

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **CORROSÃO POR PITE UTILIZANDO O SISTEMA PONTUAL DE MEDIDA EM AÇOS SUPERMARTENSÍTICOS SOLDADOS**

César A. D. Rodrigues<sup>a</sup>, Josias. F. Pagotto<sup>b</sup>, Germano Tremiliosi Filho<sup>c</sup>, Artur J. Motheo<sup>d</sup>

### **Abstract**

This paper presents the comparison of the pitting corrosion resistance of two supermartensitic stainless steels (SMSS), a steel microalloyed with titanium (SMSS+Ti) and another with high phosphorus content (SMSS+P), weldless and welded with "Gas Tungsten Arc Welding" (GTAW) technique. The pitting corrosion tests were by performed *electrochemical cell-pen* (*ec-pen*) using potentiodynamic polarization within NaCl (3.0%) solution. The two weldless steels have similar pitting potential values (~0.33V). The welded SMSS+Ti steel shows a slight increase of pitting potential values (~0.35V), and unchanged behavior of polarization curves when compared to steels weldless. Titanium avoids an increase of grain size and the formation of  $\delta$ -ferrite phase on the heat affected zone. In SMSS+P steel, its pitting potential values decreases of approximately 0.1V and promotes the formation of  $\delta$ -ferrite phase on the heat affected zone.

**Keywords:** pitting corrosion, supermartensitic stainless steel, welding, titanium, phosphorus.

### **Resumo**

Este trabalho compara a resistência à corrosão por pite entre dois aços inoxidáveis supermartensíticos, um microligado com titânio e outro com alto teor de fósforo; no estado sem solda e soldados pela técnica "Gas Tungsten Arc Welding" (GTAW). Os ensaios de corrosão foram realizados por medida local utilizando uma "ec-pen" ("electrochemical cell-pen") usando polarização potenciodinâmica, na solução de NaCl (3,0 %). Os dois aços no estado sem solda possuem valores similares de potencial de pite (~0,33V). No estado soldado, o aço microligado com titânio apresenta um leve aumento do valor de potencial de pite (~0,35V) e não mostra mudança significativa do comportamento da curva de polarização em comparação ao aço sem solda. O titânio evita o crescimento do tamanho do grão e a formação da fase ferrita delta na zona termicamente afetada. O aço com elevado teor de fósforo, seu valor de potencial de pite diminui aproximadamente em 0,1V, e promove a formação da fase ferrita delta na zona termicamente afetada.

**Palavras-chave:** corrosão por pite, aço inoxidável supermartensítico, soldagem, titânio, fósforo.

<sup>a</sup> Engenheiro de Materiais, Mestre e Doutor. Pesquisador no Instituto de Química de São Carlos – IQSC – USP  
e-mail: cesaraug@sc.usp.br

<sup>b</sup> Bacharel em Química, aluno de Mestrado no Instituto de Química de São Carlos – IQSC – USP

<sup>c</sup> Bacharel em Química, Mestre e Doutor. Professor do Instituto de Química de São Carlos – IQSC – USP

<sup>d</sup> Bacharel em Química, Mestre e Doutor. Professor do Instituto de Química de São Carlos – IQSC – USP

## Introdução

Os aços inoxidáveis supermartensítico (supermartensitic stainless steels - SMSS) combinam boas propriedades mecânicas, resistência à corrosão e soldabilidade devido a isto, vêm sendo bastante utilizados nas indústrias de petróleo, gás onshore e offshore para aplicações em dutos, produtos químicos, indústria de celulose e papel, equipamentos de controle de poluição e, em muitos casos, em substituição aos aços inoxidáveis duplex e superduplex devido ao seu menor custo [1-3]. No entanto, os efeitos da soldagem nestes aços não estão muito bem estabelecido e dependem muito do processo aplicado (*Tungsten Inert Gas-TIG*, *Metal Inert Gas-MIG*, e eletrodo revestido tipo *Manual Metal Arc-MMA*), que podem resultar em muitos problemas estruturais, mesmo com procedimentos de soldagem adequados e eletrodos consumíveis recomendados [4-6]. Um clássico problema são as variações estruturais (crescimento granular) e as transformações de fases na zona afetada pelo calor causando uma diminuição nos parâmetros das propriedades mecânicas e de corrosão [7,8]. Idealmente, a zona afetada pelo calor deve ter a mesma estrutura homogênea de martensítica temperada (material de base), porém, o gradiente de temperatura nesta zona leva a um gradiente correspondente da microestrutura e, portanto, diferentes regiões podem ser identificadas correspondendo as diferentes zonas de temperatura. Por outro lado, devido à dureza e fragilidade da martensita, que na transformação da austenita em martensita é acompanhada por uma redução abrupta na solubilidade do hidrogênio, pode resultar em supersaturação e causar a produção de hidrogênio molecular em micro-defeitos na zona termicamente afetada ou do metal de base. Essa libertação de hidrogênio na forma molecular gera o aparecimento de altas tensões que causam fragilidade ao material, iniciando trincas em temperatura ambiente [9,10].

Este trabalho avalia a resistência à corrosão por pite entre o aço inoxidável supermartensítico microligado com titânio (SMSS + Ti) e outro com alto teor de fósforo (SMSS + P); no estado sem solda e soldados pela técnica “*Gas Tungsten Arc Welding*” (GTAW). Os ensaios de corrosão foram realizados por medida local utilizando uma “*ec-pen*” (“*electrochemical cell-pen*”) por polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,0%.

## Metodologia

Os dois aços inoxidáveis supermartensíticos: SMSS + Ti e SMSS + P aqui estudados, foram preparados e laminados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento - CPqD, da Indústria Villares Metals S. A. A Tabela 1 apresenta a composição química obtida por espectrometria de massa atômica dos dois aços, com valores de acordo com a norma ASTM-A 751, menos o aço com elevado teor de fósforo como base de comparação para este estudo.

**Tabela 1.** Composição química dos dois aços inoxidáveis supermartensítico (% em massa).

Obs:  $N < 0,001\%$

Aço	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	S	P	Ti
SMSS + P	12,50	5,03	2,11	0,012	0,29	0,18	0,0013	↑0,017	-
SMSS + Ti	12,50	5,39	2,09	0,017	0,30	0,30	0,0010	0,005	0,13

Todos os aços foram aquecidos a 1000 °C por 45 min e temperados em óleo, sendo posteriormente aquecidos a 610 °C, por 2 horas, e resfriados ao ar (tratamento de revenido).

As amostras com diâmetro de 14 mm e espessura de 5 mm foram cortadas na metade da seção circular, e posteriormente recompostas por soldagem utilizando o sistema GTAW (máquina de solda, Syncrowave-220-MILLER), com o qual não há inserção de outros elementos químicos na matriz metálica. Todas as soldagens foram realizadas manualmente na posição plana com arco curto e reto, com os seguintes parâmetros: temperatura de preaquecimento = 200 °C, temperatura de fusão 1400 °C, corrente de 70 A e gás de proteção do processo TIG = 98 % Ar e 2 % O<sub>2</sub>.

Os ensaios de corrosão foram realizados nas regiões de soldadas e comparados a amostra não soldada utilizando um sistema pontual de medida. Este sistema, denominado de *ec-pen*, é composto pela ponta (4 mm de diâmetro) de uma caneta porosa contendo um fio de platina (contra-eletrodo) e um fio de prata (eletrodo de referência), e ambos imersos na solução de trabalho (NaCl 3,0 %). As medidas foram realizadas por meio do contato direto da ponta porosa ao substrato metálico (eletrodo de trabalho), por polarização potenciodinâmica com velocidade de 0,5 mV/s no potenciostato (AUTOLAB-PGSTAT20). A análise dos parâmetros eletroquímicos foi obtida por meio da extrapolação das curvas de Tafel).

Todas as amostras foram lixadas e polidas convencionalmente. As caracterizações microestruturais antes e após os ensaios de corrosão dos materiais foram realizadas por microscopia óptica (MO - Zeiss modelo Axiotech.), microscopia eletrônica de varredura (SEM), associado com energia dispersiva de raios-X espectroscopia (EDS), marca LEO440/EDS OXFORD.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 (a e b) MO imagens mostra as microestruturas de partida dos aços SMSS + Ti e SMSS + P (no estado revenido), ambas estruturas exibem uma fina matriz martensita com tamanho de grãos entre 10-15µm. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos de dureza, ensaios mecânicos à tração e impacto em temperatura ambiente, para esta condição.

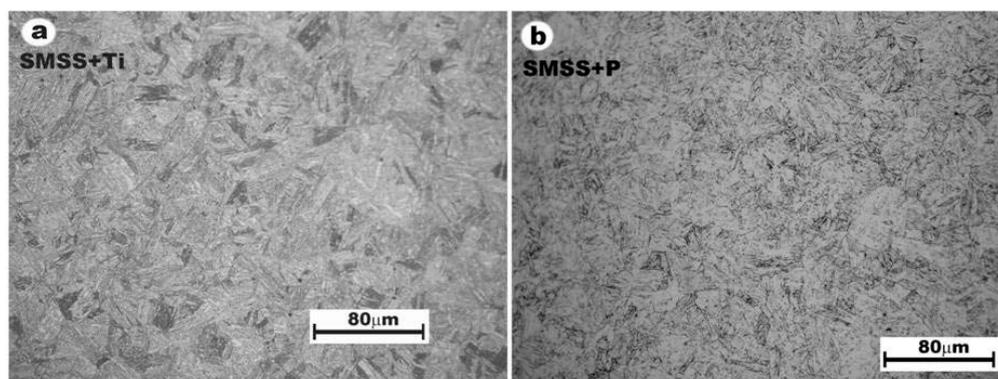


Figura 1. (a) MO Imagem da fina estrutura martensítica do aço SMSS+Ti, e (b) aço SMSS+P.

**Tabela 2.** Propriedades mecânicas dos aços SMSS+Ti e SMSS+P: Dureza (HR<sub>C</sub>), limite de resistência ao escoamento a 0,2% (LRE), limite de resistência tração (LRT), alongamento (AL%), resistência ao impacto (J), em temperatura ambiente.

Aço	HR <sub>C</sub>	LRE-0,2(MPa)	LRT(MPa)	AL (%)	J
SMSS+Ti	29	763	803	23,70	286
SMSS+P	27	827	870	20,81	233

Figura 2 (a e b) OM imagens mostram as regiões após soldagem das amostras dos dois aços, onde se pode observar uma linha divisória entre o material de base (MB) e zona termicamente afetada na união dos materiais. Observa-se que o efeito do Ti evitou um crescimento granular na região termicamente afetada, além disso, houve uma formação da austenita Windmanstätten localizada na interface, conforme mostra a imagem aumentada da Figura 2 (c). Para o aço com maior teor de fósforo apresenta um crescimento granular na zona termicamente afetada e favorece a formação da fase ferrita delta, mostrada na Figura 2 (d).

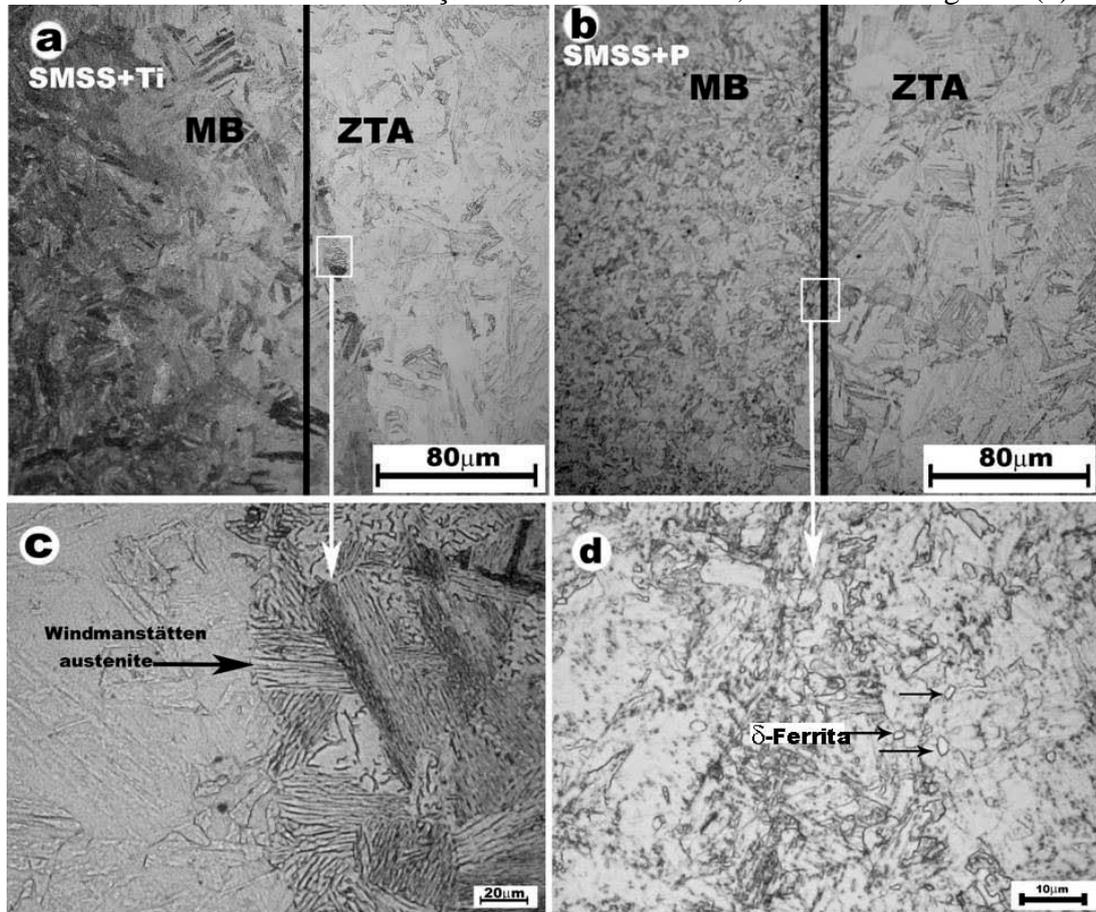


Figura 2. (a) MO imagem mostra as duas regiões entre a zona termicamente afetada (ZTA) e do material base (MB) do aço SMSS+Ti, e (b) do aço SMSS+P. (c) MO imagem aumentada mostrando a fase austenita Windmanstätten localizada na interface (SMSS+Ti) e (d) mostra a fase ferrita delta ( $\delta$ -indicada pela flecha) do aço SMSS+P.

A Figura 3 (a) apresenta as curvas de polarização obtidas para os dois aços no estado sem solda. O formato das curvas de polarização indica, como esperado, a ocorrência de diferentes processos na superfície dos aços. Todos os aços apresentaram comportamento similar nas regiões de passivação, seguida de um aumento acentuado da corrente após esta região (região transpassiva), indicando uma corrosão por pite e/ou formação de oxigênio molecular. Destas curvas de polarização foram extraídos os valores de potencial de pite ( $E_p$ ), potencial de corrosão ( $E_c$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $I_c$ ). Os dois aços sem solda apresentam valores próximos de  $E_p$ , com 0,36 V para o aço com Ti e 0,30 V para com P. Os valores de  $E_c$  e  $I_c$  apresentam pequenas diferenças entre si devido aos efeitos das diferentes composições [(-0,154 V, -0,114 V) e ( $1,96 \cdot 10^{-7}$  A  $\text{cm}^{-2}$  e  $2,11 \cdot 10^{-7}$  A  $\text{cm}^{-2}$ ), respectivamente].

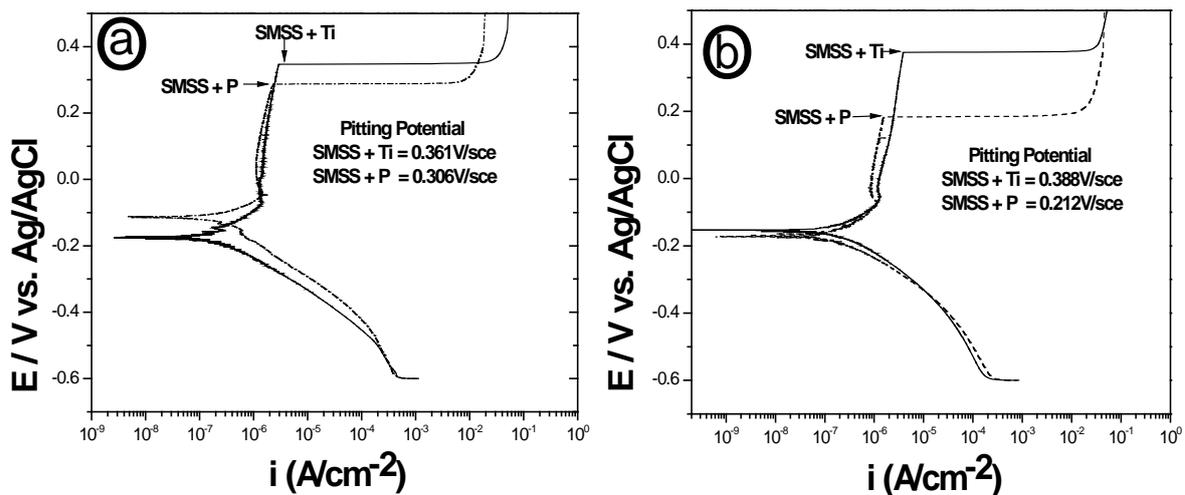


Figura 3. Curvas de polarização dos aços inoxidáveis SMSS+Ti e SMSS+P, em NaCl-3,0% com velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ : (a) sem solda e (b) no estado soldado.

A Figura 3 (b) mostra as curvas de polarização dos materiais soldados, observa-se que os aços contendo elevado teor de fósforo apresentaram menor valor de potencial de pite de 0,212 V. Enquanto, o aço com Ti melhorou ligeiramente valor de potencial de pite de 0,388 V em comparação ao aço no estado sem solda (0,36 V), e não apresenta mudança significativa no formato da curva de polarização. O efeito do Ti evitou um crescimento granular na região termicamente afetada e evita formação da fase ferrita ( $\delta$  e/ou  $\alpha$ ). O efeito do aumento do teor de P leva a formação de pequenas inclusões, e favorece a formação da fase ferrita delta, sendo esta fase responsável pela diminuição à resistência a corrosão por pite. Por outro lado, grandes pites e profundos ( $>130\mu\text{m}$ ) se formam no contorno da interface entre a região termicamente afetada e metal de base, como mostrado na Figura 4, para o aço SMSS+P.

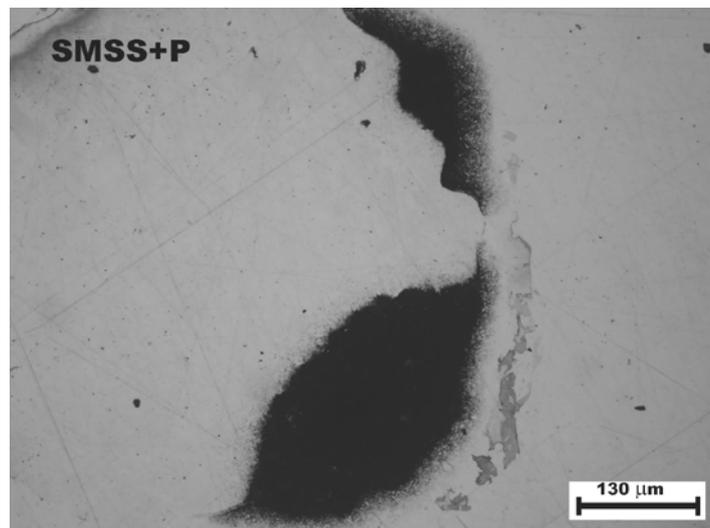


Figura 4. MO imagem mostrando os pites formados após ensaio de corrosão na amostra soldada do aço SMSS+P.

Os pites formados sobre amostra do aço com Ti são menores e pouco profundos. Os valores das propriedades mecânicas e de corrosão por pite dos dois aços estão dentro dos valores esperados, e o aumento do teor de fósforo não prejudica estas propriedades. O

aumento do fósforo foi proposital para verificar alguma mudança significativa destas propriedades, devido em que alguns casos podem ocorrer um aumento deste elemento por contaminação durante sua preparação. No entanto, esta quantidade de fósforo mostrou não ser satisfatório quando usado o processo de soldagem (GTAW), devido a formação de inclusões e da fase ferrita delta, à qual é atribuída a diminuição significativa do potencial de pite. Carrouge e colaboradores [8] mostraram que a fase ferrita delta está diretamente relacionada a um empobrecimento nas propriedades mecânicas, observadas após ensaios ao impacto em amostras soldadas com material de adição. Outros autores [11-14] mostraram que este aço quando soldado com material de adição forma fases ferrita ( $\alpha$  e/ou  $\delta$ ) e que dependem diretamente da composição química tanto do metal base quanto do metal de adição, e que se formam por um aquecimento rápido aliado ciclo térmico fora do equilíbrio durante a soldagem.

O efeito do Ti mostrou ser eficaz por conservar a mesma estrutura (tamanho de grãos) do metal de base e as zonas termicamente afetadas, aliadas ao benefício da formação da fase austenita Windmanstätten (contorno da interface), a esta fase é atribuída o leve aumento do valor potencial de pite.

A técnica *ec-pen* se mostrou ser eficaz e confiável podendo ser utilizada *in situ*, até em plantas industriais ou onde seja necessário, devido à facilidade de manuseio e o deslocamento do sistema de medida para avaliações em amplas áreas superficiais.

## Conclusões

---

O aço com Ti mostrou ser mais eficiente para ser utilizado na soldagem (GTAW) por evitar um crescimento de grãos na zona termicamente afetada e formar a fase austenita Windmanstätten. Esta fase mais nobre aumenta o valor do potencial de pite e impede uma mudança ou inclinação da curva de polarização para posições mais ativas.

O alto teor de fósforo não interfere nas propriedades mecânicas do aço, porém este teor não é recomendável quando utilizado na soldagem (GTAW) devido à formação da fase ferrita delta (fase menos nobre) e o crescimento granular na zona termicamente afetada diminuindo o potencial de pite.

**Agradecimentos:** Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

---

- [1]- HEIMANN W., LADWEWEIN, T., NIROSTA G. *A systematic evaluation of the microstructure of 13% Chromium Steels*. Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, Bruxelas, p. 03-09, (2002).
- [2]- TOUSSAINT P., DUFRANE J. J. *Advances in the making and base materials of supermatensitic stainless steels-SSMS*. Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, Bruxelas, p. 23-27, (2002).
- [3]- DELEU E, DHOOGHE A, DUFRANE J.-J. *Weldability and hot deformability supermartensitic stainless steel grades by weld simulation testing*. Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, Bruxelas, p. 232-240, (1999).

- 
- [4]- OGAWA K, HIRATA H, KONDO K, AMAYA H, UEDA M, TAKABE H, MIYAZAKI U. Y, KOMIZO Y. *Weldability of super 13Cr martensitic stainless steel*". *Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels*, Bruxelles, p. 214-221, (1999).
- [5]- HEUSER H, JOCHUM C, TOSCH J. *GMAW-and SAW-Matching filler metal for supermartensitic stainless steels*. *Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels*, p. 150-159, (1999).
- [6]- AQUINO J. M, DELLA ROVERE C. A, KURI S. E. *Localized corrosion susceptibility of supermartensitic stainless steel in welded joints*. *Corrosion*, v 64 p.35-39, (2008).
- [7]- VAN NASSAU L, HILKES. J. *Efficient procedures for welding 11-13% Cr supermartensitic stainless steels with duplex & superduplex steel welding consumables*. *Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels*, Bruxelles, p. 222-231, (1999).
- [8]- CARROUGE D, BHADSHIA H. K. D. H, WOOLLIN P. *Effect of delta-ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones*. *Science Technology Welding Joining*, v. 9, p. 377-389, (2004).
- [9]- AQUINO J. M, DELLA ROVERE C. A, KURI S. E. *Intergranular corrosion susceptibility in supermartensitic stainless steel weldments*. *Corrosion Science*, v.51, p. 2316–2323, (2009).
- [10]- BALA S. P, SHARKAWY S. W, DIETZEL W. *Hydrogen assisted stress-cracking behaviour of electron beam welded supermartensitic stainless steel weldment*. *Material Science and Engineering*, A 385, p. 6-12, (2004).
- [11]- PEREDA M. D, GERVASI C. A, LLORENTE C. L, BILMES P. D. *Microelectrochemical corrosion study of super martensitic welds in chloride-containing media*, *Corrosion Science*, v.53, p. 3934–3941, (2011).
- [12]- GOOCH T. G, WOOLLIN P, HAYNES A. G. *Welding metallurgy of carbon 13% chromium martensitic stainless steels*. *Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels*, Bruxelles, p. 188-195, (1999).
- [13]- HEUSER H, JOCHUM C, TÖSCH J. *GMAM- and SAW- matching filler metals for supermartensitic stainless steels*. *Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels*, Bruxelles, p. 150-159, (1999).
- [14]- CARROUGE, D. *Transformations in supermartensitic stainless steels*, Ph.D. *thesis*, *University of Cambridge*, Department of Materials Science and Metallurgy, England, (2002).