

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

Avaliação da susceptibilidade à corrosão por pites do aço inoxidável supermartensítico submetido a diferentes tratamentos térmicos

Camila M. Braga^a, Dayanna M. Duarte^b, Marília de M. Lima^c, Mônica M. de A. M. Schvartzman^d

Abstract

The Supermartensitic Stainless Steels (SMSS) are used in subsea pipelines for oil driving due to its improved weldability, mechanical strength and corrosion resistance when compared to the conventional martensitic stainless steels. They have in their chemical composition lower carbon and addition of nickel and molybdenum. In this work, samples of SMSS were subjected to three heat treatments with difference in terms of quenching cooling and subsequent tempering. The temperatures and the homogenization times of heat treatments were similar, quench with slow cooling in air or quench in water were used. The resulting microstructure of each heat treatment and mechanical properties were evaluated using optical microscopy, scanning electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, tensile testing and hardness testing. The susceptibility of the steel to pitting corrosion was also evaluated by anodic potentiodynamic cyclic polarization tests in a solution containing 190g / L of sodium chloride. The results showed that the sample subjected to heat treatment of quenching with air-cooling and tempering showed a better behavior in terms of pitting corrosion.

Key words: Supermartensitic Stainless Steel, SMSS, Pitting Corrosion, Heat treatment, Microstructure, Mechanicals proprieties.

Resumo

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AIS) são empregados em dutos submarinos de condução de petróleo devido à melhor soldabilidade e melhores resistências mecânica e à corrosão do que os aços inoxidáveis martensíticos convencionais. Eles possuem em sua composição química baixo teor de carbono e adição de níquel e molibdênio. Neste trabalho, amostras de AIS foram submetidas a três tratamentos térmicos de têmpera com diferentes formas de resfriamento e posterior revenimento. As temperaturas e os tempos de homogeneização dos tratamentos térmicos foram semelhantes, empregando-se resfriamento lento em ar e resfriamento brusco em água corrente. A microestrutura resultante de cada tratamento térmico e as propriedades mecânicas foram avaliadas utilizando-se microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Mossbauer, ensaio de tração e ensaio de dureza. A avaliação da susceptibilidade do aço à corrosão por pites foi realizada por meio de ensaios de polarização anódica potenciodinâmica cíclicas em solução contendo 190 g/L de cloreto de sódio. Os resultados mostraram que a amostra submetida ao tratamento térmico

^a Engenheira Metalurgista

^b Engenheira Metalurgista, Vallourec Tubos do Brasil S.A.

^c Doutora, Engenheira Metalurgista, Vallourec Tubos do Brasil S.A.

^d Doutora, Engenheira Química, CDTN.

têmpera com resfriamento ao ar e revenimento apresentou melhor comportamento frente à corrosão por pites.

Palavras-chave: Aço inoxidável supermartensítico, AIS, Corrosão por pites, Tratamento Térmico, Microestrutura, Propriedades Mecânicas.

Introdução

A descoberta de novas reservas de petróleo e gás na faixa do subsolo oceânico brasileiro que antecede a densa camada de sal, o chamado pré-sal, impulsionou especialmente o setor petrolífero e de gás no Brasil ⁽¹⁾. A nova fronteira de extração de petróleo e gás em águas profundas apresenta alta profundidade, teores elevados de cloreto de sódio (NaCl), com concentração de cerca de 190 g/ L de NaCl, alta concentração de dióxido de carbono (CO₂), entre 8 e 12 %, alta concentração de ácido sulfídrico (H₂S), baixo teor de oxigênio, variação da temperatura entre 80 °C e 150 °C, além de altas pressões entre as camadas de água. Características estas que favorecem a corrosão e dificultam a atividade de exploração de petróleo em águas profundas ⁽²⁾.

Na busca de alternativas econômicas no campo de desenvolvimento industrial, as companhias de petróleo procuram materiais que apresentam menores custos e que satisfaçam as necessidades de resistência mecânica e de resistência à corrosão. Neste contexto, uma nova classe de aços inoxidáveis martensíticos, que combina, em sua composição química, baixo teor de carbono e adição de elementos de liga como níquel e molibdênio, chamados de aços inoxidáveis supermartensíticos (ou AIS), foi introduzida no setor petrolífero e de gás. Estes aços podem sofrer corrosão por pites e corrosão sob tensão na presença de meios contendo íons cloreto e sulfeto ^(2, 3). O AIS, para ser utilizado industrialmente, necessita de tratamento térmico de têmpera e revenimento para adequar suas propriedades mecânicas. Porém, esse aço modifica sensivelmente suas propriedades mecânicas e sua resistência à corrosão quando submetido a pequenas variações no seu processamento, sobretudo no tratamento térmico ^(4, 5).

Neste trabalho, propôs-se o estudo do comportamento do aço inoxidável supermartensítico submetido a diferentes tratamentos térmicos frente à corrosão por pites em meio contendo teor de íons cloreto semelhante ao existente na região do pré-sal brasileiro.

Metodologia

Para a realização deste trabalho foram utilizadas amostras de aço inoxidável supermartensítico laminado a quente na forma de tubos, em escala industrial, submetidas a diferentes tratamentos térmicos em laboratório, com o objetivo de avaliar o efeito destes tratamentos na microestrutura, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão por pites. A composição química nominal do aço estudado apresenta-se na tabela 1.

Tabela 1 – Composição Química Nominal do aço supermartensítico estudado (em % peso) ⁽⁶⁾

C (% máx.)	Cr (% máx.)	Ni (% máx.)	Mo (% máx.)	Si (% máx.)	P (% máx.)	S (% máx.)	Mn (% máx.)	N (% máx.)	Ti (% máx.)	V (% máx.)	Fe (% máx.)
0,03	11,5 a 13,5	4,5 a 6,5	1,5 a 3	0,5	0,02	0,05	0,5	-	0,01	0,5	Bal.

Foram realizados três tratamentos térmicos nas amostras do AIS:

1. **QT água:** Austenitização a uma temperatura entre 900 – 1000 °C, em um tempo de homogeneização inferior à 1 hora e têmpera com resfriamento brusco em meio contendo água corrente. Em seguida foi realizado revenimento em uma faixa de temperatura acima de 600 °C e tempo de encharque inferior à 1 hora;
2. **QT ar:** Austenitização a uma temperatura entre 900 – 1000 °C e tempo de encharque inferior à 1 hora e têmpera com resfriamento lento em ar, seguida de revenimento em uma faixa de temperatura acima de 600 °C e tempo de encharque inferior a 1 hora;
3. **QTQT água:** Austenitização a uma temperatura entre 900 – 1000 °C, em um tempo de homogeneização inferior à 1 hora e têmpera com resfriamento brusco em meio contendo água corrente. Em seguida foi realizado revenimento em uma faixa de temperatura acima de 600 °C e tempo de encharque inferior à 1 hora. Repetiu-se a têmpera e o revenimento mais uma vez, ou seja, realizou-se um duplo tratamento.

Os corpos de prova tratados em diferentes condições de tratamento térmico foram submetidos a ensaio de dureza Vickers, segundo a norma ASTM E384, com aplicação de carga de 10 Kgf, e ensaio de tração de acordo com a norma ASTM A370.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em célula eletroquímica convencional, empregando-se eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3 mol/L), eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de trabalho de 1 cm². Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata.

Os ensaios eletroquímicos realizados para a avaliação da corrosão por pites basearam-se na norma ASTM G61 ⁽⁷⁾ e foram conduzidos a temperatura de 24±3 °C, após 1 h de OCP, com taxa de varredura de 0,167 mV/s e reversão do sentido da varredura quando a densidade de corrente atingiu 1 mA/cm². Empregou-se como eletrólito uma solução aerada contendo 190 g/L de cloreto de sódio (NaCl) e 0,66 g/L de acetado de sódio trihidratado (CH₃COONA.3H₂O), preparada com água destilada e reagentes de grau analítico. O pH foi ajustado com ácido clorídrico (HCl) 50% v/v até atingir o pH 4,0, medido com um pHmetro.

Para a caracterização metalográfica das amostras, elas foram embutidas, lixadas até acabamento superficial de 1200 #, polidas com pasta de diamante até 1 µm e atacadas com a solução aquosa Villela (95mL de álcool etílico, 5mL de ácido clorídrico, 1 grama de ácido pícrico (C₆H₃OH(NO₂)₃). O ataque foi realizado a frio e com 30 segundos de imersão. As amostras foram observadas e fotografadas em um microscópio ótico Olympus Bx60M ⁽⁵⁾.

Foi utilizada também a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por EDS (Energy Dispersive Spectrometry) utilizando o detector EDS Bruker XFlash 4.0 integrado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss Sigma VP, para visualização dos pites formados no processo de corrosão e caracterização de sua composição química.

Neste trabalho, empregou-se também a técnica de espectrometria Mössbauer com o objetivo de determinar e quantificar as fases cristalinas que compõem o material estudado. As análises de espectrometria Mössbauer foram feitas em um espectrômetro convencional, com aceleração constante, fonte de ⁵⁷Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente usando geometria de espalhamento de elétrons de conversão (CEMS).

Resultados e discussão

Caracterização microestrutural

A observação da microestrutura das amostras, após os tratamentos térmicos QT água, QT ar e QTQT água, em microscópio ótico (figura 1), mostra que elas são constituídas de martensita revenida na forma de ripas. As microestruturas são similares, embora a QT água e QTQT água apresentem ripas de martensita mais refinadas e homogêneas do que a QT ar. Na amostra QT água, foi identificada uma estrutura semelhante à ferrita delta, com forma alongada.

Nas figuras 1-a, 1-b e 1-c, pode-se observar a presença de precipitados grosseiros de formato poliédrico e coloração alaranjada característica, identificados como precipitados de nitreto de titânio (TiN).

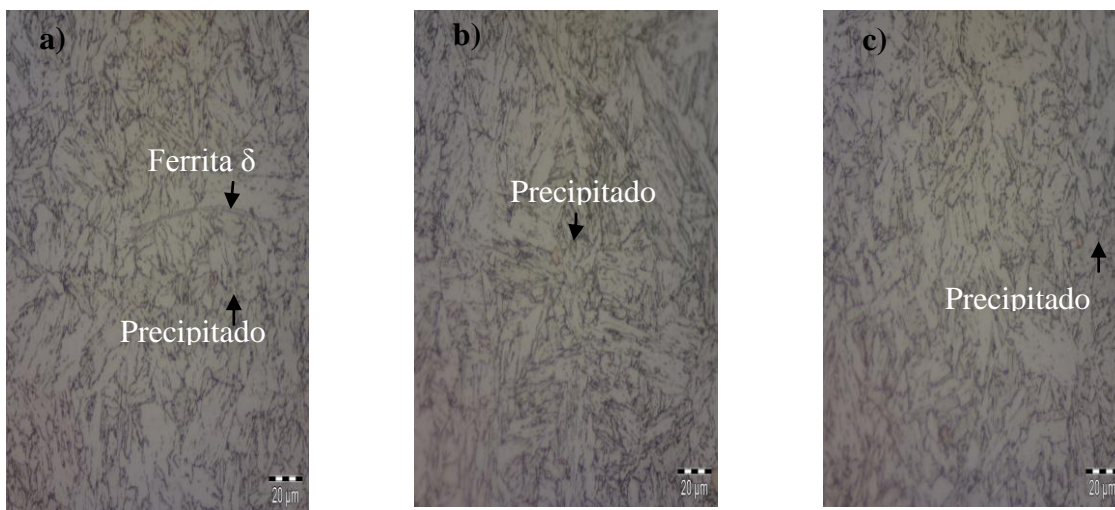


Figura 1 – Micrografias obtidas após os tratamentos térmicos. Ataque Vilella. MO. 500x. (a) QT água. (b) QT ar. (c) QTQT água

Na análise por espectrometria de Mössbauer das fases presentes nas amostras, como apresentado na tabela 2, observa-se a presença majoritária da fase cristalina martensítica, típica de um aço inoxidável supermartensítico, nos três tratamentos térmicos. É possível perceber a presença de austenita retida nos tratamentos QT água e QT ar, já a amostra QTQT água apresentou 100% de fase martensítica. Observa-se que o tratamento QT ar apresentou maior quantidade de austenita retida, cerca de 5% e possui 95% de martensita.

Tabela 2 – Resultado da análise de espectrometria Mössbauer

Amostras	Fase	Área relativa ((±0.5) %)
	α = fase martensítica γ = fase austenítica	
<i>QT água</i>	α	97.3
	γ	2.7
<i>QT ar</i>	α	95.2
	γ	4.8
<i>QTQT água</i>	α	100

Propriedades Mecânicas

Na tabela 3 são apresentadas as especificações técnicas relativas às propriedades mecânicas do AIS.

Tabela 3 – Especificações Técnicas ⁽³⁾

LE (MPa)	RT (MPa)	AI (%)	Dureza (HV)
655 a 758	≥ 724	≥ 14	≤ 302

Na tabela 4 são mostrados os resultados médios e os respectivos desvios padrão dos ensaios de tração dos três tratamentos térmicos. Pode-se observar que os valores médios das propriedades mecânicas obtidas estão dentro das especificações técnicas do material estudado.

Tabela 4 – Resultados médios ± Desvio Padrão do ensaio de Tração

Tratamentos	Área(mm)	LE (MPa)	RT (MPa)	AI (%)
QT água	268,5 ± 9,2	696 ± 5	804 ± 3	27 ± 2
QT ar	251,6 ± 10,1	699 ± 18	822 ± 10	27 ± 1
QTQT água	262,1 ± 8,4	673 ± 28	788 ± 20	28 ± 1

Bilmes et. al. sugeriram que a austenita retida provoca um aumento na tenacidade, na ductilidade e na resistência a corrosão por pites e uma redução no limite de escoamento e resistência a tração em aços supermartensíticos ⁽⁸⁾. Os resultados obtidos neste trabalho para as propriedades mecânicas mostraram uma tendência diferente, isto é, maior limite de escoamento, de resistência e alongamento nas amostras que possuem maior quantidade de austenita retida em sua microestrutura. No entanto, estas observações devem ser confirmadas com a realização de estudos complementares incluindo mais amostras (réplicas) no ensaio Mössbauer e outras técnicas de investigação de fases.

Conforme apresentado na tabela 3, todos os resultados dos ensaios de dureza Vickers (Gráfico 1) estão dentro do limite especificado. Os valores médios obtidos são similares, sendo observada uma tendência de redução da dureza no tratamento QT ar. No entanto, não ocorreu variação significativa entre as regiões das amostras. A precipitação de austenita retida é capaz de diminuir a dureza do material ⁽⁹⁾, conforme pode ser observado nos resultados obtidos para a amostra QT ar, que apresentou maior porcentagem de austenita retida.

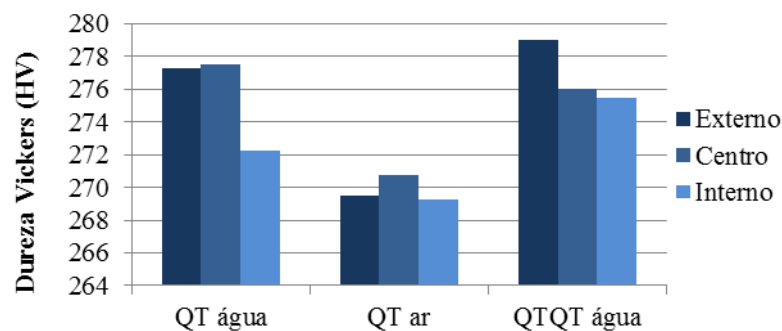


Gráfico 1 – Ensaio de Dureza Vickers (HV)

Ensaio de Corrosão

Os potenciais médios de circuito aberto (OCP) representados na tabela 5 indicam que não houve diferenças significativas. Somente foi possível observar um comportamento relativamente mais nobre da amostra com tratamento QTQT água (maior potencial de OCP) em comparação com as demais.

Tabela 5 – Resultado dos potenciais de OCP das amostras ensaiadas.

	QT água (mV)	QT ar (mV)	QTQT água (mV)
OCP	-196,0	-237,4	-221,4
	-256,9	-237,4	-232,5
	-280,2	-264,6	
Média / Desvio Padrão	-244,4±43,5	-246,5±15,7	-226,9±7,8

A sobreposição das curvas representativas de polarização anódicas cíclicas do material com os três tratamentos térmicos estudados é apresentada na figura 2, e a tabela 6 mostra os parâmetros médios obtidos nestas curvas. É possível perceber que o tratamento térmico influenciou o comportamento eletroquímico do material no meio estudado. Nota-se que a amostra submetida ao tratamento QTQT água apresentou menor potencial de pite, menor extensão da região passiva e maior densidade de corrente passiva, sugerindo menor resistência à corrosão por pites. A curva QT água apresentou maior instabilidade na região de formação de pites metaestáveis e a curva QT ar foi a única condição onde ocorreu a repassivação.

Os resultados obtidos neste estudo indicam que a amostra com tratamento térmico QT ar, a qual possui 4,8% de austenita retida, apresentou melhor comportamento frente à corrosão localizada que os demais tratamentos. Este resultado está de acordo com Bilmes et. Al. ⁽⁸⁾, que concluíram que os potenciais de corrosão e de repassivação aumentavam de acordo com o aumento da austenita retida.

A amostra com tratamento QT ar comportou-se melhor frente à corrosão por pites, pois foi a única que repassivou no meio estudado e também apresentou resultados satisfatórios de propriedades mecânicas.

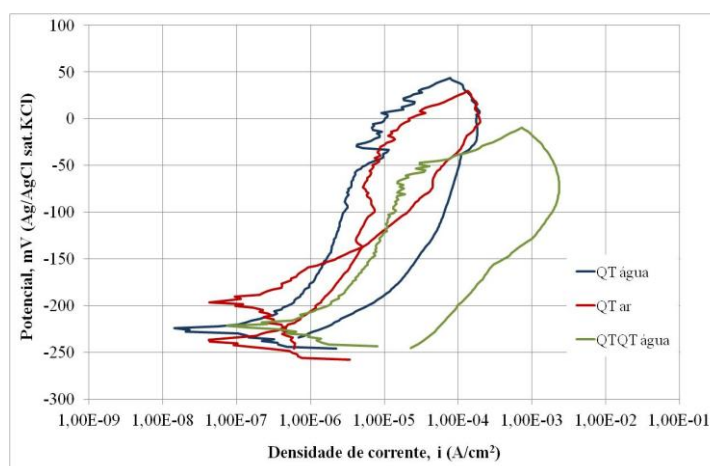


Figura 2 – Curvas representativas de polarização obtida de cada tratamento térmico em eletrólito contendo concentração 190 g/L NaCl e meio aerado

Tabela 6 – Parâmetros médios obtidos através das curvas de polarização dos tratamentos térmicos

Tratamento	E _{corr} (mVAg/AgCl)	I _{pass} (μ A/cm ²)	E _{píte} (mVAg/AgCl)	Δ E _{pass} (mVAg/AgCl)	E _{prot} (mVAg/AgCl)
QT água	-251,7 \pm 26,5	3,6 \pm 0,5	-29,3 \pm 5,1	178,6 \pm 33,0	-
QT ar	-244,1 \pm 27,2	3,3 \pm 1,2	-9,1 \pm 1,4	188,2 \pm 0,1	-153,5 \pm 20,5
QTQT água	-220 \pm 8	6,4 \pm 3,1	-75 \pm 25	122 \pm 28	-

Após os ensaios de polarização potenciodinâmica as amostras foram levadas ao microscópio ótico para observar a superfície das amostras e verificar a existência de ataque corrosivo localizado. Foi verificada a presença de pites nas três amostras.

Posteriormente, as amostras foram analisadas no MEV e EDS para a caracterização microscópica das regiões próximas aos pites. Observa-se na figura 3, onde o AIS foi submetido ao tratamento QT água, que no ponto 1, região fora do pite, foram encontrados apenas elementos constituintes da liga. Verificou-se a existência de alumínio no ponto 2, região interna ao pite, sugerindo que este contenha precipitados de alumínio nessa região.

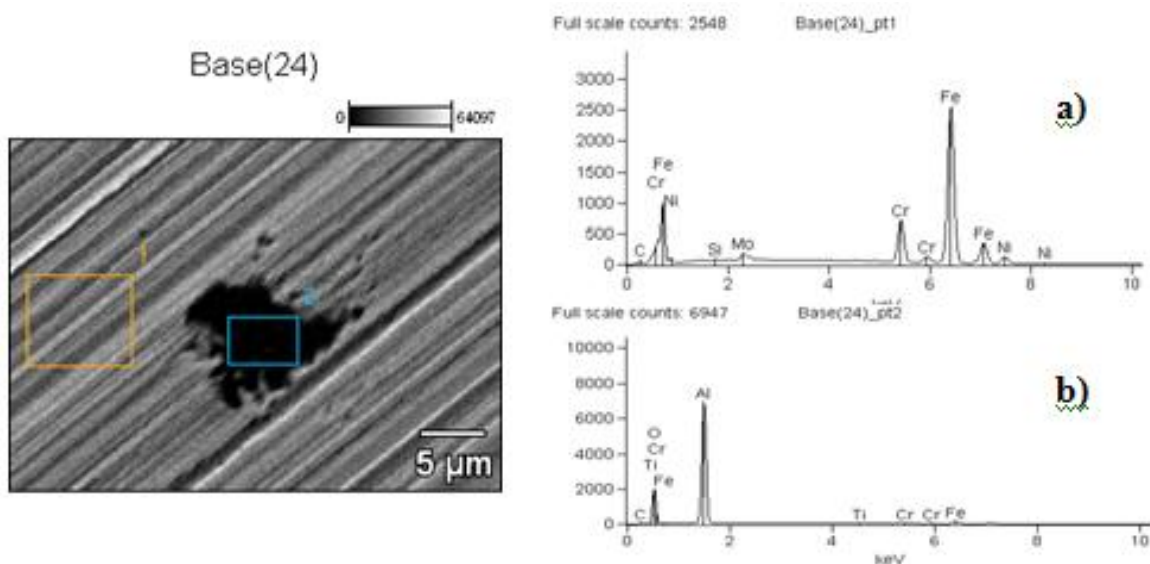


Figura 3 – Análise do Pite da amostra de AIS submetida ao tratamento QT água. a) Ponto 1 b) Ponto 2

A figura 4 representa a análise no MEV e EDS do pite encontrado na superfície da amostra submetida a tratamento QT ar. Observa-se que a composição dentro e fora do pite mostrou-se semelhante, pontos 1 e 2 respectivamente. Observou-se a presença de titânio na região interna ao pite.

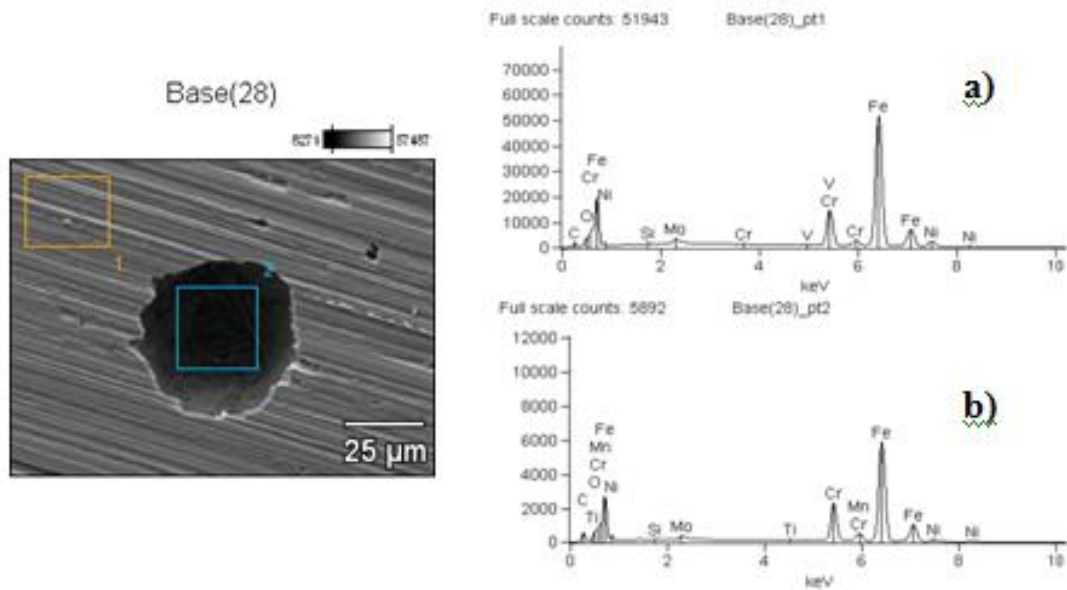


Figura 4 – Análise do Pite da amostra de AIS submetida ao tratamento QT ar. a) Ponto 1 b) Ponto 2

A figura 5 representa a análise no MEV e EDS do pite encontrado na superfície da amostra submetida a tratamento QTQT água. Foi observada, uma alta concentração de titânio no interior do pite (ponto 2), indicando a possibilidade da presença de precipitados de Ti, provavelmente nitretos ou carbonitretos de titânio. O mesmo não ocorreu na superfície do material (ponto 1) onde não existia pites. Leban et. Al. concluíram em seu trabalho que a iniciação de pites ocorreu em regiões com a presença de precipitados de titânio na superfície do material analisado⁽¹⁰⁾. Tais precipitados agiram como um catodo em relação ao aço e desta forma acelerando a quebra do filme passivo protetor.

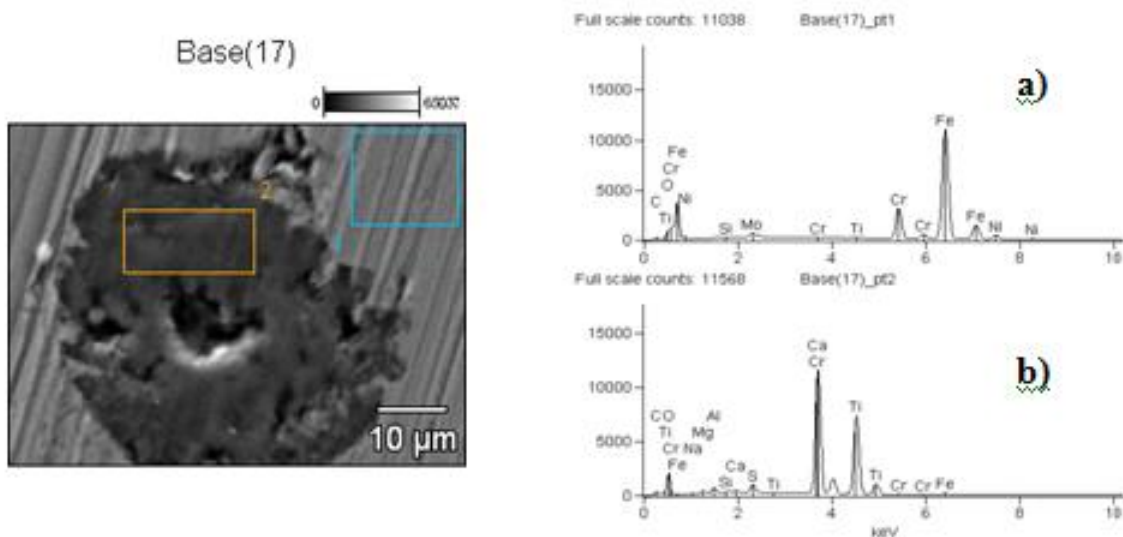


Figura 5 – Análise do Pite da amostra submetida ao tratamento QTQT água. a) Ponto 1 b) Ponto 2

Conclusão

Os resultados do ensaio de polarização anódica potenciodinâmica cíclica em meio aerado, contendo 190g/L de NaCl, 0,66g/L de CH₃COOH, pH 4,0 (ajustado com HCl), sugerem que o tratamento térmico influenciou no comportamento eletroquímico do AIS. Observou-se que a amostra submetida ao tratamento QT ar apresentou melhor resistência à corrosão por pites bem como resultados satisfatórios de propriedades mecânicas.

Referências Bibliográficas

- (1) GOUVEIA, F. Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal. **Conhecimento & Inovação**, 6, p. 30–35. 2010.
- (2) ANSELMO, N. et al.. Corrosion Behavior of Supermartensitic Stainless Steel in Aerated in CO₂-Saturated Synthetic Seawater. **Materials Science and Engineering: A**, 428 (1-2), pp.73–79. 2006.
- (3) MESQUITA, Thiago J. et al. Corrosion and metallurgical investigation of two supermartensitic stainless steels for oil and gas environments. **Corrosion Science**, v. 81, p. 152-161, 2014.
- (4) LIU, Yu-rong; YE, Dong; YOUNG, Qi-long; SU, Jie; ZHAO, Kun-yu; JIANG, Wen. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel. **Science Direct**. Journal of iron and steel research, International, v.18; 60-66, 2011.
- (5) ASM INTERNATIONAL, 1991. **ASM Handbook**. Heat Treating, ASM International. 1991. v. 4. 2173 p.
- (6) NORMA ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3: 2009. **UNSS41426 / NACE MR0175-ISO15156**. 2009.
- (7) ASTM G61. **Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**. 2009. 9.p.
- (8) BILMES P.D. a, C.L. Llorente a, C.M. Méndez b, C.A. Gervasi. Microstructure, heat treatment and pitting corrosion of 13CrNiMo plate and weld metals. **Corrosion Science**. 2009. p. 876–881.
- (9) CARROUGE, D., BHADSHIA, H.K.D.H., WOOLLIN, P. “Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones.” *Science and Technology of Welding and Joining*, v. 9, n. 5, p. 377–389, 2004.
- (10) LEBAN, M.B. & TISU, R., 2013. The Effect of Tin Inclusions and Deformation-Induced Martensite on the Corrosion Properties of AISI 321 Stainless Steel. **Engineering Failure Analysis**, 33, p. 430–438. 2013.