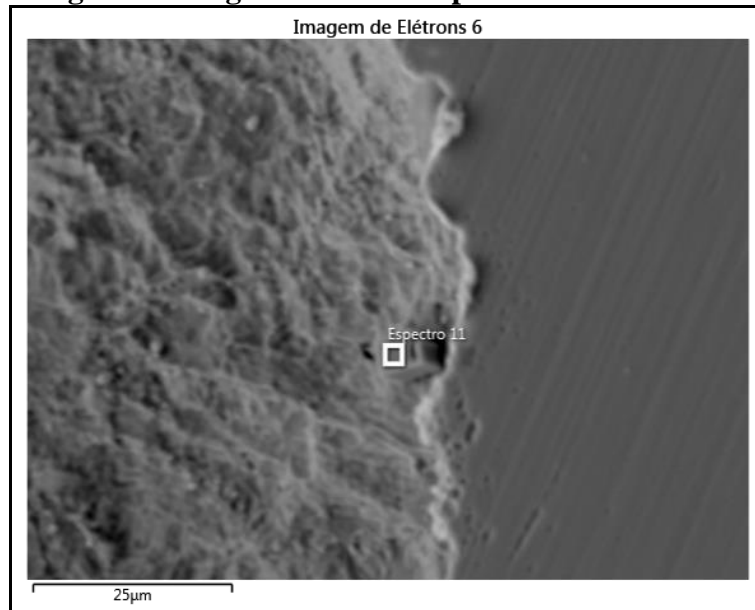
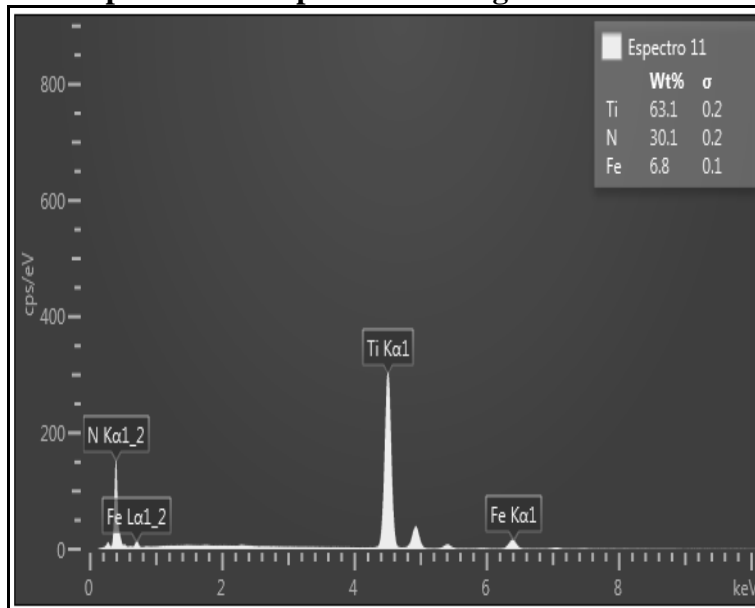
Observa-se que as amostras se passivaram logo após a estabilização do potencial de circuito aberto e que os dois aços supermartensíticos 13 Cr apresentaram potenciais de pite e de corrosão similares. Verificou-se, entretanto, que a amostra com maior teor de Ti apresentou menor formação de pites metaestáveis e que se repassivou após a formação de pites, diferentemente da amostra 1 que não mostrou a capacidade de se repassivar.

Depois de realizados os ensaios eletroquímicos, as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Figura 5). Nas duas amostras estudadas, foram observados pites após todos os ensaios e estes possuíam formatos semelhantes (aglomerados de vários pequenos pites). Porém, na amostra 2 foi possível observar a presença de precipitados de coloração alaranjada distribuídos aleatoriamente na superfície da amostra e dentro dos pites. De acordo com estudos existentes na literatura, precipitados grosseiros de cor alaranjada e na forma cúbica existentes nos aços inoxidáveis supermartensíticos ligados ao titânio são de nitreto de titânio ^[6-7].

Figura 5 – Micrografia de pites encontrados na amostra 1 e amostra 2 após os ensaios em meio contendo 190 g/L, pH 4,0 e temperatura ambiente. (a) e (b) Amostra 1; (c) e (d) Amostra 2.



Análises por EDS foram realizadas nos precipitados formados na amostra 2 para verificar a composição química dos mesmos. Nas Figuras 6 e 7 são mostradas a região e o espectro resultante da análise por EDS. Confirmou-se que os precipitados cúbicos, alaranjados e grosseiros continham titânio (Ti) e nitrogênio (N), portanto, sugere-se que sejam precipitados de nitreto de titânio (TiN).

Figura 6 – Região demarcada para análise de EDS.**Figura 7 – Espectro obtido por EDS da região mostrada na figura 6.**

Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo preliminar comparando-se o comportamento frente a corrosão por pites de aços inoxidáveis supermartensítico 13 Cr contendo diferentes teores de Ti, em meio contendo 190 g/L NaCl e pH 4,0. Foram empregadas as técnicas de polarização anódica potenciodinâmica cíclica, MEV e EDS. Observou-se que os materiais estudados possuem diferentes microestruturas, sendo que o material com maior teor de Ti apresentou uma microestrutura martensítica revenida com uma granulação mais grosseira do que a amostra 1 (com menor teor de Ti) e com a presença de precipitados de nitreto de titânio distribuídos dentro dos pites e em sua superfície. Os ensaios eletroquímicos indicaram que o

aço com maior teor de Ti apresentou menor susceptibilidade à corrosão por pites com possibilidade de se repassar no meio estudado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao (CNPq), à PUC Minas pelo suporte financeiro.

Referências bibliográficas

- [1] C.A.D. Rodrigues, P.L.D. Lorenzo, A. Sokolowski, C.A. Barbosa, and J.M.D.A. Rollo, Development of a Supermartensitic Stainless Steel Microalloyed with Niobium, *J. ASTM Int.*, 2006, 3, p 89–92;
- [2] L. Yong, J. Huang, J. Zhang, C. Zhang, W. Gao, and C. Zhao, Effect of 0.2 and 0.5% Ti on the microstructure and mechanical properties of 13 Cr supermartensitic stainless steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, 11, p 4253-4259;
- [3] A.I.Z. Farahat and T.A. El-Bitar, Effect of Nb, Ti and Cold Deformation on Microstructure and Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steels, *Mater Sci Eng A.*, 2010, 527, p 3662–3669;
- [4] Leban, Mirjam Bajt; TISU, Rober., The effect of TiN inclusions and deformation-induced martensite on the corrosion properties of AISI 321 stainless steel, *Engineering Failure Analysis*, 2013, 33, p 430-438;
- [5] ANSELMO, N. et al. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 428, p 73-79;
- [6] Lopes, Débora Ribeiro. Avaliação da corrosão por pites de aço inoxidável supermartensítico em meio contendo íons cloreto e tiosulfato. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016;
- [7] Silva, Gustavo Ferreira. Influência do tratamento térmico nas propriedades de um aço supermartensítico ligado ao titânio. 2009. 108f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2009.