

## **Efeito do Tratamento Térmico na Microestrutura e Resistência à Corrosão da Liga 12Cr1,8Ni0,1C**

N. A. MARIANO; J. P. MUROLO

Universidade São Francisco, USF, Itatiba, SP, Brasil  
e-mail: [neide.mariano@saofrancisco.edu.br](mailto:neide.mariano@saofrancisco.edu.br), [joapaulo.murolo@uol.com.br](mailto:joapaulo.murolo@uol.com.br)

---

### **RESUMO**

Os aços inoxidáveis martensíticos com no máximo de 11,5% em peso de cromo apresentam estrutura austenítica a elevadas temperaturas (950-1000°C), que se transforma em martensítica quando resfriado convenientemente até temperatura ambiente. Porém, o controle dos ciclos térmicos utilizados nos tratamentos térmicos de têmpera e de revenimento é de extrema importância, pois estudos têm mostrado que as perdas da resistência mecânica e da corrosão dessas ligas podem ser atribuídas à precipitação de carbonetos durante o revenimento. Os resultados obtidos poderão contribuir de maneira significativa no entendimento e resolução de problemas vinculados ao controle da produção desses aços. Essas ligas são utilizadas como matéria prima para a construção de turbinas, carcaça e rotores de bombas e equipamentos empregados na exploração e extração de petróleo. Este trabalho teve como objetivo caracterizar a microestrutura de um aço inoxidável martensítico, nas condições bruta de fusão e tratado termicamente, e determinar as propriedades mecânicas e de corrosão, após o tratamento térmico.

**Palavras chaves:** aço inoxidável martensítico, corrosão, polarização anódica.

---

## **Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Corrosion Resistance of the 12Cr1,8Ni0,1C Alloy**

### **ABSTRACT**

The martensitic stainless steels CA15 with 11.5 weight percent maximum in chromium present austenitic structure to high temperatures (950–1000°C), that is transformed in martensitic when properly cooled until room temperature. However, the thermal cycles control used in quenching and tempering thermal treatment are extremely important because studies have been showed that the mechanical resistance and the corrosion losses in these alloys can be assigned to carbides precipitation during the tempering. The results can contribute significantly to understand and solve problems entailed to the production control of these steels. These alloys are used as raw material for turbines, pump case and pump rotors production and equipments applied to petroleum exploration and extraction. This work has the objective of characterizing as cast and heat-treated martensitic stainless steel microstructure and determining the mechanical and corrosion properties after heat treatment.

**Keywords:** martensitic stainless steel, corrosion, anodic polarization.

---

## **1 INTRODUÇÃO**

Desde a descoberta dos aços inoxidáveis, por volta de 1912, muitas modificações tanto na composição química como na microestrutura, propriedades mecânicas e físicas foram pesquisadas, com o intuito de melhorar seu desempenho quanto à resistência mecânica, resistência à corrosão, resistência ao desgaste, soldabilidade e aplicabilidade [1, 2].

O setor de produção e instalação de equipamentos para a indústria de extração de petróleo tem utilizado, de forma crescente, os aços inoxidáveis martensíticos, pois estão se tornando uma alternativa prática e econômica para substituir os aços carbono e parte dos inoxidáveis duplex, na linha de escoamento nas indústrias de petróleo, principalmente devido à combinação de suas propriedades mecânica e de resistência à corrosão em meios aquosos contendo íons cloreto e CO<sub>2</sub> [3-5].

Os aços inoxidáveis martensíticos são essencialmente ligas Fe-Cr-C, com possibilidade de adições de outros elementos de liga, tais como: Ni, Mo, Ti, N, Cu, Si, Mn, Al, Nb, W e outros. Porém, o que os

difere, é a presença de elementos gamagênicos, que permite a formação da fase austenita ( $\gamma$ ) e, portanto, a transformação martensítica. A microestrutura é determinada principalmente pelo percentual de cromo que pode variar de 12 a 17%, de carbono que pode atingir até 1,2% e pelo tratamento térmico realizado.

Entretanto, as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão podem ser seriamente prejudicadas em função da precipitação de fases complexas (em geral ricas em cromo), na temperatura de serviço ou durante o seu processamento, assim, os ciclos térmicos ao qual esses aços estão submetidos devem ser realizados sob um controle absoluto.

O tratamento térmico consiste em uma têmpera seguida de um revenido simples ou duplo, cujas condições são otimizadas para conceder ao aço a resistência mecânica, dureza e tenacidade necessárias, sendo que os principais parâmetros envolvidos são: taxa de aquecimento e resfriamento, temperatura e tempo de austenitização e ciclos térmicos de revenido [6-8].

Os aços inoxidáveis martensíticos geralmente são austenitizados entre 950-1200°C, (acima da temperatura inicial da transformação austenítica, Ac3), temperaturas na qual, ocorre a dissolução de carbonetos e a decomposição da ferrita delta, oriunda do material de bruta fusão. A temperatura de austenitização não deve ser muito baixa, pois pode diminuir o valor de tenacidade, devido a não dissolução dos carbonetos e também não deve ser muito alta, para evitar o crescimento acentuado dos grãos austeníticos. Assim o objetivo é obter uma martensita homogênea, com excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.

O tratamento de revenido é realizado após a obtenção da estrutura martensítica e tem por objetivo aumentar a tenacidade e ductilidade do aço. A transformação martensítica ocorre em diferentes temperaturas e depende da composição química da liga. Temperaturas de revenimento entre 450-600°C podem prejudicar tanto a resistência ao impacto como a resistência à corrosão, esse fato pode ser atribuído à precipitação de carbonetos, nitretos, sulfetos, após o resfriamento à temperatura ambiente e o mecanismo envolvido é semelhante ao da sensitização, que ocorre nos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos [9-11].

A liga estudada neste trabalho foi do tipo 12Cr1,8Ni0,1C e geralmente é empregada na fabricação de componentes de bombas, utilizadas na exploração de petróleo em ambiente marinho e serviços que necessitam de materiais com características de resistência à corrosão associada à resistência mecânica e ao desgaste. E este trabalho teve como objetivo caracterizar a microestrutura, via microscopia ótica e eletrônica de varredura, nas condições bruta de fusão e tratado termicamente, assim como determinar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão após os tratamentos térmicos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 apresenta a composição química nominal da liga, obtida de acordo com a norma ASTM A743/A743M [12, 13], a partir do material fundido e vazado em moldes de areia aglomerada com resina fenólica-uretânica, em forma de blocos tipo quilha. A liga foi recebida na condição bruta de fusão, na forma de corpos de prova cilindro, apresentando diâmetro de aproximadamente 5cm e comprimento de 25cm.

**Tabela 1:** Composição química nominal do aço inoxidável martensítico em (% peso)

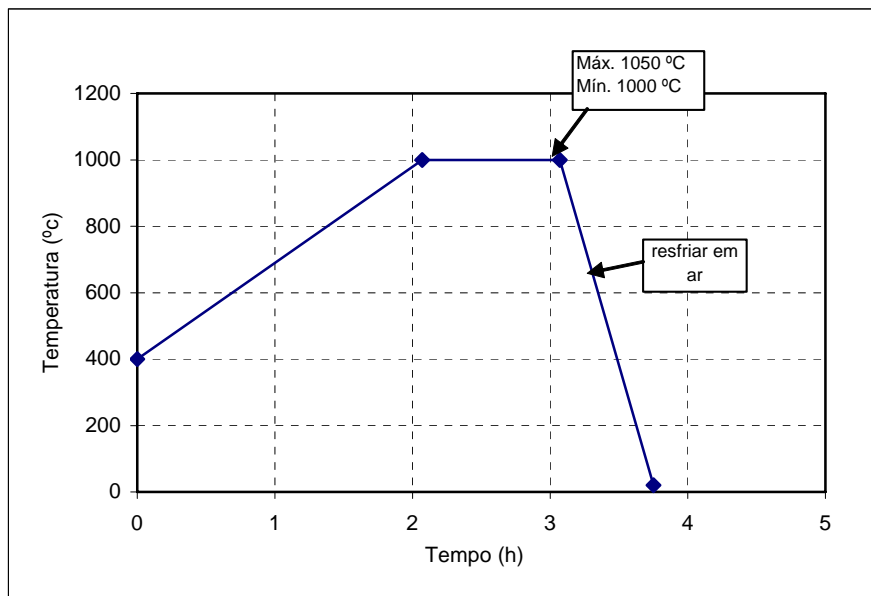
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	V
0,1	0,93	0,66	0,026	0,014	12,64	0,31	1,84	0,05	0,05

Os corpos de prova foram tratados termicamente nas condições: austenitização por uma hora entre 1000-1050°C, seguido de resfriamento ao ar e revenimento entre 680-700°C por dez horas, também seguido de resfriamento ao ar, as Figuras 1a e 1b mostram o ciclo térmico utilizado.

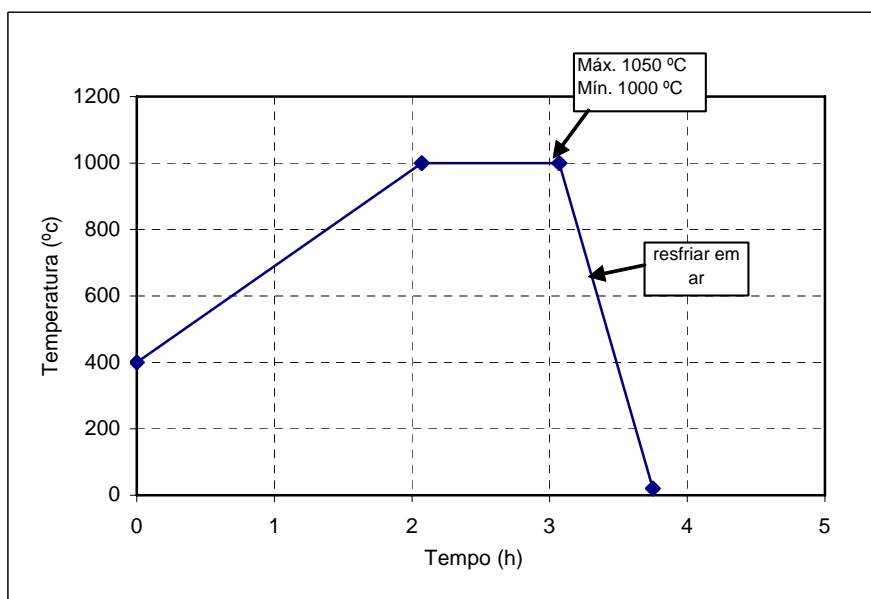
As amostras foram caracterizadas por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), nas condições bruta de fusão e após tratamento térmico final, para avaliar a morfologia da microestrutura. Para revelar a microestrutura foi utilizado um ataque químico por imersão a temperatura ambiente e o reagente químico empregado foi o Vilella (50ml de HCl e 10g de ácido pícrico em 1000ml de álcool etílico).

Os parâmetros mecânicos: limite de resistência à tração ( $\sigma_R$ ), limite de escoamento para 0,2% de deformação ( $\sigma_E$ ), deformação total no alongamento ( $\epsilon_t$ ) e redução de área (RA), foram obtidos através de ensaios de tração para o material na condição após os tratamentos térmicos. Os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente, conforme a norma ASTM A370-97a [14], utilizando uma máquina Universal de ensaios marca EMIC, modelo MEM 10000 – Ns 044, com célula de carga de 10kg e velocidade do travessão da máquina foi de 2 mm/minuto. Os corpos de prova utilizados foram de geometria cilíndrica (diâmetro 5,0mm $\pm$ 0,05 e seção útil 55,0mm $\pm$ 0,1) e usinados na seção longitudinal do cilindro.

As medidas de dureza foram realizadas segundo a norma ASTM E92-82 [15] em escala Rockwell C (HRC), com ponta de diamante, num durômetro unidirecional, marca Prasis, modelo DHT-01. Foram realizadas cinco impressões sobre a superfície das amostras nas seções longitudinal e transversal, nas condições bruta de fusão e tratado termicamente, e foi observado que não ocorreu variação significativa nos valores obtidos, devido a uniformidade da microestrutura nessas seções.



(a)



(b)

**Figura 1:** Tratamento térmico realizado na liga. (a) austenitização; (b) revenimento. Ambos com posterior resfriamento ao ar.

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando a técnica eletroquímica, através das curvas cíclicas de polarização anódica potenciodinâmica, essas curvas foram obtidas varrendo o potencial a uma velocidade constante e igual a 1mV/s. E foi usado um eletrodo de calomelano saturado como referência e um contra-eletrodo de platina.

Os corpos de prova foram usinados na forma cilíndrica, com um diâmetro de 8mm e espessura de aproximadamente 3mm, em seguida foram embutidos em resina poliéster de cura a frio, o acabamento superficial das amostras foi realizado com lixas de granulometria entre 240 e 1000mesch.

A resistência à corrosão foi avaliada em meio marinho sintético com 20.000 e 80.000ppm de concentração de íons de cloreto e temperatura ambiente. As soluções foram preparadas de acordo com a norma ASTM D1141 [16], os corpos de prova foram submetidos a esses meios sob duas condições: solução com aeração natural (pH  $7,6 \pm 0,1$ ) e solução saturada com  $\text{CO}_2$  (pH  $5,1 \pm 0,1$ ).

Neste método, mudanças na densidade de corrente em função do potencial podem ser medidas, iniciando no potencial de corrosão e varrendo no sentido de potenciais mais nobres e então, retornando no sentido do potencial de corrosão, a partir do qual se podem distinguir os potenciais  $E_{\text{pite}}$  e  $E_{\text{proteção}}$  [17].

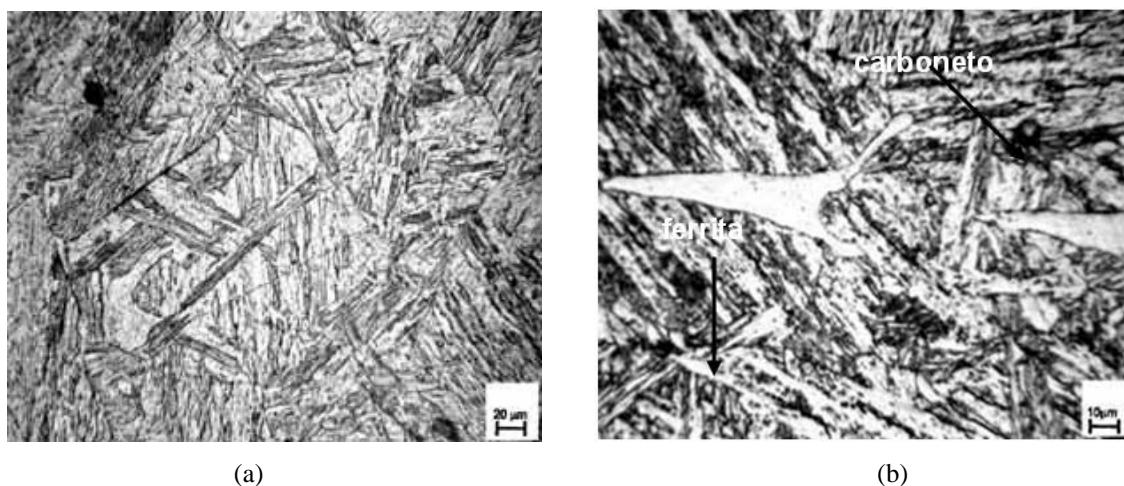
No valor do  $E_{\text{pite}}$  ocorre um brusco aumento da corrente devido à nucleação de pites, diminuindo-se o potencial, obtém-se o  $E_{\text{proteção}}$ , que é o potencial abaixo do qual nenhum pite se forma e ocorre a passivação do pite [18]. Convencionou-se então que o valor do potencial de pite é aquele no qual a densidade de corrente aumenta acentuadamente, praticamente sem variação de potencial. O potencial de proteção considerado o potencial do ponto onde a curva é interceptada após a reversão da varredura do potencial.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra que a morfologia da microestrutura da liga na condição bruta de fusão, obtida por microscopia ótica, não apresenta variação nas seções transversal e longitudinal do corpo de prova. Além disso, notam-se ilhas de ferrita delta em dispersão e com prováveis carbonetos precipitados em contornos de grãos. A Figura 2b também mostra a presença de defeitos de fundição como micro-rechupes espalhados pela matriz.

No que se refere à quantidade de ferrita delta no material fundido, sabe-se que com o decréscimo da velocidade de resfriamento há um maior tempo para a ferrita se decompor, transformando-se em austenita e, por conseguinte em martensita, mantendo-se na ordem de 5%.

Dessa forma, depois que a solidificação foi completada, a microestrutura desse aço foi constituída de martensita macia com pequenas quantidades de ferrita delta e em proporções menores de carbonetos, essas fases também foram observadas por BILMES [19].



**Figura 2:** Micrografia da liga na condição bruta de fusão, obtida por microscopia ótica. Ataque químico Villela. (a) seção transversal do corpo de prova; (b) seção longitudinal do corpo de prova.

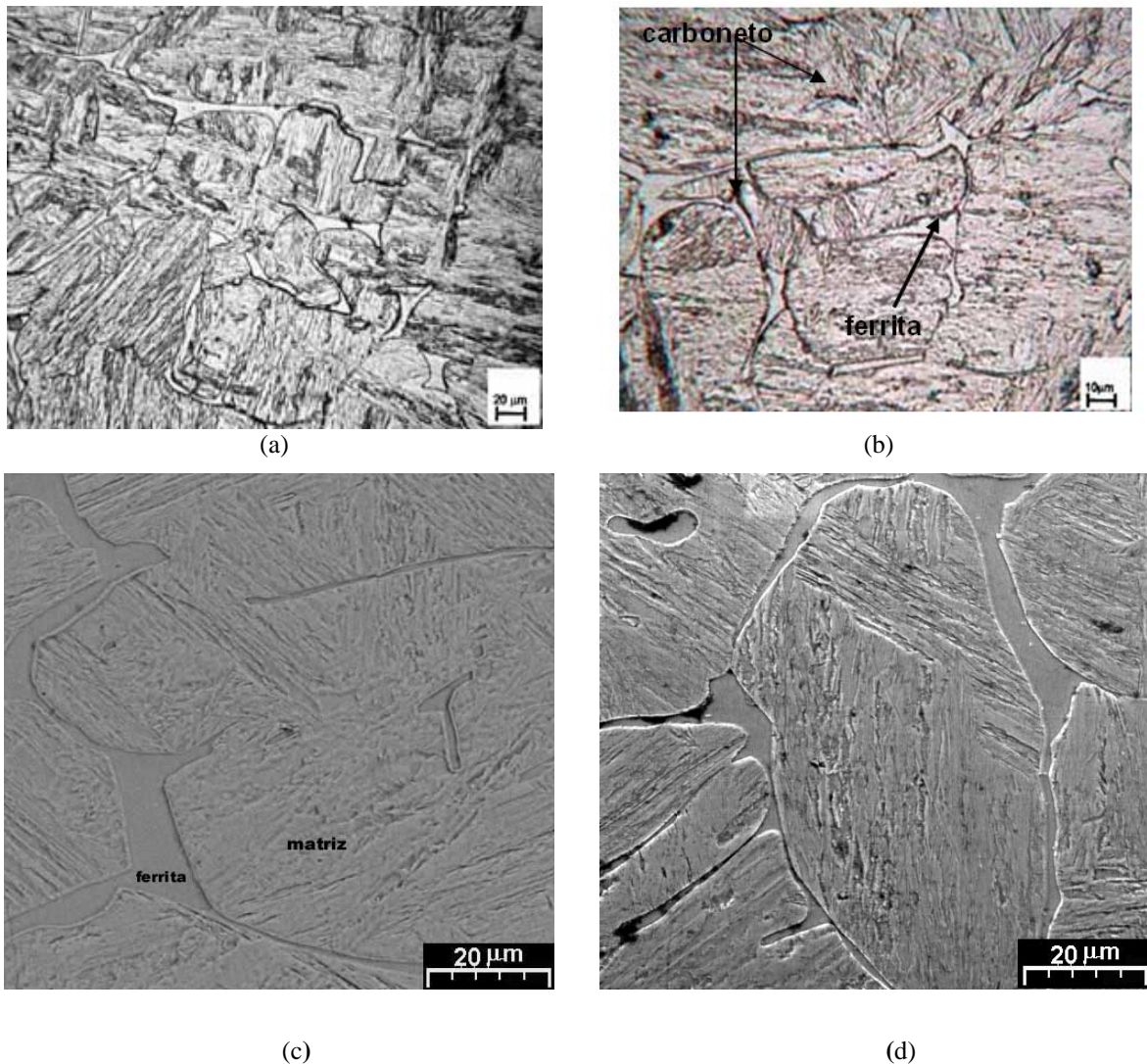
A presença de ferrita delta, de uma maneira geral, nos aços inoxidáveis, está associada a menores valores de tenacidade, apesar da ferrita ser dúctil e tenaz, ela quase não dissolve carbono em sua matriz e durante um resfriamento mais lento pode formar precipitados em seu contorno, sendo esta na verdade, a principal razão que leva a diminuir a tenacidade do material.

A Figura 3 mostra as micrografias da amostra na condição tratada termicamente, obtida por microscopia ótica e MEV. A morfologia da microestrutura da liga não sofreu variação nas seções transversal e longitudinal do corpo de prova e a microestrutura é constituída de martensita em forma de ripas, ferrita delta em rede e carbonetos (região escura), no contorno da ferrita delta.

A literatura [20] tem mostrado que nos aços inoxidáveis martensíticos, principalmente durante o revenimento, pode ocorrer a sensitização do aço, a qual consiste na precipitação de carbonetos ricos em cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) nos contornos de grão, tornando as regiões adjacentes aos contornos de grãos empobrecidas



de cromo, aumentado assim, à susceptibilidade do aço à corrosão localizada por pite e intergranular. Porém, esse fenômeno não foi observado nas microestruturas obtidas.



**Figura 3:** Micrografia da liga tratada termicamente. Obtida por microscopia ótica. (a) seção transversal do corpo de prova; (b) seção longitudinal do corpo de prova. Obtida por MEV; (c) seção transversal do corpo de prova; (d) seção longitudinal do corpo de prova. Ataque químico Villela.

As propriedades mecânicas da liga após os tratamentos térmicos de têmpera e revenido estão apresentadas na Tabela 2 e os resultados obtidos estão de acordo com a norma de fabricação de ligas similares. O revenimento da martensita após a têmpera aumenta sensivelmente a tenacidade e ductilidade e em alguns casos, sem redução substancial da resistência mecânica. A elevada dureza e resistência da martensita revenida está relacionada com a alta relação de área entre os contornos de cementita e da matriz, pois estas agem como barreiras à movimentação das discordâncias durante a deformação plástica. Dessa maneira, a matriz que é dúctil é reforçada pela cementita.

**Tabela 2:** Propriedades mecânicas da liga após os tratamentos térmicos

Referência	$\sigma_R$ (Kgf/mm <sup>2</sup> )	$\sigma_E$ (Kgf/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_t$ (%)	RA (%)	Dureza (HRC)
Este trabalho	75	56	11	30	37
[12]	63	46	18	30	---

$\sigma_R$ = tensão máxima;  $\sigma_E$  =limite de escoamento;  $\epsilon$ =alongamento; RA - redução de área.

Os valores dos potenciais de pite e de proteção em função das concentrações de íons de Cl<sup>-</sup>, estão apresentadas na Tabela 3.

Na solução aerada na temperatura ambiente, os potenciais de pite e de proteção diminuíram com o aumento da concentração de íons cloreto, demonstrando que a concentração de íons cloreto na solução é um fator decisivo, principalmente na resistência ao pite.

A solubilidade do oxigênio na água do mar diminui quando se aumenta a concentração de íons cloreto e ou a temperatura. Como o oxigênio é uma espécie fundamental na formação, crescimento e estabilidade do filme passivo, a sua diminuição comprometerá a capacidade protetora e integridade do filme, levando a uma diminuição dos potenciais.

Em solução saturada com CO<sub>2</sub> na temperatura ambiente, este efeito é menos intenso. A presença do CO<sub>2</sub> tornou o meio marinho mais ácido (pH 5,1) e segundo OLSSON [21] e LINTER [22] a polarização anódica das ligas de Fe–Cr na região de potencial passivo, realizada em soluções ácidas, promovem a dissolução seletiva do ferro conduzindo a um enriquecimento de cromo, Cr<sup>3+</sup>, no filme passivo. Em soluções ácidas, a fração de cátions Cr<sup>3+</sup> no filme passivo aumenta 50% a 70% e este comportamento é atribuído à diferença da taxa de difusão do ferro e do cromo pelo filme passivo [21]. Além do efeito da difusão seletiva do ferro, segundo HASHIZUME [23] pode ocorrer a formação do produto de corrosão do molibdênio, MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, o qual é estável e age na estabilização e reparo do filme passivo.

**Tabela 3:** Parâmetros eletroquímicos obtidos através das curvas cíclicas de polarização anódica

Concentração de íons de Cl <sup>-</sup> (ppm)	Parâmetros Eletroquímicos	Solução aerada	Solução saturada com CO <sub>2</sub>
20.000	E <sub>pite</sub> (mV)	115	-57
	E <sub>proteção</sub> (mV)	-180	-140
80.000	E <sub>pite</sub> (mV)	-128	-81
	E <sub>proteção</sub> (mV)	-237	-186

#### 4 CONCLUSÃO

As condições utilizadas no tratamento térmico foram adequadas para obter a microestrutura e as propriedades mecânicas desejadas. A microestrutura desse aço foi constituída principalmente de martensita macia com pequenas quantidades de ferrita delta e a presença de carbonetos que se precipitaram durante a solidificação. Em solução aerada na temperatura ambiente, os potenciais de pite e de proteção diminuíram com o aumento da concentração de íons cloreto, enquanto em solução saturada com CO<sub>2</sub> na temperatura ambiente este efeito é menos intenso.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo suporte financeiro ao Projeto de Auxílio à Pesquisa Processo Nº 02/04827-2.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PECKNER, D., BERNSTEIN, I.M., *Handbook of Stainless Steels*, ed. 1, New York, McGraw-Hill, pp. 240, 1977.
- [2] ASM, *Metals Handbook: Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals*, v.3, ed. 10, Ohio, Metals Park, 1990.
- [3] SHIMOTO, M., *et al.*, “Formation of Nanosized Martensite Particles in Stainless Steels”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 32A, pp. 261-265, 2001.
- [4] MIYATA, M.K. *et al.*, “Martensitic Stainless Steel Seamless Linepipe with Superior Weldability and CO<sub>2</sub> Corrosion Resistance”, *Corrosion*, n. 19, pp. 1-19, 1997.
- [5] ROGNE, T., BJORDAL, M., “Testing of Welded 13%Cr Grades Martensitic Stainless Steels For Sour Service Applications”, *Corrosion*, n. 62, pp. 1-12, 1997.
- [6] GOOCH, T.G., “Heat Treatment of Welding 13%Cr-4%Ni Martensitic Stainless Steel for Sour Service”, *Welding Research Supplement*, pp. 213-222, 1995.
- [7] VODAREK, V., TVRDY, M., KORCA, A., “Heat Treatment Supermartensitic Steels”, *Inzynieria Materialowa*, v. NR-5, pp. 936-941, 2001.
- [8] CARROUGE, D., “Study of the Microstructure Developing in the HAZ of A Range of Supermartensitic Stainless Steel”, *Department of Materials Science and Metallurgy at the University of Cambridge*, pp. 195, 2002.
- [9] PRYDS, N.H., HVANG, X., “The Effect of Cooling Rate on The Microstructures Formed During Solification of Ferritic Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31A, pp.3155-3166, 2000.
- [10] YANG, W., *et al.*, “Freckle Criteria for the Upward Directional Solidification of Alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 32A, pp. 397-406, 2001.
- [11] HOFFMEISTER, H., REUTER, L., “Material Properties of as Delivered and Quenched Modified Martensitic Stainless Steels Dependent on Hydrogen Concentration”, In: *Supermartensitic Stainless Steels*, v. S99-31, pp. 264-271, 1999.
- [12] ASTM, “Standard Specification for Casting, Iron-Chromium, Iron-Chromium-Nickel, Corrosion Resistant, For General Application, Designation A743/A743M-91”, In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, 1998.
- [13] ASTM, “Standard Specification for Steel Castings, General Requeriments, For Pressure-Containing Parts. Designation A743/A743M-99”, In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, 1999.
- [14] ASTM, *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*, Designation A370-97a, In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, 1997.
- [15] ASTM, “Standard Test Methods for Hardness of Metallic Materials, Designation E92-82 (Reapproved 1992)”, In: *Annual Book of ASTM Standards*, Philadelphia, 1992.
- [16] ASTM, “Standard Specification For Substitute Ocean Water, Designation D-1141-90”, In: *Annual Book of ASTM Standard*, Philadelphia, 1990.
- [17] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., JANIV-CZACHOR, M., “The Analysis of Electrochemical Methods for the Determination of Characteristic Potentials of Pitting Corrosion”, *Corrosion Science*, v. 11, n. 12, pp. 901-914, 1971.
- [18] SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z., “Pitting Corrosion of Metals”, *Nace*, pp. 431, 1986.

- [19] BILMES, P.D., *et al.*, “Characteristics and Effects of Austenite Resulting From Tempering of 13Cr-Ni-Mo Martensitic Steel Weld Metals”, *Materials Characterization*, v. 46, pp. 285-296, 2001.
- [20] ALONSO, N.F., MAGRI, M., FALLEIRO, I.G.S., “Intergranular Corrosion in a Martensitic Stainless Steel Detected by Electrochemical Tests”, *Corrosion*, v. 55, n. 8, pp. 769-777, 1999.
- [21] OLSSON, C.O.A., LANDLT, D., “Passive Films on Stainless Steels – Chemistry, Structure and Growth”, *Electrochemical Acta*, v. 48, pp. 1093-1104, 2003.
- [22] LINTER, B.B., BURSTEIN, G.T., “Reactions of Pipeline Steels in Carbon Dioxide Solutions”, *Corrosion Science*, v. 41, pp. 117-139, 1999.
- [23] HASHIZUME, S., *et al.*, “Effects of Chemical Composition and Strength on Corrosion Resistance of Martensitic Stainless Steel in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S environments”, In: *Proceeding of the Supermartensitic Stainless Steel 99*, v. S99-36, Bruxelles, 1999.