

Análise da corrosão intergranular e dureza do aço AISI 420 temperado e revenido

Analysis of intergranular corrosion and hardness of steel AISI 420 quenched and tempered

RESUMO

Pedro Victorio Caetano Abrantes de Quadros

pedroquadros@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Paulo César Borges

pborges@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Elisiane Maria Berton

saneberton@yahoo.com.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

O aço inoxidável martensítico é aplicado em tubulações de óleo e gás, devido sua maior resistência à corrosão que aços carbono. Suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão são aprimoráveis com tratamentos térmicos. Portanto, neste trabalho foi estudado o revenido a 250, 350 e 450 °C, para avaliar sua influência na dureza e resistência à corrosão intergranular. Primeiramente, foi realizada a têmpera a 1050 °C e o revenimento das amostras. Foi feita a análise microestrutural e o ensaio de dureza em todas as condições. Somente as peças revenidas passaram por teste de corrosão, usando a técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR). Para determinar o grau de sensibilização (DOS), o qual avalia a corrosão intergranular das amostras revenidas, o cálculo foi realizado utilizando o número de tamanho de grão e os valores de carga durante a ativação e reativação das curvas de corrosão. Os resultados apontaram aumento na dureza do material após a têmpera. Com o revenimento, quanto mais alta foi a temperatura, maior foi a redução de dureza e a intensidade da corrosão intergranular. Além disso, o DOS apontou sensibilização nas amostras revenidas a 350 e 450 °C.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão intergranular. DL-EPR. Grau de sensibilização.

ABSTRACT

Martensitic stainless steel is applied to oil and gas pipes, due to its greater resistance to corrosion than carbon steels. Its mechanical properties and corrosion resistance are upgradeable through heat treatments. Therefore, in this work, tempering at 250, 350 and 450 °C was studied to evaluate its influence on hardness and resistance to intergranular corrosion. First, quenching at 1050 °C and tempering of the samples were realized. Microstructural analysis and hardness testing were performed in all conditions. Only the tempered samples were passed by corrosion tests, using the double loop electrochemical potentiodynamic reactivation (DL-EPR). To determinate the degree of sensitization (DOS), which evaluates intergranular corrosion of the tempered samples, the calculation was performed using the number of grain size and the charge values during activation and reactivation from the corrosion curves. Results showed an increase on the hardness of the material after quenching. With tempering, the higher the temperature, the higher the reduction in hardness and the intensity of intergranular corrosion. In addition, DOS indicated sensitization only on samples tempered at 350 and 450 °C.

KEYWORDS: Intergranular corrosion. DL-EPR. Degree of sensitization.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis martensíticos são utilizados em plataformas offshore e em tubulações de óleo e gás, por apresentar maior resistência à corrosão que aços carbono devido a presença de elementos inibidores de corrosão, como o níquel, o molibdênio e principalmente o cromo. Além disso, sua aplicação na indústria petrolífera é uma alternativa economicamente viável por ser menos custosa quando comparada à produção e ao uso de aços inoxidáveis duplex (Mesquita *et al.*, 2014; e Macedo, 2016).

O tratamento térmico de têmpera fornece um aumento não só da resistência mecânica, como também da resistência à corrosão do aço inoxidável martensítico AISI 420 (Macedo *et al.*, 2016), devido à formação de martensita e à dissolução dos carbonetos esferoidizados presentes no aço, o que aumenta o teor de carbono e cromo na matriz do material. Contudo, quando temperado, observa-se altas tensões residuais e uma queda na ductilidade e tenacidade do aço, inviabilizando seu uso. Por isso é necessário realizar o tratamento de revenimento, o qual corrige os problemas provenientes da têmpera por meio da transformação da martensita em martensita revenida (Chiaverini, 1977).

Porém, vale ressaltar que, apesar do tratamento térmico de revenimento resolver a questão da fragilidade resultante da têmpera e aumentar a vida útil e o campo de aplicações de um aço temperado, o revenido em temperaturas a partir de 450°C, para a maioria dos aços inoxidáveis, acarreta uma redução da dureza e resistência à corrosão do material. Logo, o material se torna vulnerável à corrosão intergranular como consequência da sensitização. De modo geral, a sensitização é o fenômeno que leva à precipitação de carbonetos de cromo de preferência na região dos contornos de grão, o que provoca o empobrecimento de cromo na matriz, reduzindo a resistência à corrosão do material (Lim *et al.*, 1993).

Para os ensaios de corrosão intergranular, geralmente é usada a técnica de imersão. Entretanto, ao buscar uma maior rapidez, essa análise pode ser feita por técnicas eletroquímicas como a reativação eletroquímica potenciostática de ciclo simples (*Single Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation - SL-EPR*) ou a de ciclo duplo (*Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation - DL-EPR*). Este segundo método apresenta maior reprodutibilidade e exige somente lixamento até a granulometria #100, diferentemente do primeiro, que necessita de polimento de até 1 μ (Serna-Giraldo, 2006). Dessa forma, o DL-EPR foi optado para o estudo.

Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo avaliar a influência das temperaturas de revenido a 250°C, 350°C e 450°C na dureza e na corrosão intergranular, por meio da técnica de DL-EPR, do aço inoxidável martensítico AISI 420 temperado.

MATERIAL E MÉTODOS

O aço inoxidável usado no trabalho foi o martensítico AISI 420, obtido na forma de cilindros. Sua composição química está presente na Tabela 1. Primeiramente o material foi cortado em peças cilíndricas com espessura média de 5 mm. Na sequência, as peças foram lixadas até a lixa de granulometria #600 antes da realização dos tratamentos térmicos.

Tabela 1 – Composição química em porcentagem de peso do aço inoxidável martensítico AISI 420

Elemento	C	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	Si
Porcentagem	0,305	12,21	0,077	0,330	0,025	0,380	0,019	0,330

Fonte: Severo (2017)

Para a formação da martensita, as amostras passaram pelo tratamento térmico de têmpera a 1050 °C por um período de 30 minutos em banho de sal, para evitar a descarbonetação do material. Depois as peças foram revenidas em três diferentes temperaturas de 250 ± 10 °C, 350 ± 10 °C e 450 ± 10 °C durante 1 hora, com o intuito de aliviar as tensões residuais resultantes da têmpera.

A fim de analisar as transformações ocorridas na microestrutura do aço AISI 420 após os tratamentos térmicos de têmpera e revenimento, as peças foram caracterizadas metalograficamente, onde passaram pelo corte, embutimento, lixamento, polimento e foram submetidas ao ataque químico para revelar as microestruturas com o reagente Villela por 35 segundos.

Os perfis de dureza foram obtidos por medição Vickers, utilizando um microdurômetro *Shimadzu Microhardness Tester* modelo HMV-2. Foram realizados, em cada amostra, oito medidas diferentes em corte transversal, sendo que a carga aplicada foi de 50 Kgf com uma duração de 10 segundos.

Já para a avaliação da resistência à corrosão intergranular, as peças revenidas foram submetidas a testes, em triplicata, de sensitização por meio do método de DL-EPR. Para a realização dos ensaios, utilizou-se uma célula eletroquímica com uma região de contato de raio igual a 4mm (Berton, 2017). Os eletrodos usados foram os eletrodos de referência de prata-cloreto de prata, o contra-eletródo de grafite e a própria amostra, que atuou como eletródo de trabalho. A solução eletrolítica utilizada para o teste foi o H₂SO₄ (ácido sulfúrico) 0,5 mol/L, com um volume de 80 ml para cada ensaio. Os parâmetros usados no software eletroquímico PSTrace para a técnica de DL-EPR estão de acordo com a norma ISO 12732 (2008). Primeiramente as amostras passaram por um pré-tratamento por 180s com uma tensão de -0,3 V. O tempo de OCP (*Open-Circuit Potential*) foi de 300 s e a velocidade de varredura foi igual a 1,67 mV/s (6 V/h). A região de varredura iniciou no E_{corr} (potencial de corrosão) *versus* OCP de cada condição estudada, até um potencial dentro da região de passivação, no caso, em todos os testes o valor de retorno foi de 0,6 V. Todos os testes foram realizados em triplicatas, para verificar a reprodutibilidade dos dados, sendo que cada peça foi lixada novamente, na lixa de granulometria #600, logo antes de cada ensaio. Antes e após os testes eletroquímicos as peças foram limpas por banho de ultrassom em álcool.

As análises micrográficas, após os testes de sensitização para a avaliação da corrosão intergranular, foram realizadas com auxílio de um Microscópio Ótico com lentes de ampliação de 100 e 1000x.

Por meio das curvas dos ensaios de reativação potenciodinâmica, obteve-se o gráfico da corrente pelo potencial, que pode ser plotado em um gráfico de carga pelo tempo, do qual podem ser retirados os valores das cargas durante a reativação (Q_r) e ativação (Q_p). Na sequência, foi possível analisar o grau de sensitização, ou também denominado por DOS (*Degree of Sensitization*) do aço.

A norma ISO 12732 (2008) afirma que, para grãos sensitizados, deve-se considerar o número de tamanho de grão (G). Logo, foi usada a Equação 1 para a determinação do DOS, fornecida pela norma, que faz o uso do G e das cargas Q_r e Q_p :

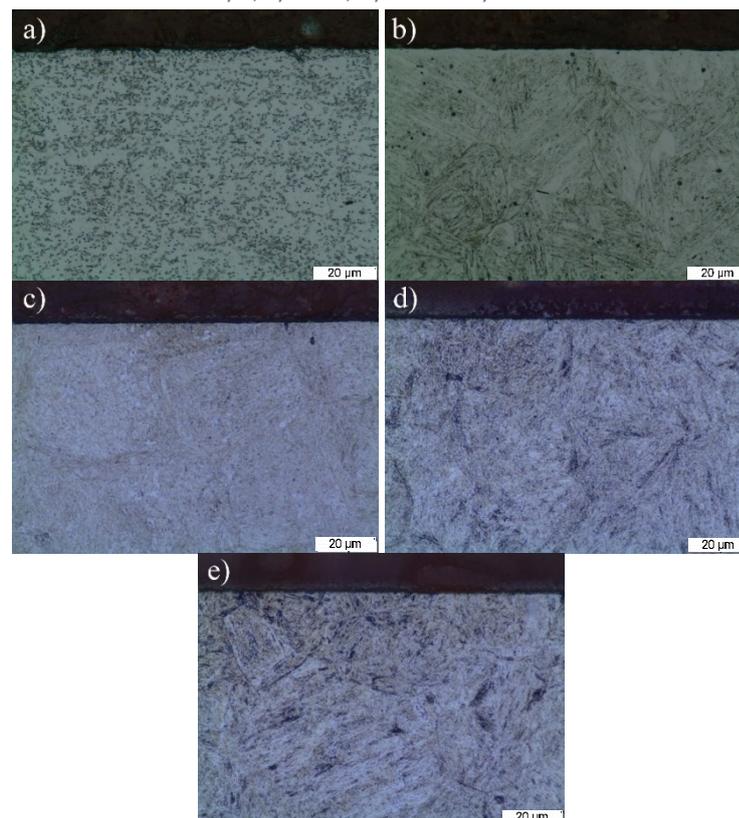
$$DOS = \left(\frac{Q_r}{Q_p}\right) GBA = \frac{Q_r}{Q_p \times 10^{-3} \times \sqrt{2^{G+5}}} \quad (1)$$

Para a obtenção do número de tamanho de grão (G), foi feita a medição média da área dos grãos da austenita que deu origem à martensita. Então, foi obtido o valor aproximado do número de tamanho de grão ASTM por meio de interpolação com os dados da norma ASTM E112-12 (2013).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As microestruturas do aço AISI 420 em seu estado de fornecimento (ST), após a têmpera (T) e os revenimentos a 250 °C (R250), 350 °C (R350) e 450 °C (R450) podem ser visualizadas na Figura 1.

Figura 1 – Microestrutura com ampliação de 1000x do aço AISI 420 nas condições: a) ST, b) T, c) R250, d) R350 e e) R450



Fonte: Autoria própria (2019).

Com base nas imagens, observa-se que a amostra sem tratamento (Figura 1 - a) possui uma matriz ferrítica com carbonetos esferoidizados. Já após a têmpera (Figura 1 - b), nota-se a presença de agulhas de martensita. Para o revenido na temperatura de 250 °C (Figura 1 - c), ainda pode-se observar a presença de martensita com ripas bem finas. Ademais, para as amostras R350 (Figura 1 - d) e

R450 (Figura 1 - e), espera-se uma maior precipitação e o coalescimento da cementita, conforme relatado nos estudos de Silva e Mei (1988) para aços tratados em temperaturas superiores a 350 °C.

Os resultados obtidos pelos ensaios de dureza podem ser observados na Tabela 2:

Tabela 2 – Dureza Vickers do aço inoxidável martensítico AISI 420

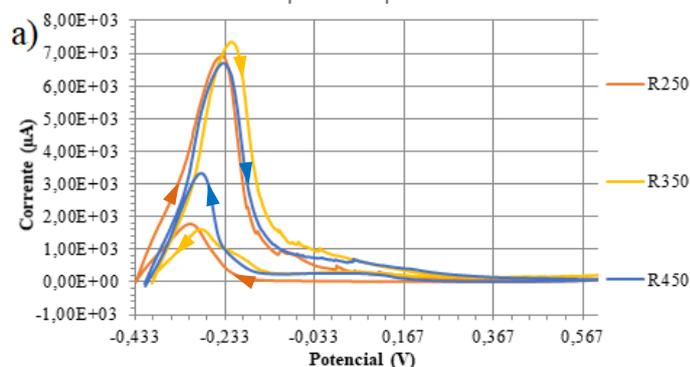
Amostra	Dureza (HV)
ST	184 ± 19
T	627 ± 29
R250	579 ± 45
R350	587 ± 44
R450	537 ± 36

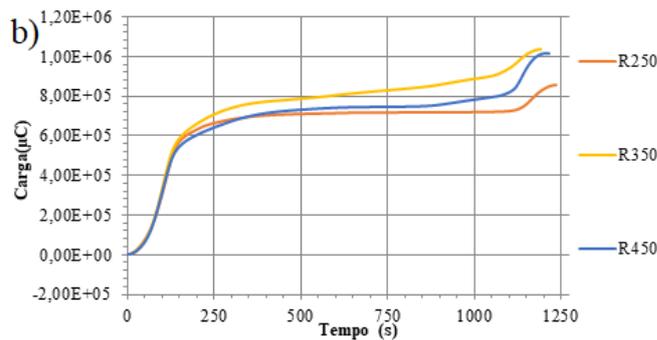
Fonte: Autoria própria (2019).

Comparando os resultados de dureza Vickers apresentados na Tabela 2, é possível observar um aumento da dureza após o tratamento de têmpera no aço (627 HV) quando comparado com a amostra sem tratamento (ST) (184 HV) que ocorre devido a transformação da fase ferrita para martensita. No entanto, com o revenido, ocorre uma redução na dureza das peças. Isso ocorre, pois o revenimento é um tratamento térmico aplicado para reduzir a fragilidade proveniente da têmpera, transformando a martensita em martensita revenida, e causando, assim, um alívio das tensões residuais presentes no material, as quais são responsáveis por parte da dureza. Ocorre uma queda acentuada na dureza do material principalmente em temperaturas de revenido acima de 400 °C (Lim *et al.*, 1993). O mesmo efeito foi observado para as condições em estudo, onde a amostra R450 apresentou o menor valor de dureza entre as demais condições revenidas.

As curvas obtidas pelos testes de corrosão podem ser visualizadas na Figura 2. Dessas curvas foi possível retirar os valores das cargas (Figura 2 - b) durante a ativação e reativação, os quais estão apresentados na Tabela 3, junto com os valores do número de tamanho de grão G e os resultados da Equação 1, para o estudo do DOS.

Figura 2 – Curvas dos ensaios de corrosão de DL-EPR: a) corrente pelo potencial e b) carga pelo tempo





Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 3 – Valores de carga e corrente dos testes de corrosão, número de tamanho de grão e resultados das equações para determinação do DOS

Amostra	G	Qr (C)	Qp (C)	DOS
R250	6	0,141	0,711	4,382
R350	6	0,233	0,801	6,427
R450	6	0,362	0,739	10,824

Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando os resultados do cálculo do DOS, que leva em consideração o tamanho de grão (G), é notável que o aumento na temperatura do revenimento resultou em um aumento do grau de sensitização. Isso se deve ao fato de que maiores temperaturas de revenido favorecem uma maior precipitação de carbonetos de cromo, logo a resistência à corrosão do material tende a diminuir.

Para a classificação do DOS das condições revenidas estudadas, a ISO 12732 (2008) fornece uma tabela de acordo com os valores da Equação 1. Segundo a ela, se o resultado for menor que 5, o aço não está sensitizado, se estiver entre 5 e 20, está parcialmente sensitizado e se for superior a 20, está sensitizado. A Tabela 4 indica o grau de sensitização do aço estudado comparando os dados da norma.

Tabela 4 – DOS do aço inoxidável martensítico AISI 420 segundo o valor de DOS

Amostra	DOS	Classificação
R250	4,382	Não sensitizado
R350	6,427	Parcialmente sensitizado
R450	10,824	Parcialmente sensitizado

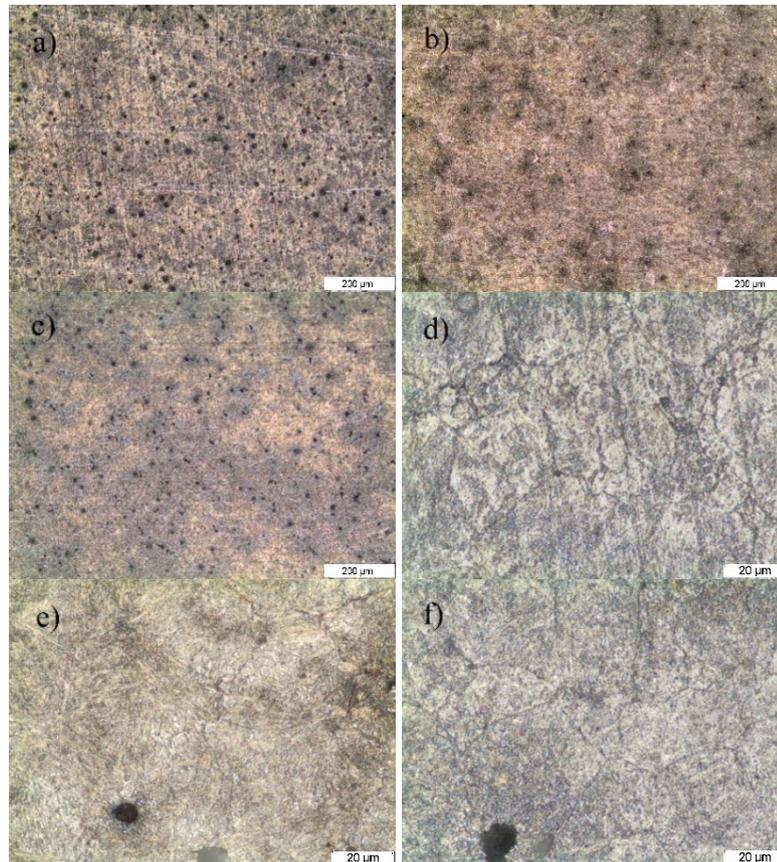
Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com a classificação dada pela norma e com os dados apresentados na Tabela 4, observa-se que a amostra R250 foi a que apresentou o menor valor do grau de sensitização, tendo um resultado entre 0 e 5, portanto essa foi a única condição que não estava sensitizada. Mas, as outras condições estudadas resultaram em valores entre 5 e 20, logo, ambas são classificadas como parcialmente sensitizadas. Contudo, como a amostra R450 obteve o DOS maior do que a da peça R350, pode-concluir que o revenimento a 450 °C resultou em um aumento da sensitização em relação ao revenido a 350 °C.

Vale ressaltar que a norma ISO 12732 (2008) diz ser necessária a avaliação das micrografias ópticas para uma melhor análise do DOS. Por isso, foi realizada a

microscopia óptica da região atacada durante os testes de corrosão nas ampliações de 100x e 1000x, conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 – Micrografias da região atacada após ensaio de corrosão na ampliação de 100x das amostras: a) R250, b) R350 e c) R450 e na ampliação de 1000x das peças: d) R250, e) R350 e f) R450



Fonte: Autoria própria (2019).

Além dos contornos de grãos sensitizados, também foi possível notar a formação de pites nas três condições de revenimento estudadas. Embora a R250 apresente alguns contornos dos grãos bem destacados, os valores obtidos pelos cálculos ainda não classificam esta condição como sensitizada. Contudo, a formação de pites superficiais ocasionados pelo meio eletrolítico, potencial aplicado e tempo de exposição também tornou esta amostra fragilizada.

CONCLUSÕES

Pode-se inferir que o tratamento térmico de têmpera forneceu um ganho de dureza ao aço AISI 420. Propriedade essa que se reduziu com o revenimento, de forma mais acentuada para a temperatura de revenido igual a 450 °C.

Além disso, com os testes de corrosão, conclui-se que há uma elevação do DOS conforme a temperatura do tratamento de revenimento foi maior de acordo os resultados de DOS. Assim como também pode-se afirmar que além da formação de corrosão intergranular, o aço AISI 420 é susceptível à formação de pites, o que indica uma piora na resistência a corrosão deste material para o meio em estudo.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos são feitos às instituições que forneceram a bolsa de estudo, CAPES e CNPq, à UTFPR por permitir o uso dos laboratórios e equipamentos para o desenvolvimento do trabalho e ao grupo de pesquisa do LabCorr.

REFERÊNCIAS

ASTM American Society for Testing and Materials: **ASTM E112-12. Standard test methods for determining average grain size.** ASTM International, 27 p., 2013.

BERTON, E. M. **Efeito das temperaturas de têmpera e de revenido na resistência à corrosão da camada martensítica de alto nitrogênio produzida por SHTPN sobre o aço AISI 409.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

Disponível em:

http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/958/1/CT_PPGEM_M_Berton%20c%20Elisiane%20Maria_2014.pdf. Acesso em: 16 jun. 2019.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos.** 4. ed. São Paulo: ABM, 1977.

ISO International Organization for Standardization: **ISO 12732. Corrosion of metals and alloys - Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal's method).** Afnor, 22 p., 2008.

LIM, L. C.; *et al.* Tempering of AISI 403 stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 171, n. 1-2, p. 13-19, nov. 1993. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/092150939390388U>.

Acesso em: 16 jun. 2019.

MACEDO, M. M. **Influência do tratamento térmico de revenimento na tenacidade à fratura dinâmica e na tenacidade à fratura assistida pelo ambiente de um aço inoxidável martensítico AISI 420.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em:

<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/156481/001016182.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 jun. 2019.

MESQUITA, T. J.; *et al.* Corrosion and metallurgical investigation of two supermartensitic stainless steels of oil and gas environments. **Corrosion Science**, v. 81, p. 152-161, abr. 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010938X13005908?via%3Dihub>. Acesso em: 16 jun. 2019.

SERNA-GIRALDO, C. A. **Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização.** 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em:
<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-15092006-162751/publico/CarlosAugustoSernaGiraldo.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2019.

SEVERO, F. S. **Comportamento à erosão por cavitação do aço inoxidável martensítico AISI 420 cementado por plasma a baixa temperatura.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017. Disponível em:
<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/57627/R%20-%20D%20-%20FABIANE%20DA%20SILVA%20SEVERO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 jun. 2019.

SILVA, A. L. V. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais.** 2. ed. São Paulo: Eletrometal S. A. Metais Especiais, 1988.