

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).

## **Determinação da fase sigma da zona termicamente afetada em soldagem de aço duplex por voltametria linear: uma técnica não destrutiva**

Haroldo de Araújo Ponte<sup>a</sup>, Paulo Roberto Stocco Zempulski<sup>b</sup>, Luciana Schmidlin Sanches<sup>c</sup>, Alysson Nunes Diógenes<sup>d</sup>, Nice M. S. Kaminari<sup>e</sup>, Rubens Eduardo Hauser Novicki<sup>f</sup>.

### **Abstract**

Steel is duplex stainless steel of a kind which combines high corrosion resistance with high mechanical strength and ease of manufacture. But its application for the production of oil depends on ensures no formation of brittle phases (sigma phase) during the welding process. For this reason this paper proposes a technique to study non-destructive testing (NDT) to assess the formation of brittle phases in the heat affected zone in welds of duplex steels. The technique used was linear voltammetry, an electrochemical technique which consists in controlling the oxidation potential and current phase fragile and which can be used in specific regions of the specimen. Analyses were carried out for samples were aged at 870 °C isothermally at different times of exposure at this temperature, not exceeding 1 h, to induce precipitation of the intermetallic phase sigma. There was an increase in the peak current of oxidation 0.2 V, indicating that there was an increase in the amount of sigma phase. To make a ratio of the oxidation current to the amount present in the material of this phase were analyzed with image light microscopy and showed a variation of 0.1% to 14.0% of sigma phase precipitated with increasing time residence at 870 °C. Analyzes were also performed X-ray which confirmed the presence of sigma phase in the microstructure of steel.

**Keywords:** duplex stainless, phase sigma, linear voltammetry.

### **Resumo**

Aço Duplex é um tipo de aço inox que combina boa resistência a corrosão com alta resistência mecânica e facilidade de fabricação. Porém sua aplicação para a produção de petróleo depende da garantia da não formação de fases frágeis (fase sigma) durante processo de soldagem. Devido a isso neste trabalho se propõe o estudo de uma técnica de ensaio não destrutivo (END) para avaliar a formação de fases frágeis na zona termicamente afetada em soldas de aços duplex. A técnica utilizada foi a voltametria linear, uma técnica eletroquímica que consiste no controle do potencial e corrente de oxidação da fase frágil, e que pode ser utilizada em regiões pontuais do corpo de prova. As análises foram realizadas para amostras que foram envelhecidas isotermicamente a 870°C, em tempos diferentes de exposição a esta temperatura, não ultrapassando 1 h, para induzir a precipitação da fase intermetálica sigma. Observou-se um aumento da corrente de pico de oxidação em 0,2 V, indicando que houve um

<sup>a</sup> Doutor, Engenheiro de Materiais, Professor – Departamento de Engenharia Química- UFPR

<sup>b</sup> Mestre, Engenheiro Mecânico – Departamento de Eng. Mecânica- UFPR

<sup>c</sup> Doutora, Química, Pós-doutoranda- Dep. de Engenharia Mecânica- UFPR

<sup>d</sup> Doutor, Engenheiro Eletricista, Pesquisador Visitante PRh-24 - UFPR

<sup>e</sup> Doutora, Engenheira Mecânica, Pós-doutoranda-Dep. de Engenharia Mecânica – UFPR

<sup>f</sup> Graduando, Engenharia Química – UFPR

---

aumento da quantidade de fase sigma. Para fazer uma relação da corrente de oxidação com a quantidade desta fase presente no material, foram realizadas análises de imagem de microscopia óptica e que mostraram uma variação de 0,1 % a 14,0 % de fase sigma precipitada com o aumento do tempo de permanência em 870 °C. Também foram realizadas análises de raio-X que confirmaram a presença da fase sigma na microestrutura do aço.

**Palavras-chave:** Aço Duplex, fase sigma, voltametria linear.

## **Introdução**

---

O aço inoxidável duplex possui microestrutura bifásica, ferrita-austenita, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas aproximadamente iguais (1). Essa classe de materiais é caracterizada por apresentar interessante combinação de elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e, por isso, é considerada bastante versátil. O duplex é utilizado na petroquímica principalmente por apresentar elevada resistência a corrosão por pitting e fresta e elevada resistência sobtensão. Os aços duplex possuem como elemento de liga Cr, Mo, Ni e N, sendo que a adição deliberada deste último como elemento de liga foi que tornou possível um aumento de dureza na zona termicamente afetada (ZTA) e um ganho de resistência à corrosão dos cordões de solda além da redução da taxa de formação de compostos intermetálicos. Ainda assim a utilização na produção do petróleo é limitada, pois vale mencionar que a adição de Nitrogênio (N) estabiliza a austenita e faz com que a precipitação de fases intermetálicas na mesma seja mais lenta, mas que sua adição, bem como a de Níquel (Ni), não afeta a cinética de precipitação da fase sigma na ferrita (2).

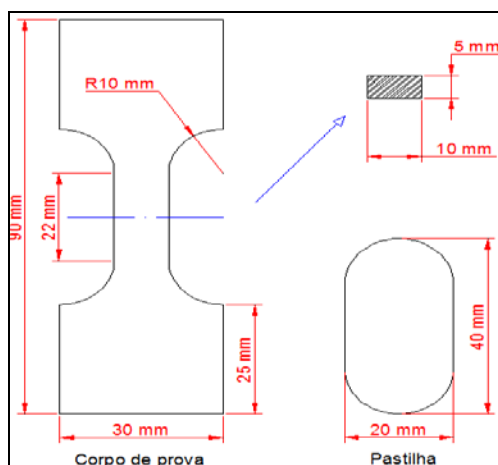
Nas condições da soldagem, frequentemente ocorre nas ZTA's formação e precipitação de fases intermetálicas, como a fase sigma, indesejáveis na liga. Esta fase apresenta enorme relevância em processos de soldagens e de tratamentos térmicos. Dependendo do gradiente térmico proporcionado pelo processo empregado, esta fase pode ocupar grande fração volumétrica no material e afetar sensivelmente as propriedades mecânicas e de resistências à corrosão do material (3). Para os aços inoxidáveis duplex, normalmente ela se precipita em temperaturas compreendidas entre 600-975°C, de acordo com o seu tempo de exposição.

Sendo assim o objetivo desta pesquisa foi avaliar e estudar uma técnica de Ensaio Não Destrutivo (END), que foi baseada na técnica eletroquímica de voltametria linear, para detectar e quantificar fase sigma na microestrutura de aços inoxidáveis duplex quando estes são submetidos a gradientes térmicos que proporcionam a precipitação indesejada desta fase intermetálica.

## **Metodologia**

---

- O material analisado foi o aço inoxidável SAF2205, produzido pela Outokumpo, laminado a quente e solubilizado a 1050°C.
- As amostras foram cortadas e o método escolhido para realizar esses recortes foi o “Corte a laser”. Esta técnica proporciona zona mínima afetada pelo calor – reduzindo assim a possibilidade de ocorrer problemas microestruturais decorrentes de gradientes térmicos na peça – e também garante uma boa tolerância dimensional. As dimensões das amostras estão representadas na figura 1.



**Figura 1 - Dimensões dos corpos de provas e pastilhas.**

- Os corpos de prova foram submetidos a tratamento térmico, os experimentos térmicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA) da Universidade Federal do Paraná, em uma mufla da marca EDG EQUIPAMENTOS, modelo FORNO MUFLA 1800 3P INOX. Cada ensaio foi realizado com três amostras, a um envelhecimento isotérmico à 870 °C, por diferentes tempos, e resfriada em seguida em H<sub>2</sub>O (sob agitação) a 25°C. Este resfriamento se mostrou necessário para que se impedissem novas transformações de fases. A tabela 1 apresenta as condições experimentais do tratamento térmico.

**Tabela 1 – Tempo de tratamento térmico imposto a cada amostra.**

Amostra	Tratamento Térmico 870 °C
01	0
02	300 s
03	600 s
04	900 s
05	1200 s
06	1500 s
07	1800 s
08	3600 s

- Essas amostras foram acopladas a uma célula eletroquímica, de modo que as superfícies polidas ficassem em contato com uma solução eletrolítica de KOH 10% e, com o auxílio de uma fonte, foram submetidas a uma tensão de 2V, em corrente contínua e durante 60s (4). Este ataque se fez necessário para que a superfície revelasse, de forma seletiva, as precipitações intermetálicas de fase sigma. Após ataque as amostras foram analisadas nos Laboratórios Integrados de Materiais e Tratamentos Superficiais (LAMATS) da Universidade Federal do Paraná, em um microscópio óptico da marca OLYMPUS, modelo BX-51M, de capacidade para aumento de imagens de 200 X.

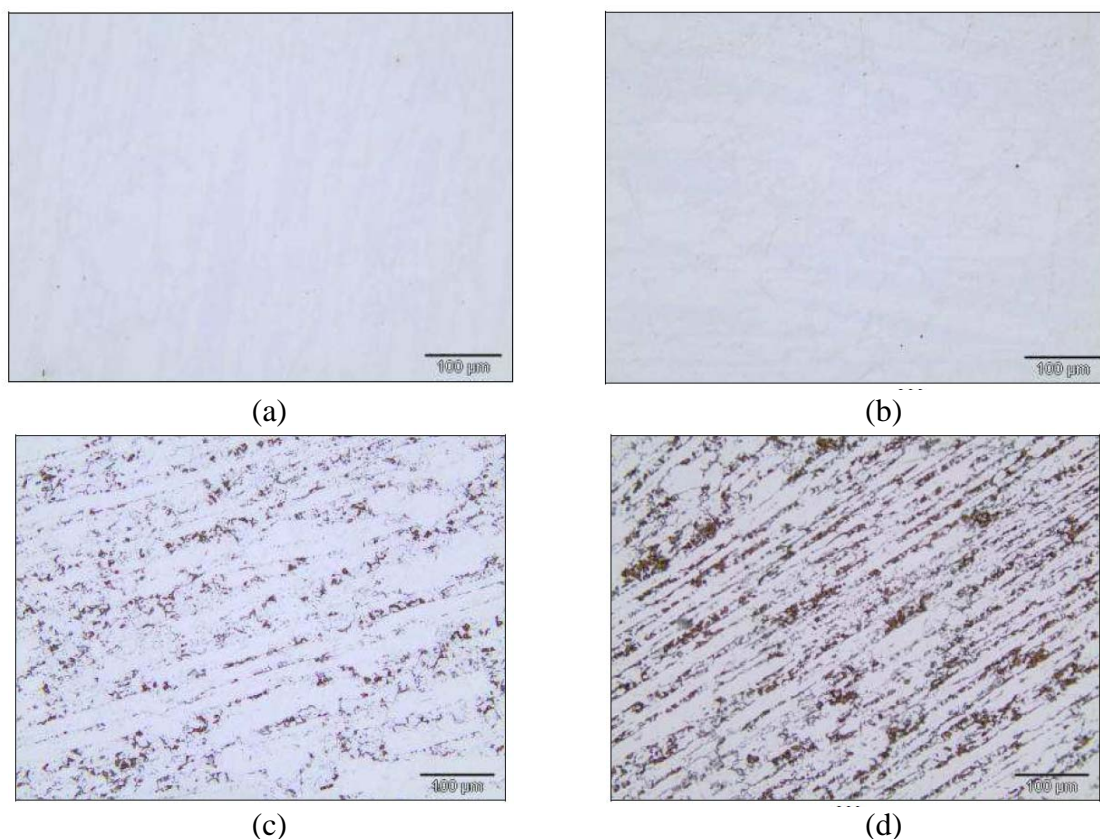
-A técnica de voltametria linear foi realizada em apenas um dos corpos de prova de cada amostra e em apenas três pontos distintos. As superfícies dos corpos de prova, antes de serem submetidas ao referido ensaio, foram lixadas com lixas d água de granulometria 80, 120, 220, 400 e 600. Para esta técnica, utilizaram-se: uma solução eletrolítica de KOH, em concentração de 5%, um eletrodo de referência do tipo Calomelano Saturado (ECS), um eletrodo auxiliar

constituído por um fio de platina e uma célula eletroquímica com capacidade de 5 ml de eletrólito. A área de exposição do eletrodo de trabalho era igual a  $3,3 \text{ mm}^2$ .

- As amostras foram submetidas ao ensaio de difração de raio-x, no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná, a fim de se identificar as microestruturas formadas em decorrência dos tratamentos térmicos empregados. O difratômetro utilizado para tal foi o modelo PW-1830, da marca PHILIPS ANALITICALS. A radiação utilizada foi a de cobre (Cu), com uma fonte de 40 kV e 30 mA, a varredura se deu na faixa de ângulos  $30-120^\circ$  e a velocidade de varredura empregada foi de  $1^\circ/\text{min}$ . O software utilizado para interpretação dos voltamogramas gerados pelo ensaio foi o X<sup>+</sup>-Pert HighScore, da marca PHILIPS ANALITICALS.

## Resultados e discussão

Os resultados obtidos com tratamento térmico em relação a quantidade de fase sigma revelada pelo ensaio eletroquímico estão apresentados na figura 2 a tabela 2. Pode-se observar pelas imagens que com o aumento do tempo de tratamento térmico houve um aumento da fase sigma revelada nas amostras.



**Figura 2 - Imagens ópticas das amostras em diferentes tempos de tratamento térmico: (a) 0 s, (b) 300 s, (c)1200 s e (d)3600 s.**

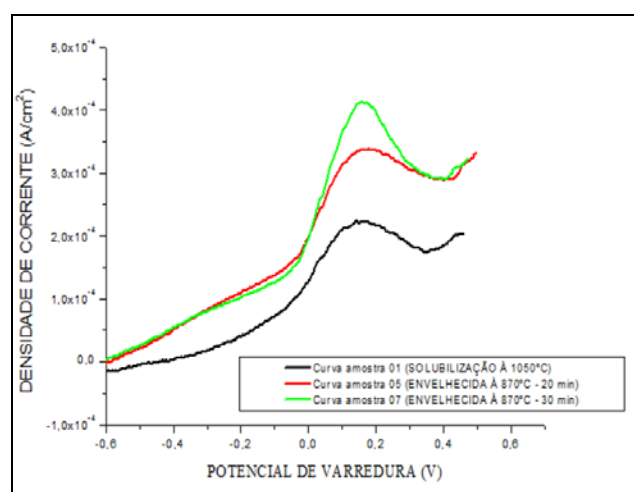
A tabela 2 apresenta os resultados quantitativos obtidos pelo tratamento matemático das imagens para todas as amostras.

**Tabela 2 - Porcentagem, em área, da precipitação de fase SIGMA para cada amostra.**

Amostras	% de fase sigma em área precipitada na superfície
01	0,0 ± 0,0
02	0,0 ± 0,0
03	0,2 ± 0,0
04	0,9 ± 0,1
05	4,1 ± 0,2
06	4,9 ± 0,2
07	6,3 ± 0,9
08	14,2 ± 1,0

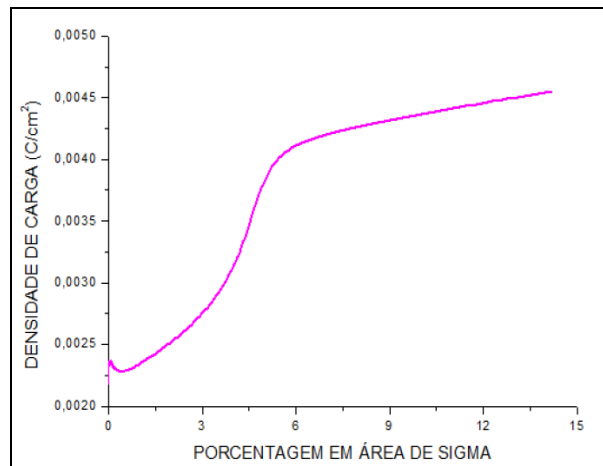
A fração de precipitados encontrados foi inferior a de trabalhos publicados, como no caso de Magnabosco, 2009 (5). Neste, aços inoxidáveis duplex UNS S31803 (Fe – 22,2 %Cr – 5,70 %Ni – 2,98 %Mo – 1,60 %Mn – 0,44 %Si – 0,16 %N – 0,016 %C) foram envelhecidos isotermicamente a 900°C em diversos tempos, e o autor verificou que para 900s e 3600s no forno, as frações de sigma precipitadas neste aço atingiam respectivamente valores de  $7,8 \pm 5,7\%$  e  $32 \pm 5\%$ . Esta discrepância em relação aos valores indicados na tabela 2 provavelmente ocorreu, pois a análise percentual de quantificação deste precipitado no presente trabalho fora feita na região superficial das pastilhas embutidas e a do trabalho supracitado nas seções transversais, onde se encontram normalmente valores superiores de sigma.

A figura 3 apresenta os voltamogramas obtidos para algumas amostras. Sobrepondo as curvas de maior repetibilidade das amostras 01 (solubilizada à 1050°C), 05 (envelhecida à 870°C por 20min) e 07 (envelhecida à 870°C por 30min), observou-se uma tendência do crescimento da intensidade do pico de densidade de corrente, à medida em que o tratamento térmico se tornava mais severo. Esta incrementação de valores é atribuída à precipitação de fase sigma.



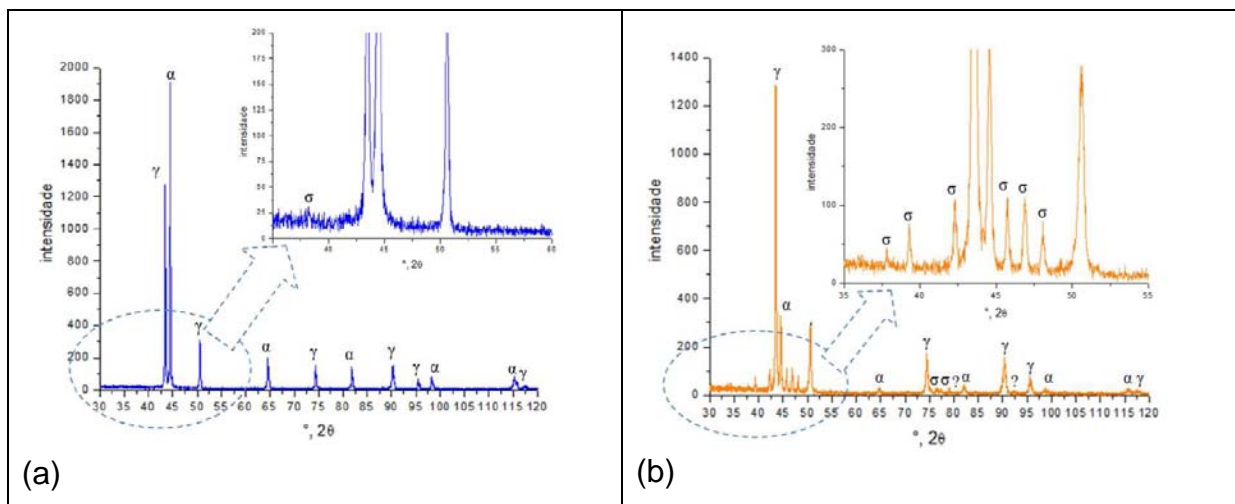
**Figura 3 - Sobreposição das curvas de voltametria linear das amostras 01, 05 e 07.**

Verificou-se ainda que correlação entre a densidade de carga de meio pico calculada e o aumento de teor de fase sigma precipitada não se deu de forma linear, figura 4. Até a amostra 03 (0,19 % de sigma em área superficial), este ensaio eletroquímico não se mostrou sensível o suficiente para a detecção de precipitados de fase sigma. Entretanto, a partir da Amostra 04, onde o teor de precipitados não era inferior a 0,88%, a técnica eletroquímica apresentou boa sensibilidade.



**Figura 4 - Densidade de carga de meio pico vs. Porcentagem de precipitação de sigma.**

As análises de raio-X comprovaram a formação da fase sigma com o aumento do tempo de tratamento térmico, como mostra a figura 5.



**Figura 5 - Difração de Raio-x para amostra (a) 300 s e (b) 3600 s.**



## Conclusões

---

Conclui-se no presente trabalho que a voltametria linear pode ser, desde que aperfeiçoada, utilizada como um “Ensaio não destrutivo” para detectar e quantificar precipitados de sigma no aço inoxidável duplex SAF2205, após estes terem sido submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento isotérmico.

## Referências bibliográficas

---

- (1) FLEISCHMANN, M.; THIRSK, H.R. The Growth of Thin Passivating Layer on Metallic Surfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, v.110, n.6, p.688-698, 1963.
- (2) ELMER, J.; PALMER, T.; SPECHT, E. In-Situ Observations of Sigma Phase Dissolution in 2205 Duplex Stainless Steel using Synchrotron X-Ray Diffraction, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 2006.
- (3) GIRALDO, C.P.S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona termicamente afetada pelo calor de temperatura baixa(ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 2001. 144p. Tese (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP, São Paulo, 2001
- (4) KURODA, T. Role of sigma phase on Hydrogen Embrittlement of Super Duplex Stainless Steel. **Joining and Welding Research Institute**, v.34, n.2, p. 63-68, Nov. 2005.
- (5) MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 321-327, Apr. 2009.