Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da sensitização de aço inoxidável supermartensítico através da técnica de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC ou DL-EPR)

Gustavo F. da Silva[1], Sérgio S.M. Tavares [2],Fernando B. Mainier[3]

Abstract

Supermartensitic stainless steels are a new generation of martensitic stainless steels, with a i increasing application on subsea pipelines. The improved weldability, toughness and corrosion resistance are theirmain advantages over conventional martensitic stainless steels. These alloys usually possess a low carbon percentage, and some addition of elements such as nickel and molybdenum. This work evaluates the influence of different tempering treatments over intergranular corrosion resistance of a supermartensitic alloy. DL-EPR (dual loop potentiokinetic eletrochemical reactivation) test was the method performed in order to accomplish this purpose. It was concluded that the degree of sensitization is largely affected by the temperature range used on the tempering treatment, and also the number of tempering cycles . Double anodic peaks occur on DL-EPR curves corresponding to the existence of enriched nickel phases on samples with highest percentages of austenite.

Resumo

Os aços supermartensíticos são uma nova geração de aços inoxidáveis martensíticos com aplicação crescente em dutos submarinos. As suas principais vantagens em relação aos martensíticos convencionais são a melhor soldabilidade, maior tenacidade e melhores características de resistência à corrosão. Geralmente, estas ligas apresentam reduzidos teores de carbono e possuem em sua composição elementos como níquel e molibdênio. Avaliou-se neste trabalho a influência de diferentes tratamentos térmicos de revenido sobre a resistência à corrosão intergranular de uma liga supermartensítica. O método conhecido como PERC (polarização eletroquímica com reativação cíclica) foi o escolhido para realizar esta investigação. Concluiu-se que o grau de sensitização é altamente influenciado pelas temperaturas empregadas no tratamento de revenido, assim como pelo número de ciclos de revenido utilizado. Foram também constatados, nas curvas de PERC, picos anódicos duplos associados à presença de fases enriquecidas em níquel, em amostras com maiores porcentagens de austenita.

Palavras-chave: aço inoxidável, supermartensítico, sensitização, polarização, revenido

[1] Mestre, Engenheiro de Equipamentos – Petrobras
[2] Engenheiro Civil – EMPRESA B
[3] PHD, Engenheira Civil – EMPRESA C

Introdução

De forma a aproveitar a excelente resistência mecânica dos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, e combinar esta característica com outras, tais como boa soldabilidade, alta tenacidade a baixas temperaturas e maior resistência a corrosão, foram desenvolvidas novas composições de ligas martensíticas, dando origem aos aços inoxidáveis conhecidos como supermartensíticos. O baixo teor de carbono conduz ao aumento da porcentagem de cromo em solução sólida e torna mais fácil a soldagem, enquanto que a adição de níquel permite a obtenção de microestrutura martensítica através de têmpera (1). A utilização como material de fabricação de dutos submarinos para escoamento de petróleo foi a principal motivação para o surgimento destas ligas. Ambientes altamente corrosivos e baixas temperaturas são característicos deste tipo de aplicação (2). Este fato conduz a necessidade de estudos sobre quais tratamentos térmicos são mais indicados para obtenção da melhor resistência a corrosão sem comprometimento da resistência mecânica e tenacidade. Os tratamentos térmicos comumente empregados em aços supermartensíticos são a têmpera e o revenido. Embora o baixo teor de carbono reduza a tendência à corrosão intergranular, este fenômeno, também conhecido como sensitização, ainda é passível de ocorrer nos supermartensíticos, a depender dos parâmetros usados no tratamento térmico. Para investigação da susceptibilidade à sensitização, a polarização eletroquímica com reativação cíclica (PERC) é o ensaio de corrosão normalmente empregado. Este foi o método escolhido neste trabalho para avaliar a influência da temperatura e do número de ciclos de revenido sobre o grau de sensitização de uma liga supermartensítica.

Revisão bibliográfica

Atualmente, os aços supermartensíticos são divididos em três grupos: baixa liga (11Cr- 2Ni), média liga (12Cr – 4,5Ni – 1,5Mo) e alta liga (12Cr – 6,5Ni – 2,5Mo), as quais têm suas respectivas faixas de composição mostradas na Tabela 1. As três classes possuem propriedades mecânicas semelhantes, diferindo entre si quanto a sua resistênciaàa corrosão e temperatura de início de formação da martensita, Ms. A escolha da classe mais adequada a uma determinada aplicação dependerá da natureza e agressividade do ambiente ao qual o aço será submetido (3, 4). Mais recentemente, estas ligas têm sido modificadas pela adição de elementos como o Ti e o Nb, os quais trazem efeitos benéficos de refino de grão e aumento da resistência à corrosão ao aço (5).

Os supermartensíticos são apontados como aços com resistência à corrosão entre a dos martensíticos comuns e a dos aços duplex (6). Em ambientes contendo de CO_2 e elevada concentração de Cl^- , Kondo et al. (7) observaram taxas de corrosão em torno de 0,1 mm/ano. Este valor mostra-se entre 10 a 20 vezes menor do que o encontrado em aços martensíticos convencionais.

As propriedades diferenciadas dos supermartensíticos em relação à corrosão são obtidas por meio do balanço entre os elementos cromo, carbono e níquel. Sendo o cromo um elemento que, quando adicionado, tende a formar ferrita-δ (deletéria para a resistência mecânica, trabalhabilidade a quente e resistência a corrosão sob tensão por sulfetos), e o carbono, por sua vez, propiciando o aumento da lupa austenítica,por meiotravés do aumento simultâneo do teor de cromo e carbono poderia-se ainda obter uma estrutura martensítica a temperatura ambiente. No entanto, o aumento do teor efetivo de carbono não ocorre, pois este elemento apresenta a tendência de, em determinadas faixas de temperatura, difundir-se para os contornos de grão, de forma a propiciar a precipitação de carbonetos de cromo

($Cr_{23}C_6$) neste local, diminuindo, assim, o cromo dissolvido nas regiões adjacentes aos contornos. Portanto, é por meio da adição de elementos austenitizantes, como o níquel, que se consegue evitar a redução da lupa austenítica no diagrama de fases, mesmo com a redução do carbono e o conseqüente aumento do cromo efetivo no aço (7).

Tabela 1 – Composições típicas de aços inoxidáveis martensíticos.

Ligas	**%C (máx.)**	**%N (máx.)**	**%S (máx.)**	**%Si (máx.)**	**%Mn (máx.)**	**%P (máx.)**	**%Cu (máx.)**	**%Cr**	**%Ni**	**%Mo**
11Cr 2,5Ni	0,015	0,012	0,002	0,4	2	0,03	0,2–0,6	10,5-1,5	1,5–1,5	0,1
12Cr 4,5Ni 1,5Mo	0,015	0,012	0,002	0,4	2	0,03	0,2–0,6	11 – 13	4 – 5	1 – 2
12Cr 6,5Ni 2,5Mo	0,015	0,012	0,002	0,4	2	0,03	0,2–0,6	11 – 13	6 – 7	2 – 3

Materiais e Métodos

O aço supermartensítico de alta liga estudado foi fornecido pela Vallourec & Mannesman na forma de tubos, com 139,7 mm de diâmetro externo, 10,54 mm de espessura e cerca de 300 mm de comprimento. A composição química do material é mostrada na tabela 2. A tabela 3 apresenta a descrição dos tratamentos térmicos efetuados no trabalho.

Tabela 2 – Composição química do aço inoxidável supermartensítico estudado (% em massa).

%C	**%Cr**	**%Ni**	**%Mo**	**%Mn**	**%Ti**	**%P**	**%S**	**%N**
0,0278	12,21	5,8	1,95	0,519	0,28	0,0112	0,0019	0,013

Tabela 3 – Condições de Tratamento das amostras.

Tratamento térmico
Temperada a 1000 ºC, sem revenido
Temperada a 1000 ºC, revenida a 300º C por 1 h
Temperada a 1000 ºC, revenida a 400 ºC por 1 h
Temperada a 1000 ºC, revenida a 500 ºC por 1 h
Temperada a 1000 ºC, revenida a 550 ºC por 1 h
Temperada a 1000 ºC, revenida a 575 ºC por 1 h
Temperada a 1000 ºC, revenida a 600 ºC por 1 h
Temperada a 1000 ºC, revenida a 625 ºC por 1 h
Temperada a 1000 ºC, revenida a 650 ºC por 1 h
Temperada a 1000 ºC, duplo revenido (1º revenido a 670 ºC por 2 h, e 2º revenido a 600 ºC por 2 h)

Temperada a 1000 ºC, duplo revenido (1º revenido a 670ºC por 2 h, e 2º revenido a 600 ºC por 8 h)
Temperada a 900 ºC, revenida a 600 ºC por 1 h
Temperada a 900 ºC, revenida a 625 ºC por 1 h
Temperada a 900 ºC, revenida a 650 ºC por 1 h

Os ensaios de polarização eletroquímica são realizados por meio de um potenciostato. O sistema trabalha com três eletrodos, no qual um deles é a amostra do material a ser ensaiado, o segundo é um contra-eletrodo de platina e o terceiro é o eletrodo de referência (geralmente um eletrodo de calomelano ou SCE – *saturated calomel electrode*). A corrente relacionada à corrosão do corpo-de-prova passa entre a amostra ensaiada e o contra-eletrodo de platina, e é a resposta às mudanças de potencial. Os corpos-de-prova devem ter sua superfície cuidadosamente preparada com a rugosidade adequada, devendo-se evitar o surgimento de frestas no material ensaiado (frestas são locais propícios a corrosão em frestas - *crevice corrosion*) (8).

Devido às dimensões microscópicas das regiões afetadas e à perda de massa desprezível associada à sensitização, a detecção deste fenômeno mostra-se relativamente difícil. As zonas não afetadas no interior dos grãos tendem a "mascarar" o resultado de vários ensaios de corrosão convencionais. A técnica conhecida como DL-EPR (sigla de "double loop eletrochemical potentiokinetic reactivation") ou PERC (polarização eletroquímica com reativação cíclica) é o ensaio de corrosão indicado para detecção e medição do nível de sensitização em metais. Este tipo de ensaio de polarização foi especialmente desenvolvido, como um ensaio de campo rápido e não-destrutivo, para medir o grau de sensitização (*degree of sensitization* – DOS) em componentes soldados susceptíveis à corrosão integranular (9).

Nos ensaios de PERC foram usadas 2 soluções:

- uma solução fraca em água, de composição 0,25 mol/L H_2SO_4+0,01 mol/L KSCN;
- uma solução forte em água, de composição 0,5 mol/L H_2SO_4+0,01 mol/L KSCN.

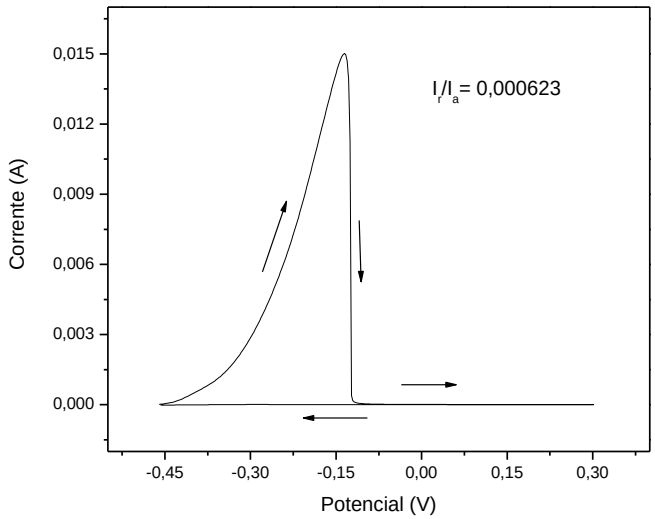
A varredura foi feita a uma taxa de 0,001 V/s, com o potencial variando de -500 mV_{ECS} a 300 mV_{ECS}. Ao atingir este último potencial, o sentido da varredura é invertido, de forma a obter-se a corrente de reativação.

Resultados e discussão

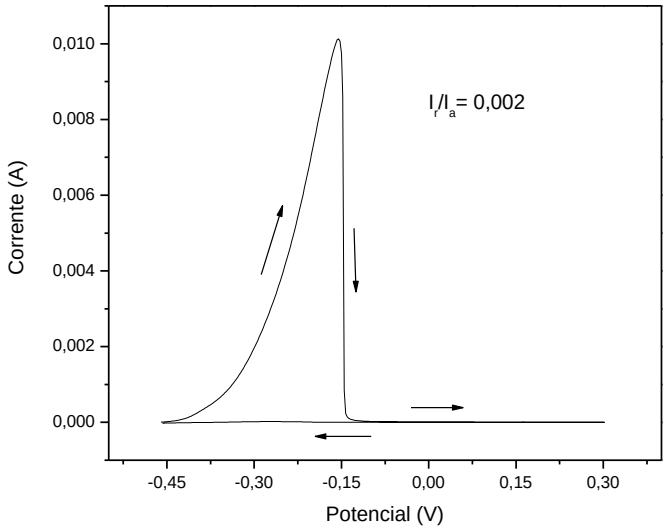
Em amostras revenidas até 400 ºC, não se verifica nas curvas resultantes do ensaio de DL-EPR aumento significativo da corrente durante a varredura de retorno até o potencial inicial. Na figura 1 são exibidas, respectivamente, as curvas resultantes do ensaio em solução fraca das amostras nas condições temperada (sem revenido) e com revenido a 400 ºC por uma hora (ou 1 h).

O surgimento de regiões empobrecidas em Cr no material estudado devido aos tratamentos térmicos aplicados foi detectado na condição de revenido à 500 ºC, o que é constatado pela aparição de um pico de reativação na curva do ensaio, conforme figura 2. Para temperaturas de revenido progressivamente maiores pode ser observada uma tendência ao aumento da razão entre as correntes de reativação e ativação (I_r/I_a), parâmetro representativo do grau de sensitização do material. Esta tendência é verificada no ensaio com ambas as soluções utilizadas no ensaio (solução forte e solução fraca). Entre as amostras revenidas por uma hora, a condição correspondente à amostra temperada a

1000ºC e revenida à 650 ºC apresenta o maior grau de sensitização, com a média das razões I_r/I_a medidas igual a 0,4018 para o ensaio em solução fraca (0,25 mol/L de H_2SO_4), enquanto que para a amostra tratada a 500 ºC registrou-se, na média, um grau de sensitização igual a 0,0649 na mesma solução. A curva de polarização em solução fraca da amostra revenida à 650 ºC pode ser vista na figura 3, e a variação de I_r/I_a em função da temperatura de revenido e da solução usada no ensaio é representada no gráfico da figura 4. A solução forte, com uma concentração molar de ácido sulfúrico duas vezes maior em comparação com a solução fraca, mostra-se mais "agressiva", levando a maiores valores de I_r/I_a.



(a)



(b)

Figura 1 – Curvas de PERC: (a) amostra temperada a 1000 ºC, (b) amostra temperada a 1000 ºC e revenida a 400 ºC/1 h.

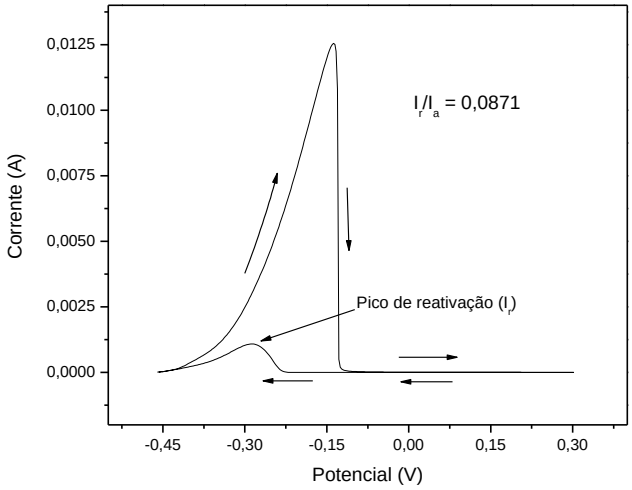


Figura 2 – Curva de PERC em solução fraca da amostra temperada a 1000 ºC e revenida a 500 ºC/1 h.

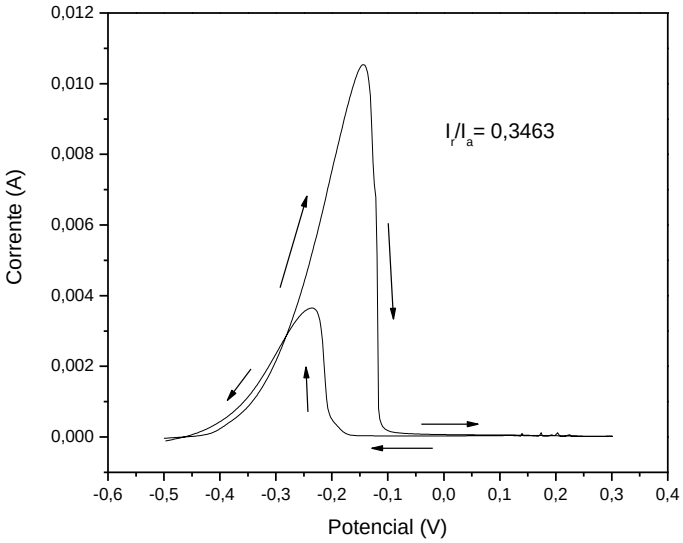


Figura 3 – Curva de PERC em solução fraca da amostra temperada a 1000 ºC e revenida a 650 ºC/1 h.

Como meio de avaliar-se a influência da temperatura de têmpera ou solubilização sobre o grau de sensitização do material, amostras temperadas à 900 ºC por uma hora foram revenidas à 600 ºC, 625 ºC e 650 ºC, e então ensaiadas através de PERC em solução fraca. Em comparação com os resultados obtidos para as amostras temperadas à 1000 ºC e revenidas nestas temperaturas, foi registrada redução nos valores da razão I_r/I_a correspondentes à solubilização à 900 ºC, de acordo com o gráfico da figura 5. Em aços inoxidáveis austeníticos ditos estabilizados ao titânio ou ao nióbio, o tratamento térmico conhecido como estabilização é realizado em faixa de temperaturas entre 850 ºC e 950 ºC, com objetivo de induzir a precipitação de carbonetos estáveis destes elementos, que reduzem o teor de carbono dissolvido na matriz e, por conseguinte, diminuem a tendência à

sensitização do aço. Como hipótese para o efeito da têmpera a 900 ºC sobre o grau de sensitização do aço supermartensítico estudado, com adição de titânio, pode-se imaginar que ocorra algo semelhante ao observado nas ligas austeníticas estabilizadas.

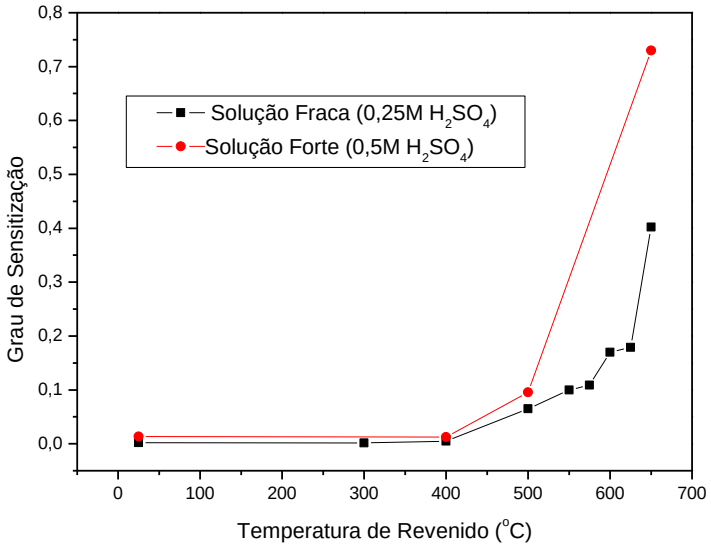


Figura 4 – Grau de sensitização em função da temperatura de revenido (amostras tratadas por uma hora).

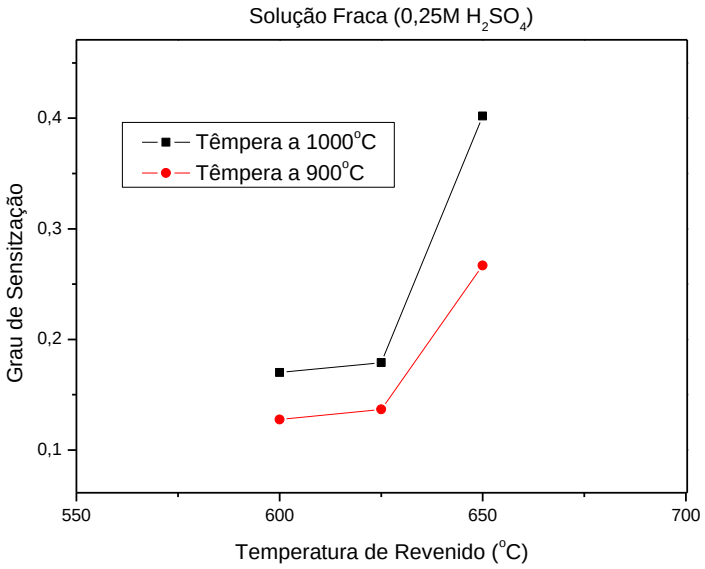


Figura 5 – Comparação entre os graus de sensitização de amostras temperadas a 900 ºC e a 1000 ºC.

Nas amostras submetidas ao ensaio de PERC em solução forte, observa-se, na amostra temperada a 1000 ºC e revenida a 650 ºC, o aparecimento de um segundo pico de corrente anódica na varredura com potencial crescente, mostrado na curva de polarização da figura 6. Cihal (8) atribui este segundo pico à presença de uma fase enriquecida em níquel, a

qual poderia ser austenita reversa ou martensita não-revenida resultante de tratamento intercrítico. O pico de corrente anódica em potencial mais nobre, segundo o mesmo autor, estaria associado à fase rica em níquel, afirmação baseada em testes potenciostáticos conduzidos separadamente nos potenciais dos dois picos. Em artigo deste autor (8), as imagens de MEV das amostras após estes ensaios revelam que fases diferentes são atacadas nos dois potenciais. No presente estudo, este efeito é mais pronunciado nas amostras submetidas a duplo revenido, nas quais o segundo pico surge tanto na varredura em potenciais crescentes quanto na varredura de retorno ao potencial inicial. A curva resultante do ensaio em solução fraca da amostra submetida ao segundo revenido por oito horas é apresentada na figura 7. Na tabela 4, são mostrados os I_r/I_a medidos para as amostras tratadas através de duplo revenido, comparados com as amostras tratadas entre 600 ºC e 650 ºC. A observação no microscópio ótico da superfície corroída das amostras ensaiadas permite verificar ataque mais intenso aos contornos de grão, indício da sensitização do material. A micrografia da amostra submetida ao tratamento de duplo revenido, com o segundo revenido a 600 ºC por oito horas, pode ser visualizada na figura 8.

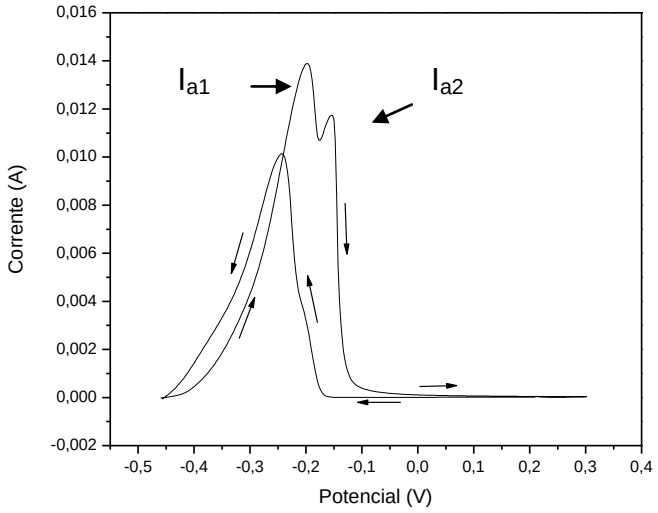


Figura 6 – Curva de PERC em solução forte da amostra revenida a 650 ºC por 1 h.

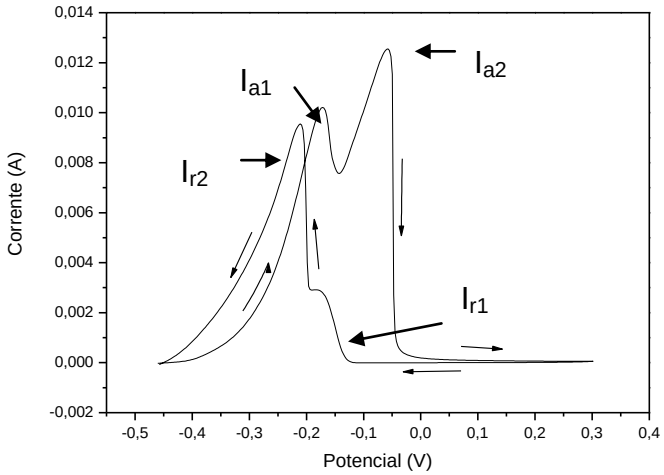


Figura 7 – Curva de PERC em solução fraca de amostra submetida a duplo revenido (670ºC/2 h + 600 ºC/8h).

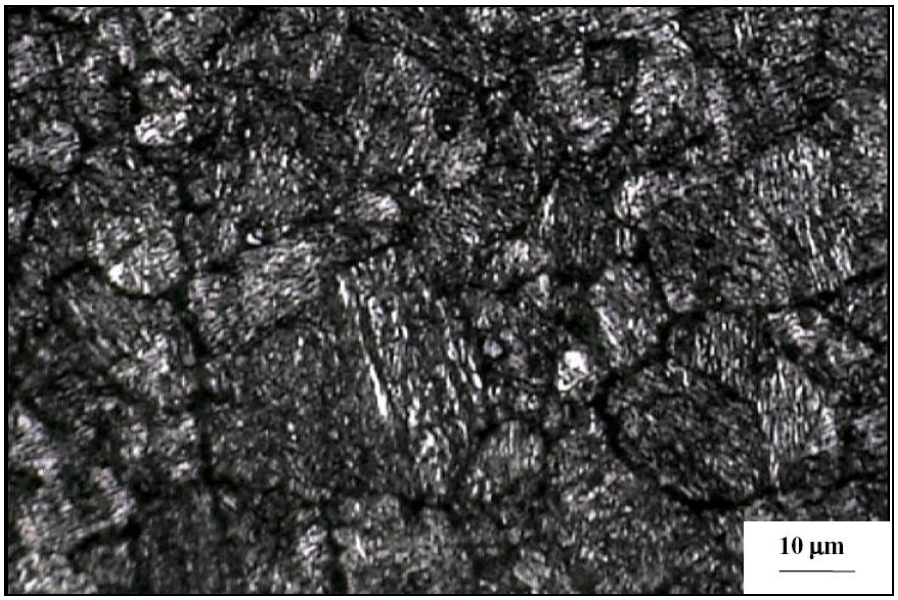


Figura 8 – Micrografia de amostra submetida a duplo revenido (670 ºC/2 h + 600 ºC/8 h), após ensaio de PERC.

Conclusões

A avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular no aço supermartensítico pode ser feita através do ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica. A utilização de uma solução 0,25 mol/L H_2SO_4 + 0,01 mol/L KSCN, mais diluída do que a solução padrão para aços austeníticos (0,5 mol/L H_2SO_4 + 0,01 mol/L KSCN) fornece resultados melhores para comparação entre as diversas condições de tratamento do aço supermartensítico estudado.

Apesar de conter baixo teor de carbono (0,0278 %) e da adição de titaânio (0,28 %), o material apresentou-se susceptível à sensitização e corrosão intergranular quando revenido acima de 500 ºC. A partir desta temperatura, o grau de sensitização medido pelo ensaio de polarização eletroquímica com reativação cíclica aumenta com a temperatura de revenido. Além disso, as amostras duplamente revenidas, com tratamentos a 670 ºC por duas horas seguidos de revenidos a 600 ºC por duas horas ou oito horas, apresentaram os valores mais elevados de I_r/I_a (0,76 e 0,805, respectivamente)

A têmpera realizada à temperatura de 900 ºC, em comparação com aquela conduzida à 1000 ºC, promove uma pequena redução da susceptibilidade à corrosão intergranular do aço. A precipitação de carbonetos de titânio durante a têmpera à 900 ºC é a hipótese encontrada para explicar este fenômeno, uma vez que esta é a temperatura em que estes precipitados são formados em aços austeníticos estabilizados ao titânio.

A aparição de picos duplos nos ensaios de PERC em amostras com maiores frações da fase austenítica dá força à hipótese de que este fenômeno está associado ao surgimento de fases mais resistentes à corrosão, como austenita retida. Logo, pode-se concluir que o ensaio de PERC pode fornecer indicações sobre a microestrutura de aços supermartensíticos.

Referências bibliográficas

1. KONDO, K.; OGAWA, K.; AMAYA,H.; UEDA,M.; OHTANI,H. Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline. **Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference**, p.303-309, 2002.

2. BIAGIOTTI, P. E.; REICHMAN, J. S. Justifying the Use of 13Cr Steels For Corrosive CO2 Operations. **CORROSION 1995, paper 81**, NACE International,1995.

3. DHOOGE, A. Supermartensitic stainless steels: a new family of Steels in offshore applications. Stainless Steel World, p. 52-55, Abril, 1999.
.
4. TOUSSAINT, P.; DUFRANE, J. Advances in the making and base material properties of supermartensitic stainless steels (SMSS). **Supermartensitic Stainless Steel 2002**, p.23-27, 2002.

5. RODRIGUES, C.A.D.; LORENZO, P.L.D.; SOKOLOWSKI, A.; BARBOSA, C.A.; ROLLO, J.M.D.A..Titanium and Molybdenum Content in Supermartensític Stainless Steel.**Materiais Science and Engineering A 460-461**, p.149-152, 2007.

6. KIMURA, M.; MIYATA, Y; TOYOOKA, T.; KITAHABA, Y. Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13% Cr steel pipe. **Corrosion 57**, p.433-439, 2001.

7. KONDO,K.; OGAWA, K.; AMAYA,H.; UEDA,M.; OHTANI,H. Development of Weldable Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Flowline. **Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference**, p.303-309, 2002.

8. ČÍHAL, V..; ŠTEFEC, R. On the Development of the Eletrochemical Potentiokinetic Method. **Electrochimica Acta 46** p.3867–3877, 2001.

9. LOPEZ ,Nathalie; CID, Mariano; PUIGGATI, Monique; AZKARATE, Inaki; PELAYO,Alberto. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A229** p.123-128. 1997.