

EFEITO DO ALTO TEOR DE NÍQUEL NA CORROSÃO NO ESTADO SOLDADO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERMARTENSÍTICO

Rodríguez C. A. D.^{1*}; Seiti I. Venturini¹; Tremiliosi-Filho G.¹; Roche V.²;
Jorge Jr A. M.^{3,4}

1 - Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, (USP), CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

2 - Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP*, LEPMI, 38000 Grenoble, France. Institute of Engineering and Management Univ. Grenoble Alpes

3 - Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, 38000 Grenoble, France

4 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP, Brasil.

* [autor: cesarduartermz@gmail.com](mailto:cesarduartermz@gmail.com)

RESUMO

Neste estudo, analisou-se o efeito do teor de níquel no comportamento de corrosão por pites em condições padrão (não soldadas) e soldadas em dois aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS) temperados a 620°C, onde demonstraram uma boa combinação de maior resistência e tenacidade. O aço SMSS + Ni contém 6,23 % e o aço SMSS – Ni contém 5,03 % em peso de Ni. O aço SMSS + Ni apresenta nano-precipitados de Ni₄Mo entre os contornos das fases austenita retida (15,7%) e martensita. Os nano-precipitados de Ni₄Mo e a austenita retida foram considerados responsáveis pela maior resistência à corrosão por pites em ambas as condições, soldadas e não soldadas. O potencial de pite do aço SMSS + Ni foi inferior ao do aço SMSS – Ni, 0,275 V e 0,290 V, respectivamente. O aço SMSS + Ni apresentou uma curva de polarização situada em uma região mais nobre, com menor corrente e maior potencial de corrosão ($1,25 \times 10^{-8}$ A cm⁻², -0,198 V,) do que do aço SMSS – Ni ($6,82 \times 10^{-8}$ A cm⁻², -0,293 V). No estado soldado, a microestrutura do aço SMSS + Ni foi preservada, mas a curva de polarização resultante muda para uma posição menos nobre, e de maior corrente de corrosão ($1,74 \times 10^{-7}$ A cm⁻²) e menor potencial (-0,486 V) e potencial de pite (0,250 V), sendo este comportamento atribuído à diminuição de austenita retida para 6,2%. No caso do aço SMSS – Ni, a microestrutura foi alterada por um crescimento de grão martensítico e a precipitação de ferrita-delta na zona afetada termicamente, levando este aço a uma piora substancial de seu comportamento de corrosão. Sua corrente e potencial de corrosão aumentados para $1,02 \times 10^{-7}$ A cm⁻² e -0,228 V, e uma diminuição expressiva do potencial de pite para 0,089 V, características essas muito piores que as do aço SMSS + Ni.

Palavras-chave: aço inoxidável supermartensítico, corrosão por pite, soldagem, níquel, nano-precipitados de Ni₄Mo.

EFFECT OF HIGH NICKEL CONTENT ON CORROSION IN WELDED SUPERMARTENSITIC STAINLESS STEEL

Abstract

In this study, we examined the effect of nickel content on pitting corrosion behavior in both standard (unwelded) and welded conditions in two types of supermartensitic stainless steels (SMSS) tempered at 620°C. The two steels, SMSS + Ni (6.23%) and SMSS – Ni (5.03%), demonstrated a good combination of high strength and toughness. The SMSS + Ni steel contains Ni₄Mo nano-precipitates between the boundaries of the retained austenite (15.7%) and the martensite matrix. These Ni₄Mo nano-precipitates and retained austenite are considered responsible for the greater resistance to pitting corrosion in both welded and unwelded conditions. The pitting potential of SMSS + Ni was lower than that of SMSS – Ni, at 0.275 V and 0.290 V, respectively. The SMSS + Ni steel exhibited a polarization curve in a more noble region, with a lower current density and greater corrosion potential ($1.25 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$, –0.198 V) compared to SMSS – Ni ($6.82 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$, –0.293 V). In the welded condition, the microstructure of the SMSS + Ni was preserved, but the resulting polarization curve changes to a less noble position, with higher corrosion current ($1.74 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$) and lower potential (–0.486 V) and pitting potential (0.250 V), this behavior being attributed to the reduction of retained austenite to 6.2%. In SMSS – Ni, the microstructure was altered by martensitic grain growth and delta-ferrite precipitation in the heat-affected zone (HAZ), resulting in poor distribution within the austenite in the HAZ. This led to a substantial deterioration of its corrosion behavior. Its corrosion current density and potential increased to $1.02 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ and –0.228 V, respectively, with a significant decrease in pitting potential to 0.089 V. These characteristics are much worse than those of SMSS + Ni steel.

Keywords: supermartensitic stainless steel, pitting corrosion, welding, nickel, Ni₄Mo nano-precipitates.

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis supermartensíticos (SMSS), reconhecidos por sua excelente combinação de alta resistência, tenacidade, soldabilidade e resistência à corrosão, são uma opção mais econômica em comparação com os aços inoxidáveis superduplex, duplex, superaustenítico e austenítico. Eles são amplamente utilizados em uma variedade de aplicações em ambientes corrosivos, incluindo na indústria de petróleo e gás, assim como em ambientes marítimos in/off-shore ^(1,2). Esses aços têm como base a composição química no de sistema (Fe - Cr - Ni – Mo), caracterizada por baixos teores de carbono ($C \leq 0,02\%$), nitrogênio ($\leq 0,002\%$), fósforo e enxofre ($P \text{ e } S \leq 0,003\%$) ^(3,4). Sua dureza varia entre 25 - 32 HRC (265 - 320 HV), com limite de resistência ao

escoamento (0,2%) de 650 - 750 MPa e resistência à tração de 880 - 950 MPa. Além disso, apresentam um alongamento à ruptura superior a 20% e energia de impacto acima de 150 J ⁽⁵⁾. Seus valores de potencial de pite situam-se entre 0,180 e 0,300 V ⁽⁶⁾. A estrutura característica deste aço consiste em uma fina matriz martensítica revenida, com padrão (tipo ripas), que contém uma pequenas e finas quantidade de austenita retida entre 5% a 10%. Esta proporção pode ser controlada por meio de tratamentos de revenimento simples ou duplo. Qualquer desequilíbrio na composição química pode resultar em estruturas indesejáveis, pois altas ou baixas quantidades dos elementos modificam a microestrutura desses aços, prejudicando as propriedades mencionadas anteriormente. Por exemplo, um teor elevado de carbono ($C > 0,02\%$) resulta no conhecido processo de sensitização, transformando o aço em um tipo convencional de aço inoxidável martensítico, com valores inferiores de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Isso ocorre devido à formação de carbonetos do tipo M_7C_3 ou $M_{23}C_6$ (onde $M = Cr, Fe, Ni$ e Mo). Por outro lado, um teor elevado de nitrogênio ($N > 0,002\%$) promove a formação de nitreto de carbono (CN) e nitreto de cromo (CrN). Quando presentes como microligantes, eles formam os nitretos do tipo XN (onde $X = Ti, Nb, V$), fases que reduzem a resistência à corrosão ⁽⁷⁾. Um alto teor de cromo ($Cr > 12,5\%$) resulta na formação da fase δ -ferrita na estrutura martensítica, a qual é considerada uma fase indesejável devido ao impacto negativo nas propriedades mecânicas e de corrosão ⁽⁸⁾. Portanto, a relação de equivalência entre Cr/Ni é crucial para promover uma estrutura martensítica mais dominante, com menor quantidade de fase austenítica. O molibdênio contribui para o aumento do número equivalente de Ni, aumentando assim a relação equivalente de Cr/Ni. Um alto teor de molibdênio ($Mo > 2,0\%$) resulta na formação de finos precipitados conhecidos como fase Laves (Fe_2Mo), os quais são de difícil dissolução e levam à redução dos valores das propriedades mecânicas e de corrosão ⁽⁹⁾. O níquel desempenha um papel crucial como elemento estabilizador da austenita. Quando o teor de Ni é elevado, isso amplia o campo da fase austenita, prevenindo assim a formação de δ -ferrita durante o resfriamento. Alto teor de níquel ($> 5,5\%$ em peso) promove maior retenção de austenita durante a formação martensítica (austenita $\Rightarrow$ martensita). A presença de uma quantidade de austenita retida entre 5% e 10% resulta em um efeito benéfico nas propriedades mecânicas e de corrosão. Este estudo, avaliamos o

efeito do alto e baixo teor de níquel na microestrutura produzida de maior resistência mecânica no seu comportamento de corrosão por pite no estado padrão e soldadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As duas barras redondas de aço inoxidável supermartensítico, com diâmetro de 29 mm, foram preparadas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da Indústria Villares Metals S.A. Os valores da composição química dos aços, obtidos por espectrometria de massa atômica, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química dos dois aços inoxidáveis SMSS (em %-massa).

Aço	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	P	N
SMSS+Ni	0,020	12,50	6,23	2,11	0,30	0,18	0,0011	0,005	0,001
SMSS–Ni	0,012	12,03	5,03	2,11	0,29	0,19	0,0013	0,017	0,001

As amostras selecionadas dos dois aços foram submetidas a um tratamento térmico (TT) que consistiu no aquecimento a 1000 °C, onde foram mantidas por 45 minutos, temperadas em água, revenidas a 620 °C por 2 horas e, em seguida, resfriadas ao ar. O cálculo da fração volumétrica da austenita retida, utilizando raios-X, pode ser encontrado nas referências ^(10,11). A amostra temperada e revenida a 620 °C foi selecionada por resultar na melhor condição de resistência e tenacidade (ver referências [10] e [11]) para avaliar sua resistência à corrosão por pites através de ensaios de polarização potenciodinâmica no potenciostato (Autolab-VGSTAT-302), em solução de 3,0% NaCl a uma temperatura de 28 °C (± 1 °C). Inicialmente, as amostras foram pré-condicionadas e mantidas por 15 minutos na solução, sem aplicação de potencial, para obter a estabilidade do potencial de circuito aberto. Após esse período, iniciou-se o ensaio de corrosão, aplicando-se uma varredura anódica a partir do potencial de circuito aberto, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, utilizando Ag/AgCl saturado como eletrodo de referência em todos os ensaios. O processo de soldagem para duas amostras dos dois aços revenidos a 620 °C, medindo 15 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, envolveu cortá-las ao meio e remontá-las usando a técnica de soldagem a arco de tungstênio a gás (Gas Tungsten Arc Welding - GTAW, marca Welder; Miller Electric, Appleton, WI, USA) sem adição de metal de solda

(Weld Metal - WM). As soldas foram realizadas manualmente na posição plana, utilizando um arco curto e reto, com uma temperatura de pré-aquecimento de 200 °C, uma temperatura de fusão de 1400 °C e uma corrente de soldagem de 70 A, em atmosfera protetora de gás (98% de Ar e 2% de O₂). Mais detalhes podem ser encontrados na ref. [12]. Todas as amostras foram lixadas e polidas convencionalmente, e suas observações microestruturais, antes e após todos os ensaios, foram realizadas por microscopia óptica (MO, Hirox mod. KH-7700), microscopia eletrônica de varredura (MEV, HRSEM-FEI-Magellan 400 L) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de varredura (TEMV de alta resolução), marca TECNAI G2 F20 operado a 200 kV, acoplado com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 (a e b) imagens MO da microestrutura para os dois aços (SMSS + Ni e SMSS – Ni), respectivamente. Ambos os aços apresentaram uma fina matriz martensítica revenida a 620 °C, com tamanho de grão da martensita variando de 20 a 30 µm para o aço SMSS + Ni, contendo a fase austenita retida em forma de hastes curtas e pequenas (de cor mais clara) distribuídas na matriz de martensita (ver Fig. 1a). De forma semelhante, o aço SMSS – Ni apresentou grãos martensíticos levemente menores, variando entre 15 e 20 µm (ver Fig. 1b).

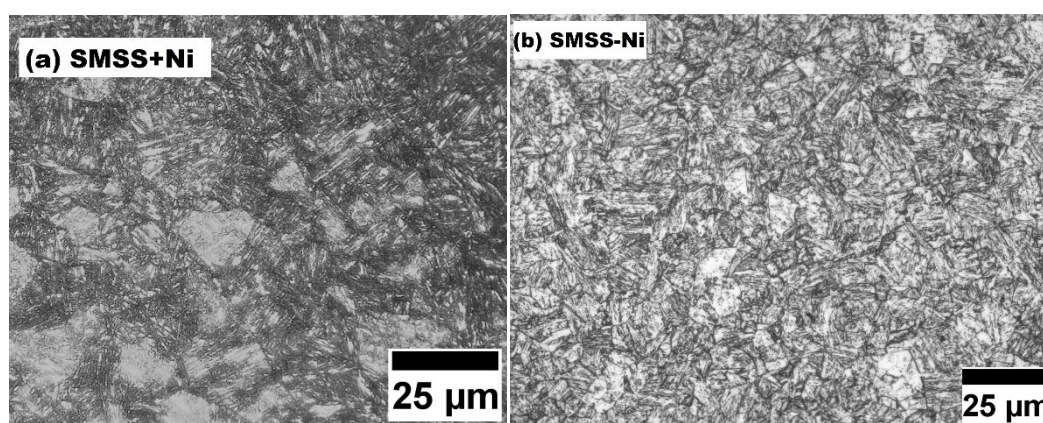


Figura 1: Imagens MO (a) estrutura martensítica do aço SMSS + Ni, e (b) SMSS – Ni.

Para os dois aços na condição temperada e revenida a 620 °C, a fração de 16 (vol.%) da fase austenita para o aço SMSS + Ni em estado padrão e no aço

SMSS – Ni contem 3 (vol.%) da fase austenita ^(10,11). No entanto, quando a microestruturas são observadas por microscopia TEMV, como mostrado na Fig. 2 (a e b) imagem TEMV em campo claro e escuro, respectivamente, mostra os nano-precipitados de 5nm (pontos 1, 2 e 3, como indicado na imagem) formados preferencialmente em linhas de deslocamento.

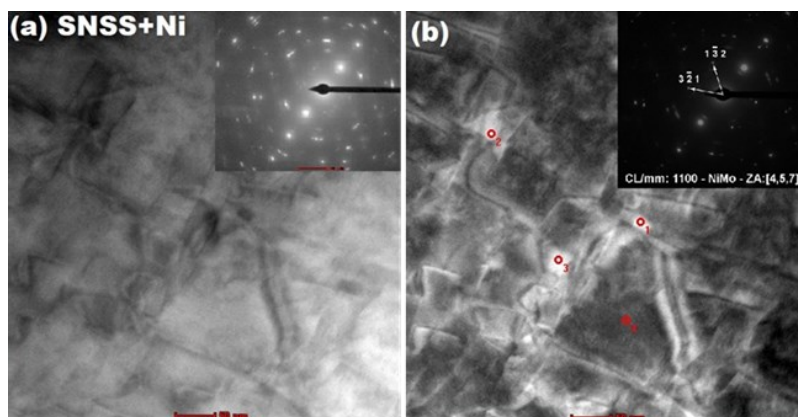


Figura 2. Imagem TEMV da amostra (SMSS + Ni) temperada a 620 °C. (a) Imagem em campo claro. A inserção representa um padrão de difração de área selecionada (SAEDP) dessa região. (b) Imagem TEM do campo escuro, com a inserção mostrando seu respectivo SAEDP, indexado nos pontos brancos (spots: 1, 2 e 3 da Fig. 5b), identificados como (3,-2,1), revelando a presença de nano-precipitados correspondentes à fase Ni_4Mo .

Para os dois aços na condição temperada e revenida a 620 °C, a fração de fase austenita é de 16% (vol.) para o aço SMSS + Ni em estado padrão e 3% (vol.) para o aço SMSS – Ni (ver referências [10,11]). No entanto, quando as microestruturas são observadas por microscopia TEMV, como mostrado na Fig. 2 (a e b), as imagens TEMV em campo claro e escuro, respectivamente, mostram nano-precipitados de 5 nm (pontos 1, 2 e 3, como indicado na imagem) formados preferencialmente em linhas de deslocamento. O padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) inserida na Fig. 2 (b) mostra a difração dos precipitados juntamente com pontos da matriz (ponto 4). A indexação do padrão SAED foi identificada como a fase níquel-molibdênio (Ni_4Mo) ao longo do eixo da zona [3, 2, 1]. Amostra (SMSS – Ni) caracterizado por microscopia TEMV, apresenta nano-precipitados de CrP_4 entre austenita retida e uma estrutura martensítica mais fina, como pode ser observado na referência [10]. Os dois aços na condição soldadas (GTAW), apresentam suas estruturas como mostrado nas Figuras 3 (a – d).

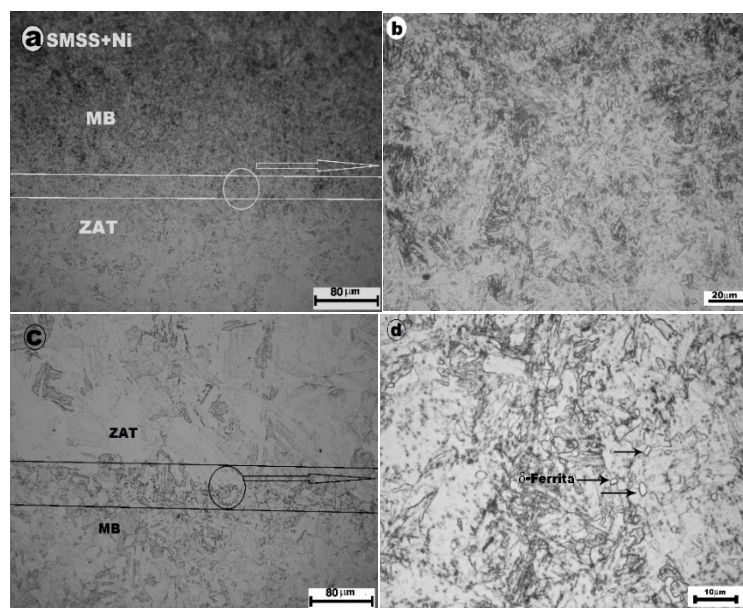


Figura 3: (a) Imagem MO mostrando as duas regiões entre a zona termicamente afetada (ZAT) e o material base (MB) do aço SMSS + Ni; (b) Imagem da região ampliada (círculo branco) mostrando a fase austenita; (c) Imagem mostrando as duas regiões (ZAT e MB) do aço SMSS – Ni; (d) Região ampliada (círculo negro da Fig. 3c) mostrando a fase ferrita delta (δ), indicada pelas flechas.

Figura 3 (a) mostra a imagem OM das junta soldada da amostra SMSS + Ni, revelando duas regiões distintas na interface da solda (contorno de fusão) apresentando uma microestrutura do material de base (MB) pouco afetada termicamente, e a zona afetada termicamente (ZAT), existindo um engrossamento dos grãos nesta região, uma menor quantidade de austenita retida (de cor mais clara). Entretanto, como claramente representado na área ampliada na Figura 3 (b), não há evidência de poros, inclusões ou rachaduras ao longo da interface de solda. Pode-se afirmar que, para este aço mais rico em níquel, a formação de ferrita delta na região ZAT foi impedida, resultando em um menor aumento no tamanho de grão. Inversamente, o aço com menor teor de níquel apresenta um engrossamento dos grãos na região do ZAT (ver Figura 3c) e favorece a formação da fase ferrita delta, conforme mostrado na Figura 3d.

Os ensaios de corrosão por pite foram realizados nas amostras temperadas a 620 °C para os dois aços, tanto na condição padrão quanto na condição soldada, e os resultados são mostrados na Figura 4. As curvas de polarização apresentam uma leve diminuição na densidade da corrente de corrosão para o aço SMSS + Ni ($1,25 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$) em relação ao aço SMSS – Ni ($6,82 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$). O aço SMSS + Ni apresenta um potencial de corrosão de (–0,198 V) e potencial de

pite de (0,275 V) cujos valores ligeiramente menores que (−0,293 V, 0,290 V) em comparação ao aço SMSS – Ni.

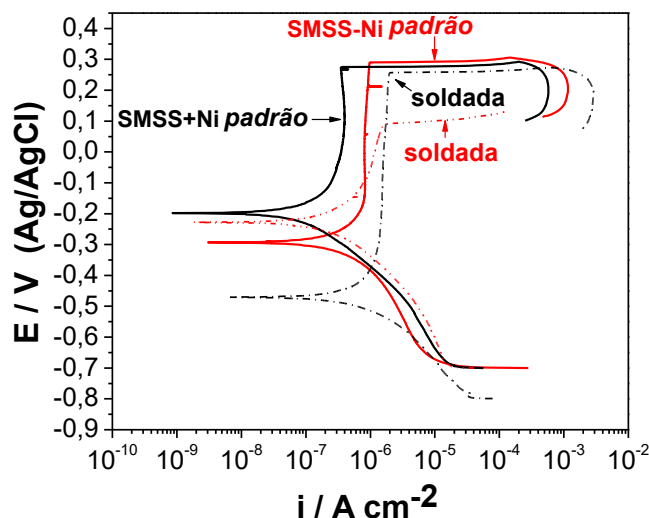


Figura 4: Curvas de polarização (3.0% de NaCl): curvas cheias (—) estado padrão e curvas tracejadas (----) estado soldado para os aços SMSS + Ni e SMSS – Ni, respectivamente.

As curvas de polarização para o aço SMSS + Ni na condição padrão apresentam uma menor densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e potencial de pite ($1,25 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$, $-0,198 \text{ V}$ e $0,275 \text{ V}$) em relação à amostra na condição soldada ($1,74 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, $-0,486 \text{ V}$ e $0,250 \text{ V}$), respectivamente. O aço SMSS – Ni padrão, apresenta menor densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e potencial de pite ($6,82 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$, $-0,293 \text{ V}$ e $0,290 \text{ V}$) em relação à amostra na condição soldada ($2,10 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, $-0,228 \text{ V}$ e $0,089 \text{ V}$), respectivamente, (ver a Fig. 4). Pode-se observar que a densidade de corrente de corrosão nesse potencial para a amostra SMSS – Ni soldada é semelhante para a amostra padrão. Pode-se observar que a densidade de corrente de corrosão nesse potencial para a amostra SMSS – Ni soldada é semelhante à da amostra padrão. Entretanto, a microestrutura nas regiões das interfaces entre o MB e a ZAT do aço SMSS – Ni apresentou engrossamento dos grãos, formação de δ -ferrita e ausência da fase austenita, o que indica uma diminuição significativa do potencial de pite (0,089V).

Demonstrado que seu comportamento da curva de corrosão por pite é característico de perfil típico de corrosão direta. Amostra SMSS + Ni, apresenta um leve aumento do tamanho de grãos e a fase austenita (calculada) no estado padrão de 16 (vol.%) diminui-o para 6 (vol.%) na condição de soldada. Isso

demonstra que o alto teor de níquel na região ZAT da solda foi benéfico, mantendo um bom valor de potencial de pite (0,250 V), juntamente com um processo de passivação resistente e estável, aproximadamente de ($\sim -0,4V$) até o potencial de pite de 0,250 V.

CONCLUSÃO

O efeito do elevado teor de níquel (6,23% em peso) mostrou-se eficaz ao manter uma fina estrutura martensítica na região HAZ da solda e conservar uma boa quantidade de austenita retida nessa região, passando de 16% em volume (padrão) para 6% em volume (soldado). Isso evita a formação de δ -ferrita, e os nano-precipitados de Ni_4Mo que se formam durante a soldagem, e são solúveis ajudando a formação da fase austenita durante o resfriamento, pelo qual mantem uma boa resistência à corrosão. O efeito contrário ocorre no aço com menor teor de níquel (5,05% em peso), que apresenta corrosão direta no estado soldado devido à formação de ferrita delta.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo GTF (processo FAPESP 2020/15230-5); CNPq (408069/2022-8,); CADR (CNPq nº 380779/2023-4) e SIV (383552/2023-0) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. HEIMANN, W.; LADWEWEIN, T.; NIROSTA, G. A sytemvatic evaluation of the microstructure of 13% Chromium Steels. In: Proc. Conf. Supermartensitic Stainless Steels. p. 3-9, 2002.
2. SMITH, L.M.; CELANT, M. Martensitic stainless flowlines – Do they pay?. In: Proc. Conf. Supermartensitics Stainless Steels. p. 66-73, 1999.
3. ANSELMO, N.; MAY, J.E.; MARIANO, N.A.; NASCENTE, P.A.P.; KURI, S. E. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-saturated synthetic seawater, Mater. Sci. Eng., A. 428, p.73-79, 2006.
4. G. ROŽNOVSKÁ, G.; KUBOŇ, Z.; HOLEŠINSKÝ, J.; VODÁREK, V. Precipitation processes in a supermartensitic 13Cr6Ni2.5MoTi steel during

- quality heat treatment, In METAL 2014 - 23rd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, p. 772-777, 2014.
5. DA SILVA, G. F.; TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; SILVA, M. R.; DE ABREU, H. F. G. Influence of heat treatments on toughness and sensitization of a Ti-alloyed supermartensitic stainless steel, J. Mater. Sci. 46 p. 7737-7744, 2011.
 6. OLDEN, V.; THAULOW, C.; JOHNSEN, R. Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels, Mater. Des. 29 p. 1934 -1948, 2008.
 7. MA, X. P.; WANG, L. J.; QIN, B.; LIU, C. M.; SUBRAMANIAN, S. V. Effect of N on microstructure and mechanical properties of 16Cr5Ni1Mo martensitic stainless steel, Mater. Des. 34, p. 74-81, 2012.
 8. QIN, B.; WANG, Z.Y.; Q.S. SUN. Q.S. Effect of tempering temperature on properties of 00Cr16Ni5Mo stainless steel, Mater. Charact., 59, p,1096-1100, 2008.
 9. VODARED, V.; TVRDY, M.; KORCAK, A. Heat treatment of supermartensitic steels, Inzynieria Materialowa, 5, p. 939-941, 2001.
 10. RODRIGUES, C. A. D.; BANDEIRA, R.M.; DUARTE, B. B.; TRIMILIOSI-FILHO, G.; JORGE JR, A. M. Effect of phosphorous content on the mechanical, microstructure and corrosion properties of supermartensitic stainless steel. Mater. Sci. Eng., A. 650, p. 75- 83, 2016.
 11. RODRIGUES, C. A. D.; BANDEIRA, R.M.; DUARTE, B. B.; TRIMILIOSI-FILHO, G.; ROCHE, V., JORGE JR. A. M. The influence of Ni content on the weldability, mechanical and pitting corrosion properties of a high nickel-bearing supermartensitic stainless steel, J. of Materi. Eng. Perform., 30 (2021) 3044-3053, 2021.
 12. RODRIGUES, C. A. D.; PAGOTTO, J. P.; MOTHEO, A. J.; TRIMILIOSI-FILHO, G. The Effect of Titanium on Pitting Corrosion Resistance of Welded Supermartensitic Stainless Steel, Corr. Eng. Sci. Technol. p. 141 – 148, 2016.