

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).

Influência da solubilização na resistência à corrosão de revestimento tipo “clad” de aço inoxidável AISI 904L

Bruno A. R. S. Barbosa^a, Sérgio S. M. Tavares^b, Juan M. Pardal^c, Verônica A. Silva^d

Abstract

Stainless steel clad is an economical solution to provide corrosion resistance to structural steels. However, the fabrication processes used to obtain clad pieces must be carefully studied with regard to microstructure and properties changes. In this work a clad of AISI 904L steel was applied to a ASTM A335 - P9(9%Cr-1%Mo) structural steel. The pitting corrosion was analyzed by cyclic polarization test in 3,5 % NaCl solution. The intergranular corrosion of the clad were investigated by electrochemical etch and double loop electrochemical polarization reactivation test (DL-EPR). The material was also solubilized at 1100 °C during 2 h and its microstructural changes were investigated. The results were compared to the clad as received and AISI 904L annealed. The thermic treatment provokes a significant up on corrosion resistance and some changes in mechanical properties.

Keywords: AISI 904L steel, clad, corrosion resistance, DL-EPR, cyclic polarization.

Resumo

Os revestimentos tipo “clad” são uma forma econômica e eficiente de proteção anticorrosiva, muito utilizada nas indústrias químicas e petroquímicas. Entretanto, os processos de fabricação realizados para a confecção do equipamento “cladeado” merecem especial atenção com relação aos seus efeitos na microestrutura e propriedades. Neste trabalho um “clad” de aço AISI 904L aplicado sobre o aço ao cromo tipo ASTM A335 - P9 (9%Cr-1%Mo) foi avaliado por ensaios de corrosão intergranular e por pites. Utilizou-se os ensaios de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) para quantificar o grau de sensibilização e, para avaliar a resistência à corrosão por pites, o ensaio de polarização cíclica em solução 3,5 % NaCl. Este material foi posteriormente solubilizado a 1100 °C por 2h e além dos testes de resistência à corrosão, também foram avaliadas as alterações microestruturais provocada pela solubilização. Os resultados foram comparados com o aço AISI 904L recozido, condição que se obtém suas melhores propriedades. Foi observado que a solubilização realizada na peça “cladeada” provoca um aumento significativo na resistência à corrosão e alterações em suas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: aço AISI 904L, clad, resistência à corrosão, PERC, polarização cíclica.

^a Mestre, Engenheiro Químico - Depto. de Eng. Mecânica, UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

^b Doutor, Engenheiro Metalúrgico - Depto. de Eng. Mecânica, UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

^c Doutor, Engenheiro Mecânico - Depto. de Eng. Mecânica, UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

^d Engenheira Metalúrgica - Depto. de Eng. Química, UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

Introdução

O aço inoxidável AISI 904L (UNS N08904) apresenta estrutura austenítica estável, altas concentrações de cromo, níquel e molibdênio, classificando-o como superaustenítico. Devido sua boa resistência à corrosão, conformabilidade e elevada tenacidade, vem sendo ampliado o emprego deste aço em ambientes cada vez mais severos. Uma das aplicações é na forma de “clad”, na qual o 904L é colocado como revestimento espesso sobre um material menos nobre.

Durante o processo de fabricação de um tubo bimetálico de aço P9 (9%Cr-1%Mo) com “clad” de aço AISI 904L dois tubos de partida são montados numa operação de hidroconformação onde o tubo interno de AISI 904L é levado a deformação plástica e o tubo externo e mais espesso de aço P9 deforma-se apenas elasticamente. Em seguida, o conjunto montado é co-extrudado a quente, sendo em seguida, submetido a tratamento térmico de alívio de tensões residuais a 760 °C por períodos de até 12h. Este tratamento térmico é necessário para o bom desempenho do aço P9, mas pode provocar alterações na microestrutura e propriedades do aço AISI 904L.

Muitas vezes um material também pode ser submetido a um tratamento térmico de solubilização, o qual tem o objetivo de solubilizar segundas fases que apresentem efeitos deletérios à resistência mecânica e/ou à corrosão, bem como para homogeneizar a sua microestrutura.

Ensaio eletroquímicos podem ser utilizados para avaliar a resistência à corrosão de metais e ligas. No caso dos aços inoxidáveis, destacam-se os ensaios de polarização cíclica em solução de cloretos, para a determinação do potencial de pite e de repassivação (E_{pite} e E_{rp}), também é possível determinar a temperatura crítica de pites (CPT) por este método e o ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC ou DL-EPR – “double loop electrochemical polarization reactivation test”).

Neste trabalho a resistência à corrosão de um clad de 904L aplicado sobre um aço ao cromo tipo P9 pelo processo de co-extrusão foi avaliada por diversos ensaios eletroquímicos e comparada ao clad solubilizado a 1100 °C por 2 h, bem como com o 904L corretamente recozido. Também foram traçados perfis de dureza dos materiais ensaiados.

Metodologia

Um tubo bimetálico 904L/P9 foi recebido com o histórico de tratamento térmico de alívio de tensões a 760°C realizado por 12 horas. Foi também recebida uma barra forjada e solubilizada de aço AISI 904L para ensaios comparativos. Para a confecção dos eletrodos de trabalho para ensaios eletroquímicos amostras de dimensões 10 mm x 10 mm x 5 mm foram cortadas no sentido transversal e, então, fixadas a um fio de cobre revestido de maneira a se manter um contato tal que permita a passagem de uma corrente através do conjunto. Em seguida foi feito o embutimento em resina acrílica com secagem a frio. Após a secagem da resina, os eletrodos foram lixados e polidos de acordo com o procedimento especificado para cada ensaio.

Após as realizações dos ensaios no Clad A, este foi solubilizado a 1100 °C por 2h e resfriado ao ar gerando, então, a amostra Clad B. A tabela 1 mostra a identificação das amostras ensaiadas.

Tabela 1 – Identificação das amostras ensaiadas

Amostra	Tratamento recebido
Clad A	Tratamento térmico de alívio de tensões a 760 °C por até 12 h
Clad B	Solubilizado a 1100 °C por 2 h após tratamento térmico de alívio de tensões
904L CR	Sem tratamento

Foram realizados dois ataques eletroquímicos para revelar a microestrutura. A tabela 2 mostra os procedimentos dos ataques realizados. Para revelar fases intermetálicas em aços inoxidáveis austeníticos e duplex é indicado o ataque com KOH (1), já para revelar a presença de carbonetos de cromo, o ataque mais indicado é feito com ácido oxálico (2).

Tabela 2 - Procedimentos para ataque metalográfico

	Ataque eletrolítico em solução	Potencial	Tempo
Procedimento 1	10 % KOH	3 V	20 s
Procedimento 2	10 % Ácido Oxálico	(8-9) V	90 s

Os ensaios de polarização cíclica foram realizados na temperatura ambiente (T_{amb}) seguindo a norma ASTM G-61 (3). O material foi ensaiado a temperatura ambiente em solução 3,5 % NaCl, com a varredura partindo do potencial de circuito aberto até o potencial correspondente a uma densidade de corrente de 10^{-3} A/cm². Neste ponto, a varredura é revertida para o sentido catódico. A taxa de variação do potencial nestes ensaios foi de 0,17 mV/s. O potencial de pites é determinado no potencial em que há um aumento abrupto da corrente e o potencial de repassivação é o potencial no qual a curva catódica intercepta a anódica.

O ensaio PERC (ou DL-EPR) é utilizado para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular, ou seja, o grau de sensibilização, do material nas diversas condições de processamento, seguindo a norma ASTM G-108 (4). Este ensaio, realizado a temperatura ambiente, consiste em fazer o potencial da amostra variar do valor de circuito aberto até cerca de 300 mV (ECS) com uma taxa de varredura de 1,0 mV/s, retornando em seguida pelo sentido catódico até o valor inicial.

A partir da curva obtida no ensaio obtém-se o grau de sensibilização do material como sendo a razão entre a corrente de reativação (I_r) e a corrente de ativação (I_a), quanto maior for este valor, mais sensibilizado está o material e, conseqüentemente, mais susceptível a corrosão intergranular. Lopez (5) sugeriu uma solução, para aços duplex, contendo 2 mol/L H₂SO₄ + 0,01 mol/L KSCN + 0,5 mol/L NaCl. De fato, após testes preliminares foi comprovado que esta solução era mais adequada para análise do aço AISI 904L que a solução padrão 0,5 mol/L H₂SO₄ + 0,01 mol/L KSCN, normalmente utilizadas para aços austeníticos do tipo AISI 304L (6).

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato, com aeração natural, utilizando uma célula convencional de três eletrodos. Um fio de platina foi utilizado como contra eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado foi usado como referência. Todos

os ensaios foram realizados em triplicata. Cabe destacar que para evitar a formação de frestas, as bordas e vértices dos corpos de prova foram cobertas com esmalte incolor.

Resultados e discussão

A microestrutura do material foi avaliada através de microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). As figuras 1(a-b) e 2(a-b) mostram imagem do Clad A atacado pelos procedimentos 1 e 2 respectivamente. Nota-se, nas figuras 1(a) e 2(a), grande precipitação intra e inter-granular e presença de grãos mais finos na região mais próxima a interface, sugerindo que pode ter havido uma recristalização nesta região. Conforme se afasta da interface, a precipitação intragranular diminui concentrando-se mais nos contornos de grãos. A precipitação de fases intermetálicas diminuiu com o afastamento da interface (figura 1 (b)). No entanto, a precipitação de carbonetos de cromo não apresentou o mesmo comportamento, pois mesmo ao se afastar da interface, os contornos de grão continuaram bem revelados (figura 2 (b)). Cabe ressaltar que a precipitação mais intensa mostrada na figura 2 (a), próxima a interface, não se trata apenas de carbonetos de cromo, pois o ataque com ácido oxálico também ataca as fases intermetálicas, que neste caso são os precipitados intra-granulares.

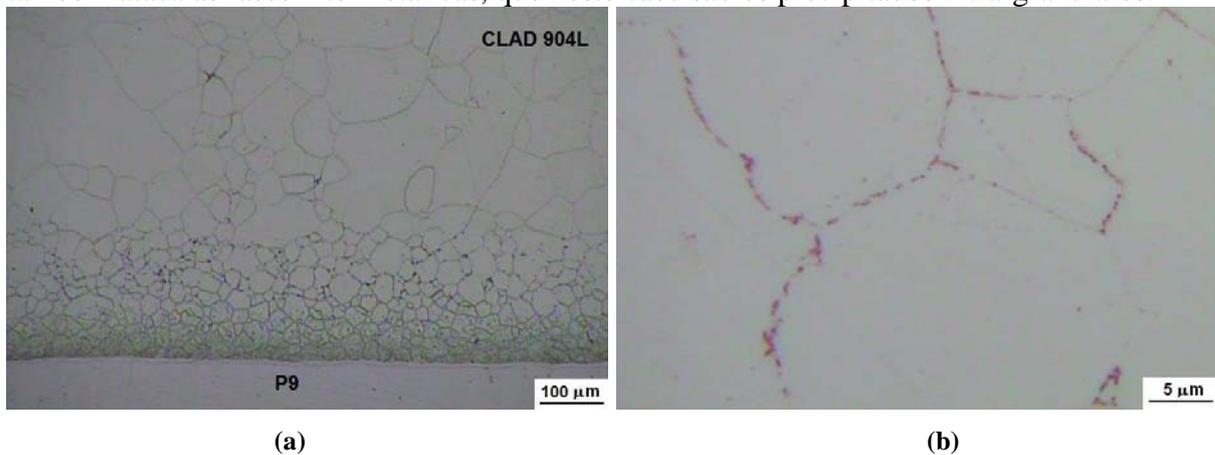


Figura 1 – Microestrutura do Clad A atacado pelo procedimento 1, mostrando a interface (a) e distante mais de 300μm da interface (b)

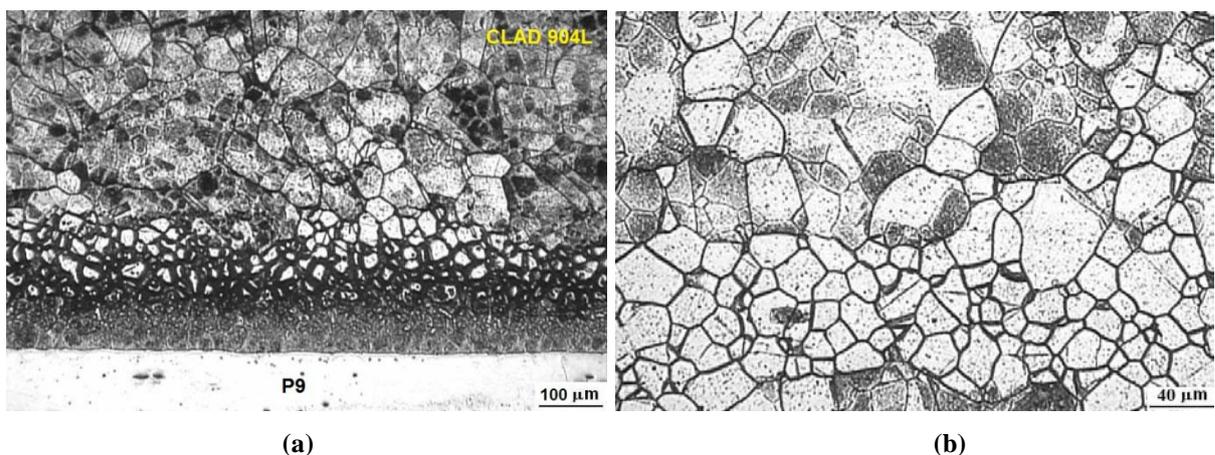


Figura 2 – Microestrutura do Clad A atacado pelo procedimento 2, mostrando a interface (a) e distante mais de 300μm da interface (b)

Para uma melhor avaliação, foram realizadas imagens através de MEV da região próxima à interface. A figura 3(a-b) mostra a imagem do Clad A sem ataque e polida com pasta de diamante (até 1 μm), no modo convencional (a) e a imagem no modo retroespalhado (b), esta última utilizada para a realização da análise química semi-quantitativa por EDS (“energy dispersive spectroscopy”). Nota-se a presença de precipitados de tonalidades diferentes. De fato, os resultados de EDS mostraram composições diferentes para estes pontos. Analisando a figura 3(b), o ponto 1 apresenta um brilho mais intenso, indicando que a fase ali presente possui um número atômico médio maior. De fato, este ponto apresentou maior concentração de Mo e menor concentração de Ni, sugerindo se tratar de fase chi (χ). Já os pontos 3 e 4 estão empobrecidos em Ni e enriquecidos em Cr e Mo, o que sugere se tratar de fase sigma (σ). O ponto 2 representa a matriz austenítica. Os resultados da análise por EDS são mostrados na tabela 3.

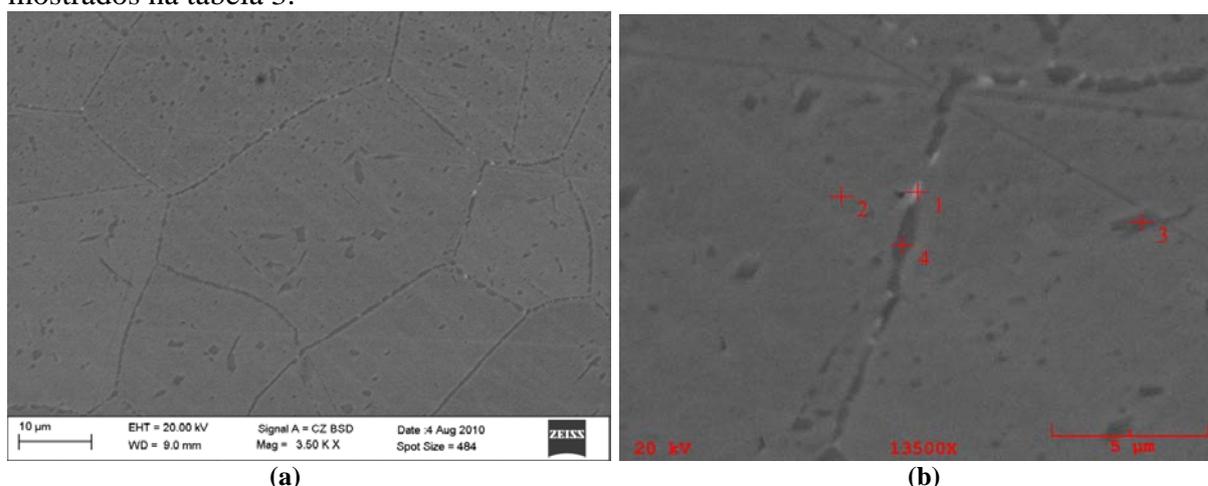


Figura 3 – Imagens de MEV do Clad A (a) e no modo retroespalhado (b), próximo à interface P9/904L

Tabela 3 – Composição química dos pontos 1, 2, 3 e 4 da figura 3(b) e a especificação do 904L segundo a norma ASTM A240 (7)

Ponto	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe
1	25,7	22,9	17,2	balanço
2	19,1	6,1	22,9	balanço
3	38,3	14,1	13,6	balanço
4	45,4	15,3	9,9	balanço
Especificação AISI 904L	19 a 23	4 a 5	24 a 26	

A figura 4 (a-b) mostra o Clad B atacado pelo procedimento 1, nota-se que próximo à interface a precipitação diminuiu em relação ao Clad A, principalmente a precipitação intragranular. Observa-se também que a mais de 250 μm da interface a precipitação diminuiu consideravelmente e que após 400 μm praticamente não foram observadas fases intermetálicas por microscopia ótica.

A figura 5 mostra o clad B atacado pelo procedimento 2, reforçando o resultado encontrado com o ataque de KOH, pelos quais uma faixa do material do clad permaneceu com precipitados grosseiros e intergranulares após a solubilização. O fato de a precipitação resistir

à temperatura de solubilização em uma faixa próxima, mas não adjacente, à interface, sugere que nesta região, devido à difusão, o material do clad encontra-se com uma composição química diferente, contendo, por exemplo, elementos que elevam a faixa de estabilidade da fase sigma.

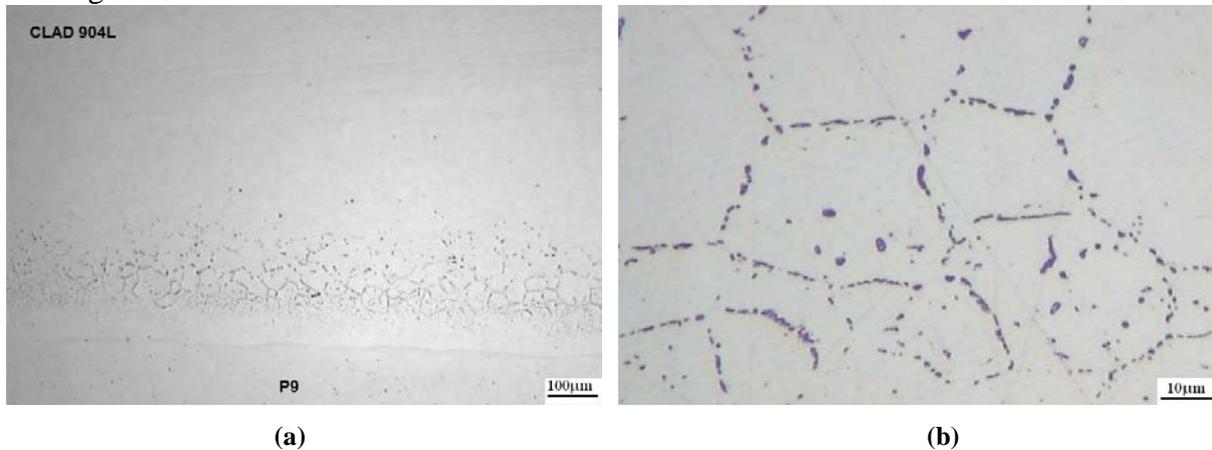


Figura 4 – Microestrutura do Clad B atacado pelo procedimento 1, mostrando a interface (a) e distante mais de 200 μm da interface (b)

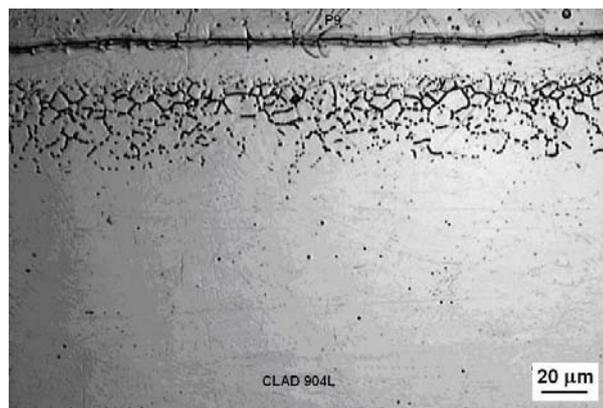


Figura 5 – Microestrutura do Clad B atacado pelo procedimento 2 mostrando a interface.

A figura 6 mostra o perfil de microdureza, com carga de 50 kgf, a partir da interface, tanto do P9 quanto do AISI 904L nas formas ensaiadas. Analisando o AISI 904L observa-se que a dureza diminui conforme se afasta do P9 e que próximo à interface a solubilização diminui a dureza, estando de acordo com a diminuição da precipitação de fases deletérias, que endurecem e fragilizam o material. Ao se afastar da interface, a microdureza do Clad B vai se aproximando aos valores encontrados para o Clad A. No lado do P9 é observado um aumento significativo da microdureza no Clad B, reflexo do tratamento térmico que, para este material, funcionou como uma têmpera.

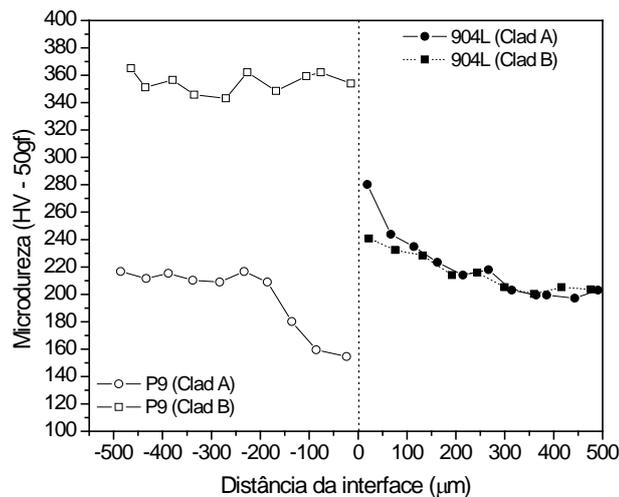


Figura 6 – Perfil de microdureza, a partir da interface, do P9 e do AISI 904L nas formas ensaiadas

A figura 7(a-b) mostra dois dos gráficos obtidos no ensaio PERC do Clad A (figura 7a) e Clad B (figura 7b). Nota-se que o Clad A apresentou um grau de sensitização diferente de zero e que o Clad B e o 904L CR tiveram grau de sensitização nulo. Tal comportamento mostra que o material fica sensitizado durante o processo de fabricação do clad, e que o processo de solubilização é benéfico do ponto de vista da resistência à corrosão intergranular. A média dos resultados obtidos no ensaio PERC são apresentados na tabela 4.

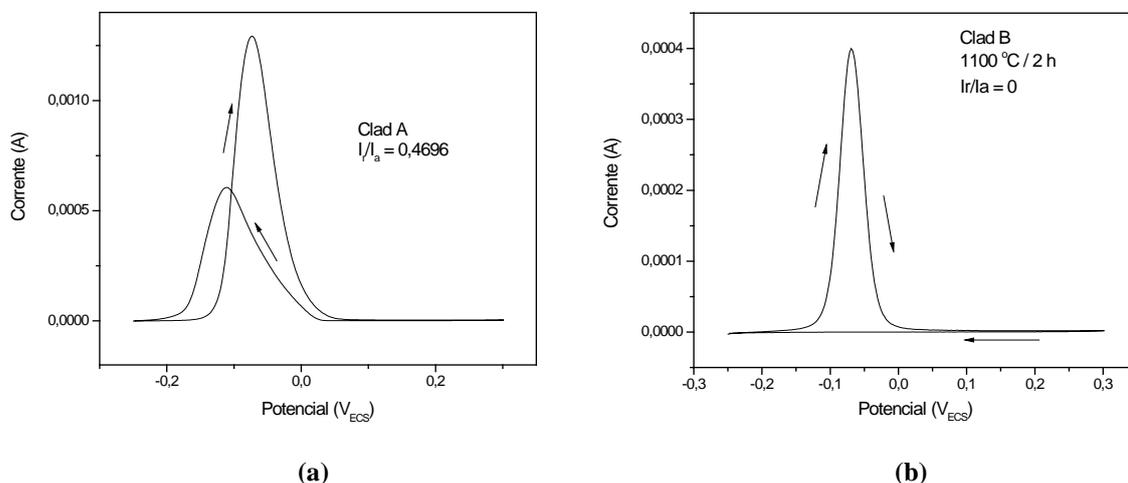


Figura 7 – Gráficos obtidos dos ensaios de PERC para o Clad A (a) e Clad B (b)

Tabela 4 - Resultado dos ensaios de PERC

Amostra	Grau de sensitização (I_r/I_a)
904L CR	0,0
Clad A	0,53
Clad B	0,0

A resistência à corrosão por pites foi avaliada através do ensaio de polarização cíclica em solução 3,5 % NaCl, descrito pela norma ASTM G61. Esta técnica é dita potenciodinâmica, pois o potencial varia e a temperatura se mantém fixa durante o ensaio. Ao realizar este ensaio em diferentes temperaturas é possível determinar uma faixa de temperatura para a CPT. A CPT fica caracterizada no intervalo de temperatura na qual o E_{pite} diminui abruptamente. Sendo assim, quando um material apresenta valores de potencial de pite maiores que 1,0 V (ECS), significa dizer que na temperatura em que foi realizado o ensaio, não ocorre a formação de pites, uma vez que o aumento da corrente observado refere-se ao início da decomposição da água ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$). Outro parâmetro importante a ser observado neste ensaio é o potencial de repassivação (E_{rp}) e, este quanto mais próximo for do potencial de pites, mais rapidamente será refeita a camada passiva e, conseqüentemente, mais resistente à corrosão por pites será o material.

A figura 8 (a-b) mostra dois dos gráficos obtidos no ensaio de polarização cíclica para o Clad A (a) e Clad B (b), e a tabela 5 mostra a média dos valores encontrados nos ensaios. Nota-se que o processo de fabricação do clad diminui consideravelmente a resistência à corrosão por pites do material. Também é observado que o processo de solubilização ao qual o Clad B foi submetido “devolve” as características de resistência à corrosão por pites do material, já que os valores encontrados se aproximam dos obtidos para o 904L CR.

Uma análise semelhante também pode ser feita em relação ao potencial de repassivação. O Clad B apresentou altos valores de E_{rp} , próximos aos valores do E_{pite} e bem parecidos com os encontrados para o 904L CR, mostrando que de fato o processo de solubilização melhora a resistência a corrosão por pites do material.

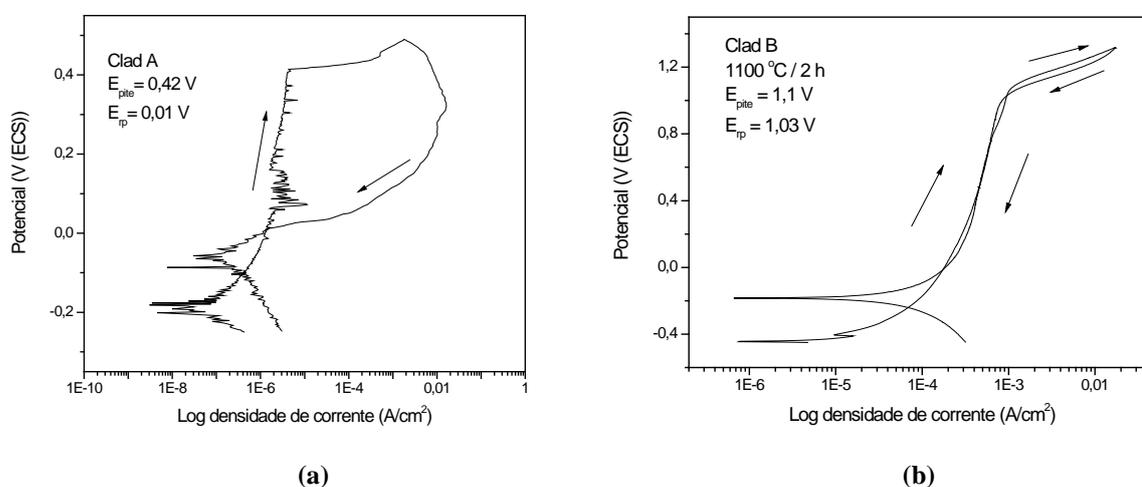


Figura 8 – Gráficos obtidos dos ensaios de polarização cíclica a temperatura ambiente, em solução 3,5% de NaCl para o Clad A (a) e Clad B (b)

Tabela 5 – Resultados dos ensaios de polarização cíclica em solução 3,5 % NaCl a temperatura ambiente

Amostra	E_{pite} (V (ECS))	E_{rp} (V (ECS))
904L CR	1,06	0,858
Clad A	0,506	-0,018

Clad B	1,07	0,966
--------	------	-------

Foi realizada uma análise por microscopia ótica da superfície do material ensaiado por polarização cíclica de modo a verificar a formação de pites. Conforme esperado, as amostras 904L CR e Clad B não apresentaram pites. No entanto, somente a amostra Clad A apresentou pites tal como apresentado na figura 9 (a-b).

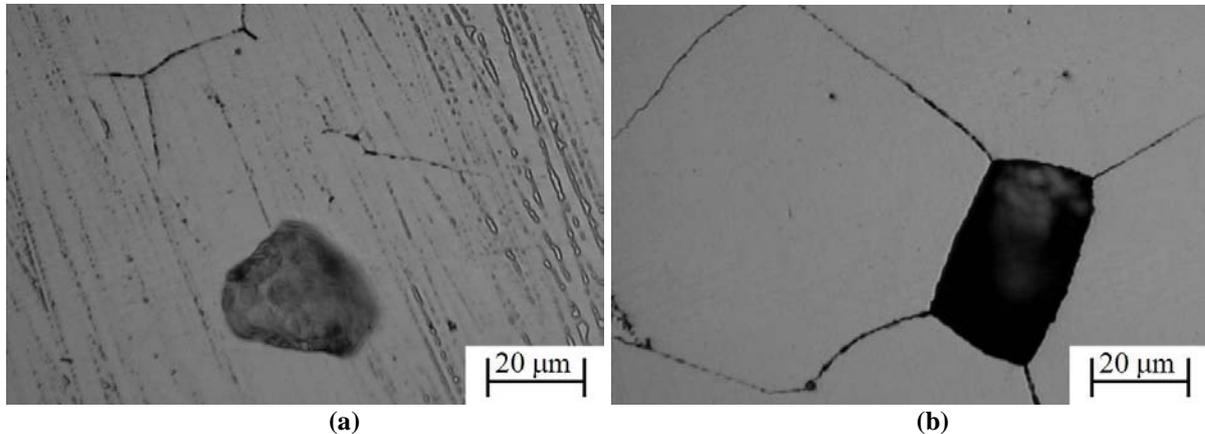


Figura 9 – Imagem dos pites encontrados no Clad B após dos ensaios de polarização cíclica a temperatura ambiente, em solução 3,5% de NaCl.

Conclusões

Este trabalho avaliou a resistência à corrosão por pites e intergranular de um tubo bimetálico de P9 (9,0%Cr-1,0%Mo) com clad de AISI 904L. Também foram avaliadas as consequências do processo de solubilização, a 1100 °C por 2 h, no material e as principais conclusões são apresentadas a seguir:

- Durante o processo de fabricação do clad ocorre a precipitação de fases deletérias, como carbonetos de cromo, as fases chi (χ) e sigma (σ), e que o processo de solubilização diminui significativamente esta precipitação;
- O processo de solubilização melhorou a resistência à corrosão por pites do material “cladeado”, conforme comprovado através dos ensaios de polarização cíclica em solução 3,5 % NaCl a temperatura ambiente, o qual apresentou potencial de pite acima de 1,0 V (ECS) e ausência de pites na amostra ensaiada, da mesma maneira que AISI 904L recozido. O potencial de repassivação encontrado no Clad B também foi próximo ao do 904L CR, 0,966 e 0,858 V (ECS) respectivamente. Já o clad sem tratamento apresentou um Epite (0,506 V (ECS)) e Erp (-0,018 V (ECS)) mais baixos;
- O ensaio de PERC mostrou que o material quando solubilizado fica menos susceptível a corrosão intergranular, uma vez que a amostra tratada apresentou grau de sensitização nulo, mesmo valor encontrado no AISI 904L recozido, enquanto que o clad sem tratamento apresentou um grau de sensitização de 0,53;
- Através do perfil de microdureza traçado foi possível observar que o processo de fabricação do clad endurece o AISI 904L devido à intensa precipitação, principalmente na interface P9/904L e que o processo de solubilização diminui esta precipitação e, conseqüentemente, a dureza na interface. Em contrapartida o P9 apresentou um aumento significativo da microdureza após o processo de solubilização.

Referências bibliográficas

- (1) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM A262** Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, ASM, 1993, Philadelphia/USA
- (2) TAVARES, S.S.M., MOURA, V., COSTA, V.C., FERREIRA, M.L.R., PARDAL, J.M., Microstructural changes and corrosion resistance of AISI 310S steel exposed to 600-800 °C. **Materials Characterization**, v. 60, p. 573-578, 2009.
- (3) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM G61** Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, ASM, 2009, Philadelphia/USA
- (4) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM G108** Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels, ASM, 2004, Philadelphia/ USA
- (5) LOPEZ, N., CID, M., PUIGGALI, M. Influence of s-phase on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel. **Corrosion Science**, v.41, p. 1615-1631, 1999.
- (6) JONES, R., RANDLE, V. Sensitization Behavior of Grain Boundary Engineered Austenitic Stainless Steels. **Materials Science and Engineering A**. A527, p.4275-4280, 2010..
- (7) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, **ASTM A240/A240M:** (2010) Standard Specification for Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for pressure Vessels and for General Applications, ASM, 2010, Philadelphia/USA