

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).

Caracterização de Fases Precipitadas em Aços Superduplex

Kioshy Santos de Assis^a, Flávio Vieira Vasques de Souza^b, Isabel Cristina P. Margarit Mattos^c
e Oscar Rosa Mattos^d

Abstract

This work utilizes the electrochemical parameters proposed by the ISO 12732 standard to evaluate the susceptibility to localized corrosion of super duplex stainless steel UNS S32760. The relationship between these electrochemical parameters (ratio of peak currents or charge obtained with activation and reactivation during potentiodynamic polarization) and the percentage by weight of deleterious phases are evaluated. For the aging conditions, the deleterious effect of the phases has been satisfactorily detected by the DL-EPR technique. A new experimental protocol allowed the characterization of the attacks that occurred for each polarization range.

Keywords: Localized corrosion, DL-EPR, ISO 12732, ASTM G48.

Resumo

Este trabalho usa os parâmetros eletroquímicos propostos pela norma ISO 12732 para avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada do aço superduplex UNS S32760. A relação entre os parâmetros eletroquímicos propostos pela norma (razão de correntes de pico ou carga obtidas com ativação e reativação durante polarização potenciodinâmica) e o percentual em peso de fases deletérias são avaliados. Para as condições de envelhecimento, a influência das fases deletérias foi satisfatoriamente detectada pela técnica de DL-EPR. Um novo protocolo experimental possibilitou a caracterização dos ataques que ocorreram para cada faixa de polarização.

Palavras-chave: Corrosão localizada, DL-EPR, ISO 12732, ASTM G48

Introdução

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) são constituídos por duas fases bem distintas do ponto de vista eletroquímico e mecânico: ferrita delta (δ) e austenita (γ). A combinação dessas duas fases na proporção, aproximadamente, 1:1, garante excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão localizada. Entretanto, fatores como tamanho de grão, desbalanço entre as fases e presença de fases intermetálicas ricas em cromo (Cr) e molibdênio (Mo) podem comprometer suas propriedades. O objetivo do presente trabalho é apresentar uma metodologia de teste eletroquímico capaz de detectar a redução de resistência à corrosão

^a Mestre, Engenheiro Metalúrgico – LNDC/COPPE/UFRJ

^b Mestre, Químico Industrial – LNDC/COPPE/UFRJ

^c Professor, Engenheira Química – LNDC/COPPE/UFRJ

^d Professor, Engenheiro Metalúrgico – LNDC/COPPE/UFRJ

localizada do AISD UNS S32760, em função da presença de fases intermetálicas, ricas em Cr e Mo, precipitadas a partir de tratamentos isotérmicos.

Resultados e Discussão

Para o desenvolvimento do trabalho foi utilizado aço inoxidável superduplex de especificação UNS S32760, no formato de tubo sem solda longitudinal, cuja composição química, obtida após análise química, está descrita na tabela 1.

Tabela 1: Composição química do AISD (% em peso)

Aço (UNS)	Composição química (% peso)										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	W
S32760	0,031	1,00	0,27	0,027	0,005	25,6	7,0	3,85	0,53	0,18	0,65

Foi realizada caracterização microestrutural para identificar os sentidos de laminação, bem como obter os percentuais entre as fases δ e γ , como procedimento de teste de recebimento do material. Para isto foi feito polimento com sequência de lixas #320 até #2400, seguido de pastas de diamante 3, 1 e $\frac{1}{4}\mu\text{m}$. Após polimento mecânico, realizamos ataque eletrolítico em solução de NaOH 20%, aplicando 3V de sobretensão por 12 segundos. O resultado da identificação do sentido de laminação pode ser visualizado na figura 1.

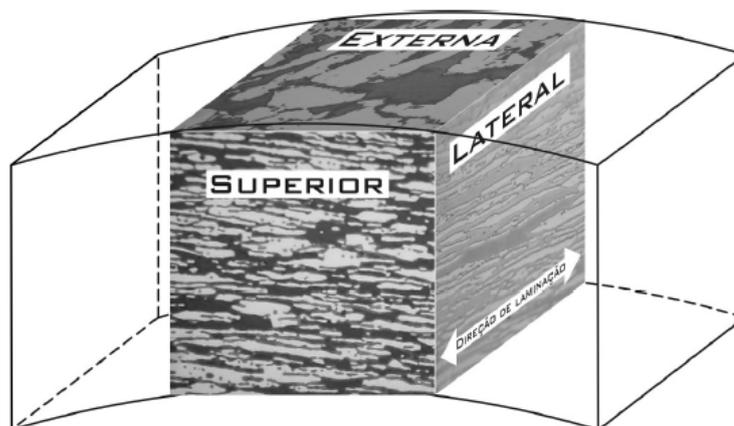


Figura 1: Identificação do sentido de laminação

O procedimento para quantificação do percentual em peso das fases δ e γ , seguiu a norma ASTM E1245-03, que permite análise quantitativa de segundas fases em aços inoxidáveis, com o uso de tratamento automatizado de imagens e análise estatística com intervalo de confiança de 95% (IC 95%). Um exemplo das imagens utilizadas para a quantificação do percentual das fases δ e γ , bem como os valores obtidos podem ser vistos na figura 2 e na tabela 2.

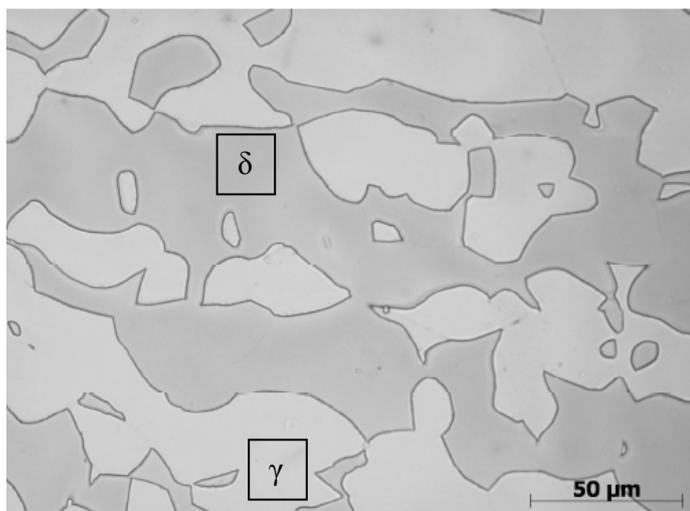


Figura 2: Exemplo de imagem utilizada para quantificação

Tabela 2: Percentual em peso das fases

Fase	% em peso
δ	55,73 ± 2,45
γ	44,27 ± 1,74

O resultado do tamanho de grão para o AISD UNS S32760, determinado seguindo procedimento da norma ASTM E1077-91, é apresentado na tabela 3.

Tabela 3: Tamanho de grão de cada uma das fases

Fase	D (μm)
δ	38,23 ± 1,35
γ	34,66 ± 2,62

A partir da caracterização microestrutural foram estabelecidos os tratamentos isotérmicos para precipitação controlada das fases intermetálicas ricas em Cr e Mo, responsáveis pela diminuição da resistência à corrosão localizada dos AISD. Pohl e colaboradores [1] apresentaram de forma esquemática um diagrama termodinâmico onde é possível observar as principais fases intermetálicas para os AISD e as faixas de temperaturas de precipitação de cada uma delas (figura 3).

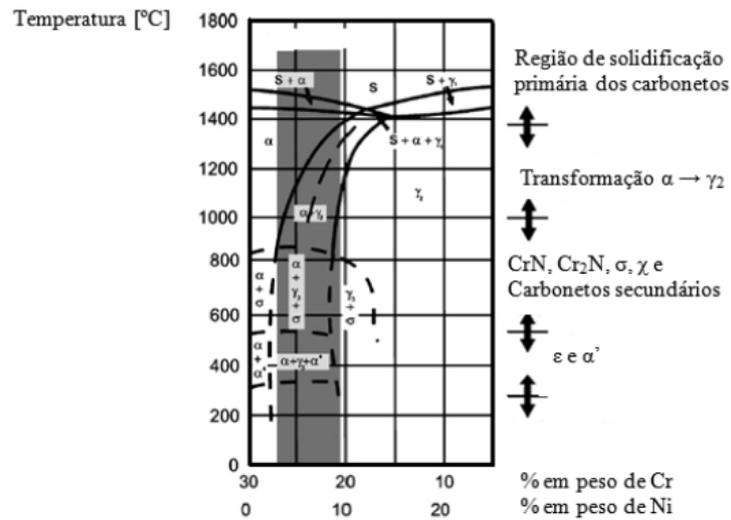


Figura 3: Principais fases intermetálicas em função da temperatura de precipitação[1]

Complementando o que foi apresentado por Pohl e colaboradores [1], Folkhard [2] fez uma abordagem cinética do processo de nucleação e crescimento das principais fases intermetálicas em AISD e aços inoxidáveis duplex (AID). Os diagramas TTT das principais fases intermetálicas (σ , χ e nitretos de cromo do tipo Cr_2N) são apresentados na figura 4.

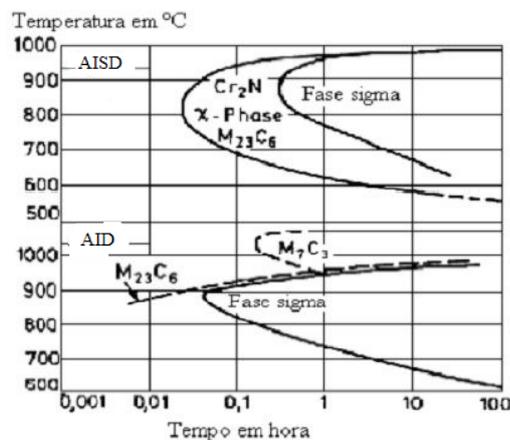


Figura 4: Diagrama TTT para dois tipos de aços inoxidáveis (AID e AISD) [2]

Com base nesses trabalhos foram feitos inúmeros tratamentos isotérmicos. Aqueles que apresentaram percentuais crescentes de fases intermetálicas são apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Tratamentos isotérmicos selecionados

Tratamento térmico	Temperatura [°C]	Tempo [s]
Solubilização - S	1120	3600
Envelhecimento - E900-5M	900	300
Envelhecimento - E950-10M	950	600
Envelhecimento - E800-30M	800	1.800
Envelhecimento - E900-1H	900	3600
Envelhecimento - E750-2H	750	7200

A nomenclatura selecionada e descrita na tabela 6 consiste em: S, para amostra solubilizada e E, para amostra envelhecida. Após a letra E têm-se a temperatura em que foi realizado o envelhecimento, seguido pelo tempo de exposição na temperatura (por exemplo, E900-5M, representa o tratamento isotérmico de envelhecimento realizado à 900°C por 5 min.)

A partir de dados da literatura foi constatado que as principais fases intermetálicas deletérias presentes, para as faixas de temperaturas dos tratamentos isotérmicos realizados, são σ , χ , γ_2 e Cr_2N . Um exemplo da morfologia dessas fases pode ser visto na figura 5.

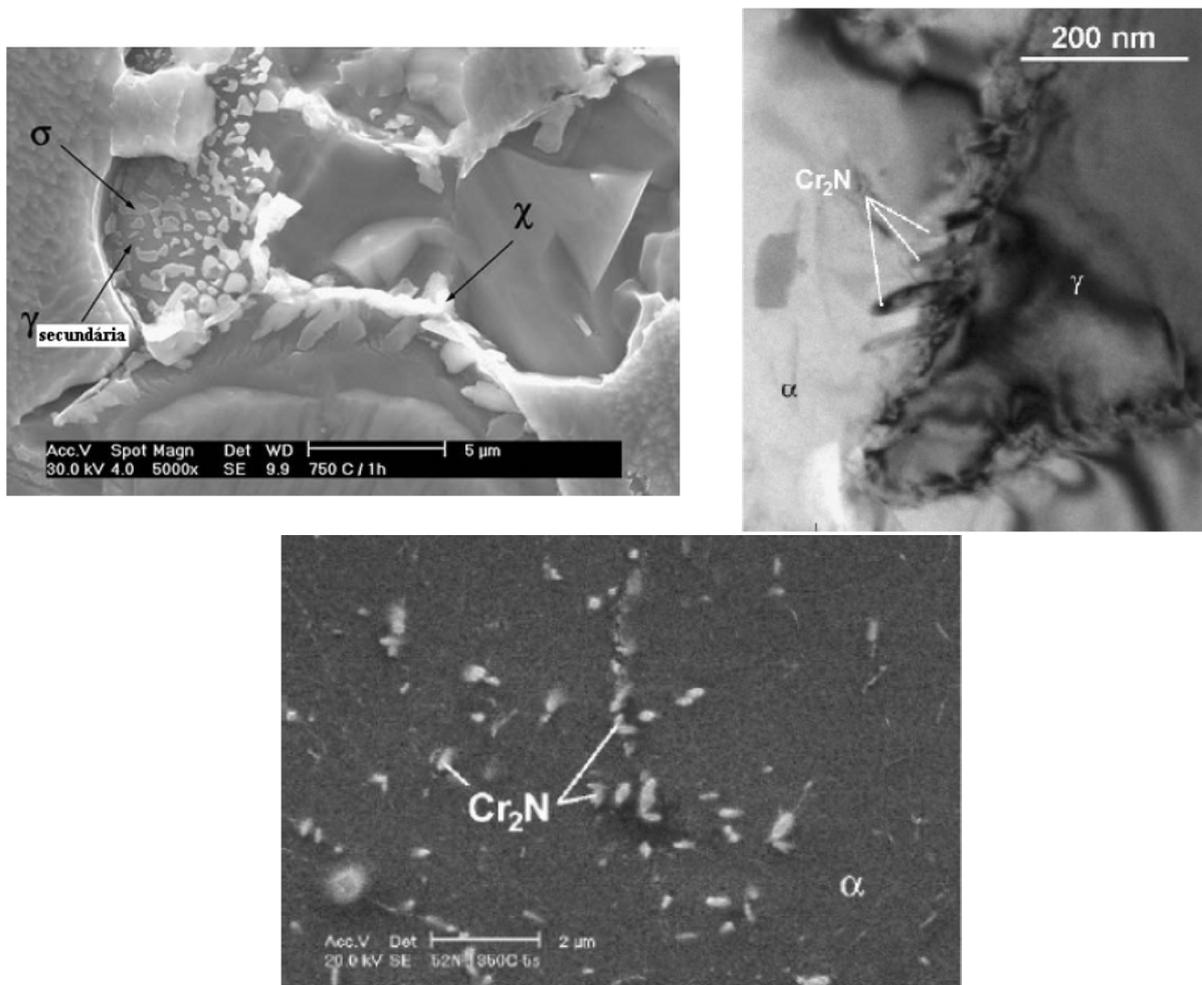


Figura 5: Morfologia das principais fases intermetálicas. Ramires e colaboradores [3]

Basicamente, o efeito deletério está relacionado com o surgimento de uma região adjacente a essas fases que ficam empobrecidas nos principais elementos de liga (Cr e Mo), responsáveis pela estabilidade do filme passivo de óxido de cromo. Um exemplo do empobrecimento de Cr e Mo, adjacente à fase σ pode ser visto no trabalho de Sathirachinda e col. [4], apresentado na figura 6.

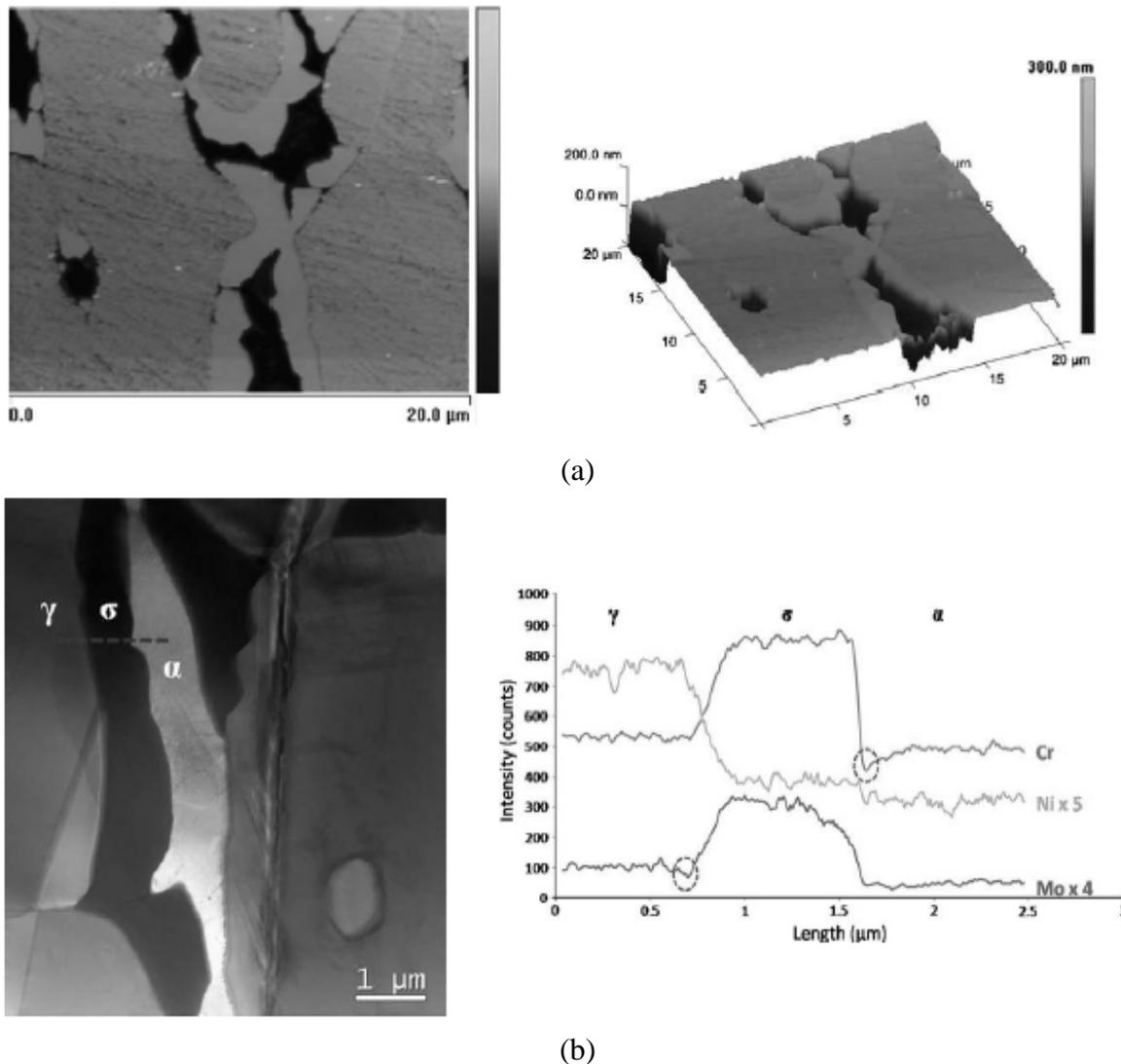


Figura 6: Empobrecimento em Cr e Mo nas regiões adjacentes à fase intermetálica. (a) caracterização da interface por microscopia de força magnética e (b) por microscopia eletrônica de transmissão [4].

Uma vez conhecidas as principais fases intermetálicas e sua morfologia, estabeleceu-se procedimento através de metalografia para identificação e quantificação da fase intermetálica de interesse; especificamente fase σ , que representa a fase de maior fração volumétrica. Para isto, foi realizado polimento desde lixa #320 até #2400, seguido de pasta de diamante 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm . O acabamento final da superfície foi feito com polimento eletrolítico em solução 940 ml de etanol + 60 ml de ácido perclórico, com tensão aplicada de 3V por 30 segundos, seguido de ataque eletrolítico em solução 20% NaOH, com aplicação de tensão de 3V por 12 segundos. As imagens foram obtidas com uso de microscopia óptica. Foram utilizadas 30 imagens com aumento de 200x. Em seguida, utilizamos softwares para quantificação automatizada de imagens. Os resultados estão apresentados na figura 7 e tabela 5. Todo procedimento para quantificação seguiu a norma ASTM E1245-03.

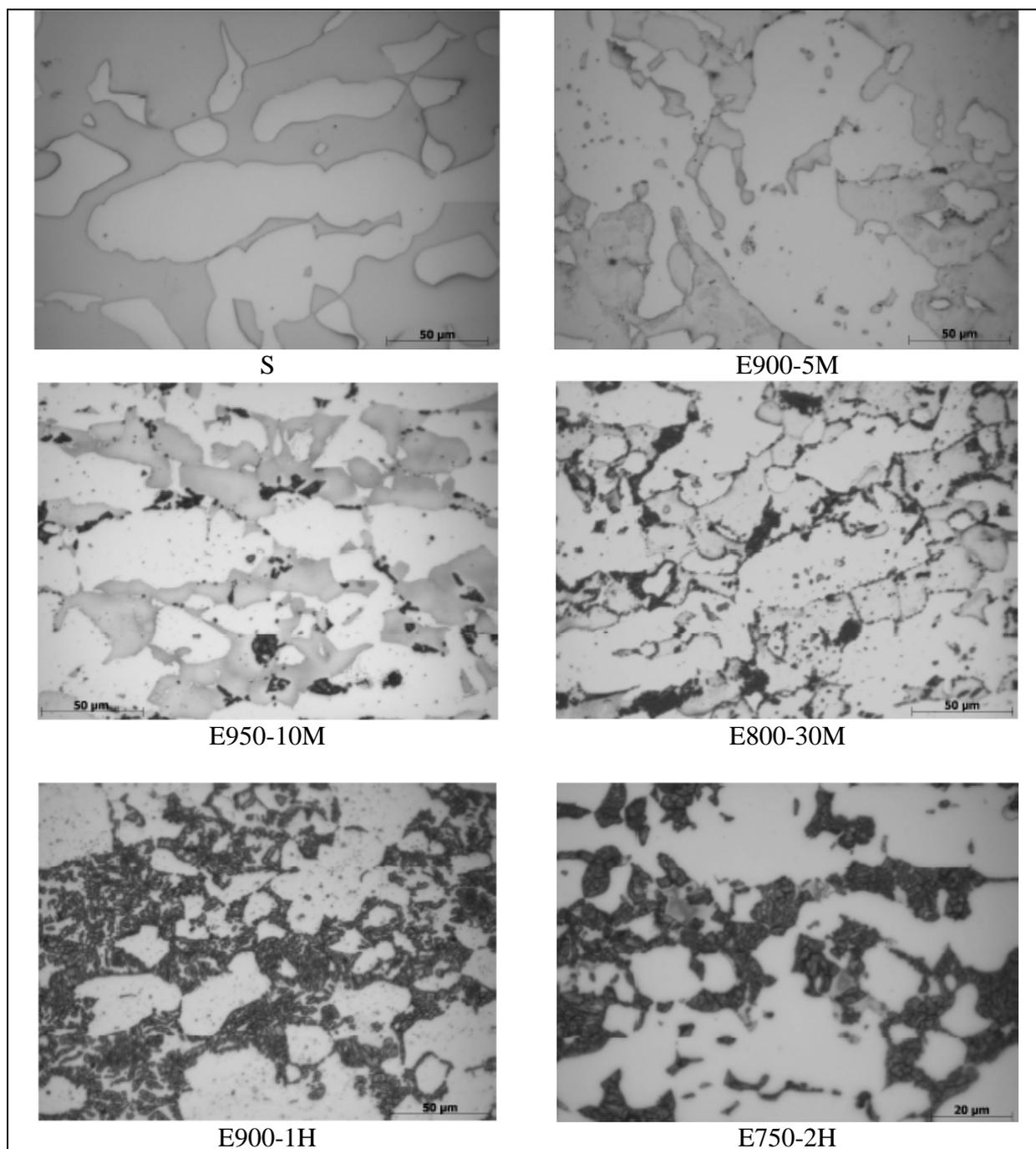


Figura 7: Imagens obtidas por metalografia quantitativa.

O percentual em peso de fase sigma presente em cada tipo de amostra é apresentado na tabela 5.

Tabela 5: Percentuais em peso de ferrita δ (amostra solubilizada) e fase σ (amostras envelhecidas) para os diferentes tratamentos isotérmicos

Tratamento térmico	Aço UNS S32760 (% δ = 55,73)
	% de fase σ
S	0
E900-5M	0,56 \pm 0,08
E950-10M	4,90 \pm 0,51
E800-30M	18,74 \pm 3,48
E900-1H	34,97 \pm 3,52
E750-2H	45,26 \pm 3,48

A metodologia seguida para os testes de corrosão seguiu procedimento descrito na norma ISO 12732. Esta consiste na realização de varredura em potencial a partir do potencial de corrosão até 700 mV de sobretensão anódica, seguida de varredura reversa, com a mesma velocidade até o potencial de corrosão. As polarizações foram realizadas em célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina. A solução utilizada foi HCl 3M. Os principais parâmetros que podem ser extraídos das curvas de DL-EPR são:

- Valores de corrente críticas obtidos durante as varreduras anódicas (ativação) e varredura reversa (reativação), que são chamadas de correntes de ativação e reativação, respectivamente (I_a e I_r);
- Valores das áreas sob as curvas obtidas durante a dupla varredura, chamadas de carga de ativação e carga de reativação (Q_a e Q_r).

De acordo com a Norma ISO 12732, o procedimento permite avaliar de forma quantitativa a susceptibilidade à corrosão localizada de um aço inoxidável. Para isto, deve ser feita a relação entre a corrente ou a carga obtida na varredura reversa (reativação) e a corrente ou carga obtida na varredura anódica. Quanto maior for a relação entre estes parâmetros maior será a susceptibilidade à corrosão localizada.

Os resultados de DL-EPR são apresentados na figura 8.

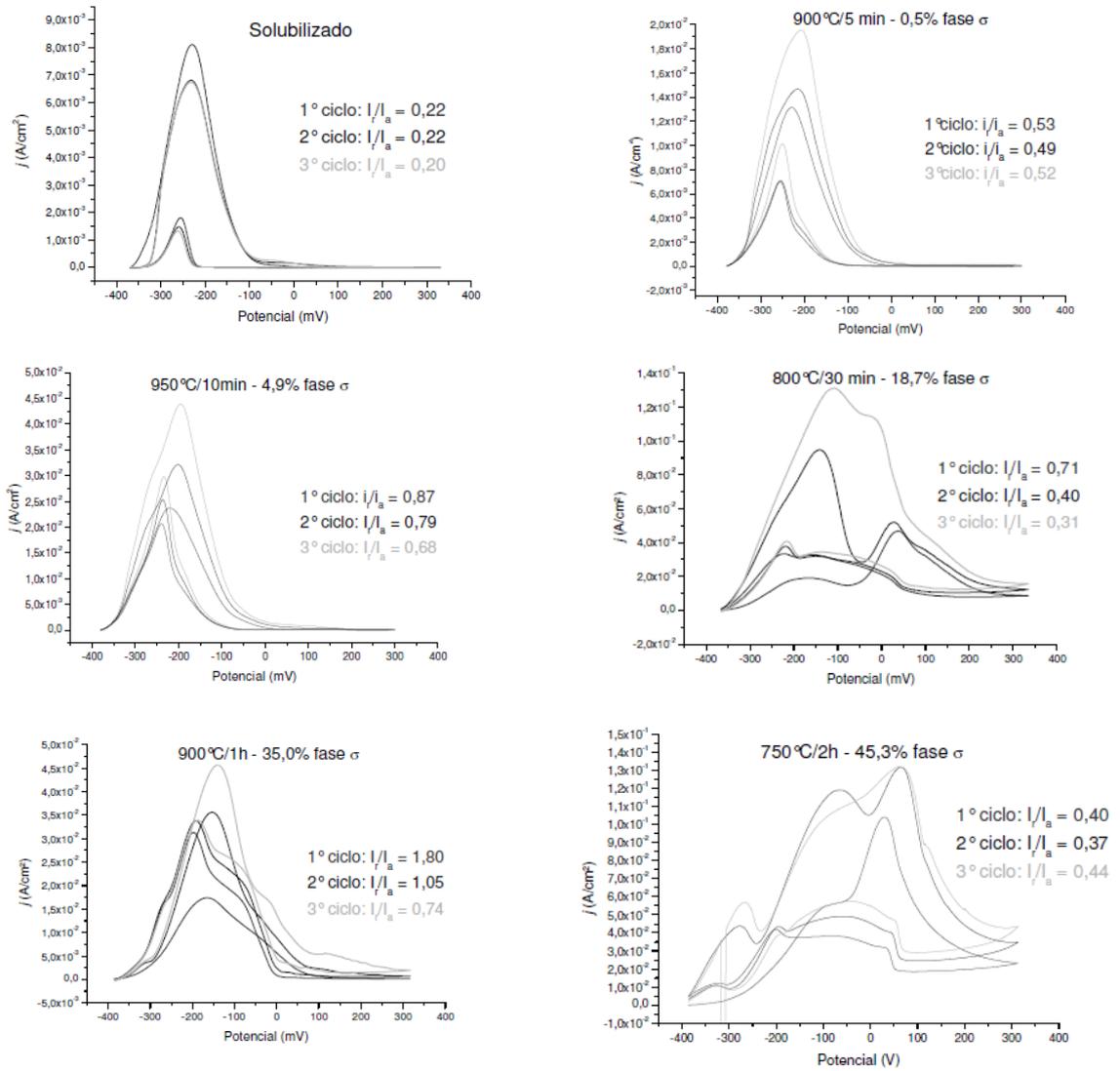


Figura 8: Gráficos de DL-EPR para o AISD 32760 submetido a diferentes tratamentos térmicos.

Os valores de I_r/I_a obtidos são apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Valores de I_r/I_a obtidos nos gráficos de DL-EPR

Tratamento térmico	Aço inoxidável superduplex UNS S32760	
	I_r/I_a	% de fase σ
S	0,22	0
E900-5M	0,53	$0,56 \pm 0,08$
E950-10M	0,87	$4,90 \pm 0,51$
E800-30M	0,71	$18,74 \pm 3,48$
E900-1H	1,80	$34,97 \pm 3,52$
E750-2H	0,40	$45,26 \pm 3,48$

A fim de correlacionar os valores de I_r/I_a ou Q_r/Q_a com a susceptibilidade à corrosão localizada e certificar que são as regiões adjacentes às fases ricas em Cr e Mo preferenciais para a ocorrência da corrosão localizada, foram realizadas avaliações microestruturais após cada um dos testes de DL-EPR. Na amostra solubilizada o ataque foi preferencialmente intragranular na ferrita δ . Já para as amostras envelhecidas E900-5M, E950-10M e E900-1H, a corrosão aconteceu ao redor da fase σ conforme pode ser visto na figura 9.

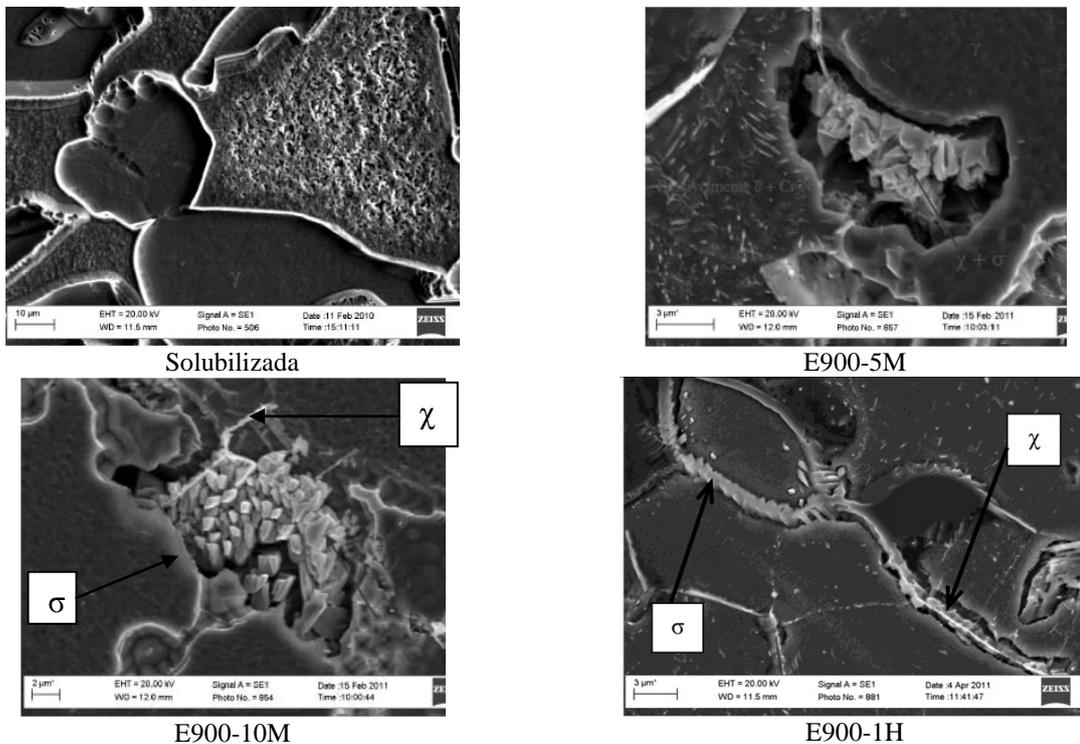


Figura 9: Micrografias obtidas após ensaio de DL-EPR nas amostras S, E900-5M, E950-10M e E900-1H

Já para as amostras E800-30M e E750-2H, observou-se que a região preferencial para o ataque localizado depende da faixa de sobretensão aplicada. Para faixas de sobretensão entre -350 e -150 mV_{ECS}, as regiões adjacentes à fase δ são preferenciais para o processo de corrosão localizada. Para sobretensões entre -150 e -50 mV_{ECS}, regiões ao redor de fases minoritárias, principalmente fases χ e, possivelmente Cr_2N , são preferenciais para o ataque localizado. Isto pode ser comprovado realizando varreduras ao redor destas faixas de potenciais, que foram selecionados a partir dos diferentes valores de corrente crítica obtidos

nos gráficos de DL-EPR, apresentados na figura 9, para a amostra E800-30M. Posteriormente, foi realizada observação em microscopia eletrônica de varredura, para confirmar ao redor de qual fase ocorre a dissolução preferencial. Os resultados podem ser vistos na figura 10.

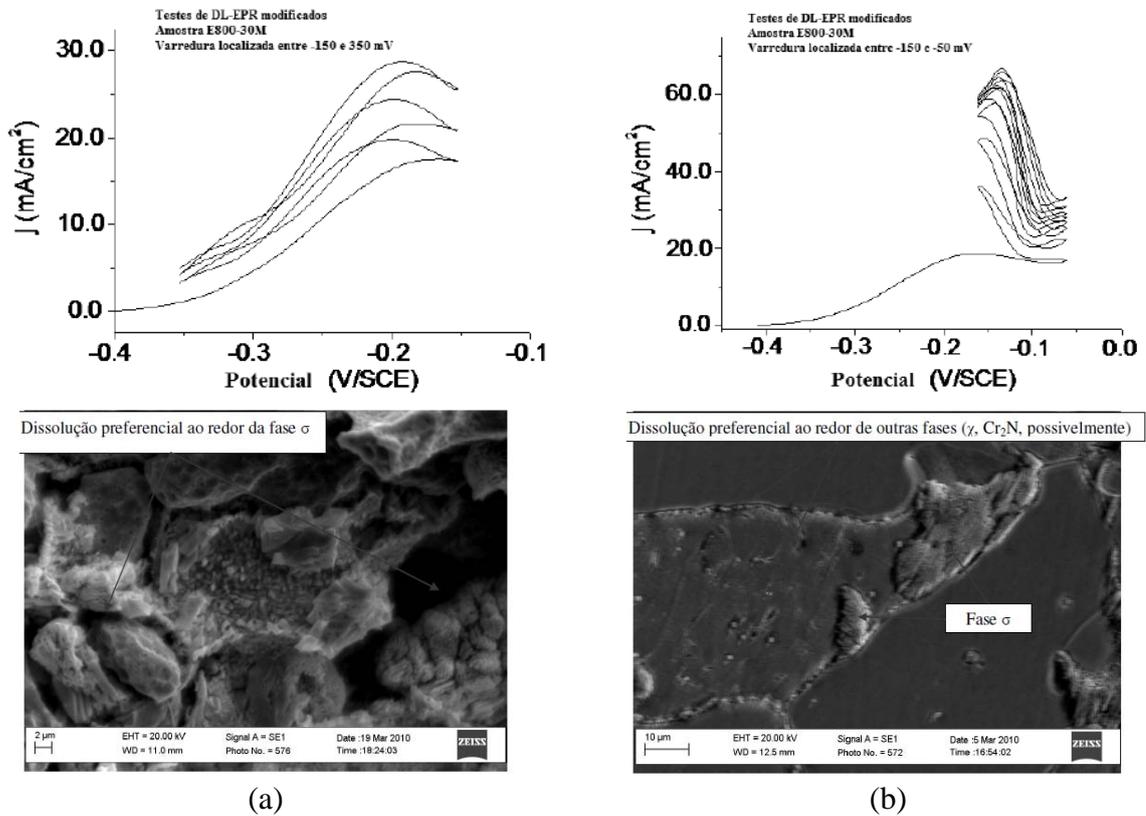


Figura 10: Testes DL-EPR modificados em torno dos diferentes valores de corrente crítica. (a) dissolução preferencial ao redor de fase σ (varredura feita entre -350 e -150 mV) e (b) dissolução preferencial ao redor de outras fases minoritárias (χ e/ou Cr_2N)

Uma possível explicação para o fato de fases minoritárias apresentarem efeito acentuado pode estar relacionado às faixas de temperaturas em que foram realizados os tratamentos isotérmicos e o intervalo de tempo em que os mesmos foram realizados. De acordo com o que foi mostrado nas figuras 3 e 4, para esta faixa de temperaturas, há o favorecimento da cinética de nucleação e crescimento das fases χ e Cr_2N .

Outro ponto que deve ser discutido é a seleção do parâmetro seguindo a norma ISO 12732, que deve ser utilizado como indicador quantitativo do aumento da susceptibilidade à corrosão localizada, em função do percentual em peso de fase σ . Abaixo, apresenta-se na figura 11, uma correlação entre os valores de I_r/I_a e Q_r/Q_a e os percentuais em peso da fase σ .

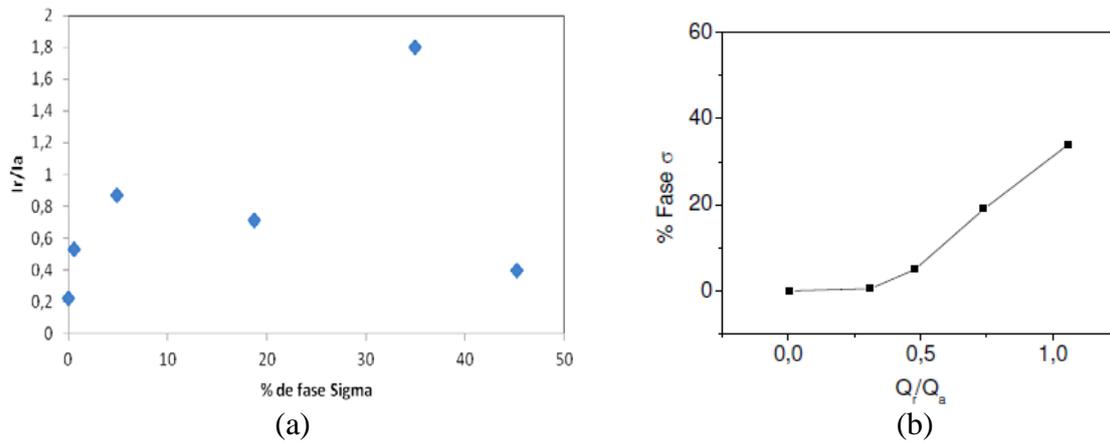


Figura 11: Comparação entre os valores de I_r/I_a e Q_r/Q_a e os percentuais em peso de fase σ

É possível notar que a relação de I_r/I_a não apresenta boa relação com susceptibilidade à corrosão localizada. Fato este que pode estar relacionado ao surgimento de mais de uma fase deletéria e as diferentes fases deletérias possuírem valores de sobretensão específico para que o processo de dissolução ocorra. Outro ponto importante a destacar é que à medida que aumentamos o tempo de exposição dentro da faixa de temperaturas entre 750 e 800°C o coalescimento das fases minoritárias pode ter efeito sinérgico com a fase de maior fração volumétrica. Neste ponto de vista, entretanto, a relação de Q_r/Q_a pode estar apresentando melhor correlação por ser o valor referente à área sob a curva, sendo esta independente dos diferentes valores de sobretensão onde ocorrem os processos de dissolução preferencial. Com isto, usando esta relação, quaisquer que sejam as fases presentes, uma vez que existam processos de dissolução preferencial, a relação de carga é capaz de identificar a perda de resistência à corrosão localizada.

Conclusões

Os aços inoxidáveis superduplex são extremamente susceptíveis a precipitação de fases intermetálicas deletérias o que compromete sua resistência à corrosão localizada. A norma ISO 12732 serviu de base para desenvolvimento de metodologia para avaliação quantitativa desse comprometimento. A referida norma não aborda claramente qual deve ser o procedimento de análise dos resultados obtidos com a técnica de DL-EPR quando vários picos de corrente surgem durante a polarização. Neste trabalho foi mostrado que cada pico de corrente está relacionado a pontos preferenciais de ataque. Isso foi conseguido com polarizações cíclicas em torno dos picos, seguidas de caracterização microestrutural. Sendo assim, a variação da razão entre as cargas calculadas pelas áreas sob as curvas de reativação e ativação. Q_r/Q_a , foi o parâmetro experimental que mostrou melhor relação com a quantidade de fases deletérias.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPERJ e Petrobras pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

- 1) POHL, M.; OLIVER, S. **Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel**. Material Characterization, 2007, vol. 57, pp. 65-71
- 2) FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**, Estados Unidos, Springer Verlag, 1984, pp. 167-189
- 3) RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. **The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels**, Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science, 2003, vol. 34A, pp. 1575-1597
- 4) SATHIRACHINDA, N., PETTERSSONB, R., PANA, J. **Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS**. Corrosion Science, 2009, vol. 51(8), pp. 1850–1860.