

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).

## **Influência do tratamento térmico na microestrutura e no grau de sensitização de um aço inoxidável supermartensítico 15%Cr**

**Bruno A.R.S. Barbosa<sup>a</sup>, Sérgio S.M. Tavares<sup>b</sup>, Ivan N. Bastos<sup>c</sup>, Juan M. Pardal<sup>c</sup>**

### **Abstract**

Supermartensitic stainless steel (SMSS) is a new class of steels with high corrosion and mechanical resistance. These characteristics turn the SMSS an interesting option as material to be used in harsh environments like oil exploration that works at higher pressure and temperature with presence of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>. It is well known that the mechanical properties and corrosion resistance of martensitic steels are adjusted by the final tempering treatment. In this work, a 15%Cr-2%Mo-5,8%Ni-1%Cu SMSS was submitted to several single tempering treatments in the 300 – 650 °C range, and two double tempering treatments, at 670 °C/2 h and 600 °C/2 h and 8 h were performed, in order to obtain different microstructure. The intergranular corrosion susceptibility was investigated by Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation – DL-EPR. The result shows different microstructure and amounts of retained austenite according heat treatment submitted which were obtained by x-ray diffraction and this heterogeneity on microstructure contributes to variation on degree of sensitization of material.

**Keywords:** 15% Cr supermartensitic stainless steel, heat treatments, DL-EPR, degree of sensitization.

### **Resumo**

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) são uma nova classe de aços resistentes à corrosão aliados a elevados valores de resistência mecânica, tais características os credenciam com potencial aplicação na indústria offshore em meios severos. Para garantir tais propriedades, estes aços são submetidos a tratamentos térmicos de têmpera e revenimento. Neste trabalho a resistência à corrosão intergranular de um AISM 15%Cr-2%Mo-5,8%Ni-1%Cu foi avaliada através do ensaio eletroquímico “Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation – DL-EPR”. O material foi temperado a 1000 °C e então submetido ao tratamento térmico de revenido em diferentes temperaturas na faixa de 300 °C–670 °C. Duas amostras foram submetidas ao duplo revenido a 670 °C/2 h e a 600 °C/2 h e 8 h. Os resultados denotaram que o tipo de tratamento empregado influencia na formação de

<sup>a</sup> Mestre, Engenheiro Químico – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal Fluminense (PGMEC-UFF), Niterói-RJ

<sup>b</sup> PhD, Engenheiro Metalúrgico – PGMEC-UFF, Niterói-RJ

<sup>c</sup> PhD, Engenheiro Metalúrgico – Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IPRJ-UERJ), Nova Friburgo-RJ

<sup>d</sup> Doutor, Engenheiro Mecânico – PGMEC-UFF, Niterói-RJ

diferentes quantidades de austenita retida nesta classe de aço, analisadas através de difração de raios-x alterando, assim, a resistência à corrosão intergranular do material.

**Palavras-chave:** aço inoxidável supermartensítico 15% Cr, tratamento térmico, DL-EPR, grau de sensitização.

## Introdução

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) se deu a partir da adição de cromo, níquel e molibdênio aos aços martensíticos convencionais além da redução do teor de carbono. Tais alterações levaram a formação de uma família de aço com resistência mecânica similar à do martensítico, porém, com uma maior resistência à corrosão (1). Os primeiros supermartensíticos continham 12% Cr, 2-6,5% Ni e 0-1,5% Mo, diversas composições foram sendo desenvolvidas com teores de cromo de até 17% (2).

Uma das aplicações dos AISM é o setor petroquímico em especial a exploração e produção (E&P) de petróleo *offshore*, a qual consiste em meios agressivos (presença de cloretos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S), do ponto de vista da corrosão, e a elevados esforços mecânicos (3). Atualmente o material mais utilizado neste setor são os aços inoxidáveis duplex e superduplex e estudos têm mostrado que o AISM pode ser uma boa alternativa a estes aços devido às suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão (4). Além disso, sabe-se que o AISM 15Cr apresenta significativa alteração microestrutural de acordo com o tratamento térmico ao qual fora submetido, acarretando em uma diminuição da resistência à corrosão por pites do material (5).

Neste trabalho foram avaliadas a influência dos tratamentos térmicos de têmpera e revenido na microestrutura e resistência à corrosão intergranular de um AISM 15Cr por ensaios de difração de raios-x (DRX) e Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC) respectivamente.

## Metodologia

A composição química do aço estudado é apresentada na Tabela 1. O material foi fornecido na forma de tubo de 101,6 mm de diâmetro e 7,0 mm de espessura.

**Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável supermartensítico estudado (%em peso).**

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Si	P	S
0,035	14,91	6,09	1,90	0,273	1,04	0,218	0,02	0,001

As amostras foram cortadas em pequenos paralelepípedos de dimensões (15 mm x 15 mm x 3 mm) e em seguida foram submetidas ao tratamento térmico de têmpera e revenimento. A têmpera foi realizada com austenitização a 1000 °C e resfriamento em água. Os tratamentos de revenimento foram realizados em diferentes temperaturas no intervalo de 300 °C a 650 °C, por 1 hora além de dois tratamentos de duplo revenimento. Estes tratamentos são identificados e descritos na Tabela 2.

A microestrutura foi analisada através de microscopia óptica após ataque químico de Villela (solução aquosa de 10% v/v HCl + 1% m/v ácido pícrico) e eletrolítico em solução 40 % HNO<sub>3</sub>. A presença de austenita retida foi confirmada através de difração de raios-X (DRX).

A determinação do grau de sensitização foi determinada no ensaio de DL-EPR à temperatura ambiente seguindo a norma ASTM G108 (6). Esse método avalia a suscetibilidade à corrosão localizada, geralmente devido ao empobrecimento de cromo em regiões vizinhas a precipitados ricos neste elemento. Neste trabalho os ensaios foram realizados com aeração natural e à temperatura ambiente em uma célula convencional de três eletrodos. Resultados preliminares mostraram que a solução padrão 0,5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 mol/L KSCN normalmente utilizada em aços inoxidáveis austeníticos do tipo AISI 304 (7) era mais adequada para análise do aço supermartensítico 15% Cr. Um fio de platina foi utilizado como contraeletrodo e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi usado como referência.

**Tabela 2 – Tratamentos térmicos realizados**

Identificação	Tratamento térmico
T	Temperada a 1000 °C, sem revenimento
TR300	Temperada a 1000 °C, revenida a 300 °C por 1h
TR500	Temperada a 1000 °C, revenida a 500 °C por 1h
TR550	Temperada a 1000 °C, revenida a 550 °C por 1h
TR600	Temperada a 1000 °C, revenida a 600 °C por 1h
TR650	Temperada a 1000 °C, revenida a 650 °C por 1h
DT1	Temperada a 1000 °C, duplo revenido (670 °C / 2h + 600 °C / 2h)
DT2	Temperada a 1000 °C, duplo revenido (670 °C / 2h + 600 °C / 8h)

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados a partir das amostras tratadas com a soldagem de um fio de cobre revestido de maneira a se manter um contato tal que permita a passagem de uma corrente elétrica através do conjunto. Em seguida é feito o embutimento em resina acrílica. Após a secagem da resina, os eletrodos são lixados utilizando-se lixas d'água e o auxílio de uma poltriz. Utilizou-se como padrão o acabamento dado pela lixa 400. Para evitar a formação de frestas utilizou-se esmalte incolor nas bordas dos corpos de prova.

Os ensaios foram realizados em um potenciostato, que fez o potencial da amostra variar do valor de circuito aberto até 300 mV(ECS) com uma taxa de varredura de 1,0 mV/s, retornando em seguida pelo sentido catódico até o valor inicial. A partir dos dados da curva obtém-se o grau de sensitização do material como sendo a razão entre a corrente de reativação ( $I_r$ ) e a corrente de ativação ( $I_a$ ) (8).

### Resultados e discussão

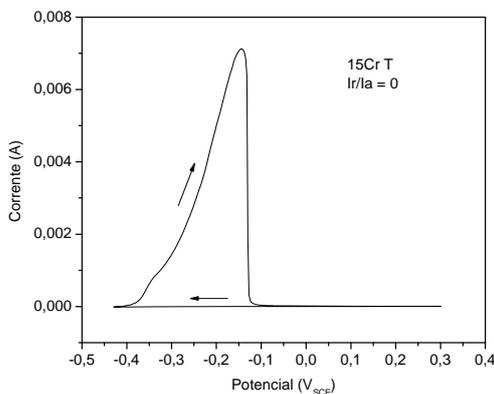
Algumas das curvas dos ensaios de DL-EPR são mostradas nas Figuras 1(a-e). Até o revenimento a 500 °C o grau de sensitização é praticamente nulo, a partir desta temperatura passa por uma faixa de intermediária e a partir de 650 °C há um aumento do grau de sensitização. Nota-se, nas curvas de DL-EPR, a formação de um segundo pico de ativação nas condições com revenimento acima de 600 °C. Alguns autores tentam explicar este fenômeno,

como por exemplo, Assis *et. al.* (9) correlacionaram a presença de um pico para cada fase do aço.

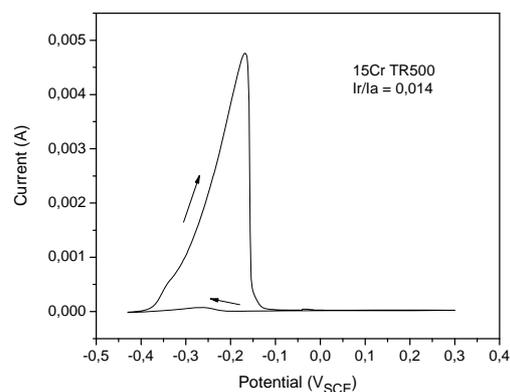
Para confirmar a presença de outras fases no material foram realizados ataques químicos (em solução de Villela) e eletrolíticos em solução 40% HNO<sub>3</sub>. A Figura 2 (a) mostra a microestrutura do material temperado, é possível observar a presença de estrutura martensítica com ilhas alongadas de ferrita delta. Na Figura 2 (b) nota-se a presença de grãos de austenita prévia com ilhas de ferrita delta. Em todas as condições de tratamentos térmicos analisadas este tipo de microestrutura foi revelado. A Figura 3 (a-b) mostra a microestrutura do material nas condições TR300 e DT1 respectivamente.

A presença de austenita retida foi confirmada por análise de DRX, a partir da condição TR600 foi encontrado o pico de austenita. Embora neste trabalho a DRX tenha sido utilizada de forma qualitativa, é possível notar na Figura 4 (a-b) o aumento do pico de austenita a partir do tratamento térmico a 600 °C, indicando uma maior quantidade desta fase com o aumento do tratamento térmico. Este resultado corrobora para o entendimento da formação do segundo pico de ativação encontrada nas curvas do ensaio de PERC, uma vez que cada pico pode estar associado a uma fase do material (9).

Outro problema encontrado quando surge mais de um pico de corrente é escolher um deles no cálculo do grau de sensitização. Uma alternativa é a utilização da razão entre as áreas abaixo das curvas densidade de corrente-potencial, que descreve a potência elétrica associada à corrosão intergranular. Testes preliminares realizados em curvas com apenas um pico de ativação mostraram que grau de sensitização calculado pela razão entre as áreas são semelhantes aos encontrados utilizando as intensidades de corrente como parâmetros. Neste trabalho, foi utilizada a relação entre as áreas para o cálculo do grau de sensitização.



(a)



(b)

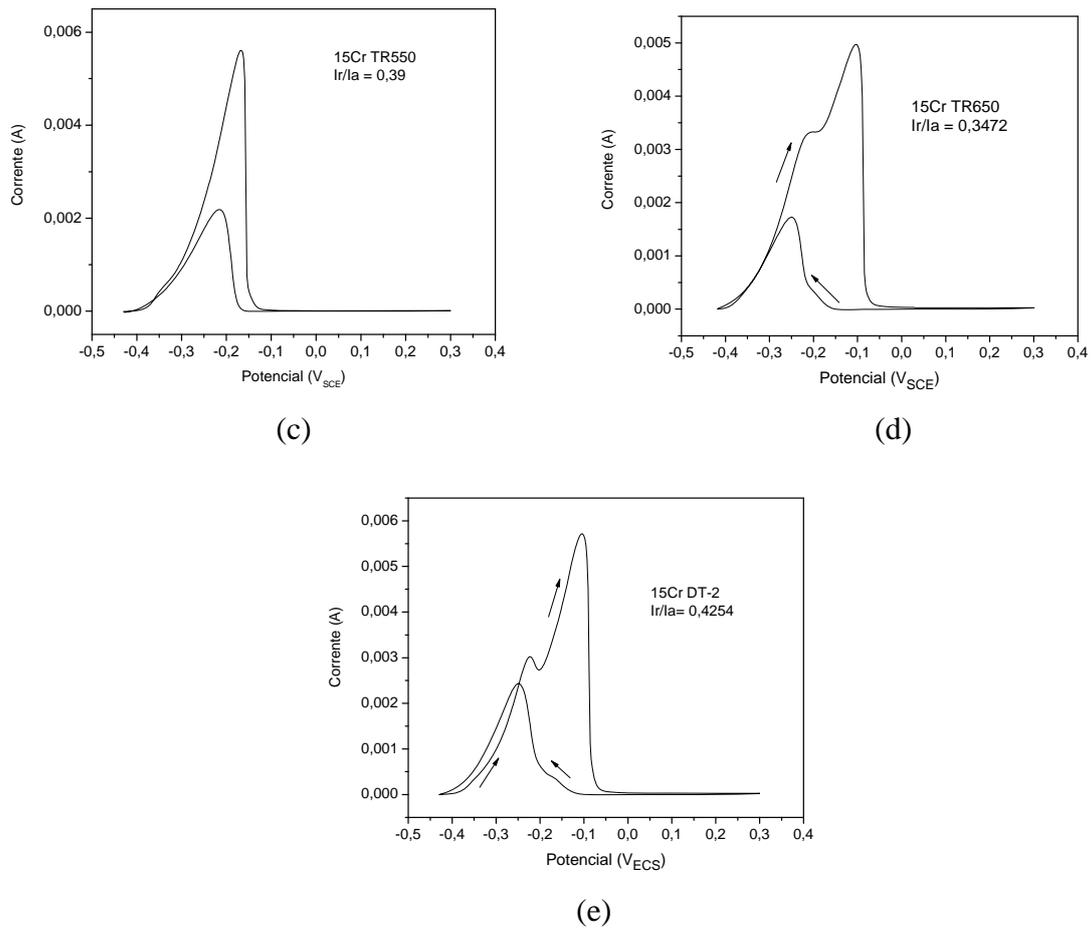


Figura 1 – Curvas DL-EPR do AISM 15Cr T(a), TR500(b), TR550(c), TR650(d) e DT-2(e)

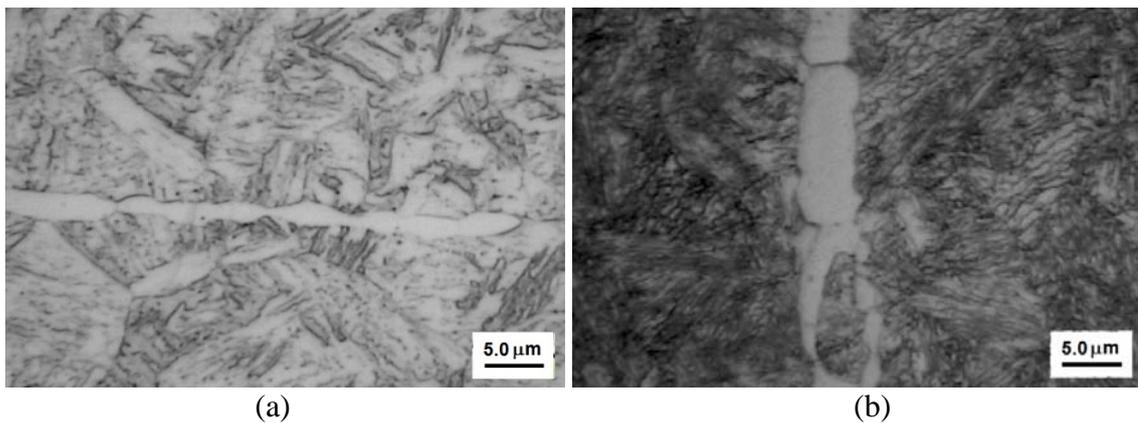
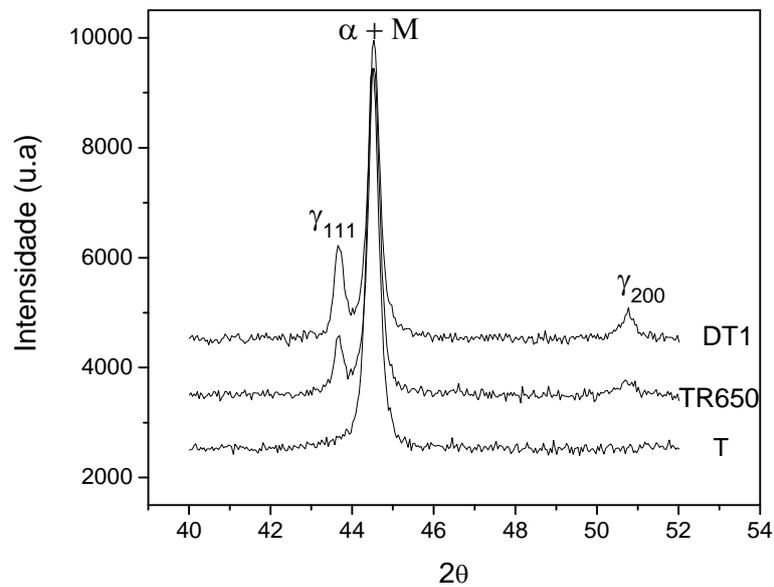
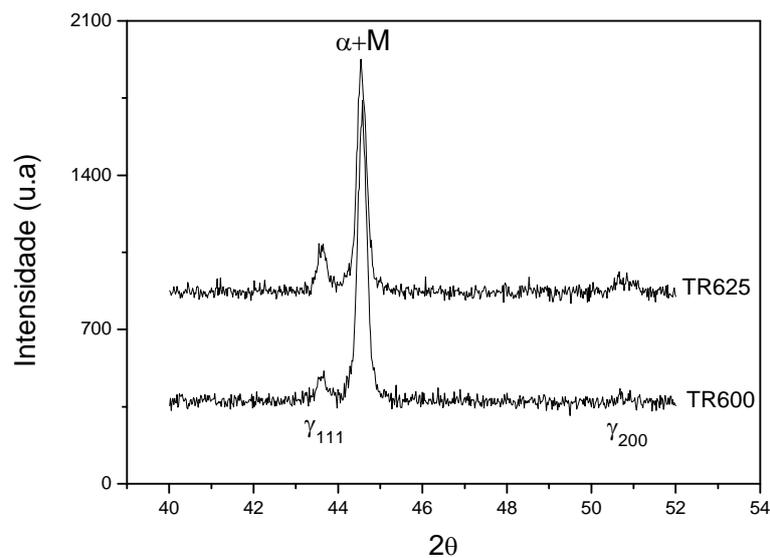


Figura 2 – Microestrutura do material atacadas com solução de Vilella nas condições TR300 (a) e DT1 (b)



(a)



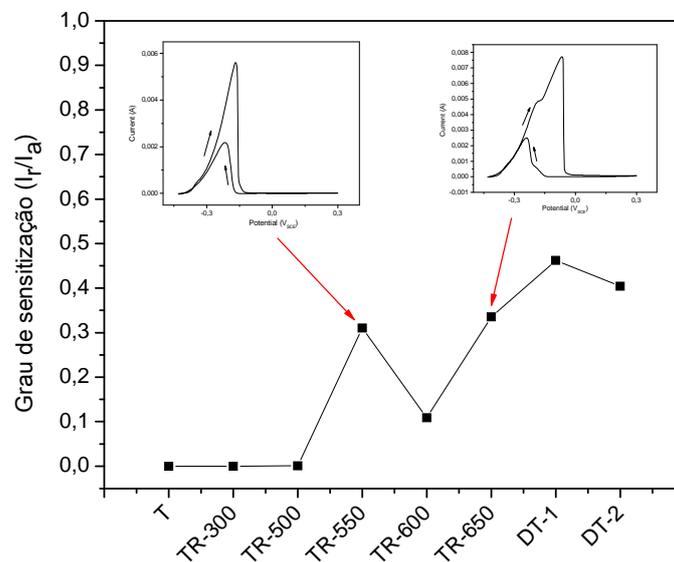
(b)

**Figura 3 – Análise de DRX mostrando os picos das fases para as amostras T, TR650 e DT1 (a) e TR600 e TR625 (b)**

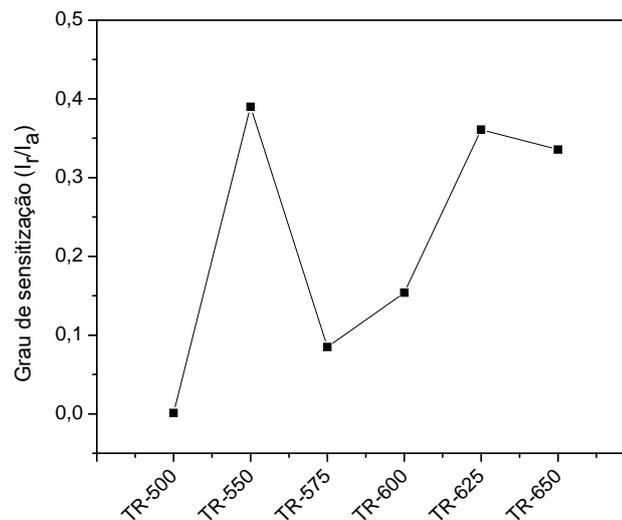
A Figura 4 mostra o grau de sensitização em função do tratamento térmico submetido. Nota-se um aumento no grau de sensitização na condição TR500 e uma queda do  $I_r/I_a$  na condição TR600. Embora as condições TR500 e TR650 apresentem grau de sensitização semelhantes, as curvas têm perfis bem diferentes, no último é observado um segundo pico de ativação. Para uma melhor investigação foram realizados mais tratamentos térmicos nesta faixa de temperatura de revenimento, ou seja, de 500 °C a 650 °C.

Nota-se, na Figura 5, uma variação significativa  $I_r/I_a$  neste intervalo. Alguns aços inoxidáveis podem apresentar um fenômeno de recuperação, total ou parcial, da resistência à corrosão devida à difusão do Cr no material favorecido pela alta temperatura. Com a recuperação, o cromo é redistribuído no material diminuindo e/ou eliminando regiões pobres em Cr, e isso reduz o grau de sensitização do material, este fenômeno recebe o nome de *healing* (10,11). Os resultados encontrados nos ensaios de DL-EPR sugerem a ocorrência deste fenômeno no AISM 15Cr na faixa de temperatura de revenimento de 500 °C a 650 °C.

Embora as análises de DRX tenham mostrado a presença de austenita retida a partir do tratamento térmico a 600 °C, estudos anteriores mostraram a formação desta fase no AISM 15Cr submetidos a tratamentos térmicos superiores a 500 °C, além da presença de ferrita delta (5). Assim, esta variação do grau de sensitização pode estar associada a esta heterogeneidade detectada no material tratado termicamente.



**Figura 4 – Variação do grau de sensitização com o tratamento térmico e as curvas DL-EPR das condições TR500 e TR650.**



**Figura 5 – Grau de sensitização na faixa de revenimento entre 500 e 650 °C**

### Conclusões

Neste trabalho avaliou-se a influência do tratamento térmico de têmpera e revenido, na faixa de 300 °C a 650 °C, na microestrutura e resistência à corrosão intergranular de um aço inoxidável supermartensítico 15Cr.

Empregando a técnica de polarização eletrolítica de reativação cíclica (PERC) e a análise microestrutural por microscopia óptica e difração de raios-x, foi possível determinar o grau de sensitização do material em solução 0,5 mol/L  $H_2SO_4$  + 0,01 mol/L KSCN. As principais conclusões obtidas foram:

- o material apresentou microestrutura martensítica com a presença de ilhas alongadas de ferrita em todas as condições analisadas;
- até o revenimento a 500 °C o grau de sensitização foi praticamente nulo. A análise de DRX não apresentou pico de austenita e a curva da PERC apenas um pico de ativação;
- a partir do revenimento a 600 °C, o material apresentou variação no grau de sensitização e mais de um pico de ativação foi observado na curva da PERC. A análise de DRX, nesta faixa de temperatura mostrou picos crescentes de austenita.
- a presença de mais de um pico de ativação na curva de PERC pode estar associado à presença da austenita no material, estudos mostraram que cada um dos picos está relacionado com uma fase do material.
- na faixa de 550 °C – 625 °C há uma queda significativa do grau de sensitização e a acima desta faixa de temperatura a sensitização volta a subir. Este fenômeno pode estar associado à redistribuição do cromo no material (*healing*), recuperando assim, parte de sua resistência à corrosão que tinha para temperaturas inferiores a esta faixa de temperatura.

---

**Referências bibliográficas**

---

- (1) KONDO, K., OGAWA, K., AMAYA, H., UEDA, M.; OHTANI, H. Development of weldable super 13Cr martensitic stainless steel for slowline. **Twelfth International Offshore and Polar Engineering Conference**, p.303-309, Kitakyushu, Japan, 2002.
- (2) OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels. **Materials and Design** 29 (2008) 1934-1948.
- (3) MIYATA, Y., KIMURA, M., MURASE, F., Development of martensitic stainless steel seamless pipe for linepipe application. **Kawasaki Steel Giho**, **29** (1997) 2, 90-96
- (4) KIMURA, M., TAMARI, T., YAMAZAKI, Y., SAKATA, K., Development of new 15Cr stainless steel OCTG with superior corrosion resistance. **Corrosion 2005** - NACE, paper No. 05108.
- (5) BARBOSA, B.A.R.S., TAVARES, S.S.M., BASTOS, I.N., SILVA, M.R., MACEDO M.C.S. Influence of heat treatments on microstructure and pitting corrosion resistance of 15%Cr supermartensitic stainless steel, **Corrosion Engineering, Science and Technology**, 2014, aceito para publicação, DOI 1743278214Y.0000000156
- (6) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G108**: Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels. EUA, 1992, Reapproved 2004
- (7) JONES, R. RANDLE, V. Sensitization behavior of grain boundary engineered austenitic stainless steels, **Materials Science and Engineering A**. A527 (2010) 4275-4280.
- (8) SOUZA, V.M., KINA, A.Y. , TAVARES, S.S.M, BARBOSA, B.A.R.S., MAINIER, F.B., MONTENEGRO, T.R. Influência do tratamento térmico na microestrutura e susceptibilidade à sensitização do aço inoxidável AISI 430. In: INTERCORR 2010, Fortaleza. **Anais** 2010. v. único.
- (9) ASSIS, K.S., SOUSA F.V.V., MIRANDA, M., MARGARIT-MATTOS, I.C.P., VIVIER, V., MATTOS, O.R. Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel, **Corrosion Science** 59 (2012) 71-80
- (10) LIM, L.C., LAI, M.O, MA, J., NORTHWOOD, D.O., MIAO, BAIHE. Tempering of AISI 403 stainless steel. **Materials Science and Engineering A171** (1993) 13-19.
- (11) TAVARES, S.S.M., CINDRA FONSECA, M.P., MAIA, A., LIMA NETO, P. Influence of the starting condition on the kinetics of sensitization and loss of toughness in an AISI 304 steel. **Journal of Materials Science** 38 (2003) 3527-2533.