Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do efeito da formação da fase sigma no processo de corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803.

Sanderlir Silva Dias[1], Roger Almeida Gomes[2], Regilany Paulo Colares[3], Pedro de Lima-Neto[4], Adriana Nunes Correia[5], Walney Silva Araújo[6]

Abstract

The precipitation of the sigma phase (σ) in UNS S31803 duplex stainless steel provokes alterations in the anticorrosive properties. In the present work, the morphology of the sigma phase was investigated through scanning electron microscope and X-ray diffraction, while the quantification of the sigma phase was made by EBSD. The effect of the thermal treatment on the corrosion process of the UNS S31803 duplex steel was investigated in NaCl 0.5 mol L^{-1} and NaCl 0.5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} at 28 °C using electrochemical techniques: open circuit potential measurement for 6 h of immersion in the test solution, anodic potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. For the proposed goal, the samples were submitted to a 60 % thickness reduction process, and then to a thermal treatment at 800 °C for 30 min and 60 min. After the thermal treatment, the samples were immersed in the test solutions and submitted to the electrochemical tests. The open circuit potential measurements revealed a similar behavior for all studied samples, however the thermal treated samples presented less noble potentials. The impedance measurements indicated the occurrence of a charge transfer process. The resistance values decreased with the thermal treatment indicating that the heath treatment reduces the corrosion resistance of the studied duplex steel.

Keywords: duplex steel, sigma phase, thermal treatment, corrosion.

Resumo

A precipitação da fase sigma (α) no aço inoxidável duplex UNS S31803 provoca alterações nas suas propriedades anticorrosivas. No presente trabalho, a morfologia da fase sigma foi investigada por meio de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, enquanto, a quantificação da fase sigma foi feita por EBSD. O efeito do tratamento térmico sobre o processo de corrosão do aço duplex UNS S31803 foi investigado nas soluções de NaCl 0,5 mol L^{-1} e NaCl 0,5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 28 °C usando medidas eletroquímicas, tais como monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica anódica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Para essa proposta, as amostras sofreram uma redução de espessura de 60 % do valor inicial e foram submetidas a um tratamento térmico de 800 °C nos tempos de exposição de 30 min e

[1] Mestre-Estudante de Pós – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
[2] Mestre-Estudante de Pós – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
[3] Mestre-Estudante de Pós – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
[4] Dr-Professor – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
[5] Dra-Professora – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
[6] Dr-Professor – UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

60 min. Após o tratamento térmico, as amostras foram imersas nas soluções de trabalho e submetidas aos ensaios eletroquímicos. O acompanhamento do potencial revelou um comportamento semelhante para todas as amostras, porém as amostras tratadas termicamente apresentam potenciais menos nobres. As medidas de impedância indicaram a ocorrência de um processo de transferência de carga e os valores de resistência diminuiram com o tratamento térmico indicando que o mesmo prejudica a resistência à corrosão do aço duplex estudado.

Palavras-chave: aço duplex, fase sigma, tratamento térmico, corrosão.

Introdução

Os aços inoxidáveis são largamente utilizados nas mais diversas aplicações tais como a indústria química, petroquímica, geração de energia, bombas, implantes e instrumentos cirúrgicos além de uma infinidade de outros produtos de uso doméstico e comercial [1]. Fundamentalmente, os aços inoxidáveis são baseados nos sistemas ferro-cromo, ferro-cromo-carbono e ferro-cromo-níquel, mas podem conter adições de outros elementos de liga tais como molibdênio, manganês, silício, cobre, titânio, nitrogênio entre outros, que alteram as suas microestruturas e propriedades. De acordo com a microestrutura, os aços inoxidáveis podem ser classificados como austeníticos, ferríticos, duplex e martensíticos [2]. Os aços inoxidáveis duplex (DSS) apresentam um alto nível de elementos de liga como cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, que proporciona ótimas propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão, principalmente a corrosão por pite ou localizada. Entretanto, alguns problemas podem aparecer devido a modificações na microestrutura promovidas pela exposição desse tipo de aço um tratamento térmico. O tratamento térmico leva a precipitações de diversas fases, tais como a chi (χ), delta (δ) e sigma (σ) sendo esta última responsável por uma diminuição drástica da dureza do material [3]. Além disso, pode prejudicar também as propriedades anticorrosivas desde que Mo e Cr se acumulem durante essa fase. Como a formação da fase σ resulta no empobrecimento de Cr e Mo nas regiões adjacentes aos contornos de grau da matriz, acredita-se ser este o motivo da redução da resistência à corrosão do aço duplex [4]. Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo verificar a formação da fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 avaliando as modificações que a formação dessa fase provoca nas propriedades anticorrosivas do aço duplex por meio de ensaios eletroquímicos. Para a avaliação eletroquímica, foi feito um acompanhamento de potencial durante um determinado período de tempo. Além disso, também foram levantadas curvas de polarização anódica a fim de observar qualitativamente o comportamento resistivo do aço após o tratamento térmico. Com relação a uma observação quantitativa, foram feitas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica na qual por meio desta foram obtidos valores de resistência, que são importantes para tal objetivo.

Corpo do Trabalho

1. Experimental

1.1. Amostras de trabalho

O aço inoxidável duplex UNS S31803 foi recebido como placas com 4 mm de espessura e apresentando uma microestrutura com 55 % de austenita e 45 % de ferrita. A Tabela 1 mostra a composição do aço inoxidável duplex utilizado no trabalho.

Tabela 1 – Composição química do material (% em massa).

Cr	Ni	Mo	C	N
22,3	5,44	2,44	0,02	0,16

As amostras sofreram uma deformação por meio de um processo de laminação na qual a espessura inicial foi reduzida a 1,6 mm correspondendo a uma redução de 60 %. As amostras passaram por um tratamento térmico a 800 °C nos tempos de exposição de 30 min e 60 min. Após a exposição, as amostras foram resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente. A Tabela 2 mostra a identificação adotada neste trabalho.

Tabela 2 – Identificação das amostras.

Condições de produção	Identificação
Laminada – 60 %	L60
L + 800 °C / 30 min	L60 - 30
L + 800 °C / 60 min	L60 - 60

1.2. Caracterização Estrutural

Para o estudo da caracterização estrutural da fase sigma foi utilizado um microscópico eletrônico de varredura Phillips XL-30 com um sistema EBDS Cristal Oxford 300. A difração de raios X foi realizada em um difratômetro, modelo X´Pert Pro, no modo de varredura da etapa com o tamanho de 0,02°, tempo por etapa de 3 s e o intervalo angular de 35°-105°. Foi utilizada uma radiação de Co Kα (1.789 Å) com um monocromador usando 40 kV de tensão e 40 mA de corrente. As medidas foram feitas a temperatura ambiente no modo extensivo contínuo. Um ‘spinner’ foi utilizado para minimizar o efeito da orientação preferencial. Para manter a viga completamente na amostra para baixos ângulos incidentes era usada uma divergência de 1°.

1.3. Ensaios Eletroquímicos

Para as medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula clássica de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho uma placa de aço inoxidável duplex com área superficial próxima a 1 cm^2. Um eletrodo composto de platina foi utilizado como auxiliar e todas as medidas foram realizadas referentes ao eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os eletrodos foram polidos com lixas granulométricas de numeração 100 e 400, seguida de um processo de decapagem ácida e desengraxe em acetona. Após todo o tratamento, as amostras foram imersas em NaCl 0,5 mol L^{-1} e NaCl 0,5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente. A Figura 1 mostra um desenho esquemático da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos ensaios eletroquímicos.

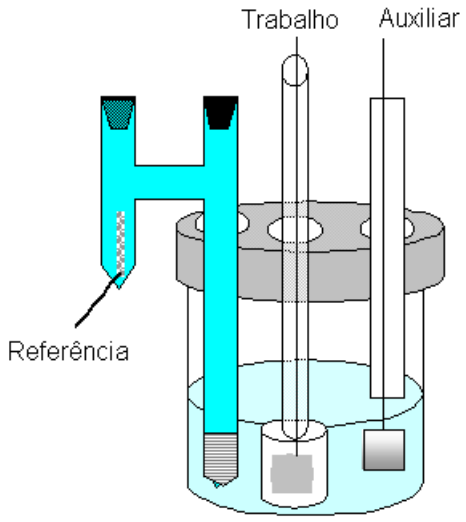

Figura 1 – Desenho esquemático da célula convencional de três eletrodos.

1.3.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto

Os potenciais de circuito aberto foram monitorados durante um período de 6 horas de imersão das amostras estudadas nos dois meios utilizados no trabalho.

1.3.2. Polarização Anódica

As curvas de polarização foram feitas na região anódica para verificar somente o processo de corrosão. As medidas foram conduzidas por meio de uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} em uma faixa de potencial de 0 a 1200 mV utilizando um AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador pelo programa GPES–4.

1.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas de impedância foram feitas utilizando um AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador pelo programa FRA com uma amplitude de sinal de 10 mV e uma faixa de freqüência de 40 kHz a 6 mHz. As medidas foram conduzidas após um período de 1,5 h e 2,5 h para as soluções de NaCl 0,5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e NaCl 0,5 mol L^{-1}, respectivamente.

2. Resultados e Discussões

2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 2 pode ser observada a caracterização física para o aço-duplex submetido ao tratamento térmico de 800 °C durante 60 min. A fase mais escura é atribuída como sendo

uma região onde se predomina a fase ferrítica. A fase mais clara está associada a fase σ. Já a região mais abundante e com predominância de grãos medianos é a fase austenítica de acordo com a literatura.

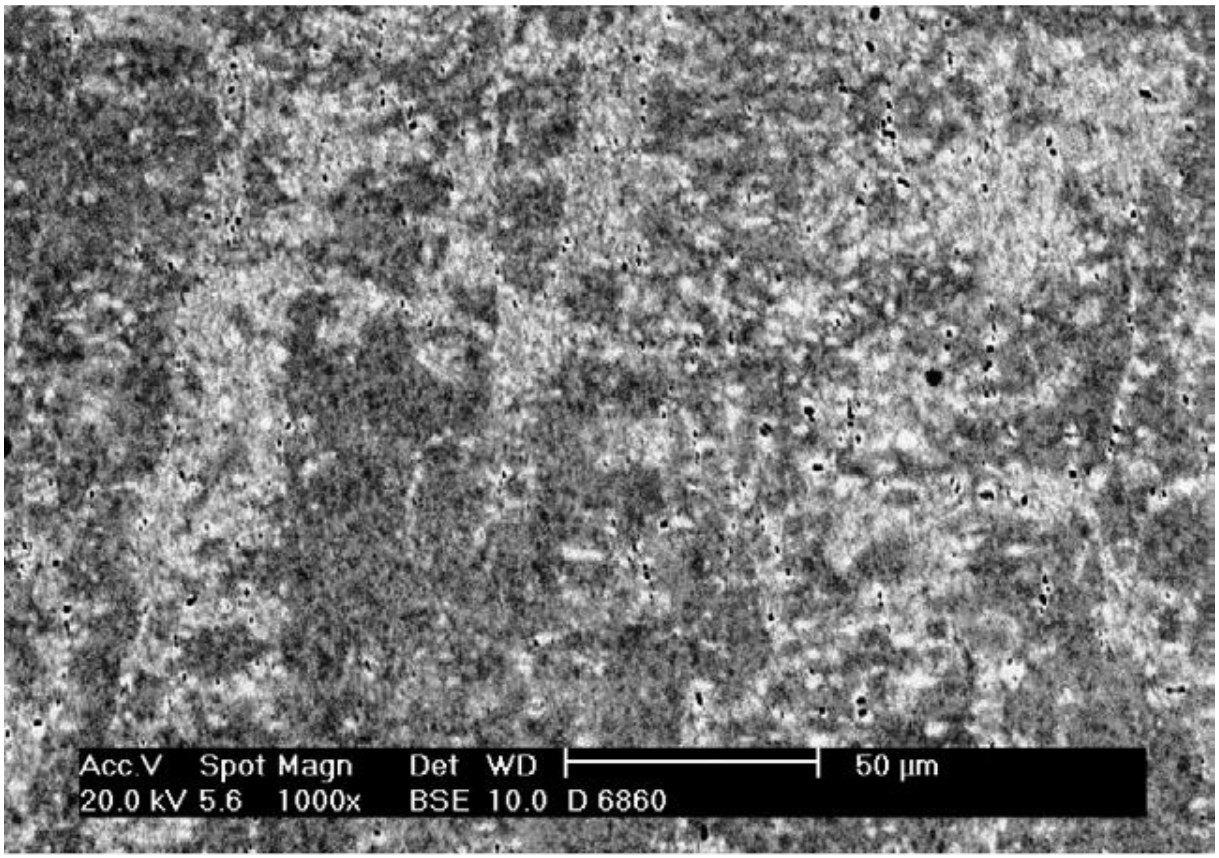

Figura 2 – Micrografia da amostra L60 - 60

2.2. Difração de Raios X

Na Figura 3 estão representados os difratogramas de raios X para as amostras submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Observa-se que o aço-duplex sem tratamento térmico não apresenta os picos referentes a fase σ. Já a amostra com tratamento à 800 °C durante 60 min podem ser visualizados vários picos associados à fase σ, indicando que está fase relacionada diretamente com o tratamento térmico. Além disso, os resultados confirmam a diminuição da fase ferrítica para as amostras expostas à temperatura mencionada.

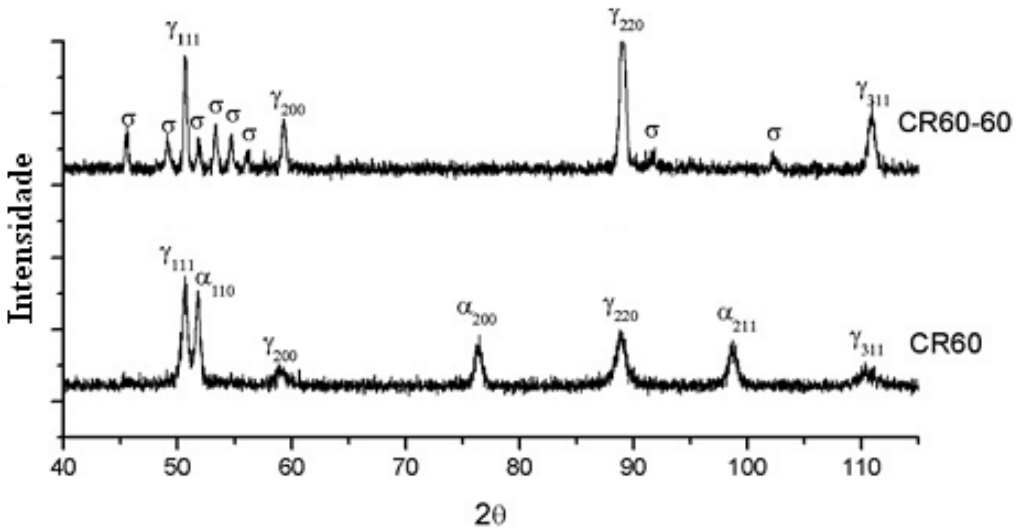

Figura 3 – Difração de raios X para as amostras L60 e L60 – 60

Na Figura 4 é observado o mapeamento de fase obtido por EBSD para o aço-duplex com tratamento térmico por 60 min. A fase cinza escura representa a fase σ, a cinza clara representa a fase ferrítica e a branca é a fase austenítica.

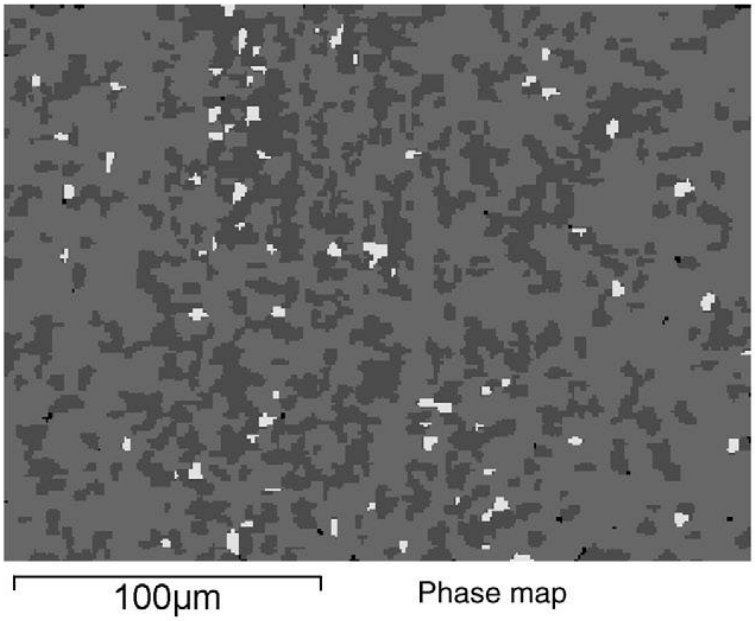

Figura 4 – Mapa de fase EBSD para a amostra L60 – 60

2.3. Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto (ECA)

As Figuras 5 e 6 mostram a avaliação do ECA no duplex UNS S31803 para os diferentes tempos de tratamento, nos meios de NaCl 0,5 mol L^{-1} em NaCl 0,5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, respectivamente.

Pode ser observado na Figura 5 que o potencial de circuito aberto da amostra sem tratamento foi deslocado para valores mais nobres logo nos primeiros minutos de imersão. Após este tempo, os valores de potencial de circuito aberto mostraram-se ligeiramente crescentes até o final do experimento. Isto ocorre provavelmente devido à formação de um filme de passivação que passa a oferecer uma maior proteção ao aço. Para a amostra tratada a 800 °C por 30 min, o ECA teve um pequeno deslocamento para valores mais nobres nos primeiros minutos de imersão. Logo em seguida, apresentou uma tendência a deslocar-se para valores mais negativos. Já a amostra tratada a 800 °C por 60 min, os valores do potencial de circuito aberto apresentou uma queda brusca no início da imersão e em seguida manteve-se praticamente constante até o final do experimento. De acordo com Sousa e colaboradores [5], após 5 min de tratamento a 800 °C já é possível detectar a formação da fase sigma por DRX. Está fase torna-se mais acentuada como aumento do tempo de exposição da amostra a 800 °C. Este fato pode ser associado aos valores encontrados nas medidas experimentais.

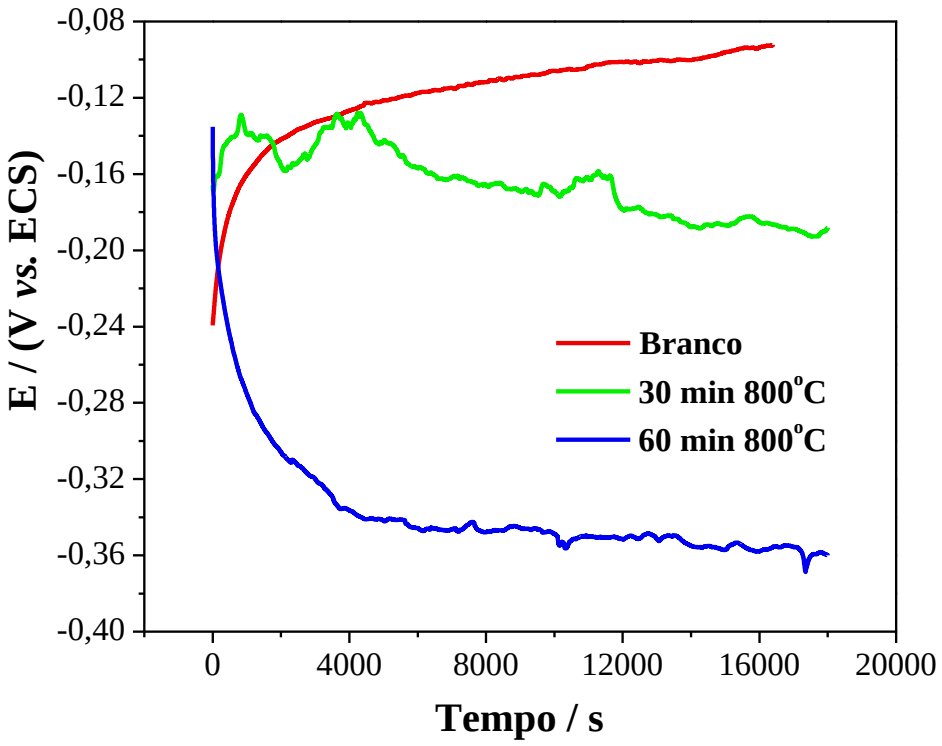

Figura 5 – Potencial de circuito aberto das amostras em NaCl 0,5 mol L^{-1}

Em contraste com os valores observados para o ECA em meio de NaCl, as amostra imersas em meio de NaCl + H_2SO_4 apresentaram um comportamento semelhante, tendo uma queda de potencial nos primeiros instantes e em seguida os potenciais de circuito aberto foram deslocados para valores mais nobres, após aproximadamente 3000 s, mantendo-se constante até o final do experimento como pode ser verificado na Figura 6. Este fato pode ser associado a presença do ácido sulfúrico, que provavelmente influencia na cinética de formação do filme de passivação. Mesmo tendo esse comportamento semelhante, a amostra sem tratamento térmico foi a que apresentou os maiores valores de potenciais. É importante

ressaltar que a queda nos valores de ECA para a amostra sem tratamento térmico foi menos pronunciada.

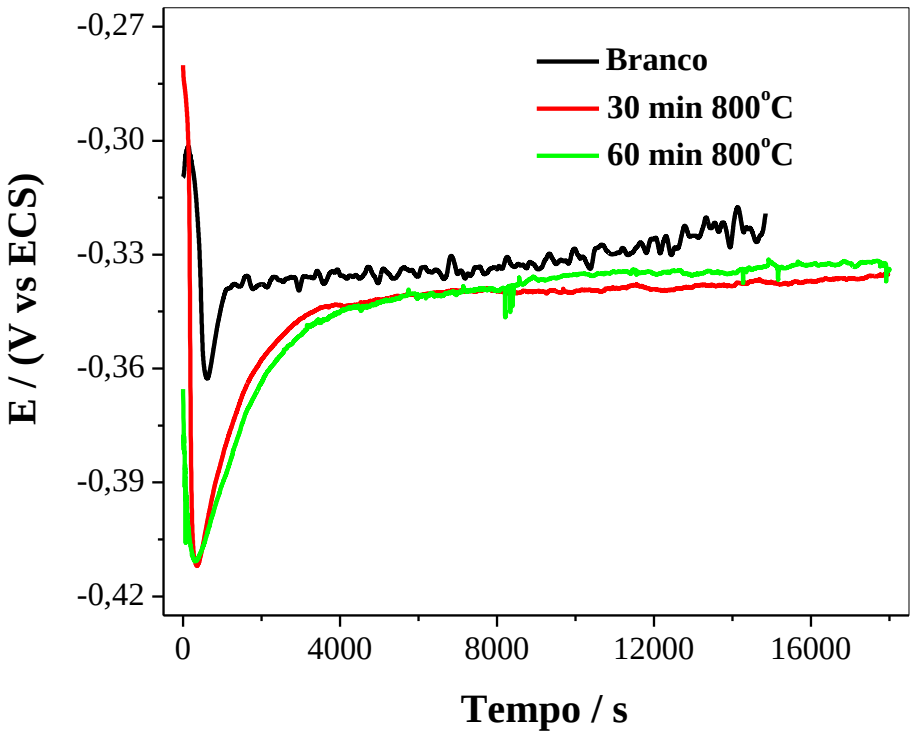

Figura 6 – Potencial de circuito aberto das amostras em NaCl 0,5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol/L^{-1}

2.4. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As Figuras 7 e 8 mostram as curvas de polarização potenciodinâmicas no aço-duplex UNS S31803 submetido a diferentes tempos de tratamento térmico, nos meios de NaCl 0,5 mol L^{-1} em NaCl 0,5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}, respectivamente.

Na Figura 7 observa-se que o potencial de corrosão da amostra sem tratamento térmico foi ligeiramente mais positiva do que ao aço tratado a 800 °C por 30 min, e bem superior ao potencial de corrosão da amostra tratada termicamente durante 60 min. Adicionalmente, analisando o ramo anódico das curvas pode ser verificado que existe uma região de passivação comum indicada pelos valores semelhantes de densidades de correntes entre o aço sem tratamento e o aço tratado durante 30 min. No entanto, após o potencial de -0,03 V_{ECS} para a amostra submetida por 30 min a 800 °C, ocorre um aumento rápido nos valores de densidade de corrente, podendo ser associado a quebra do filme de passivação, enquanto a amostra sem tratamento permaneceu passivada até o final do experimento. O aço tratado por 60 min apresentou E_{corr} inferior as demais amostras e não foi observada nenhuma região de passivação, estando estes resultados de acordo com os encontrados na literatura, uma vez que a presença da fase sigma favorece o processo de corrosão.

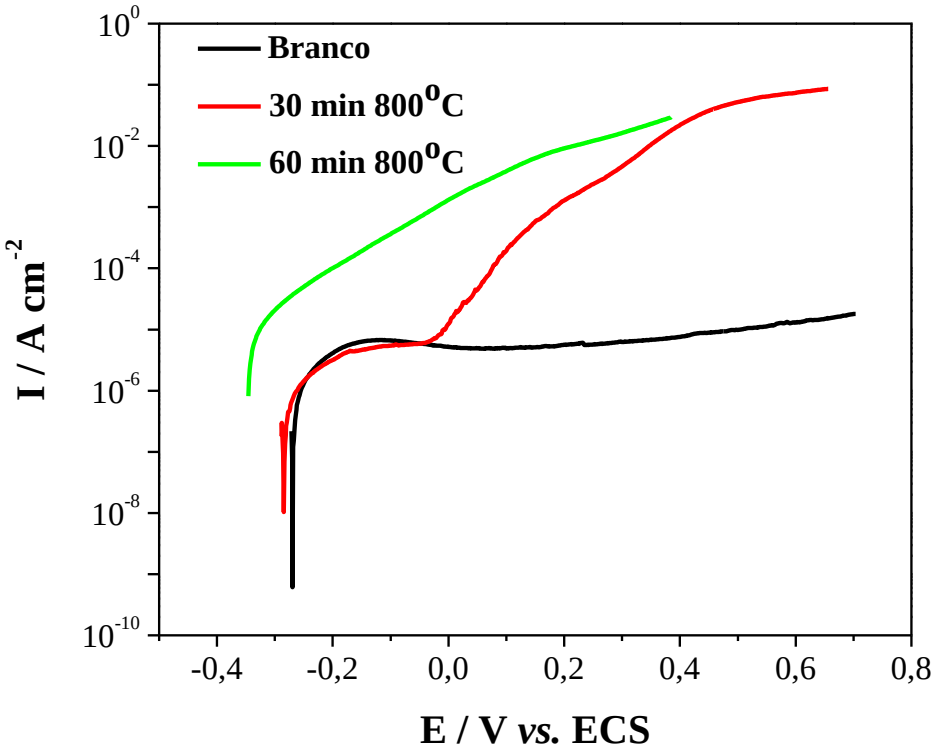

Figura 7 – Polarização anódica das amostras em NaCl 0,5 mol L^{-1}.

Já na Figura 8, observa-se que o potencial de corrosão do aço isento de tratamento térmico foi bem superior as amostras tratadas termicamente. Os aços submetidos aos diferentes tratamento térmicos apresentaram comportamentos semelhantes. Pode ser observado ainda que, diferentemente dos resultados em meio de NaCl, todas as amostras apresentaram uma região de passivação, estando estes resultados de acordo com os comentados anteriormente em relação ao ECA (Figura 6). A amostra tratada por 30 min apresentou uma maior passivação, indicada pelos menores valores de densidade de corrente, em relação aquela tratada por 60 min, constatando que a presença da fase sigma favorece o processo corrosivo. Uma análise comparativa entre os meios estudados indica que independente do meio de imersão a amostra sem tratamento apresenta uma maior região de passivação, sugerindo uma maior resistência a corrosão.

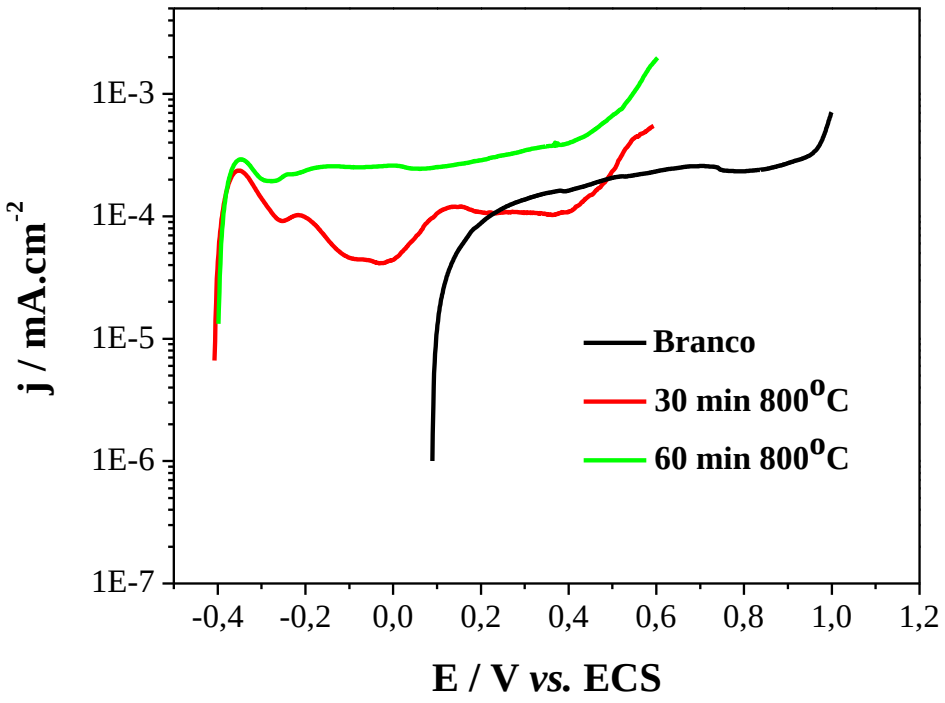

Figura 8 – Polarização anódica das amostras em NaCl 0,5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}.

2.5. Impedância Eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica indicaram que o aço duplex em meio de NaCl apresentou apenas a resistência da dupla camada elétrica. Os espectros indicaram também que as amostras submetidos aos dois tipos de tratamento térmico apresentaram comportamento semelhante quando imersas em NaCl, conforme pode ser visualizado na Figura 9.

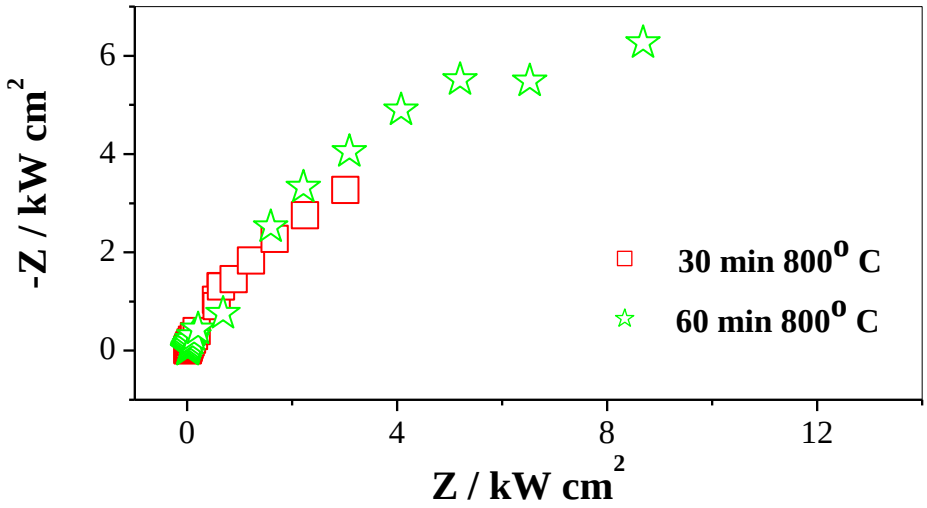

Figura 9 – Impedância das amostras em NaCl 0,5 mol L^{-1}

Já para o meio contendo NaCl + H_2SO_4, houve um pequeno aumento da resistência com o tratamento térmico, o que pode ser evidenciado pela região de passivação observada na Figura 10.

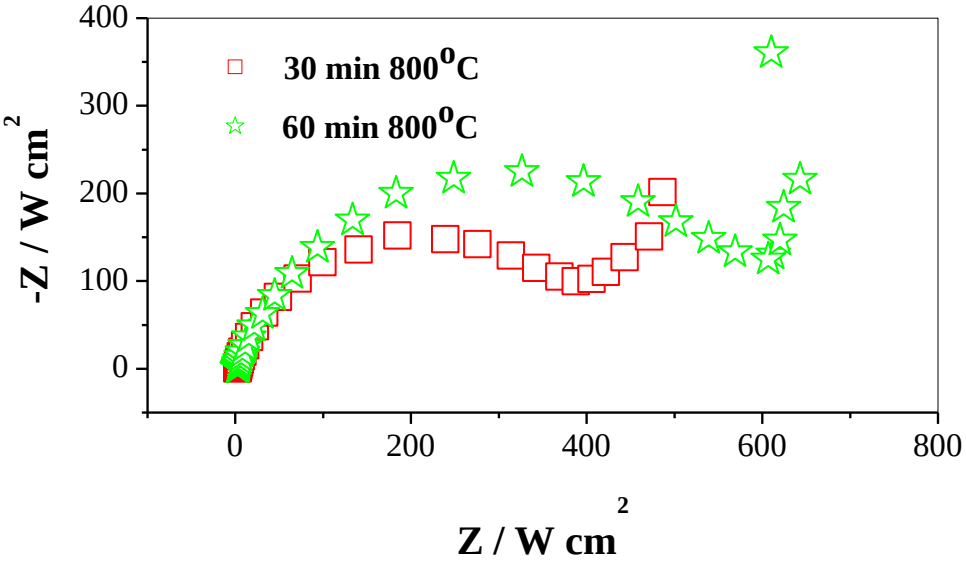

Figura 10 – Impedância das amostras em NaCl 0,5 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}

Conclusões

Uma análise comparativa entre os meios estudados indica que independente do meio de imersão a amostra sem tratamento apresenta uma maior região de passivação, sugerindo uma maior resistência à corrosão. O acompanhamento do potencial revelou um comportamento semelhante para todas as amostras, porém as amostras tratadas termicamente apresentam potenciais menos nobres. As medidas de impedância indicam a ocorrência de um processo

de transferência de carga e os valores de resistência diminuem com o tratamento térmico indicando que o mesmo prejudica a resistividade do aço duplex estudado.

Referências bibliográficas

[1] LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER, G. **Stainless steel**. 1993. p. 109.

[2] DAVIS, J. R. **Metallugy and properties of wrought stainless steel**. 1994. p. 13.

[3] PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos**: microestrutura e propriedades. 1994. p. 11.

[4] WEISS, B.; STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, **Metallurgical Transaction**, vol. 3. 1972. p. 851.

[5] SOUZA JR, C. M., ABREU, H. F. G.; TAVARES, S. S. M.; REBELLO, J. M. A. The σ phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: Texture aspects, **Materials Caracterization**, vol. 59. 2007. p. 1301-1306.

* * *