

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014. As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

### **EFEITO DO RESFRIAMENTO EM ÁGUA E ÓLEO NA CURVA DE CORROSÃO NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO COM NIÓBIO** <u>César A. D. Rodrígues<sup>a</sup></u>, Rafael M. Bandeira<sup>b</sup>, Germano T. Filho<sup>c</sup>, Alberto M. Jorge Jr<sup>d</sup>

#### Abstract

This study evaluates the effect in water and oil quenching in the microstructure of an Nbbearing supermartensitic stainless steel and their influence in the polarization curve of the corrosion resistance. Corrosion tests were carried out in natural seawater. The samples were heat treated at 1000°C for 45 min and then water or oil quenched and after both were heated to 610 °C for 2h and air cooled (tempering). The best result was into sample under water quenched and tempered condition, which produced a fine martensitic structure throughout the sample (cylindrical bar,  $\Phi$ =15mm), and high pitting potential value of the 1.030 V and potential corrosion of the -0.254 V. In the oil quenched and tempered condition led to a fine martensite structure on the side of the sample and a grain growth in the centre. In the centre region obtained the pitting potential value of the 0.220 V and corrosion potential of the -0.240 V, and side region with the pitting potential value of the 0.420 V and corrosion potential of the -0.230 V.

Keywords: corrosion, corrosion, supermartensitic stainless steels, heat treatments, niobium

#### Resumo

Este trabalho avalia o efeito do resfriamento em água e em óleo na microestrutura de um aço inoxidável supermartensítico microligado ao Nb e a influência de tais microestruturas no comportamento da curva de polarização de corrosão. Os ensaios de corrosão foram realizados por polarização potenciodinâmica em água do mar natural. O tratamento térmico foi de: aquecimento até 1000 °C mantido nesta temperatura por 45 minutos, e resfriado em água e outro em óleo (têmpera), e aquecidos até 610°C, mantido nesta temperatura por 2 horas e resfriados ao ar (revenido). O melhor resultado foi o tratado com têmpera em água e revenido, que produziu uma fina estrutura martensítica em toda a parte da amostra (barra cilíndrica,  $\Phi$ =15mm), e alto valor de potencial pite de 1,030V e -0,254V de potencial de corrosão. No estado temperado em óleo e revenido levou a uma fina estrutura martensítica nas laterais da amostra e um crescimento de grãos no centro, sendo que nas laterais tem valor do potencial de pite de 0,420V e potencial de corrosão de -0,230V, e no centro um menor valor do potencial de pite de 0,220V e potencial de corrosão de -0,240V.

Palavras-chave: corrosão, aço inoxidável supermartensítico, tratamento térmico, nióbio.

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Ing<sup>o</sup>, Mestre, Doutor, PHD. Instituto de Química de São Carlos – IQSC – USP e-mail: cesaraug@sc.usp.br

<sup>&</sup>lt;sup>b</sup> Licenciado em Química, Mestre e Doutorando no Instituto de Química de São Carlos – IQSC – USP

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Bacharel em Química, Mestre e Doutor. Professor do Instituto de Química de São Carlos - IQSC - USP

<sup>&</sup>lt;sup>d</sup> Eng<sup>o</sup>., Mestre, Doutor. Professor da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar – DEMa

#### Introdução

Recentemente os aços inoxidáveis supermartensitico (supermartensitic stainless steels-SMSS) foram desenvolvidos em substituição aos aços inoxidáveis duplex e superduplex para diminuir custo e melhorar seu desempenho. Este aco apresenta uma boa combinação entre as propriedades mecânicas, de resistência à corrosão e soldabilidade, pelo qual vêm sendo bastante utilizados nas indústrias de petróleo, gás onshore e offshore para aplicações em dutos, produtos químicos, indústria de celulose e papel, equipamentos de controle de poluição e pré-sal [1-3]. Para obter estas características é necessário ajustar o melhor balanço entre a composição química e os tratamentos térmicos adequados que levem uma estrutura desejada. A composição química nominal está na faixa de 12-13 % Cr, 4-6 % Ni, 0,5-2,5 % Mo, e baixos teores de carbono (≤0,02%), N, P e S (≤0,003%), e podem ser encontrados em vários estudos encontrados na literatura especializada, onde também mostram que valores muitos fora desta faixa de composições causam alterações significativas na estrutura, propriedades mecânicas e de corrosão [4-6]. Um teor de carbono acima de 0,02% em peso produz sensitização, ou seja, formação dos precipitados de carbonetos do tipo  $M_7C_3$  or  $M_{23}C_6$  (M= Cr, Fe, Ni e Mo), nitretos de carbono (CN), e/ou nitretos do tipo XN (X = Ti, Nb, V) pelo alto teor de nitrogênio (N >0.002 em % peso) [6,7]. Um alto teor de Molibdênio acima de 0,2% em peso leva a formação de compostos intermetálicos do tipo Fe<sub>2</sub>Mo (fase Laves), indesejável por diminuir a resistência à corrosão [8]. Teor de cromo acima de 12,5 % em peso leva a formação da fase δ-ferrita, considerada a mais prejudicial à resistência a corrosão [9,10]. O teor de níquel acima de 5,5 % em peso favorece a formação de austenita retida durante a formação martensítica (austenita ⇒ martensita), e dependendo de sua quantidade formada melhora a resistência à corrosão [11-12]. O potencial de pite dos aços SMSS pode ser encontrado na faixa de 0,18 V(ECS) - 0,35 V (ECS), e quando microligados com Al, Nb, Ti e V, melhoram a resistência à corrosão [13,14]. Estes elementos são ferritizantes e todo cuidado de ser tomado com a quantidade a ser colocada na composição química para favorecer um melhor balanco da mesma. No caso do elemento Nb é colocado por seu efeito conhecido de refinador de grãos e favorece a formação de carbonitretos de nióbio que melhoram às propriedades de corrosão, más um teor elevado leva a formação de compostos intermetálicos do tipo (NbNi) que diminuem a resistência à corrosão. Assim, este trabalho avalia o efeito do resfriamento em água e óleo no aco inoxidável supermartensítico microligado com nióbio (SMSS+Nb) e sobre a resistência à corrosão.

#### Metodologia

O aço inoxidável supermartensítico microligado com nióbio (SMSS + Nb) foi preparado e laminado no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CPqD, da Indústria Villares Metals S. A. O valor da composição química foi obtido por espectrometria de massa atômica e, contendo 12,5% Cr, 5,36 %Ni, 2,21 %Mo, 0,019 %C, 0,31% Mn, 0,21 %Si, 0,0010 %S, 0,005 %P, 0,0010 %N e 0,20 %Nb (% em massa) e valores de acordo com a faixa de valores da norma ASTM-A 751. Duas amostras (barra cilíndrica,  $\Phi$ =15 mm) deste aço foram aquecidas a 1000 °C por 45 min e, seguidamente um resfriado em água que corresponde a uma taxa de resfriamento de 50°C/s e outro em óleo que corresponde a uma taxa de resfriamento de 30°C/s (tratamentos de têmpera), e ambos os aços posteriormente aquecidos com taxa de aquecimento de 0.5°C/s até 610 °C por 2 horas e resfriados ao ar (tratamento de revenido). A resistência à corrosão por pite foi realizada por testes eletroquímicos usando a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, no equipamento potenciostato (Autolab Potentiostat model VGSTAT-302), temperatura de 28 °C (± 1 °C), em água do mar natural

coletada na costa de Fortaleza, CE-Brasil. A água possui uma concentração de 19,20 gL<sup>-1</sup> de cloreto, condutividade de 55,73 mScm<sup>-1</sup> e pH=8,0. Inicialmente, as amostras foram précondicionadas por 15 minutos dentro da solução de trabalho sem aplicação de potencial para estabilização no potencial de circuito aberto. Após este tempo, iniciou-se o ensaio de corrosão por polarização potenciodinâmica a partir do potencial de circuito aberto (começando de -0,800V até observar a volta da curva, e realizado manualmente), a uma velocidade de 1 mV s<sup>-</sup> e usando um eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado, contra-eletrodo de platina, numa área de superfície de 0,5cm<sup>2</sup> em todos os ensaios. Todas as amostras foram lixadas com carboneto de silício (SiC) em papel de granulometria n<sup>0</sup>: 200, 400, 600, 800, 1200 e 2000, seguidamente limpas com água destilada e álcool, finalmente, todas as amostras foram polidas com de óxido de cromo (20µm) e limpas novamente. As caracterizações microestrutural em todas as etapas foram realizadas por microscopia óptica (MO - Zeiss modelo Axiotech.), microscopia eletrônica de varredura (MEV), associado com energia dispersiva de raios-X espectroscopia (EDS), marca LEO440/EDS OXFORD e microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de varredura (TEMV de alta resolução), marca TECNAI G2 F20 operado em 200KV, e acoplado com energia dispersiva de raios-X espectroscopia (EDS). Para a análise de MEV, as amostras após ensaios de corrosão foram polidas, limpas por 10 min em ultra-som em álcool e depois água, secadas e atacadas com reagente Villela para todas as amostras. Difração de raios-X (DRX) foi realizada em um equipamento Rigaku Rotaflex-Japan, usando radiação de Cu Ka.

#### Resultados e discussão

As Figuras 1 (a e b) apresentam imagens de MO mostrando a microestrutura do aço SMSS + Nb na condição temperado em óleo e revenido. Nas laterais da amostra apresenta uma microestrutura martensítica muito fina, com tamanho de grãos da ordem de  $10\mu m$  (Fig.1a), no centro a microestrutura apresenta-se de forma grosseira e bimodal com grãos grandes e pequenos na faixa de 20-40 $\mu m$  (Fig.1b). A amostra temperada em água apresentou uma microestrutura muito fina em todas as regiões da amostra, similar à estrutura apresentada na Figura 1a para a amostra temperada em óleo.



Figura 1. Imagens de MO do aço SMSS+Nb resfriado em óleo. (a) estrutura martensítica fina da região de borda da amostra, e (b) estrutura martensítica grosseira e bimodal no centro da amostra. Aumento de 100X.

Figuras 2 (a e b) apresentam os espectros de DRX das amostras revenidas do aço SMSS+Nb nas condições resfriado em água e em óleo onde pode ser observado apenas os picos correspondentes à martensita ( $\alpha$ ). Em ambos os casos não foram observados à presença de dos picos da austenita retida devido à pequena fração volumétrica (menor de 3%) o que torna impossível a sua identificação [15] pela técnica de DRX.



Figura 2. Espectros de DRX das amostras revenidas do aço SMSS+Nb (a) resfriado em água, e (b) resfriado em óleo.

Nas Figuras 3 (a e b) são apresentadas curvas de polarização obtidas para o aco SMSS+Nb na condição de resfriamento em água e outra em óleo, e ambas revenidas. Na curva resfriada em água apresenta maior faixa de potencial de passivação entre -0,170 a 1000 mV. Este patamar (pequena inclinação) indica uma estabilidade do filme passivo, e apresenta um potencial de pite de 1030 mV. Porém, o material não apresenta repassivação como observado no comportamento da curva onde se nota uma grande queda durante o processo reverso. Este tipo de comportamento é característico da continuação do processo corrosivo, ou seja, sem fechamento do pite (pites grandes e profundos), como mostra a Fig.4 (a). A curva da condição de resfriamento em óleo e revenida obtida no centro da amostra apresenta uma menor faixa de potencial de passivação entre -0,170 a 200 mV, mas também de forma estável e com menor potencial de pite de 220mV. No entanto, o material sofre processo de repassivação (potencial de repassivação de 0,135 mV), e como observado na curva fechada durante o processo reverso, este comportamento é típico da interrupção do processo corrosivo, diminuindo a profundidade do pite e protegido novamente pelo filme de repassivação, conforme mostra a Fig. 4 (b). A curva obtida na lateral da amostra, na condição de resfriamento em óleo e revenida, apresenta uma faixa de potencial de passivação entre -0,170 a 400 mV, também de forma estável e um maior potencial de pite de 420mV. No entanto, o material não sofre processo de repassivação como pode ser observado no comportamento da curva onde ocorre uma grande queda durante o processo reverso, e verificado posteriormente pelos pites formados. Também pode ser observado que pites são originados na região de misturas de grãos grandes com pequenos nas laterais da amostra.

Destas curvas de polarização foram extraídos os valores de potencial de corrosão por pite ( $E_{pite}$ ), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e listados na Tabela 1.



Figura 3. Curvas de polarização do aço inoxidável SMSS+Nb nas condições de resfriamento em água e outra em óleo, e ambas as amostras revenidas.



Figura 4. (a) MO imagem (200X de aumento) mostrando o pite formado após ensaio de corrosão do aço SMSS+Nb (resfriada em água), e (b) um nano-pite formado com características de repassivação da amostra resfriada em óleo (região central), MEV com aumento de 25,000X.

Tabela 1 – Apresentação a densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), potencial de corrosão (Ecorr) e o potencial de pite (Epite) obtido na têmpera em água (revenida), outra em óleo (revenida) na região central e na lateral para da amostra do aço SMSS+Nb.

Aço	Icorr (A cm <sup>-2</sup> )	Ecorr (V)	Epite (V)
SMSS+Nb/água	~1,60 x 10 <sup>-7</sup>	-0,250	1030
SMSS+Nb/óleo/central	~2,40 x 10 <sup>-7</sup>	-0,240	0,220
SMSS+Nb/óleo/lateral	~2,40 x 10 <sup>-7</sup>	-0,230	-0,420

As observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em regiões afastadas dos pites, onde se caracterizou a fase austenita retida de cor branca nos contornos de grãos levemente corroídos, conforme apresentado nas Figuras 5 (a e b). No entanto, na amostra na condição de resfriamento em óleo e revenida, a austenita retida foi encontrada mais facilmente e em várias regiões (Fig. 5 a) do que na amostra resfriada em água e revenida (Fig. 5 b). Segundo Kimura et al. [16], a austenita retida não tem influência sobre o potencial de pite, porém promove a dissolução de carbono e nitrogênio e assim evita a precipitação desses elementos com cromo e molibdênio, e, consequentemente, diminuindo os locais disponíveis para nucleação dos pites e indica que esta fase é mais resistente à corrosão. Também, a formação de austenita retida em aços SMSS ocorre durante a têmpera em torno da temperatura de início de formação da austenita (A<sub>C1</sub>) por meio de um mecanismo de enriquecimento de Ni, ou, também, pelo aumento da temperatura de revenimento [8]. Ambas as amostras possuem uma pequena quantidade de austenita retida (<3%) e não interferem na resistência à corrosão por pite e isto é coerente com os resultados obtidos por Ma X. P. et al. [17] para um aço similar ao aqui estudado e resfriado em óleo. Por outro lado, um resfriamento em óleo possui uma taxa de resfriamento muito lenta (aprox. 30°C/s) que leva à formação de uma estrutura heterogênea com grãos grandes no centro e grãos finos nas laterais produzindo uma desigualdade das concentrações de Mo e Cr nos contornos de grãos (e/ou na matriz). O empobrecimento destes elementos nos contornos de grãos permite o início de formação dos micropites em contornos dos grãos grandes e rapidamente.



Figura 5. Imagens MEV (elétrons retroespalhados) da estrutura martensítica com a fase austenita retida localizada nos contornos de grãos (de cor branca indicada pela seta) para o inoxidável SMSS+Nb nas condições (a) resfriamento em água e (b) em óleo. Para ambas as amostras revenidas. Aumento de 2,000X.

No entanto, o alto valor de potencial de pite foi atribuído à estrutura martensítica muito fina produzida pelo resfriamento em água (taxa de 50°C/s) promovendo o refinamento estrutural homogêneo com formação de nanopartículas de carbonitreto de nióbio (Nb (C, N)) em contornos grãos e na matriz, conforme mostram as Figs. 6 (a e b). Também, demonstra que a taxa de resfriamento lenta (taxa de 30°C/s) leva a uma heterogeneização estrutural da amostra

e consequentemente a uma diminuição na quantidade de nano precipitados de carbonitreto de nióbio nos contornos de grãos grandes.

Figura 6. (a e b) Imagens em campo claro (MET) do aço inoxidável SMSS+Nb mostrando nanopartículas de carbonitretos de nióbio (Nb (C, N)~10nm), no contorno de grão e na matriz, respectivamente. (c) espectro de EDX correspondente aos círculos vermelhos onde se realizou a análise química.

## Conclusões

O resfriamento em água mostrou ser mais recomendável por produzir a total homogeneização estrutural muito fina e favorecer a distribuição de nano precipitados de carbonitreto de nióbio nos contornos de grãos e na matriz. Esta fina estrutura martensítica torna a amostra resistente à corrosão por pite como um todo em comparação ao aço resfriado em óleo, que apresenta uma estrutura heterogênea composta de grãos grandes no centro e grãos finos nas laterais da amostra. A pouca austenita retida (não identificadas por difração de raios-X) não influenciou no potencial de pite, mas permitiu que esta acontecesse nos seus arredores de contornos de grãos.

Agradecimentos: Os autores agradecem ao FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

# Referências bibliográficas

(1)- KONDO, K. OGAWA, K., AMAYA, H., HIRATA, H., UEDA, M., H. TAKABE, H., MIYAZAKI, Y. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of

super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1). In: Proceeding: Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p. 11-18, (1999).

- (2)- HEIMANN, W., LADWEWEIN, T., NIROSTA. G. A systematic evaluation of the microestructure of 13% Chomium Steels. In: Proceeding: Conf. Supermartensitic Stainless Steels, p. 03-09, (2002).
- (3)- BALA SRINIVASAN, P., SHARKAWY, S.W., DIETZEL. W. Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldments. Materials Science and Engineering A 385, p. 6–12, (2004).
- (4)- DA SILVA, G. F., TAVARES, S. S. M., PARDAL, J. M., SILVA, M. R., DE ABREU. H. F. G. Influence of heat treatments on toughness and sensitization of a Ti-alloyed supermartensitic stainless steel. Journal of Materials Science, v.46, p.7737–7744, (2011).
- (5)- QIN, B., WANG, Z.Y., SUN Q.S. Effect of tempering temperature on properties of 00Cr16Ni5Mo stainless steel. Materials Chracterization v. 59, p. 1096-1100, (2008).
- (6)- YU-RONG, L., DONG, Y.E., QI-LONG, Y., JIE, S., KUN-YU, Z., WEN., J. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel. Journal of Iron and Steel Research, International, v. 18 (11), p. 60-66, (2011).
- (7)- GESNOUIN C, HAZARABEDIAN A, BRUZZONI P, GARCIA J. O, BILMES P, LLORENTE C. Effect of post-weld heat treatment on the microstructure and hydrogen permeation of 13CrNiMo steel. **Corrosion Science** v. 46, p.1633-1647, (2004).
- [8]- VODAREK, V., TVRDY M., KORCAK A. Heat treatment of supermartensitic steels. **Inzynieria Materialowa**, v. 5, p. 939-941, 2001.
- [9]- BOJACKA, A., ZHAO, L., MORRIS, P.F., SIETSMA J. In-situ determination of austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel. Materials Chracterization v. 71, p. 77-86, (2012).
- (10)- BILMES, P. D., SOLARI, M., LLORENTE, C. L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metals. Materials Chracterization v. 46, p. 285-296, (2001).
- (11)- BILMES, P. D., LLORENTE, C., SOLARI, M. Role of then Retained Austenite on the Mechanical properties of 13Cr-4NiMo Weld Metal. In: Proceedings the 20<sup>th</sup> Heat Treating Society (ASM-International) Conference, St. Louis, USA, paper RA 5.2, October 2000.
- (13)- RODRIGUES, C. A. D., DI LORENZO, P. L., SOKOLOWSKI, A., BARBOSA, C. A., ROLLO, J. M. D. A. Development of a Supermartensitic Stainless Steel Microalloyed with Niobium. Journal of ASTM International v.3 p. 233-236. (2006).
- (14)- TOUSSAINT, P., DUFRANE, J.J. Advances in the making and base materials of supermatensitic stainless steels-SSMS. In: Proceedings of the Conference on Supermartensitic Stainless Steels, p.23-27, 2002.
- (15)- MA, X. P., WANG, L. J., LIU, C. M., SUBRAMANIAN, S. V. Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0.025Nb0.09V0.06N supermartensitic stainless steel. Materials Science and Engineering A. 539 p.271 – 279, (2012).
- (16) KIMURA, M., MIYATA, Y., TOYOOKA, T., KITAHABA, Y. Effect of Retained Austenite on Corrosion Performance for Modified 13% Cr Steel Pipe. Corrosion v. 57, N<sup>o</sup>. 5, p. 433-439, (2001).
- (17)- MAA, X.P. WANG, L.J. LIU, C.M. SUBRAMANIAN, S.V. Role of Nb in low interstitial 13Cr supermartensitic stainless steel. Materials Science and Engineering A 528 p. 6812–6818, (2011).