



TRATAMENTO TÉRMICO DE REVENIMENTO DO AÇO SUPERMARTENSÍTICO 15CR: ASPECTOS MICROESTRUTURAIS E COMPORTAMENTO DE CORROSÃO ELETROQUÍMICA

**Celso A. de Souza Júnior^{1,2*}, Rodrigo da Silva^{1,2}, Cláudio B. Martins Júnior^{1,2},
Sérgio S. M. Tavares³ e Carlos A. D. Rovere^{1,2}**

1 - Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Rodovia Washington Luís, km 235 SP-310, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil.

2 - Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Rodovia Washington Luís, km 235 SP-310, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil.

3 - Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica (TEM), Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

celso.souza@estudante.ufscar.br

RESUMO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM) são uma nova classe de aços inoxidáveis em desenvolvimento e consolidação como produtos comerciais para a indústria de petróleo e gás. Tal material é marcado por mudanças significativas na composição dos aços inoxidáveis martensíticos (AIM) convencionais, como a redução do teor de C para <0,02 % em massa (%m), aliado à adição de Ni e Mo. Nos últimos anos, foram desenvolvidas novas ligas contendo maiores teores de Cr (15 e 17 %m), no intuito de tentar melhorar as propriedades de resistência à corrosão, preservando as propriedades mecânicas e a alta soldabilidade dos AISMs. Logo, devido ao desenvolvimento dos AISMs ainda ser muito recente, diversas de suas propriedades necessitam ser investigadas para que eles sejam melhores compreendidos, como o caso da influência que o tratamento térmico de revenimento exerce sobre a resistência à corrosão desse material. No que lhe concerne, a aplicação do tratamento térmico de revenimento é de suma importância para esses aços inoxidáveis, pois tal tratamento térmico age no sentido de amenizar a fragilidade característica da microestrutura martensita. Desse modo, o objetivo desse trabalho foi caracterizar a microestrutura de um AISM 15 Cr e avaliar o comportamento de corrosão eletroquímica desse material em função de diferentes condições de revenimento. Assim, as amostras foram caracterizadas através de microscopia óptica, difração de raios-X (DRX) e medida de microdureza Vickers. Já o comportamento de corrosão eletroquímica foi avaliado através da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR).

Palavras-chave: supermartensítico; super 15Cr; revenimento; sensitização; corrosão.

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis martensíticos (AIM) se destacam por apresentarem algumas propriedades peculiares em relação aos demais tipos de aços inoxidáveis, como alta dureza, baixa tenacidade, baixa soldabilidade e uma moderada resistência à corrosão em ambientes agressivos (rico em cloretos e CO₂). Normalmente, essas características estão associadas ao

teor de C que esse tipo de material apresenta, que oscila em torno de 1 %m⁽¹⁾. Assim, ao longo da década de 90, a empresa norueguesa Equinor ASA (antiga Statoil ASA) concentrou esforços para desenvolver um material alternativo aos aços inoxidáveis duplex, muito empregados na extração de petróleo e gás, cujo custo de produção é consideravelmente elevado. Logo, numa tentativa de contornar esse problema, surgiram os aços inoxidáveis supermartensíticos (AISM), que podem apresentar teor de C de até 0,02 %m, sendo tais valores drasticamente menores se comparados com os AIMS convencionais⁽²⁾.

Consequentemente, esse baixo teor de C implica aos AISMs uma redução nos níveis de dureza, maior tenacidade, além de uma melhora significativa na soldabilidade e na resistência à corrosão, uma vez que há uma menor probabilidade de ocorrer a precipitação de carbeto. No entanto, outra propriedade importante a ser considerada nesse material é a fragilidade característica da martensita, adquirida após a realização de austenitização seguida por têmpera. Por sua vez, tal fragilidade está associada à estrutura metaestável que a martensita temperada apresenta, sendo que para contornar isso normalmente esse material é submetido ao tratamento térmico de revenimento para promover um alívio nas tensões internas da martensita e, por consequência, reduzir a sua fragilidade^(3,4).

Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi de verificar o efeito que o tratamento térmico de revenimento exerce sobre a microestrutura e o comportamento de corrosão eletroquímica de um AISM 15 Cr, de modo que esse material foi submetido à diversas condições de revenimento. Para isso, as microestruturas da martensita temperada e da martensita revenida foram caracterizadas através de microscopia óptica, difração de raios-X (DRX) e por ensaios de microdureza Vickers. Por outro lado, o comportamento de corrosão eletroquímica foi avaliado através da técnica eletroquímica de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) para a determinação do grau de sensibilização das amostras.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material analisado foi uma amostra de AISM 15 Cr, fornecido na condição de tubo, cujas dimensões eram de aproximadamente 10,2 cm de diâmetro interno e de 10,8 cm de diâmetro externo. Inicialmente, esse material foi submetido à temperatura de 1050 °C por um período de 1 hora em um forno mufla EDG 1800 3P-S, promovendo assim a austenitização dessa amostra. Na sequência, essa amostra foi submetida à um resfriamento brusco através do processo de têmpera em água, induzindo assim a transformação martensítica, sendo que a partir dessa amostra temperada foram extraídos corpos de prova, cujas dimensões eram de 5 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento.

Tabela 1: Temperatura e tempo de revenimento das amostras de AISM 15 Cr.

Identificação	Temperatura (°C)	Tempo (h)
T	-	-
TR450	450	1
TR500	500	1
TR550	550	1
TR600	600	1
TR650-1	650	1
TR650-2	650	2

Posteriormente, foram realizados ensaios de composição química desse material através de um espectrômetro de emissão óptica por centelha Bruker Q4 Tasman e de um analisador por combustão direta LECO CS-400. Após essa etapa, os corpos de prova foram submetidos à diferentes condições de revenimento, conforme pode ser observado na Tabela 1. Em seguida, foram extraídas amostras desses corpos de prova, sendo tais amostras submetidas à ataque

químico com reagente de Vilella (5 mL de HCl + 100 mL de etanol 95% + 1 g de ácido pícrico) para a caracterização das suas respectivas microestruturas por meio de um microscópio óptico.

Além disso, foram realizadas análises de DRX em difratômetro Bruker D8 Advanced Eco para identificar as fases presentes na microestrutura do material avaliado. Para isso, foi empregada radiação $K\alpha$ Cu operando à 40 kV e 25 mA, com ângulo de varredura (2θ) de 5° a 120° e velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Acresce que, também foram realizados ensaios de microdureza Vickers sobre a superfície previamente polida das amostras de AISM 15 Cr, sendo aplicada sobre elas uma carga de 300 gf sob um tempo de carregamento de 15 segundos. Assim, os valores médios de dureza de cada uma das amostras foram obtidos através de 15 impressões aleatórias, conforme é estabelecido pela norma ASTM E92-17⁽⁵⁾.

Por fim, os ensaios de corrosão eletroquímica foram feitos mediante o uso de uma cela eletroquímica convencional de três eletrodos, com um eletrodo auxiliar de platina, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e os eletrodos de trabalho, que foram construídos a partir das amostras de AISM 15 Cr. Já as medidas eletroquímicas foram obtidas por meio de um potenciostato Gamry (modelo Reference 3000), sob condições de temperatura ambiente e soluções naturalmente aeradas. Logo, tais ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata para cada um dos eletrodos de trabalho, sendo que tais ensaios somente foram iniciados mediante estabilização do sistema em potencial de circuito aberto (E_{ocp}), após o período de 1 hora que o potenciostato foi ligado, sendo que o potencial de partida das medidas foi definido como potencial de corrosão (E_{corr}).

Dessa forma, foram feitos ensaios de DL-EPR numa solução de H_2SO_4 0,5 M + KSCN 0,01 M, sendo que inicialmente foi efetuado uma varredura de potencial no sentido anódico, com ponto de partida no potencial de 300 mV abaixo do E_{corr} e sob uma taxa de varredura de $1,67 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Por sua vez, quando o potencial atingiu $300 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, a varredura de potenciais foi invertida para o sentido catódico, até que o potencial de início dessa análise fosse alcançado, ou seja, até o potencial de -300 mV ⁽⁶⁾. Após efetuar os ensaios de DL-EPR, foram obtidas as curvas de ativação e de reativação de cada uma das amostras. Desse modo, o grau de sensitização dessas amostras foi calculado por meio da razão entre as áreas dessas curvas, conforme demonstrado pela equação A, sendo que tais curvas retratam a densidade de carga Q que foi conduzida sobre a superfície do material em cada um dos sentidos de varredura⁽⁷⁾.

$$\text{Grau de Sensitização} = \frac{Q_R}{Q_A} \cdot 100 \quad (\text{A})$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, é importante destacar que os teores dos elementos detectados nas análises de composição química da amostra do AISM 15 Cr avaliado nesse trabalho estão representados na Tabela 2. Por meio de microscopia óptica, foi possível obter as micrografias das amostras analisadas (Figura 1), sendo possível constatar na imagem da amostra temperada (Figura 1a) a presença de ripas de martensita (fase escura) na matriz austenítica (fase clara), característica da microestrutura martensítica. Além disso, através da Figura 1 foi possível observar o desenvolvimento da martensita revenida no AISM 15 Cr mediante a aplicação de diferentes condições para o tratamento térmico de revenimento. Vale destacar que, a martensita temperada apresenta estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), se tratando de uma solução sólida supersaturada com C, de forma que essa microestrutura tem um caráter metaestável.

Tabela 2: Composição química da amostra de AISM 15 Cr.

	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Nb	V
Composição (%m)	0,029	14,61	6,18	1,95	0,27	0,20	0,08	0,05

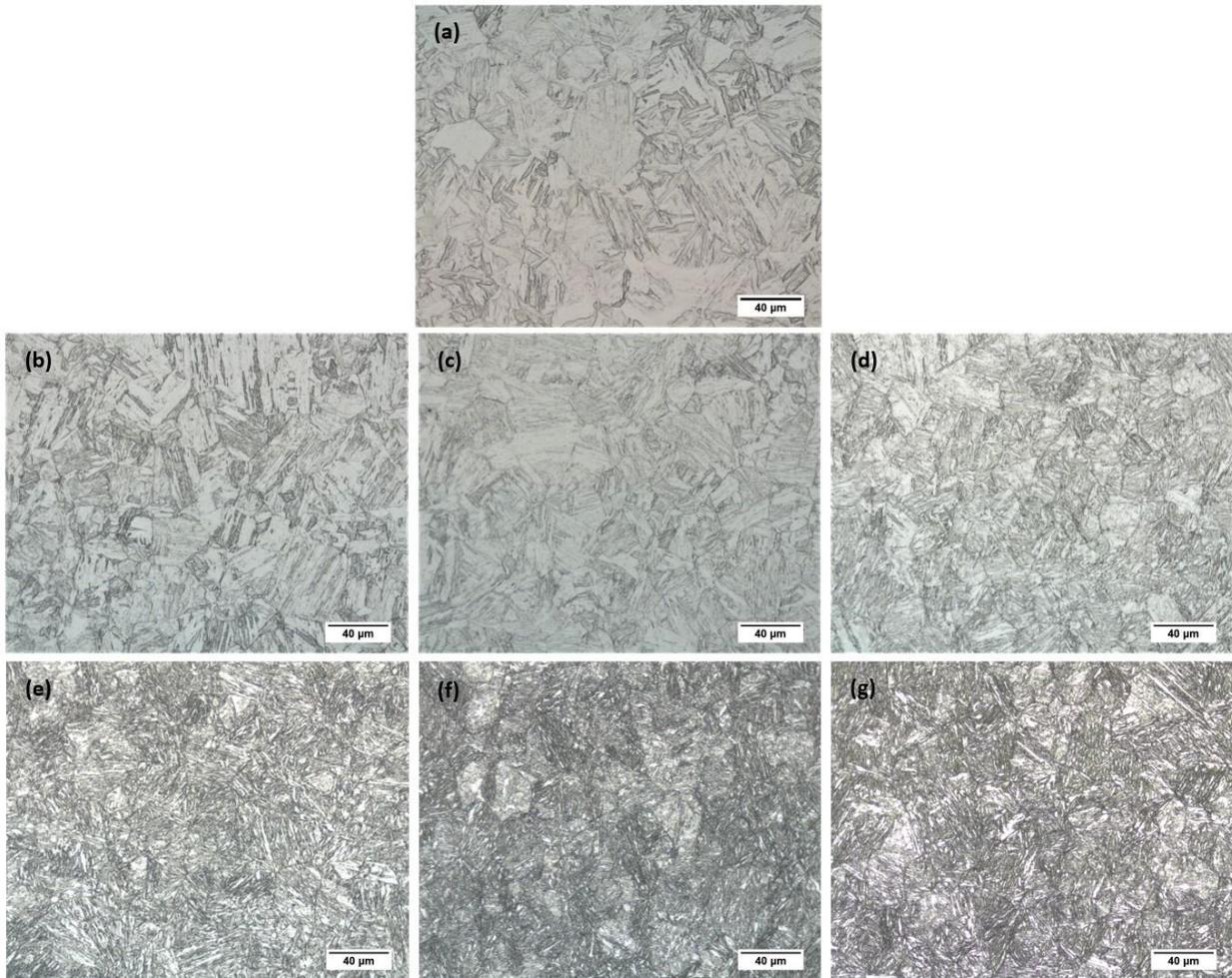


Figura 1: Micrografias do AISI 15 Cr (a) temperado, (b) revenido a 450°C, (c) revenido a 500°C, (d) revenido a 550°C, (e) revenido a 600°C, (f) revenido a 650°C e (g) revenido a 650°C por 2 h.

Logo, o tratamento térmico de revenimento foi importante porque ele tem o objetivo de fornecer energia suficiente ao sistema para permitir que os átomos de C supersaturados se difundam, de modo a segregarem nos contornos de grão da austenita retida e nas ripas de martensita, podendo até eventualmente se precipitarem na forma de carbeto. Dessa forma, o revenimento tende a produzir uma microestrutura dimensionalmente mais estável e de menor fragilidade denominada martensita revenida, de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC)^(3,4).

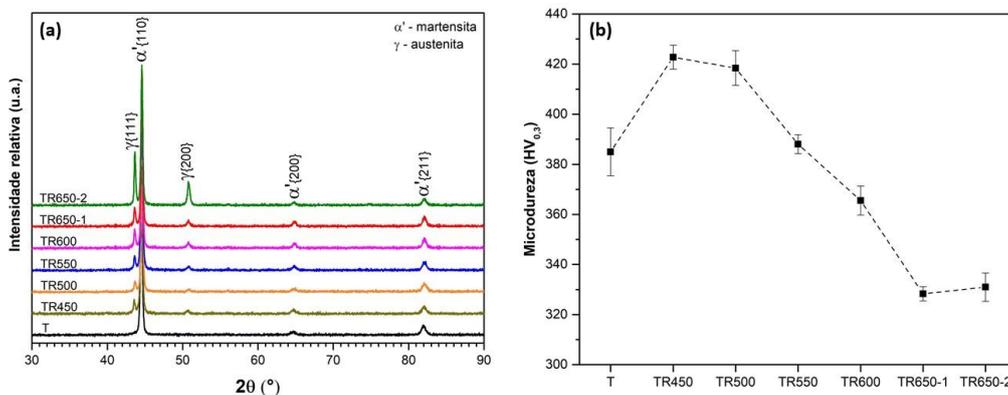


Figura 2: (a) Padrões de DRX obtidos do AISI 15 Cr e (b) medidas de microdureza Vickers em função do tratamento térmico.

Por sua vez, foi constatado pela análise de DRX que o aumento na temperatura e no tempo de revenimento provocou um aumento na intensidade dos picos característicos da fase austenítica (Figura 2a), o que acarretou em uma tendência de diminuição nos níveis de dureza do AISM 15 Cr (Figura 2b), já que a austenita apresenta menores níveis de dureza em relação à martensita. De acordo com a literatura, a realização de revenimentos acima da temperatura de início de formação da austenita (Ac_1) nos AISMs provoca não só um alívio nas tensões internas da martensita, mas também induz a formação de uma pequena fração de uma fase de austenita, de natureza metaestável, encontrada finamente dispersa nos contornos de grão da austenita prévia e entre as interfaces das ripas de martensita, denominada austenita reversa⁽⁸⁾.

Assim, embora a presença de austenita reversa não possa ser verificada por meio de microscopia óptica, esse aumento na intensidade dos picos característicos da fase austenítica e, conseqüentemente, a diminuição nos níveis de dureza desse material pode estar associada à formação dessa fase durante a aplicação do tratamento térmico de revenimento nesse material.

No que lhe concerne, através dos ensaios de DL-EPR da amostra de martensita temperada e das amostras de martensita revenida, foram obtidas as curvas de ativação e de reativação dessas amostras. Logo, através dessas curvas e por meio da equação (A), foi calculado o grau de sensitização das amostras (Figura 3).

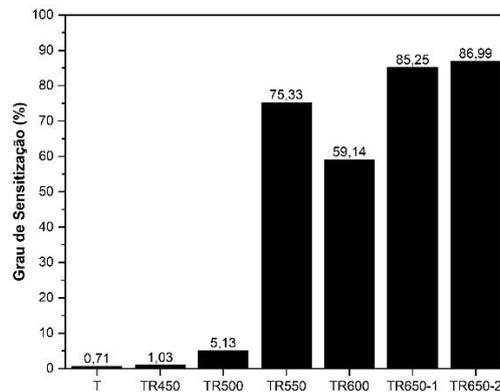


Figura 3: Grau de sensitização em função dos diferentes tratamentos térmicos.

Por fim, o grau de sensitização de uma amostra se refere ao nível de empobrecimento de Cr efetivo do material, especialmente nos sítios adjacentes aos eventuais precipitados de carbeto, nitreto e carboniteto de Cr, tornando essas regiões mais suscetíveis a sofrer corrosão. Geralmente, nos AISMs as regiões mais propícias à sensitização são a região dos contornos de grão da austenita prévia e a interface entre as ripas de martensita⁽⁹⁾.

CONCLUSÕES

Assim, foi possível constatar que o revenimento acima de 500 °C promoveu a formação de austenita reversa na microestrutura martensítica, o que contribuiu para uma redução nos níveis de dureza, além de precipitar carbeto rico em Cr, prejudicando a resistência à corrosão.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.613738/2021-00.

REFERÊNCIAS

1. BONAGANI, S. K.; BATHULA, V.; KAIN, V. Influence of tempering treatment on microstructure and pitting corrosion of 13 wt.% Cr martensitic stainless steel, *Corrosion Science*, vol. 131, n. September 2017, p. 340–354, 2018.
2. VAN DER WINDER, H.; TOUSSANIT, P.; COUDREUSE, L. Past, present and future of weldable supermartensitic alloys, In: *Supermartensitic Stainless Steels*, Bruxelas, Bélgica 2002. Anais... Bruxelas: Belgian Welding Institute, 2002, p. 9–13.
3. REED-HILL, R. E. *Princípios de metalurgia física*, 2ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
4. PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. *Phase transformations in metals and alloys*, 3ª ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2009.
5. AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS (ASTM), E92-17: Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials BT - Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials, vol. i, p. 1–27, 17AD.
6. SILVA, R. *et al.* New insights into the hardening and pitting corrosion mechanisms of thermally aged duplex stainless steel at 475 °C: A comparative study between 2205 and 2101 steels, *Journal of Materials Science & Technologies*, vol. 98, p. 123–135, 2022.
7. WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*, 1ª ed. São Paulo: EdUSP, 2003.
8. KIMURA, M.; MIYATA, Y.; TAYOOKA, T.; KITAHABA, Y. Effect of retained austenite on corrosion performance for modified 13% Cr steel pipe, *Corrosion*, vol. 57, n. 5, p. 433–439, 2001.
9. ALONSO-FALLEIROS, N.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I. G. S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests, *Corrosion*, vol. 55, n. 8, p. 769–778, 1999.

TEMPERING OF 15CR SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL: MICROSTRUCTURAL ASPECTS AND ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR

ABSTRACT

The supermartensitic stainless steels (SMSS) are a new class of stainless steels in development and consolidation as commercial products for the oil and gas industry. This material is marked by significant changes in the chemical composition of conventional martensitic stainless steels, such as the reduction of the C content to <0,02 %wt, combined with the addition of Ni and Mo. Recently, new alloys containing higher amounts of Cr have been developed (15 and 17 %wt), in order to improve the corrosion resistance properties, preserving the mechanical properties and high weldability of these steels. Thus, as the development of SMSSs is still very recent, several of their properties need to be investigated for a better understanding about them, as the case of the influence of tempering heat treatment on the corrosion resistance of this material. About this, the application of tempering heat treatment is very important for these stainless steels, because this heat treatment reduces the fragility of the martensite microstructure. In this way, the objective of this work was to characterize the microstructure of an SMSS 15 Cr and to evaluate the electrochemical corrosion behavior of this material, in function of different tempering conditions. Therefore, the samples were characterized by optical microscopy, X-ray diffraction (XRD) and measurement of Vickers microhardness. Finally, the electrochemical corrosion behavior was evaluated by the technique of double loop electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR).

Keywords: *supermartensitic; super 15Cr; tempering; sensitization; corrosion.*