

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 Revenido no Potencial de Pite em Aços Inoxidáveis Martensíticos Sandra Nakamatsu^a, Renato de Mendonça^a, Juliete N. Pereira^b, Pedro V. Marcos^c, Ana C. F. de Paiva^c, Bruno R. B. de Souza^d, Neide A. Mariano^e.

Abstract

The microstructure of martensitic stainless steels of low carbon suffers remarkable changes with tempering treatments. The more important modifications are the residual stress relief, the reduction of dislocations formed during quenching, and the production or increase of new phases, such as reverse austenite. The corrosion study in marine environment is particularly interesting for these steels because they can be used in equipment applied in offshore oil production. In this work, we investigate the impact of tempering at temperatures ranging from 650°C to 750°C on the corrosion of 13Cr4Ni0.02C and 13Cr1Ni0.15C (% weight) steels in marine environment. The tempering caused modifications in the samples microstructure which changed from lath to lamellar with precipitated in the prior austenite grain boundaries. The corrosion tests for the steel which present higher nickel content showed that the pitting potential decreases with increasing tempering temperature. In contrast, the alloy with low nickel content showed no significant variation of the pitting potential with the tempering changes.

Keywords: martensitic stainless steel, microstructures, tempering, corrosion.

Resumo

A microestrutura dos aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de carbono sofre consideráveis mudanças com os tratamentos de revenido. As mais significativas são o alívio de tensões residuais e diminuição da concentração de discordâncias geradas durante a têmpera, a alteração da microestrutura de ripada para lamelar, a produção ou o aumento de fases, como por exemplo, a austenita reversa. O estudo da corrosão em meios marinhos é particularmente interessante para estes aços porque eles podem ser utilizados em equipamentos aplicados na produção de petróleo em alto mar. Neste trabalho, ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica foram feitas em aços inoxidáveis martensíticos com baixo teor de carbono e diferentes concentrações de níquel, com revenido em temperaturas que variaram entre 650°C a 750°C, em meio marinho simulado. O revenido mostrou mudanças significativas na microestrutura martensítica das amostras, que mudou de ripada para lamelar, além do aparecimento da austenita retida. Para a liga que possui maior teor de níquel os resultados do ensaio de corrosão indicaram que o potencial de pite diminui com o

^a PhD, Física – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – Poços de Caldas.

^b Bacharel, Ciência e Tecnologia – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – Poços de Caldas.

^c Graduando, Ciência e Tecnologia – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – Poços de Caldas. Bolsista PIBICT/FAPEMIG.

^d Engenheiro, Segurança do Trabalho – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – Poços de Caldas.

^e PhD, Engenharia Metalúrgica – UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – Poços de Caldas.

aumento da temperatura de revenido, por outro lado a liga que apresenta menor teor de níquel os resultados do potencial de pite não indicaram variação significativa com a mudança de temperatura do revenido.

Palavras-chave: aços inoxidáveis martensíticos, microestrutura, revenido, corrosão.

Introdução

Uma nova classe de aço inoxidável martensítico foi desenvolvida com teores maiores de cromo e menores de carbono, em relação aos aços inoxidáveis martensíticos convencionais, e possuem em média 13%Cr – 0,2%C. Esses aços têm como principal objetivo atender às necessidades do segmento da indústria de petróleo (1-4).

Contudo a presença de cromo e a redução no teor de carbono estreitam a fase austenítica e permitem que a ferrita delta seja estável em baixas temperaturas, o que torna possível a diminuição da tenacidade do aço. Esse efeito é minimizado adicionando-se níquel em sua composição, para expandir o campo austenítico e evitar a ferrita delta, restringindo-o a temperaturas mais elevadas. (5, 6)

Em aços com composição 13Cr4Ni0,02C e 13Cr1Ni0,15C, a adição de Ni teve um efeito retardador no processo de difusão do carbono e, consequentemente, na precipitação de carbonetos (7, 8). Tratamentos térmicos também podem ajudar na decomposição da ferrita delta e na dissolução de carbonetos originadas do material de bruta fusão (9), entretanto, ainda não são claras as condições ótimas de tempo e temperatura, nas quais ocorre a precipitação dos carbonetos de cromo que provocam a corrosão intergranular nestes aços, prejudicando o desempenho em serviço, principalmente em ambientes marinhos típicos de águas profundas e meios clorados.

Neste trabalho, são apresentados os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica feitas nos dois aços inoxidáveis martensíticos, citados acima, com revenido em temperaturas que variaram entre 650°C a 750°C, em meio marinho simulado.

Metodologia

Os aços martensíticos foram fabricados em um forno elétrico com refinamento AOD (Argon-Oxygen Descarburization). Suas composições químicas são apresentadas na Tabela 1 e as temperaturas de formação da fase austenita e martensita, indicadas na Tabela 2.

de cardono.			
Aço martensítico	Composição		
13Cr4Ni0,02C	0,025C1,00Si0,70Mn13Cr4,12Ni0,72Mo		
13Cr1Ni0,15C	0,153C1,02Si0,75Mn13Cr1,03Ni0,08Mo		

Tabela 1 - Composição Química dos aços martensíticos com baixo teor de carbono.

Os tratamentos térmicos, neste caso têmpera e revenido, são realizados num forno tipo mufla (com variação de temperatura \pm 5°C), sem proteção de atmosfera e com as temperaturas monitoradas pela utilização de termopares de Cromel-Alumel. As temperaturas utilizadas,

assim como os tempos, nos tratamentos térmicos são apresentadas na Tabela 3, tendo como base as temperaturas da Tabela 2 e trabalhos realizados anteriormente com esses aços (7, 8).

utilizando curvas de dilatometria.				
Amostra	$Ac_1 (^{\circ}C)$	Ac ₃ (°C)	M _s (°C)	$M_{f}(^{\circ}C)$
13Cr4Ni0,02C	756	836	234	167
13Cr1Ni0,15C	750	820	231	163

Tabela 2 - Temperaturas, início e fim da formação da austenita ($Ac_1 e Ac_3$) e da martensita ($M_s e M_f$), determinadas utilizando curvas de dilatometria.

Para a observação microestrutural, as amostras foram preparadas de acordo com a norma ASTM E3-11 (10). O ataque químico foi feito com o reagente Behara e as imagens foram captadas no microscópio ótico, de marca Zeiss, modelo Axio Scope A1.

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica. As curvas foram obtidas utilizando-se uma varredura contínua e constante, com velocidade igual a 1 mV/s, com reversão do sentido quando atingida a densidade de corrente anódica de 10^{-3} A/cm². Os ensaios foram realizados com um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como referência e um contra-eletrodo de platina. O eletrólito utilizado foi o meio marinho sintético, sem CO₂, na concentração de 20 mg/L, preparado conforme a norma ASTM D-1141 (11). Os corpos de prova, foram usinados na forma cilíndrica, com 8 mm de diâmetro. Fios de cobre foram soldados a eles com estanho, de maneira que permitisse a passagem de corrente elétrica, e foram embutidos em resina poliéster de cura a frio. Em seguida passou-se pelo processo de lixamento, da lixa 120 a 600 mesh.

Amostra	Têmpera		Revenido	
	Temperatura	Tempo	Temperatura	Tempo
			650 °C	
13Cr4Ni0,02C	1000 °C	2h	700 °C	1 h
			750 °C	
			650 °C	
13Cr1Ni0,15C	1000 °C	2 h	700 °C	1 h
			750 °C	

Tabela 3 - Temperaturas e tempos de têmpera e revenido aos quais as amostras foram submetidas.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as micrografias das amostras retiradas do aço 13Cr4Ni0,02C, após o tratamento térmico de têmpera e revenido. As microestruturas apresentam a matriz martensítica que se apresenta mais refinada com o aumento da temperatura de revenido, passando da forma ripada para a forma lamelar. Também se observa o aparecimento da austenita reversa nos contornos de grão da austenita prévia após os tratamentos, Figuras 1c e 1e. Essas mudanças, mostradas em detalhes nas Figuras 1d e 1e, sugerem uma reação de

decomposição. Conforme relatos da literatura (6, 12), ocorrem a formação de austenita e a precipitação de carbonetos complexos, principalmente de cromo, na estrutura do aço.



Figura 1 - Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço 13Cr4Ni0,02C, após tratamentos térmicos de têmpera e revenido a: a) 650 °C, b) 700 °C e c) 750 °C.

As micrografias das amostras do aço 13Cr1Ni0,15C, após tratamentos térmicos de têmpera e revenido, também apresentam matriz martensítica (Figura 2), com a presença de ferrita δ. Diferentemente do que foi observado anteriormente com as amostras do aço 13Cr4Ni0,02C, nenhuma mudança foi observada com os tratamentos térmicos.



Figura 2 – Microestrutura obtida por microscopia ótica do aço 13Cr1Ni0,15C, após tratamentos térmicos de têmpera e revenido a: a) 650 °C, b) 700 °C e c) 750 °C.

As mudanças observadas na matriz do aço 13Cr4Ni0,02C são provavelmente consequência do maior teor de níquel, que proporciona a formação de austenita na matriz em altas temperaturas. Devido a menor concentração de níquel das amostras 13Cr1Ni0,15C, nenhuma mudança importante foi notada. Adicionalmente, nas micrografias não foram observadas mudanças na ferrita δ , possivelmente pelo fato dela ser formada em temperaturas bem superiores aos tratamentos de revenido realizados, e, portanto estável nessas temperaturas.

As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica das amostras do aço 13Cr4Ni0,02C, em temperaturas de revenido variando entre 650 °C a 750 °C, são apresentadas na Figuras 3. A região de passivação é facilmente notada em todas as curvas e os valores de potencial de corrosão e de formação de pit determinadas são apresentadas na Tabela 4. É possível notar que com o aumento da temperatura do revenido, o valor do potencial de formação de pit diminui, essa diminuição pode estar relacionada com a mudança na forma da matriz martensítica que se torna mais refinada, formando carbetos e criando mais sítios ativos e facilitando a corrosão por pit. Os valores dos potenciais de corrosão, em torno de -400 mV (SCE), não indicaram nenhuma variação significativa.

A Figura 4 apresenta as curvas de Polarização potenciodinâmica cíclica das amostras do aço 13Cr1Ni0,15C, também com tratamento de revenido com temperaturas variando entre 650 °C e 750 °C. As curvas apresentadas indicam a presença de pits metaestáveis nos ensaios de polarização conduzidos nas amostras 13Cr1Ni0,15C revenidas. Esses são observados na instabilidade da corrente após o Potencial de Formação de Pits. Entretanto, de modo análogo ao que ocorre com a amostra 13Cr4Ni0,02C após revenido, o processo de repassivação ocorre normalmente após a reversão da corrente.



entre 650 °C e 750 °C.

A diferença do comportamento dos valores dos potenciais de corrosão e de formação de pit para os dois aços nas diferentes temperaturas de revenido é mostrada nas tabelas 4 e 5. Os baixos valores de Potencial de Formação de Pits mostram que as amostras do aço 13Cr1Ni0,15C após revenido são as mais susceptíveis à corrosão em ambiente marinho simulado. Esta é uma provável influência da composição química do aço, que possui mais alta concentração de carbono e mais baixa de níquel. O carbono pode deteriorar a resistência à corrosão por conta da afinidade com o cromo, portanto formando carbetos e passivando a superfície do aço de modo inferior.



Figura 4 - Curvas de Polarização potenciodinâmica cíclica do aço 13Cr2Ni0,15C após tratamento térmico de revenido à temperaturas entre 650 °C e 750 °C

Tabela 4 – Potencial de Corrosão e de formação
de Pits do aço 13Cr4Ni0,02C após tratamento
térmico de revenido à temperatura de 650 °C a
750 °C.

13Cr4Ni0,02C				
T _{REVENIDO}	650 °C	700 °C	750 °C	
E _{CORR} (mV) (SCE)	-395	-415	-395	
E _{PIT} (mV) (SCE)	186	10	5	

Tabela 5 - Potencial de Corrosão e de formação de Pits do aço 13Cr1Ni0,15C após tratamento térmico de revenido à temperatura de 650 °C a 750 °C.

13Cr1Ni0,15C				
T _{REVENIDO}	650 °C	700 °C	750 °C	
E _{CORR} (mV) (SCE)	-348	-376	-384	
E _{PIT} (mV) (SCE)	-266	-324	-273	

Conclusões

É possível notar a influência da temperatura do tratamento térmico de revenido, tanto na microestrutura como no potencial de corrosão por pite, nas amostras dos dois aços. A matriz martensítica do aço 13Cr4Ni0,02C se mostra cada vez mais refinada com o aumento da temperatura de revenido, oposto ao que ocorre na matriz martensítica do aço 13Cr1Ni0,15C.

O potencial de corrosão é maior para o aço com menor teor de níquel, mas a resistência à corrosão por pit é aumentada com o aumento do teor de níquel, mas ambos os valores são influenciados pela temperatura do tratamento de revenido.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro das agências de fomento: CAPES, CNPQ e FAPEMIG.

Referências bibliográficas

- DELEU, E., DHOOGE, A., DUFRANE, J.J. Weldability and hot deformability of different supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing. Supermartensitic Stainless Steel 99, Anais p. 232-240, 1999.
- (2) KONDO, K., UEDA, M., OGAWA, K., AMAYA, H., HIRATA, H., TAKABE, H., MIYAZAKI, Y. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for fine pipe-1). Supermartensitic Stainless Steel 99, Anais p. 11-18, 1999.
- (3) STRAUBE, H. Developments for additional improvement of low carbon martensitic Cr-Ni stainless steels. Conference on Materials Development in Turbo Machinery Design. Cambridge, UK. Anais p. 12-14, 1988.
- (4) SMOLENKA, H. et al. Influence of 12%Cr martensitic steel quality on power generation equipament reliability. Inzynieria Materialowa, v. NR-5, p. 857-860, 2001.
- (5) BOJACK, A., ZHAO, L., MORRIS, P. F., SIETSMA, J. In-situ determination os austenite and martensite formation in 13Cr6Ni2Mo supermartensitic stainless steel, Materials Characterization, v. 71, p. 77-88, 2012.
- (6) MA, X. P., WANG, L. J., LIU, C. M., SUBRAMANIANS, S. V. Microstructure and properties of 13Cr5Ni1Mo0,025Nb0,09V0,06N supermartensitico stainless steel. Materials Science and Engineering A, v. 539, p. 271-279, 2012.
- (7) MARIANO, N. A., PEREIRA, V.F., RODRIGUES, C. A. D., LORENZO, P. L. DI, ROLLO, J. M. D. A., Caracterização da Temperabilidade e das Curvas de Transformação de fases de Aços Inoxidáveis Martensíticos do Tipo FeCrN. Revista da Escola de Minas, REM, v. 60, p. 163 – 167, 2007.
- (8) <u>MARIANO, N. A., MAESTRELLI, S.C.</u>, GALDINO, J. C. A. D., AQUINO, F. V., TOMMASELLI, M. A., SATOLO, E. G. Curvas de transformação isotérmica em aços inoxidáveis martensíticos. 19° CBECiMat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, v. 1 p. 1-10, 2010.

- (9) MENDONÇA, R., ARDISSON, J. D., MELO, M. de L. N. M., MARIANO, N. A. Study of The tempering effect in phase transformations of 13Cr1Ni0,15C and 13Cr2Ni0,1C steels. Materials Science Forum, v. 775-776, p. 130-135, 2014.
- (10) ASTM AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E3: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. West Conshohocken, Pensilvânia, 2011.
- (11) ASTM AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D1141: Standard Specification for Substitute Ocean Water. West Conshohocken, Pensilvânia, 1998. Revalidado em 2003.
- (12) BILMES, P. D.; SOLARI, M.; LIORENTE, C. L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals. Materials Characterization, v. 46, p.285-296, 2001.