

AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO: ADIÇÃO DE NÍOBIO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITE EM PRESENÇA DE CLORETO E SULFATO*

José Wilmar Calderón-Hernández¹

LiawJoeDjoesman²

Duberney Hincapie-Ladino³

Antonio Livio da Silva Nunes⁴

Neusa Alonso-Falleiros⁵

Resumo

Aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) são aços de matriz martensítica contendo baixos teores de carbono, abaixo de 0,03%. Eles vêm sendo utilizados na indústria de óleo e gás para aplicações específicas que exigem resistência mecânica aliada a moderada resistência à corrosão. Após serem temperados para a obtenção da estrutura martensítica, esses aços são submetidos a tratamento de revenimento para alívio de tensões e melhoria das propriedades de tenacidade e ductilidade. Durante o revenimento é esperada a ocorrência de mudanças microestruturais resultantes principalmente da precipitação de diferentes fases. Tais precipitados influenciam tanto as propriedades mecânicas finais quanto a resistência à corrosão desses aços. Nesta pesquisa foi avaliada a resistência à corrosão por pite de dois AISM do tipo 13Cr5Ni2Mo, um deles contendo Nb (0,11%), através de ensaios de polarização potenciodinâmica em soluções de 0,6M NaCl sem e com adições de 0,3M e 0,6M Na₂SO₄. Os resultados mostraram que a adição de Na₂SO₄ no eletrólito contendo NaCl inibe consideravelmente a corrosão por pite. Foi constatado também que o AISM contendo Nb apresenta maior resistência à corrosão por pite nos eletrólitos de misturas de cloreto e sulfato. Além disso, os resultados mostraram que o revenimento a 575°C melhora a resistência à corrosão por pite, comparativamente ao revenimento a 600°C. O melhor potencial de pite foi obtido para o aço ao Nb, revenido a 575°C por 2h, em eletrólito 0,6Na₂SO₄+0,6NaCl.

Palavras-chave: Corrosão por pite; Aço inoxidável supermartensítico; Revenimento; Cloreto; Sulfato.

SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL: Nb ADICTION AND PITTING CORROSION RESISTANCE IN CHLORIDE AND SULPHATE ENVIRONMENT

Abstract

Supermartensitic stainless steels have martensitic matrix and composition with less than 0,03% carbon. Supermartensitic stainless steel has been used in petroleum and gas industry for applications that requires high mechanical properties combined with moderate corrosion resistance. Firstly, the steels were quenched in order to obtain full martensite, followed by tempering for stress relief to improve toughness and ductility. During tempering is expected microstructural changes resulting in precipitation of some phases. This precipitates produce negative effects on mechanical properties and corrosion resistance of the final products. The pitting corrosion resistance of two Supermartensitic stainless steels 13Cr5Ni2Mo was compared; one of the steel content Nb (0.11%). The pitting potential was obtained by potentiodynamic polarization tests, in 0.6M NaCl solutions with additions of 0.0M, 0.3M and 0.6M Na₂SO₄. The Na₂SO₄ addition to NaCl electrolyte showed a significant inhibition of pitting corrosion. In addition, Supermartensitic stainless steels containing Nb, showed higher pitting corrosion resistance for the most of conditions. In the most aggressive electrolyte (without additions of Na₂SO₄) the steels tempering at 600°C showed similar pitting corrosion resistance.

Keywords: Pitting corrosion; Supermartensitic stainless steel; Tempering heat-treatment; Chloride; Sulfate.

¹ Pós-Graduando do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, São Paulo, SP, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, São Paulo, Brasil.

³ Pós-Graduando do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Técnico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, São Paulo, SP, Brasil.

⁵ Docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

AISM nasceram em meados dos anos 90 na procura de alternativas para substituir aços duplex e superduplex utilizados na fabricação de tubulação especializada na extração de petróleo e gás, devido ao alto custo dos aços duplex e superduplex. Os AISM são derivados dos aços martensíticos convencionais, diferenciando-se basicamente no menor teor de carbono o que melhora a soldabilidade e com a adição de Mo tem-se aumento na resistência à corrosão. Na literatura ou comercialmente os AISM podem ser encontrados com diversos nomes, por exemplo, aço 13Cr soldável ou aço inoxidável martensítico de baixo C, mas em geral são classificados em três grupos: baixa liga (1,0% - 2,5% Ni; <1% Mo), liga intermediária (2,5% - 4,5% Ni; 1,0% - 2,0% Mo) e alta liga (4,5% - 6,5% Ni; >2% Mo) [1].

Os primeiros testes com AISM utilizados diretamente para extração de petróleo foram realizados na Noruega pela STATOIL (empresa que trabalha na extração de petróleo e gás) junto com centros de pesquisa e algumas empresas produtoras de dutos [2]. Kvaale e Olsen [2] qualificaram vários AISM do tipo 13Cr-6Ni-2Mo_(min) em juntas soldadas, visando a sua utilização no campo petrolífero de Åsgard (Noruega). Os resultados mostraram que os aços ofereciam boa resistência à corrosão sob tensão na presença de cloreto, gás carbônico (CO₂) e ácido sulfídrico (H₂S), os casos onde a corrosão foi perceptível ocorreram na ZAC (zona afetada termicamente pelo calor da solda) [3].

Para que os AISM apresentem as propriedades mecânicas de resistência à tração e tenacidade é necessário que sejam realizados tratamentos de austenitização, seguido de têmpera e de revenimento, onde, particularmente para este último há várias opções de tempos e temperaturas, já que as propriedades mecânicas desejadas nestes aços são geradas através de transformações de fase (precipitação) podendo ocorrer alterações da resistência à corrosão [4].

O objetivo desta pesquisa foi investigar a influência da temperatura de revenimento sobre a resistência à corrosão por pite de dois AISM, os quais contêm 13% Cr, 5% Ni, 2% Mo, um deles com adição de Nb (0,11%). No presente trabalho estes foram denominados SM2Mo e SM2MoNb. Outras variáveis analisadas foram; temperatura de revenimento (600°C e 575°C) e a agressividade do eletrólito contendo cloreto, através da adição de sulfato (0,6M Na₂SO₄+0,6M NaCl; 0,6M NaCl+0,3M Na₂SO₄ e a mais agressiva sem adição de sulfato, 0,6M NaCl).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas foram dois AISM experimentais, disponíveis no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. As amostras contêm em sua composição química teores aproximados de: 13% Cr, 5% Ni e 2% Mo. Um dos aços contém 0,11% Nb (e será referenciado como SM2MoNb) e outro não contém a adição de nióbio (e referenciado como SM2Mo). A Tabela 1 apresenta a composição química dos aços.

Tabela 1. Composição química dos aços estudados, em porcentagem em massa.

Identificação	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb	Ti
SM2MoNb	0,022	0,41	0,48	0,016	0,006	12,91	5,16	2,05	0,010	0,11	0,0043
SM2Mo	0,020	0,42	0,51	0,016	0,004	12,59	5,01	1,90	0,013	-----	0,0062

As amostras originais eram provenientes de laminação a quente, consistindo de chapas com aproximadamente 10 mm de espessura e apresentavam microestrutura martensítica, com presença de ilhas de ferrita delta. Com o objetivo de dissolver essa fase foi realizado tratamento térmico de recozimento por 48 horas a 1050°C, seguido de resfriamento ao ar. Esse tratamento foi realizado para que se tivesse uma microestrutura o mais próximo possível de 100% de austenita, a qual se transforma em martensita durante o resfriamento. A existência de ilhas de ferrita delta gera contornos que são considerados sítios preferenciais de nucleação de pites, devido à precipitação de carbonetos ou outras fases e ao empobrecimento localizado de cromo [5]. Na Tabela 2 é apresentado o histórico de tratamentos térmicos para cada um dos aços.

Tabela 2. Parâmetros dos tratamentos térmicos realizados.

Aços	Tratamento Térmico	Temperatura (°C)	Tempo (h)
SM2MoNb e	Recozimento (ar)	1050	48
	Austenitização (ar)	1050	0,5
SM2Mo	Revenimento (óleo)	575 e 600	2

Os ensaios de corrosão foram realizados numa célula eletroquímica tipo balão volumétrico, por meio da técnica de polarização potenciodinâmica, utilizando o potenciostato/galvanostato da PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A, disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT/USP). As amostras foram utilizadas na condição de acabamento superficial de lixa #600 sendo exposta a seção transversal ao sentido de laminação. Foi utilizado eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e como contra eletrodo empregou-se um fio de platina enrolado em espiral. Os ensaios foram realizados em eletrólito de 0,6 M NaCl e 0,6 M NaCl com adições de sulfato sódio nas concentrações de 0,3M Na₂SO₄ e 0,6M Na₂SO₄. Após a fixação do corpo de prova no eletrólito foi realizada a polarização anódica a partir do potencial de corrosão com velocidade de varredura constante de 1 mV.s⁻¹ até atingir a densidade de corrente de 10⁻³ A.cm⁻². Para cada condição foi realizado no mínimo de 5 ensaios. Após cada ensaio as amostras eram examinadas em microscópio óptico para verificação da morfologia de corrosão (pites) e para verificação da não ocorrência de corrosão em fresta na interface metal/baquelite.

Foram utilizados três diferentes eletrólitos com o objetivo de se avaliar diferentes níveis de agressividade. A Tabela 3 apresenta um resumo das condições estudadas (temperaturas, aços e a composição química dos 3 eletrólitos utilizados).

Tabela 3. Condições estudadas.

Aços	SM2Mo		SM2MoNb	
Temperatura de revenimento	575°C	600°C	575°C	600°C
Eletrólito	0,6M NaCl			
	0,6M NaCl + 0,3M Na ₂ SO ₄			
	0,6M NaCl + 0,6M Na ₂ SO ₄			

O material foi caracterizado microestruturalmente durante todas as etapas, aços na condição tal como recebidos e em cada um dos tratamentos térmicos (recozimento, austenitização e revenimento). Para a preparação metalográfica as amostras foram lixadas e posteriormente era feito o polimento até suspensão de diamante 1 μ m. O ataque metalográfico para revelar as microestruturas foi levado a cabo utilizando imersão em reagente Vilella durante aproximadamente 1,5 min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi realizada uma caracterização metalográfica do material tal como recebido, nestes exames observou-se que ambos os aços (SM2MoNb e SM2Mo) apresentaram ilhas de ferrita delta. A Figura 1 apresenta uma imagem de microscopia óptica do aço SM2MoNb na condição tal como recebida. O aço SM2MoMb apresentou microestrutura similar.

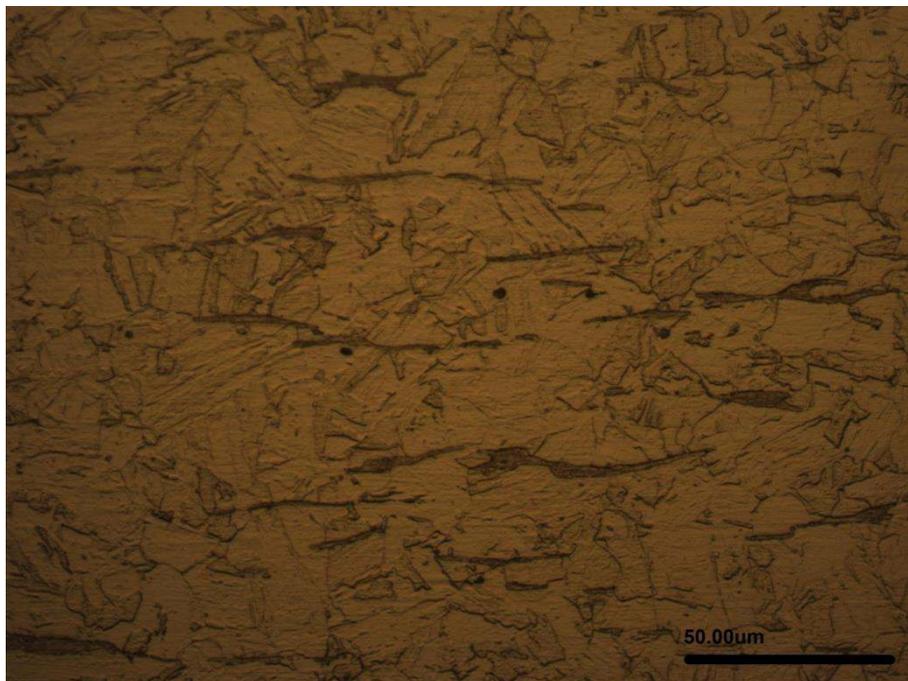


Figura 1. Aço SM2MoNb tal como recebido. Ataque com reagente Vilella. Nota-se a presença de ilhas de ferrita delta.

Em trabalho anterior [6] foi reportado um estudo prévio para determinar qual era o tempo de recozimento necessário para dissolver 100% da ferrita delta, chegando à conclusão que tratamento térmico de recozimento a 1050°C durante 48 horas era suficiente. A Figura 2 mostra a diminuição da porcentagem de ferrita delta, medida com o auxílio do programa de análise de imagens ImageJ, após ataque eletrolítico em 20%NaOH.

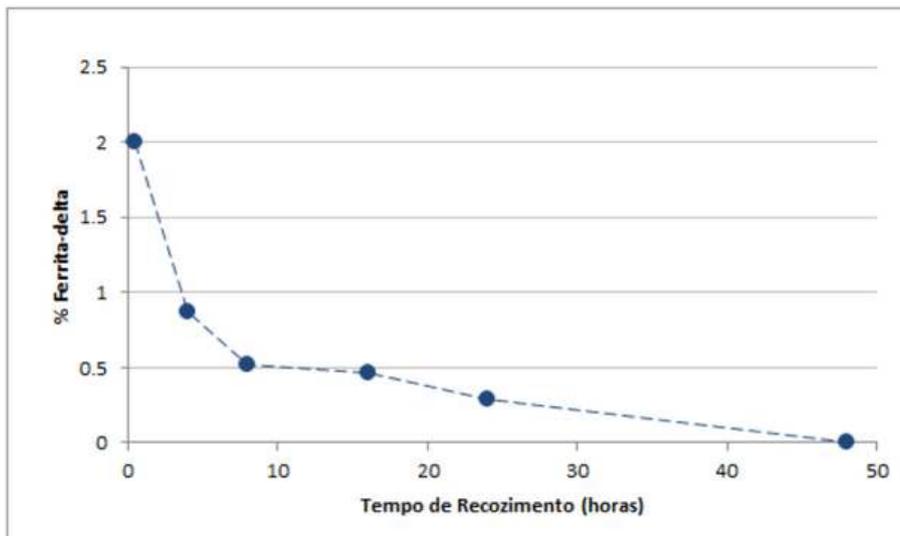


Figura 2. Variação da fração volumétrica de ferrita delta com o aumento do tempo de recozimento a 1050°C [6]

Portanto, para eliminar a ferrita delta como uma variável da pesquisa, realizou-se inicialmente tratamento térmico de recozimento a 1050°C durante 48 horas. No entanto, o recozimento inicial por 48h propicia o crescimento do tamanho do grão afetando a resistência mecânica do aço; por isso, em seguida foi realizado um tratamento térmico de austenitização a 1050°C durante 0,5 hora para refinar o tamanho de grão austenítico. Finalmente foram feitos os respectivos tratamentos térmicos de revenimento 600°C e 575°C durante 2 horas. A Figura 3 mostra o aspecto da microestrutura do aço SM2Mo após ter passado por todos os tratamentos térmicos (recozimento a 1050°C/48h, austenitização a 1050°C/0,5h e revenimento a 600°C/2h). Ambos os aços, SM2MoNb e SM2Mo apresentaram microestrutura similar em microscópio óptico.

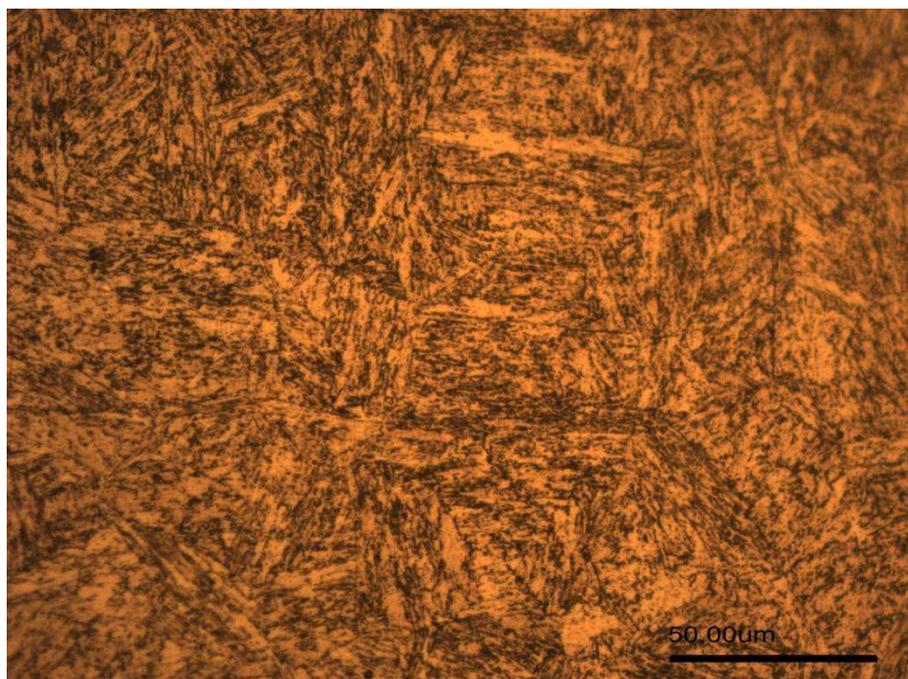


Figura 3. Aço SM2Mo após recozimento (1050°C/48h), austenitização (1050°C/0,5h) e revenimento (600°C/2h). Superfície polida até 1 µm com suspensão de diamante e atacada com reagente Vilella.

As Figuras 4 e 5 apresentam curvas de polarização típicas obtidas durante os ensaios eletroquímicos. As curvas de polarização potenciodinâmica apresentaram trecho passivo com densidade de corrente da ordem menor 10^{-5} A/cm². Todos os sistemas caracterizaram-se por apresentarem ótima definição no potencial de pite. A grande dificuldade no levantamento dessas curvas em meio contendo cloreto é a ocorrência da corrosão em fresta, a qual ocorre em potenciais inferiores ao potencial de pite (E_p) deformando a curva e impedindo sua determinação. No presente trabalho, o E_p surge nas curvas de polarização com ótima definição: sua leitura foi feita no potencial de eletrodo onde ocorre o aumento brusco da densidade de corrente.

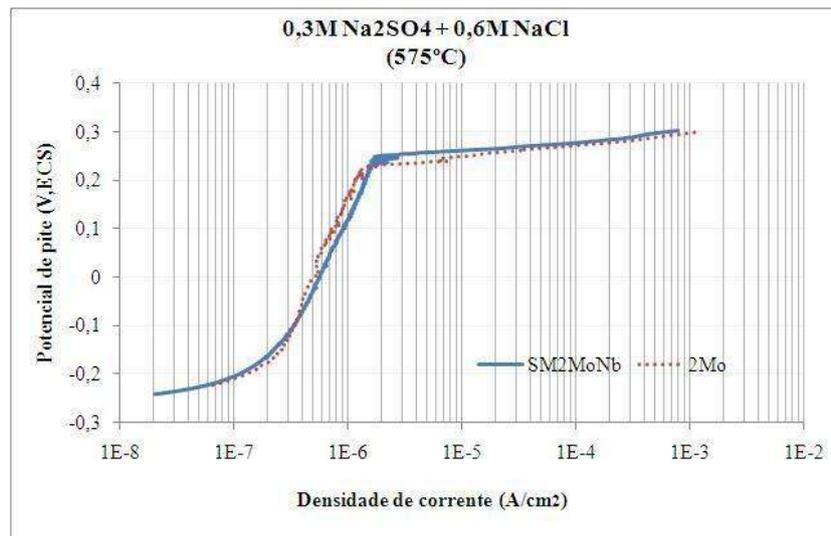


Figura 4. Curvas típicas obtidas dos ensaios de polarização potenciodinâmica para os aços SM2MoNb e SM2Mo revenidos a 575°C em 0,3M Na₂SO₄+0,6M NaCl.

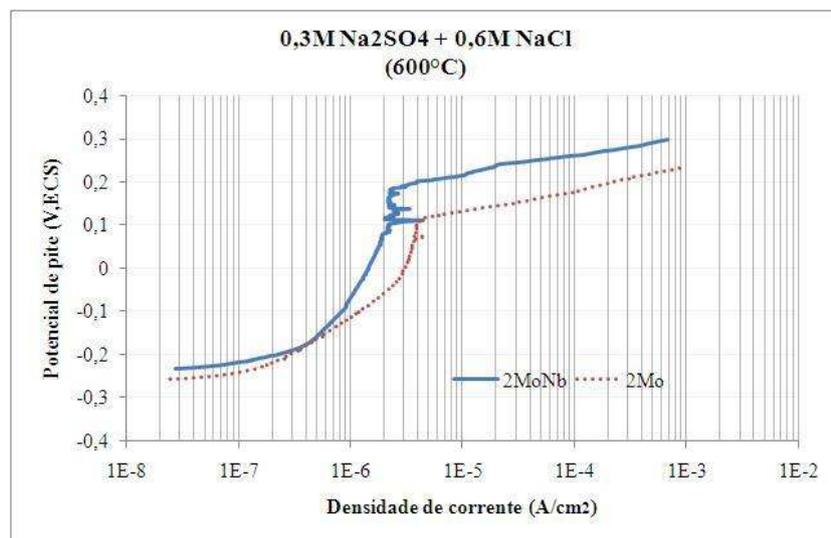


Figura 5. Curvas típicas obtidas dos ensaios de polarização potenciodinâmica para os aços SM2MoNb e SM2Mo revenidos a 600°C em 0,3M Na₂SO₄+0,6M NaCl.

Em seguida estão apresentados os resultados de E_p (valores meios) para cada aço e temperaturas de revenimento. Evidencia-se que as adições de Na₂SO₄ melhoram a resistência à corrosão por pite consideravelmente em ambos os aços e para ambas as temperaturas de revenimento estudadas (575°C e 600°C).

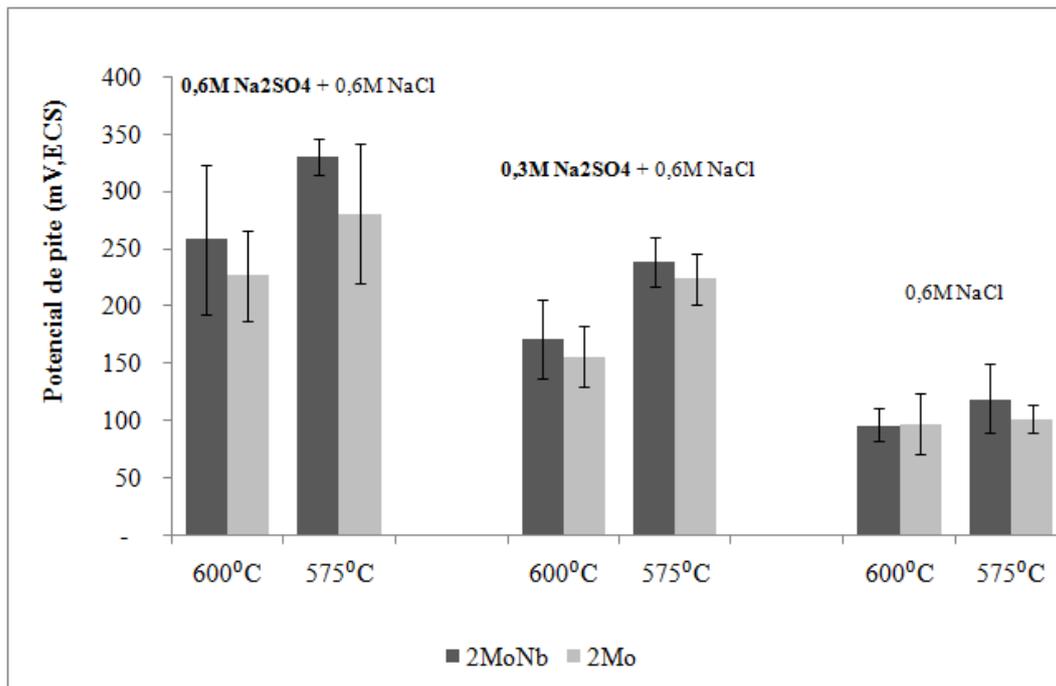


Figura 6. Potencial de pite em função da temperatura de revenimento e em função do eletrólito para os aços SM2MoNb e SM2Mo. As colunas e barras de erro são resultados de no mínimo 5 ensaios para cada condição.

Observa-se, na Figura 6, que em todas as condições (exceto 600°C na condição mais agressiva) o valor médio de E_p foi maior para o aço supermartensítico contendo Nb (SM2MoNb).

É possível verificar que o desempenho foi melhor para o revenimento a 575°C. O papel do revenimento é o alívio de tensões e aumento da tenacidade, mas, com manutenção de elevada resistência mecânica. Isso ocorre através de precipitação de carbonetos, nitretos e outras fases. Nos AISM é possível a precipitação da fase Chi (rica em Cr e Mo). Perez de Oliveira [7] através de análise termodinâmica (Thermo-Calc), determinou que é possível a precipitação desta fase, a qual seria a responsável pelas propriedades mecânicas finais do aço. No entanto, sendo uma fase que consome Cr, ela pode aumentar o grau de sensitização, tornando o material susceptível a corrosão localizada. O presente trabalho mostra que o revenimento a 575°C/2h apresenta melhor resistência à corrosão por pite do que o revenimento a 600°C/2h. Provavelmente, isso se explica pela cinética de precipitação mais lenta das fases ricas em Cr, evitando um deletério empobrecimento em Cr, durante o revenimento na temperatura mais baixa.

Por outro lado, pode ser observado na Figura 6, o melhor desempenho para o aço contendo Nb em todas as condições de eletrólito e temperaturas de revenimento, com exceção do eletrólito de 0,6M NaCl sem adição de sulfato, revenido a 600°C, onde o E_p foi praticamente o mesmo para os dois aços. A exceção pode ser explicada pela elevada agressividade do eletrólito, que acaba colocando os dois aços no mesmo desempenho. Já o melhor desempenho dos aços que contém Nb pode ser explicado através da diminuição do grau de sensitização, uma vez que o Nb combina-se preferencialmente com intersticiais carbono e nitrogênio, mantendo o Cr em solução sólida.

4 CONCLUSÃO

- A adição de sulfato de sódio diminui a agressividade do eletrólito que contém cloreto de sódio, permitindo que os AISM apresentem bom desempenho quanto à corrosão por pite e também uma clara definição do potencial de pite.
- Os AISM 13Cr5Ni2Mo, com ou sem adição de Nb, apresentam melhor resistência à corrosão por pite quando revenidos a 575°C/2h, comparativamente ao revenimento a 600°C/2h.
- A adição de Nb ao AISM, 13Cr5Ni2Mo (0,11% Nb), aumenta a resistência à corrosão por pite, em meio de cloreto e sulfato, nas duas condições de revenimento estudadas: 575°C/2h e 600°C/2h.
- O maior potencial de pite foi obtido para o AISM 13Cr5Ni2Mo contendo 0,11%Nb, revenido a 575°C/2h, em eletrólito contendo partes iguais de cloreto e sulfato.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Turnbull, A; Griffiths, A. Corrosion and Cracking of weldable 13 wt-%Cr martensitic stainless steel for application in the oil and gas industry. CorrosionEngineering, Science and Technology Vol. 38 No. 1, 2003.
- 2 Kvaale, P. E; Olsen, S. Experiment with supermartensitic stainless steels in flowline applications. In: Stainless Steel World 99 Conference. p. 19-26, 1999.
- 3 Enerhaug, J., Svein L. Eliassen, Kvaale, P. E. qualification of welded super 13%cr martensitic stainless steels for sour service applications. In CORROSION 1999, PAPER 587, NACE International, 1999.
- 4 Coudreuse, L; Verneau, M; Dufrane, J. J. Sulfide stress cracking of weldable supermartensitic stainless steels: supermartensitic stainless steel 99, Brussels, Belgium, 1999, Belgium Welding Institute, Belgium, pp.299-306.
- 5 Dhoogo A, Deleu E. Weldability and fracture toughness of three martensitic 13% Cr stainless steel grades. Stainless Steel World 99 Conference. 1999; p.355.
- 6 Passanante, Carolina; Perez de O, Mariana; Calderón-Hernandez, Wilmar; Ladino, DuberneyHincapie; Alonso-Falleiros, Neusa. Influência da porcentagem de fase ferrita delta na resistência à corrosão por pite em aço inoxidável supermartensítico. Contribuição técnica ao 6º Congresso anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET. Julho 2014, São Paulo, SP, Brasil.
- 7 Perez de Oliveira, Mariana. Influencia da adição de Nb sobre as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão de aços supermartensíticos. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2015.