

EFEITO DE TITÂNIO E FÓSFORO NO AÇO SUPERMARTENSITICO: PROPRIEDADES MECÂNICAS, DE CORROSÃO E DE SOLDAGEM

C. A. D. Rodrigues^{1*}, C.A. Picon², J.F. Pagotto¹, A.J. Motheo¹, G. Tremiliosi-Filho¹

¹Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo,
Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13560-570 - São Carlos (SP), Brasil,
*cesaraug@sc.usp.br

²Departamento de Física e Química - Universidade Estadual Paulista,
Av. Brasil, 56, CEP:15385-000, Ilha Solteira (SP), Brasil

RESUMO

Este trabalho apresenta as propriedades mecânicas, de corrosão em água do mar e de soldagem pela técnica “Gas Tungsten Arc Welding” em um aço inoxidável supermartensítico microligado com titânio (0,13%-Ti) e outro com alto teor de fósforo (0,017%-P). No estado sem solda, o fósforo não influencia nos valores das propriedades mecânicas em comparação ao aço com Ti, enquanto os valores de potenciais de corrosão por pites são similares (~0,33 V). O efeito do Ti na solda promove um leve aumento no valor do potencial de pite (~0,35 V), sem mudança apreciável no comportamento da curva de polarização. E, evitou um crescimento de grãos na zona termicamente afetada, e formou a fase austenita Widmanstätten nesta zona. O efeito do P causa o crescimento de grãos zona termicamente afetada, e forma a fase ferrita delta nesta região, sendo a responsável pela diminuição do valor de potencial corrosão por pite em aproximadamente ~0,1 V.

Palavras-Chaves: aço inoxidável supermartensítico, propriedades mecânicas, corrosão por pite, água do mar natural, soldagem, titânio, fósforo.

ABSTRACT

This paper presents the mechanical properties, corrosion in seawater and welding by "Gas Tungsten Arc Welding" technique in a supermartensitic stainless steel microalloyed with titanium (Ti-0.13% wt) and another with high phosphorus content (P-0.017% wt). In the weldless condition, the phosphorus did not influenced in the mechanical properties values compared with Ti steel, while the values of pitting corrosion potentials are similar (~0.33 V). Ti-effect in the weld promotes a slight increase in the pitting potential value (~0.35 V), and unchanged behavior of the polarization curve. And, avoided a grain growth in the heat-affected zone and formed the Widmanstätten austenite in this area. P- effect originates an grain growth in the heat affected zone and forms the delta ferrite phase in this area, this phase is answerable by the decreasing of the pitting corrosion potential value in approximately 0.1 V.

Keywords: supermartensitic stainless steel, mechanical properties, pitting corrosion, welding, seawater, titanium, phosphorus

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (“*supermartensitic stainless steels*” - SMSS) apresentam uma boa combinação das propriedades mecânicas, resistência à corrosão e soldabilidade. Por esta razão vêm sendo bastante utilizados por indústrias de petróleo e gás onshore e offshore para aplicações em dutos, produtos químicos, tanques de produtos químicos, petroleiros, indústria de celulose e papel, equipamentos de controle de poluição [1, 2]. A sua composição química com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, e as composições químicas nominais está entre 11-13 % Cr, 4-6 % Ni, 0,5-2,0 % Mo, e baixos teores de carbono ($C \leq 0,02\%$), nitrogênio, fósforo e enxofre ($N, P \text{ e } S \leq 0,003\%$) [3]. E, estão divididas em três classes: (i) com baixos teores de Cr, Ni e Mo (11 % Cr, 2,5 % Ni, 0,1 % Mo); (ii) com teores médios de Ni e Mo (12 % Cr, 4,5 % Ni e 1,5 % Mo) e (iii) com altos teores de Cr, Ni e Mo (12,5 % Cr, 6,5 % Ni e 2,5 % Mo) [3, 4]. Para obter este aço com suas únicas propriedades sua estrutura final deve ser completamente martensítica, ou seja, não pode conter fase ferrita, componentes intermetálicos, fase Laves (tipo Fe_2Mo) e austenita retida, que são consideradas fases prejudiciais às propriedades mecânicas e de corrosão. E, as formações destas fases dependem diretamente da composição química, tratamento térmico inadequado, e também se formam pelos diversos processos de soldagem [5-7]. Recentemente vem sendo adicionada maior quantidade de nitrogênio na composição com objetivo de aumentar sua resistência a corrosão, e os valores de potencial de corrosão por pite em água do mar natural nestes aços podem ser encontrados na faixa de 0,30 - 0,40 mV [8, 9].

Este trabalho apresenta os resultados das propriedades mecânicas, de corrosão em água do mar e de soldadura usando a técnica “Gas Tungsten Arc Welding” (GTAW) em aço inoxidável supermartensítico microligado com titânio (SMSS+Ti) e outro com alto teor de fósforo (SMSS+P).

2. Procedimento Experimental

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 lista os valores da composição química obtida por espectrometria de massa atômica, e seus valores estão de acordo com a norma ASTM-A 751.

Todos os aços foram aquecidos a 1000 °C por 45 min e temperados em óleo, posteriormente aquecidos a 610 °C por 2 horas, e resfriados ao ar (tratamento de revenido). As medidas de dureza, ensaios de tração e impacto Charpy foram realizadas segundo as normas ASTM E18, ASTM-E8M e ASTM-E23, respectivamente, em temperatura ambiente. As amostras de seção circular com diâmetro de 14 mm e espessura de 5 mm foram cortadas na metade, e posteriormente recompostas por soldagem usando a técnica “*Gas Tungsten Arc Welding*” (GTAW), na qual não há inserção de outros elementos químicos na matriz metálica. As análises de corrosão foram realizadas na região soldada e comparada a amostra sem solda utilizando polarização potenciodinâmica com velocidade de varredura de 0,1mVs⁻¹ (potenciostato-AUTOLAB - PGSTAT 402), a temperatura ambiente. A análise dos parâmetros eletroquímicos foi obtida por meio da extrapolação das curvas de Tafel. Todas as amostras foram caracterizadas usando microscópio óptico (MO, Zeiss - AxioTech).

Tabela 1. Composição química dos dois aços inoxidáveis supermartensítico (% em massa), com $N < 0,001 \%$

Aço	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	S	P
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
								$\frac{\text{Ti}}{0,13}$

3. 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), exibe uma fina matriz martensítica com tamanho de grãos entre 10-15µm. E, a Tabela 2 lista os valores obtidos de dureza e dos ensaios mecânicos à tração e impacto.

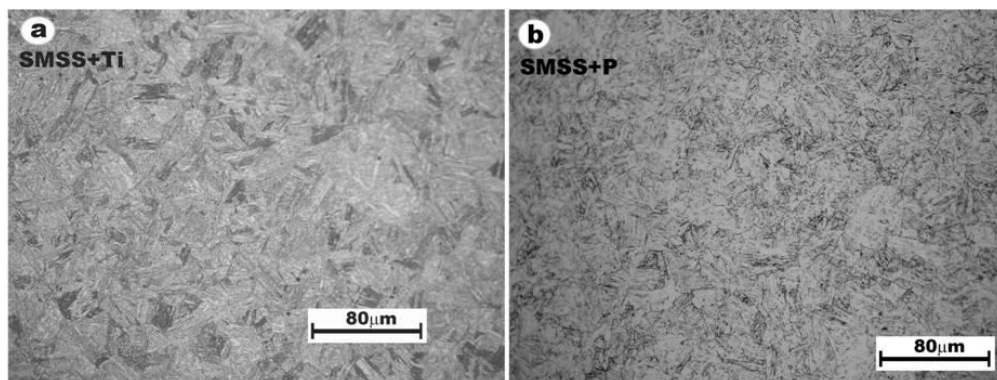


Figura 1. (a) MO Imagem da fina macroestrutura martensítica do aço SMSS+Ti, e (b) SMSS+P.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos aços (SMSS+Ti) e (SMSS+P): Dureza (HR_C), limite de resistência ao escoamento a 0,2% (LRE), limite de resistência tração (LRT), alongamento (AL%), resistência ao impacto (RI), em temperatura ambiente.

Aço	HR_C	LRE-0,2(MPa)	LRT(MPa)	AL (%)	RI (J)
SMSS+Ti	25	763	803	23,70	286
SMSS+P	27	827	870	20,81	233

Este aço é muito sensível ao tratamento térmico de têmpera e revenido para obter uma dureza igual ou superior a 25 HR_C , sempre é necessário utilizar uma têmpera com resfriamento rápido (água ou óleo) e posteriormente o tratamento de revenimento na faixa de temperatura entre 580 - 620°C, produzindo dureza próximo 25 HR_C . Os valores das propriedades mecânicas mostram poucas diferenças significativas, no entanto, o aço com fósforo apresenta um leve aumento nos valores da dureza, limite de resistência ao escoamento a 0,2%, limite de resistência tração em comparação ao aço com titânio.

A Figura 2 (a e b) apresenta as curvas de polarização obtidas para os dois aços no estado com e 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 o processo de 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). No estado sem solda o aço (SMSS+Ti) apresenta o potencial de pite de 0,336 V_{ECS} , enquanto o aço (SMSS+P) é de 0,256 V_{ECS} . Os valores de E_c e I_c apresentam pequenas diferenças entre si devido aos efeitos das diferentes composições (-0,238 V_{ECS} , -0,249 V_{ECS} e $1,76 \cdot 10^{-8}$ A cm^{-2} e $1,84 \cdot 10^{-8}$ A cm^{-2}), respectivamente. A Figura 2 (a) mostra as curvas de polarização do aço SMSS+Ti com e sem solda, o valor do potencial de pite diminuiu ligeiramente em (0,308 V_{ECS}) em comparação ao aço no estado sem solda (0,336 V_{ECS}), e o potencial de corrosão diminui para -0,274 V_{ECS} , valores esperado devido à zona termicamente afetada é menos protetora contra a corrosão e indica que o processo corrosivo se inicia mais rapidamente nesta zona. Apesar disso, a curva não apresenta mudança significativa no formato ou deslocação da mesma. A Figura 3 (b) mostra as curvas de polarização do aço SMSS+P com e sem

solda, o valor do potencial de pite diminuiu significativamente ($0,182 V_{ECS}$) em comparação ao aço no estado sem solda ($0,256 V_{ECS}$), e o potencial de corrosão diminuiu muito pouco para ($-0,265 V_{ECS}$), mostra similar proteção contra a corrosão, porém, a curva se desloca para direita, o que significa, neste caso, uma maior taxa de corrosão e iniciando o processo corrosivo mais rápido em comparação à curva do material sem solda.

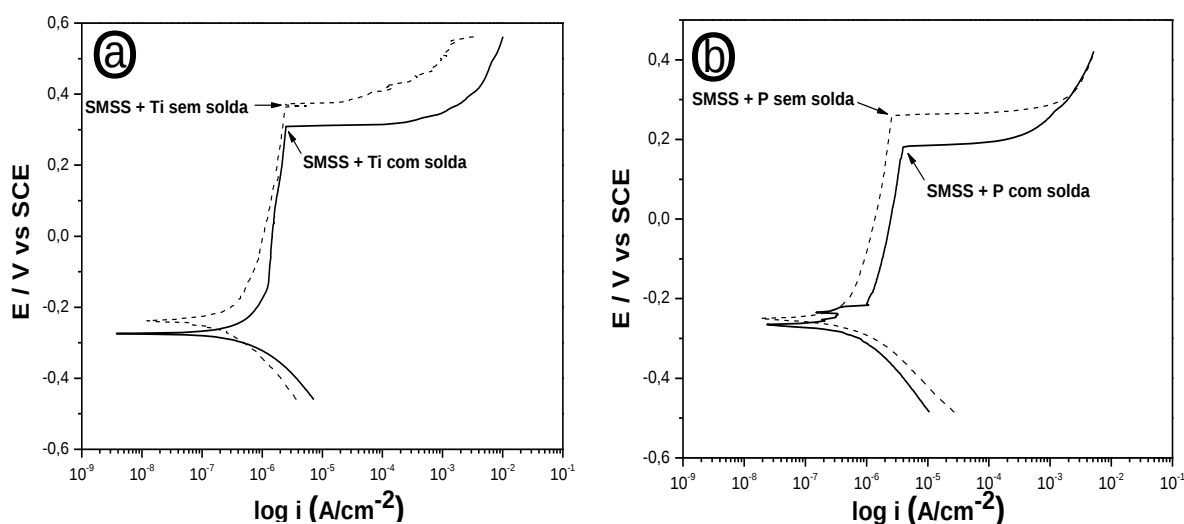


Figura 2. Curvas de polarização dos aços inoxidáveis (a) SMSS+Ti e (b) SMSS+P, sem solda e com solda, em água do mar natural com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

Por outro lado, grandes pites e profundos ($>130\mu\text{m}$) são formados no contorno da interface entre a zona termicamente afetada e metal de base para o aço com fósforo e no aço com titânio são um pouco menores e menos profundos.

A Figura 3 (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 (ZTA) da união do material. Na imagem da Fig. 3 (a) observa-se que o efeito do Ti evitou um crescimento granular e a formação da fase ferrita (δ e/ou α) na zona termicamente afetada, além disso, formou a fase austenita Windmanstätten nesta zona, conforme mostra a imagem aumentada da Fig. 3 (c). O efeito do alto teor de P promove um aumento o tamanho do grão na zona termicamente afetada (ver Fig. 3 b), e nesta zona também forma pequenas inclusões e a fase ferrita (δ), mostrada na Fig. 3 (d).

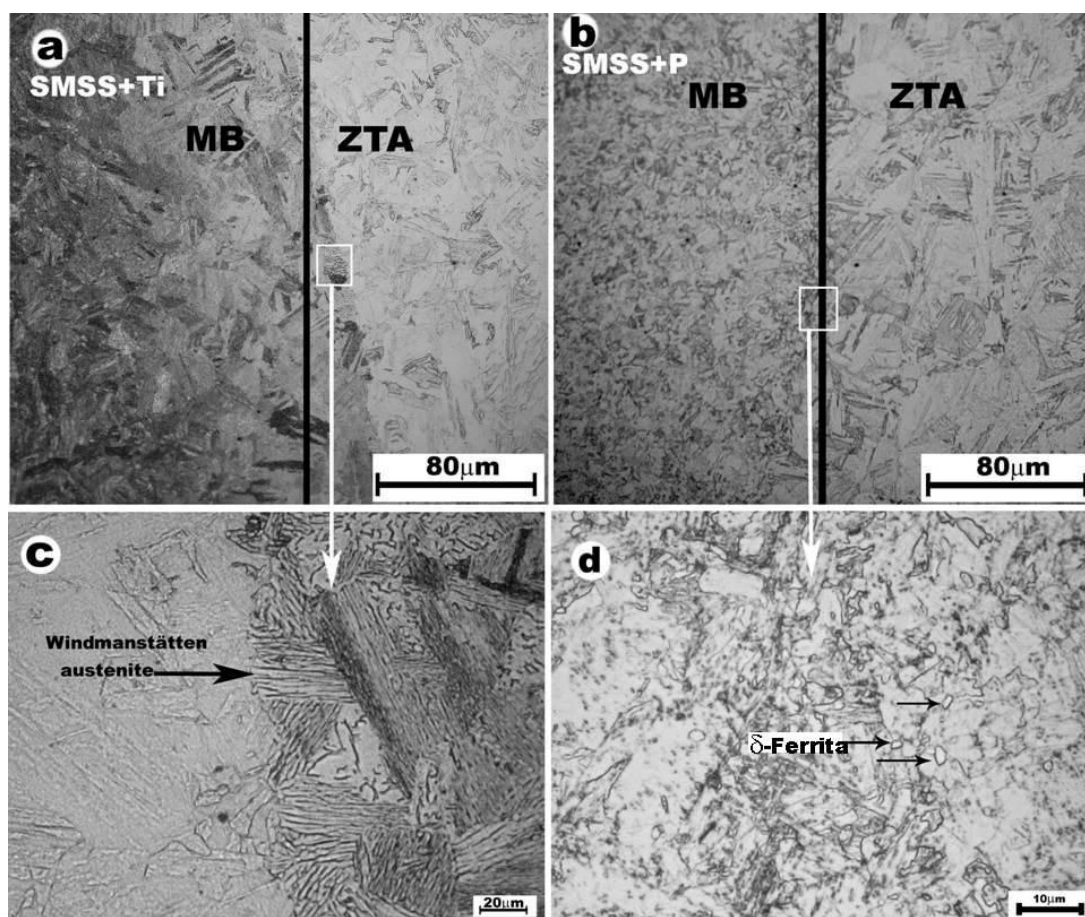


Figura 3. (a) MO imagem mostra as duas regiões entre a zona termicamente afetada (ZTA) e do material base (MB) do aço (SMSS+Ti), e (b) do aço SMSS+P. (c) MO imagem aumentada mostrando a fase austenita Windmanstätten localizada na interface (SMSS+Ti) e (d) mostra a fase ferrita delta (indicada pela flecha - δ) do aço SMSS+P.

Os valores das propriedades mecânicas e de corrosão por pite destes 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 para o processo de soldagem (GTAW), porque levou a formação de inclusões e da fase ferrita delta, à qual é atribuída a diminuição significativa do potencial de pite. D. Carrouge e colaboradores [10] mostraram que esta fase está diretamente relacionada a um empobrecimento nas propriedades mecânicas, que foram observadas durante ensaios de impacto em amostras soldadas com material de adição. Outros pesquisadores [11-14] também mostraram que este aço quando soldado com

material de adição forma fases ferrita (α e/ou δ) e que dependem diretamente da composição química tanto do metal base quanto do metal de adição, e se formam por um aquecimento muito rápido aliado ciclo térmico fora do equilíbrio durante o processo de soldagem. O efeito do Ti mostrou ser eficaz com relação a manter uma microestrutura similar (tamanho de grãos) no metal de base e na zona termicamente afetada, e forma a fase austenita Windmanstätten no contorno da interface, fase nobre a qual é atribuído o leve aumento do valor potencial de pite.

4. Conclusões

O aço com Ti mostrou ser mais eficiente para ser utilizado por processo de soldagem (GTAW) por evitar um crescimento de grãos na zona termicamente afetada e formar a fase austenita Windmanstätten nesta zona. Esta fase mais nobre aumenta o valor do potencial de corrosão por pite e evita a inclinação da curva de polarização para maiores taxa de corrosão.

O elevado teor de fósforo não interfere nas propriedades mecânicas, porém não é recomendável ter esta quantidade na composição quando utilizado no processo de soldagem que promove um crescimento grãos na zona termicamente atacada e favorece a formação da fase ferrita delta que é responsável pela diminuição significativa do valor de potencial de corrosão por pite.

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

5. 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, Dhooge 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, Miyakiu Y, Komizo Y. "Weldability of super 13Cr martensitic stainless steel", Proceeding Conf. Supermartensitic Stainless Steels, Bruxelas, p. 214-221, (1999).
- [5]- Vodared, V. Tvrđy, M. Korcak, A., "Heat treatment of supermartensitic steels", Inzynieria Materialowa 5 (2001) 939-941.
- [6]- 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, Bruxelas, p. 222-231, (1999).
- [7]- Maa, X.P. Wanga, L.J. Liua, C.M. Subramanian, S.V. "Role of Nb in low interstitial 13Cr supermartensitic stainless steel", Materials Science and Engineering A 528 p. 6812– 6818, (2011).
- [8]- 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).
- [9]- Kimura, M, Miyata, Y, Toyoota, T, Kitahaba Y. "Effect of Retained Austenite on Corrosion Performance for Modified 13% Cr Steel Pipe" Corrosion 57 (2001) p.433–439 (2001).
- [10]- Carrouge D, Bhadeshia 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).
- [11]- 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).
- [12]- 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).
- [13]- Pereda M. D, Gervasi C. A, Llorente C. L, Bilmes P. D. "Micro-electrochemical corrosion study of super martensitic welds in chloride containing media", Corrosion Science, v.53, p. 3934–3941, (2011).
- [14]- Bilmes P. D, Llorente C. L, Huaman L.S, Gassa L. M, Gervasi C. A. Microstructure and pitting corrosion of 13CrNiMo weld metals, Corrosion Science, v.48, p. 3261–3270, (2006).