

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).

Fase Deletéria em Aço Inoxidável Superduplex: Comparação entre os Métodos de Detecção

¹Rafael da Silva Gama, ²Flávio Vieira Vasques de Sousa, ³Kioshy Santos de Assis, ⁴Isabel Cristina Pereira Margarit Mattos, ⁵Oscar Rosa Mattos

Abstract

The ISO 12732 standard suggests that the EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) technique can be used to quantify the deleterious phase content in austenitic stainless steels. Nevertheless, the applicability of this standard is not a trivial task. There is a huge literature showing that small variations in experimental procedure lead to different results, that is, there is no a procedure that assures an unequivocal application of the standard. In this work the focus will be: evaluate if values of I_r/I_a , obtained from tests according to ISO 12732, are correlated with selective dissolution, due to precipitation of σ phase, to a superduplex stainless steel UNS S32760 and evaluate the ASTM G48-03 standard as its efficiency to identify the localized corrosion resistance. The experimental methodology consists of subjecting the steels to specific thermal treatments to obtain different types of intermetallic phases. The σ phase percentages obtained was characterized and quantified by metallographic techniques according to ASTM E1245-03 and using optical and scanning electron microscopy. Additionally Charpy impact test were carried out according to ASTM A923-08 in order to characterize the impairment of mechanical properties due to the formation of deleterious phases.

Keywords: Super duplex, EPR, deleterious phases, corrosion

Resumo

A Norma ISO 12732 sugere que a técnica de EPR pode ser utilizada para avaliação quantitativa da presença de fases deletérias em aços inoxidáveis. No entanto, a aplicação dessa norma não é trivial. Existe uma vasta literatura mostrando que pequenas variações no procedimento experimental levam a resultados diferentes, ou seja, não existe um procedimento que assegure aplicação inequívoca da norma. Nesse trabalho os enfoques serão: avaliar se valores de I_r/I_a , obtidos a partir de ensaios seguindo a norma ISO 12732 estão correlacionados à dissolução seletiva, devido à precipitação de fase σ , para um aço inoxidável superduplex UNS S32760 e avaliar a norma ASTM G48-03, quanto a sua eficiência para identificar a resistência à corrosão localizada. A metodologia experimental consistiu em submeter o aço a tratamentos térmicos específicos a fim de obter diferentes percentuais da fase intermetálica. Os percentuais de fase σ obtidos foram caracterizados e quantificados por técnicas metalográficas segundo a norma ASTM E1245-03, com auxílio de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Adicionalmente foram realizados ensaios de impacto Charpy,

¹ Engenheiro de Materiais - Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem – LNDC

² MSc. Químico Industrial – Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem – LNDC

³ MSc. Engenheiro Metalurgista – LNDC

⁴ DSc. Professora – Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ – LNDC

⁵ DSc. Professor - PEMM/COPPE e Escola Politécnica – UFRJ – LNDC

segundo a norma ASTM A923-08, a fim de caracterizar o comprometimento mecânico devido à precipitação da fase deletéria.

Palavras-Chave: Super duplex, RPE, fases deletérias, corrosão

Introdução

Os aços duplex e superduplex pertencem à classe de aços inoxidáveis que apresentam matriz composta de ferrita (δ) e austenita (γ), geralmente na proporção de 1:1. Essa só foi considerada uma classe separada de aços inoxidáveis a partir dos anos 80 [1]. Os principais elementos de liga presentes são cromo e níquel, também tendo como adições nitrogênio, molibdênio, cobre, silício e tungstênio, dependendo da liga considerada.

Embora a resistência à corrosão seja uma das principais razões para a utilização dos aços inoxidáveis, eles, na realidade, sofrem alguns tipos de corrosão em determinados ambientes e, dessa forma, sabe-se que deve ser tomado cuidado especial para a escolha do tipo de liga que será utilizada em cada aplicação.

Em relação à corrosão generalizada, a resistência de um aço inoxidável é determinada pela estabilidade da sua camada de óxido passiva em determinado meio. Em meios redutores, a taxa de corrosão do aço é determinada pela sua habilidade de passivar e manter sua passividade. Por outro lado, em meios oxidantes é a resistência da camada passiva contra uma maior oxidação. Se o material possui pontos fracos na camada passiva, como regiões pobres em cromo nos contornos de grãos, ele pode ser atacado ainda que todo o restante da camada protetora esteja estável [2]. Com o objetivo de desenvolver um método rápido, quantitativo e não destrutivo para detectar o empobrecimento de cromo na matriz, Cíhal e col. [3] sugerem o método de Reativação Potenciocinética Eletroquímica (EPR). Esse método pode ser realizado de duas maneiras: *single loop* EPR (SL-EPR) ou *double loop* EPR (DL-EPR).

No método DL-EPR, mais utilizado, a amostra é polarizada anodicamente do potencial de circuito aberto (OCP) até 700 mV de sobretensão (ativação) com uma taxa de varredura constante. Em seguida reverte-se a polarização na mesma taxa de varredura até voltar ao OCP (reativação). Quando a amostra é polarizada anodicamente ocorre a formação de uma camada passiva. Quando a polarização é revertida poderá ocorrer à dissolução anódica do filme. Tanto na varredura de ativação quanto na reativação, geralmente, ocorrem picos de corrente. A determinação da corrente máxima para cada uma das varreduras (I_a : corrente de pico na direção anódica e I_r : corrente de reativação na direção catódica) permite calcular a razão I_r/I_a , onde, quanto maior for a razão, maior será o grau de sensitização do material [4, 7]. Existe, entretanto, uma vasta literatura [4, 5, 6, 7, 8] sugerindo adaptações no procedimento experimental, principalmente na composição do eletrólito, visto que a especificação da norma ISO 12732, nem sempre possibilita detectar a susceptibilidade à corrosão localizada devido a presença da fase estudada. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho é avaliar se valores de I_r/I_a , obtidos a partir de ensaios seguindo a norma ISO 12732, estão correlacionados a dissolução seletiva, devido à precipitação de fase σ , para um aço inoxidável superduplex UNS S32760 e avaliar a norma ASTM G48-03, quanto a sua eficiência para identificar a resistência à corrosão localizada.

Procedimento Experimental

A composição do aço UNS S32760 está apresentada na Tabela 1. Amostras foram submetidas a tratamento térmico (TT) de solubilização a 1120°C por uma hora. Posteriormente, foram feitos novos TTs a fim de ocasionar a precipitação controlada de fase σ , a saber: 900°C por 5min, 950°C por 10min, 800°C por 30min, 900°C por 1h e 750°C por 2h. Após os TTs, as microestruturas das amostras foram caracterizadas com ataque eletrolítico em meio de 20% NaOH e observação por microscopia óptica. A identificação e quantificação das fases deletérias foram feitas segundo a norma ASTM 1245-03. O Teste de Impacto Charpy foi realizado segundo a norma ASTM A923-08 pela empresa TORK Ltda. Os ensaios de EPR foram realizados em célula de três eletrodos utilizando eletrodo de referência de calomelano saturado e tela de Pt como contra-eletrodo. Foram feitos três ciclos de polarização para cada material a fim de avaliar a influencia deste parâmetro nas razões I_r/I_a . As condições experimentais enquadram-se à Norma ISO 12732 com solução de HCl 3M; velocidade de varredura de 0,56 mV/s e 700 mV de sobretensão. O ensaio de corrosão seguiu a Norma ASTM G 48 com imersão das amostras em solução de $FeCl_3$ (6% em peso). Ao final do ensaio (72 horas) foi medida a perda de massa e a ocorrência de pites foi verificada a cada 24 horas por microscopia óptica com aumento de 20X.

Tabela 1: Composição química (% p/p) do aço utilizado

UNS	C	Cr	Ni	Mo	N	W	Cu	P	S
S32760	0,031	25,59	7,00	3,85	0,18	0,65	0,53	0,027	0,005

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta um gráfico dos percentuais obtidos de fase σ versus a diminuição da energia de impacto Charpy.

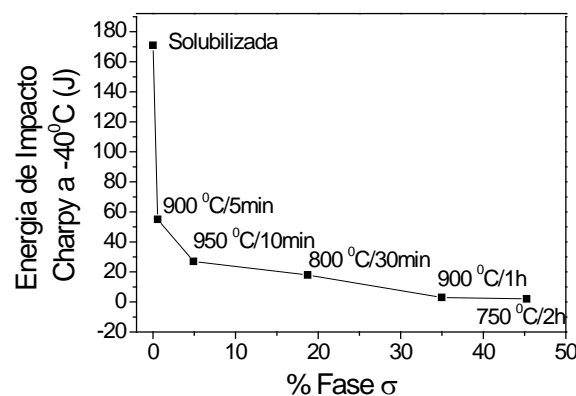


Figura 1: Relação entre energia de impacto Charpy e percentagem de fase σ .

Observa-se que existe uma relação inversa entre a porcentagem de fase σ e a energia Charpy, denunciando o comprometimento das propriedades mecânicas do aço, pois um

percentual de apenas 0,56% de fase σ é suficiente para provocar uma redução de, aproximadamente, 67,8% na resistência ao impacto. Por outro lado, como pode ser observado pela Tabela 2, no ensaio de corrosão, de acordo com a Norma ASTM G 48, somente para as condições 750°C/2h e 800°C/30min foram detectadas corrosão por pite. Todos os outros materiais, embora com porcentagens significativas de fase σ e comprometimento das propriedades mecânicas, seriam aprovados.

Tabela 2: Resultados de perda de massa, ocorrência de pites (Norma ASTM G 48) e percentagem de fase σ

Condição	Presença de pites (n° de amostras)			Corrosão (mm/ano)	Fase σ (%)
	24h	48h	72h		
Solubilizado	Não	Não	Sim (1)	0,00	0,00
900°C/5min	Não	Não	Não	0,00	0,56
950°C/10min	Não	Não	Não	0,02	4,90
800°C/30min	Não	Sim (3)	X	7,10	18,74
900°C/1h	Não	Não	Não	1,53	34,97
750°C/2h	Sim (3)	X	X	13,45	45,26

Na Figura 2 são apresentados os gráficos de EPR com as respectivas razões I_r/I_a calculadas para cada um dos três ciclos como proposto na ISO 12732. É importante notar que dependendo da temperatura de precipitação de fase ocorre uma mudança na forma dos gráficos. Para faixas de temperaturas entre 750 e 800°C outros picos de ativação e reativação ocorrem. Sendo assim, qual deles deve ser utilizado para o cálculo de I_r/I_a ? Os valores apresentados na Figura 2 correspondem àqueles de maior densidade de corrente. Será que isto é o correto? Esses resultados apontam a necessidade de melhor conhecer a cinética do processo de dissolução desse tipo de aço. Empregando os picos de maior densidade de corrente para o cálculo de I_r/I_a , observa-se que a razão muda de acordo com o número de ciclos e não existe uma clara relação com a porcentagem de fase σ . Por exemplo, os valores obtidos para 45% de fase σ ($I_r/I_a=0,4$) são menores que para 5% ($I_r/I_a=0,8$).

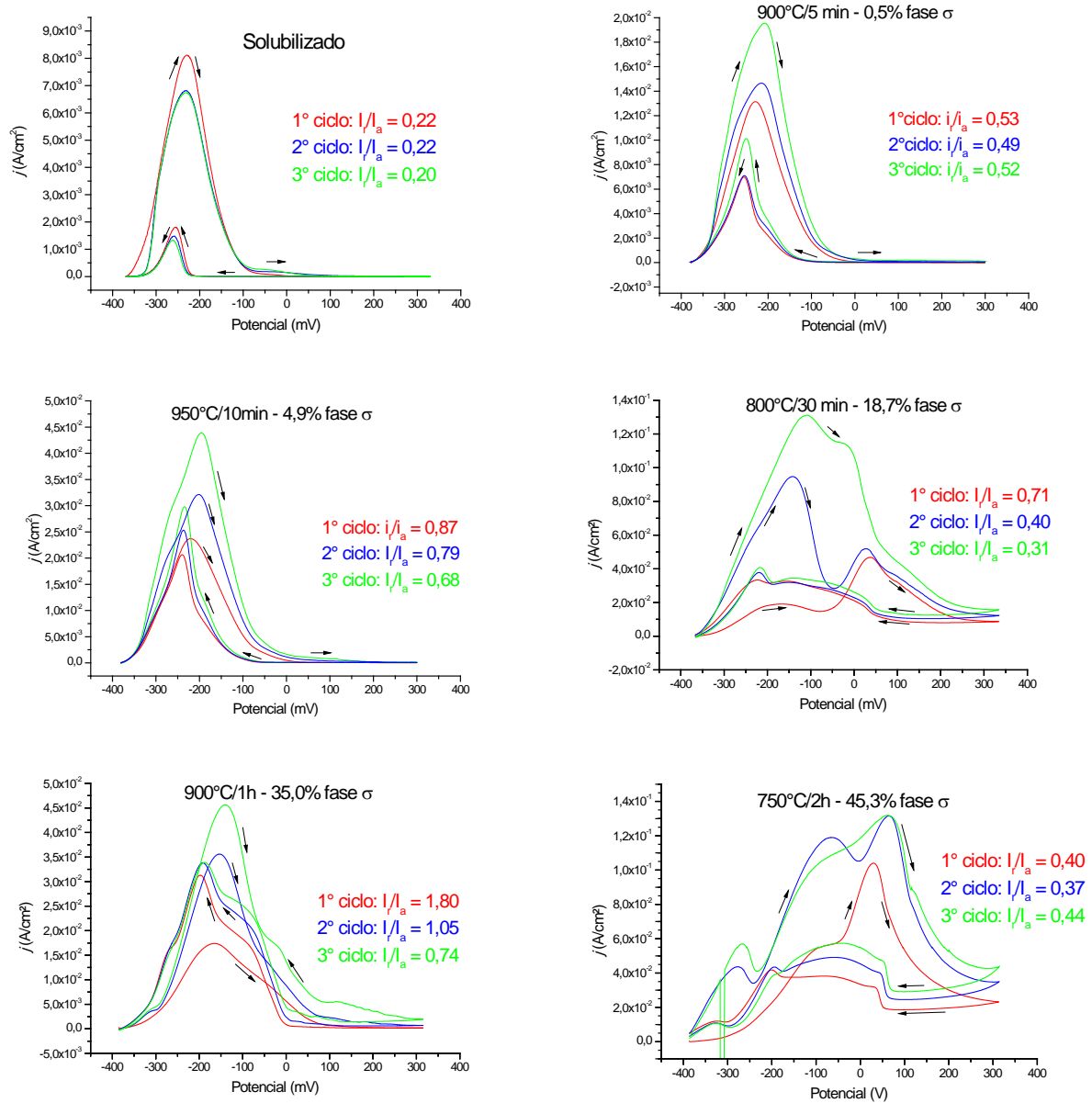


Figura 2: Gráficos de EPR em três ciclos para cada tratamento térmico

Com o objetivo de verificar se realmente a corrosão se dá localizadamente nas regiões empobrecidas em elementos de liga, foi realizado ensaio de EPR varrendo uma faixa de potencial estreita em torno do pico de reativação das amostras que apresentaram apenas um pico, Figura 3.

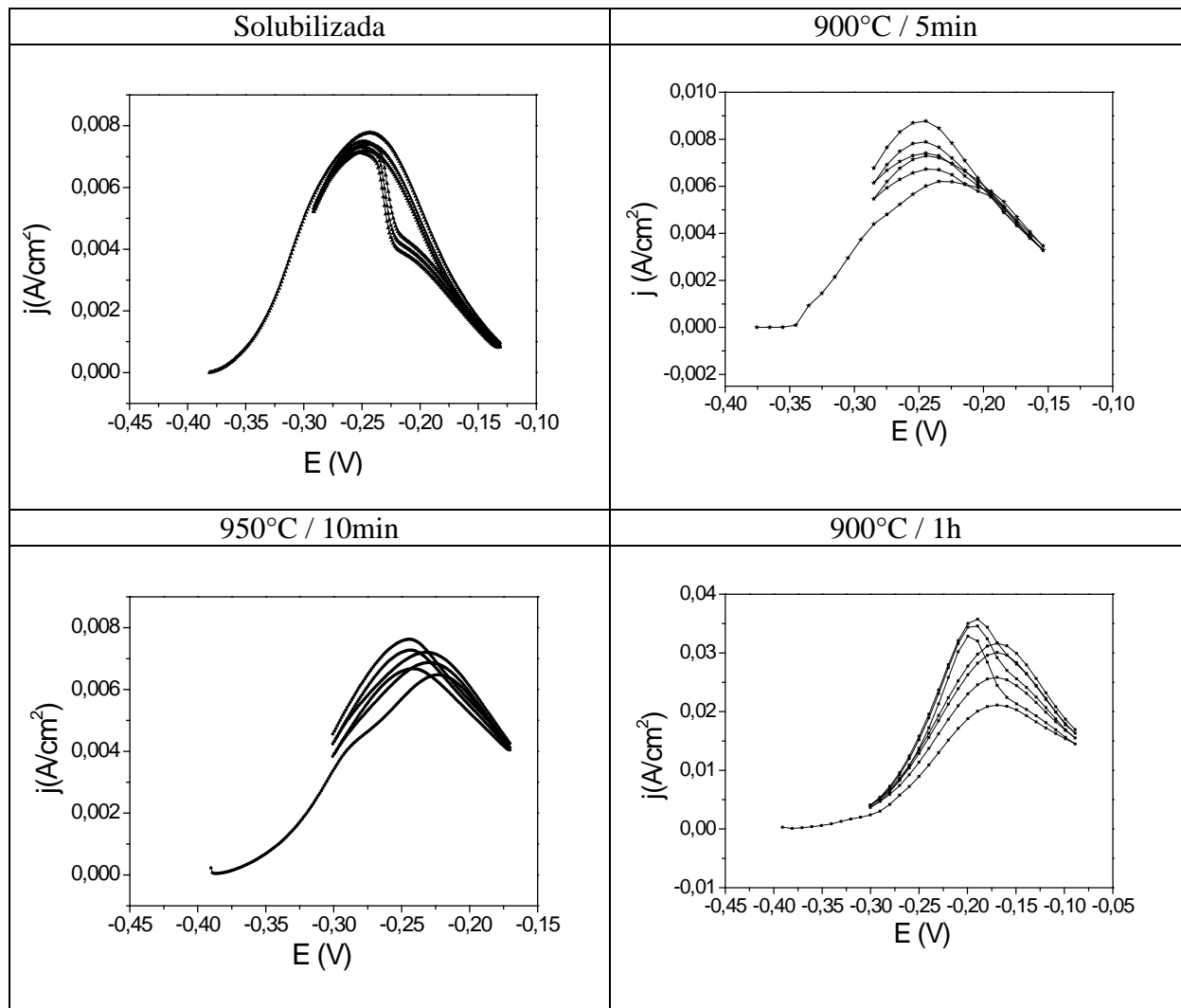


Figura 3: Gráficos de DL-EPR em torno da corrente de reativação

Os gráficos ilustrados na Figura 3 correlacionados às imagens obtidas após análises por microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários e retroespalhados, Figura 4, confirmam que os valores de I_r/I_a correspondem aos processos de dissolução seletiva que ocorrem nas regiões empobrecidas em Cr, adjacentes a fase σ .

Na Figura 4, estão apresentadas imagens obtidas antes e após os testes realizados em torno do pico de reativação, para as amostras solubilizada, 900°C/5min, 950°C/10min e 900°C/1h.

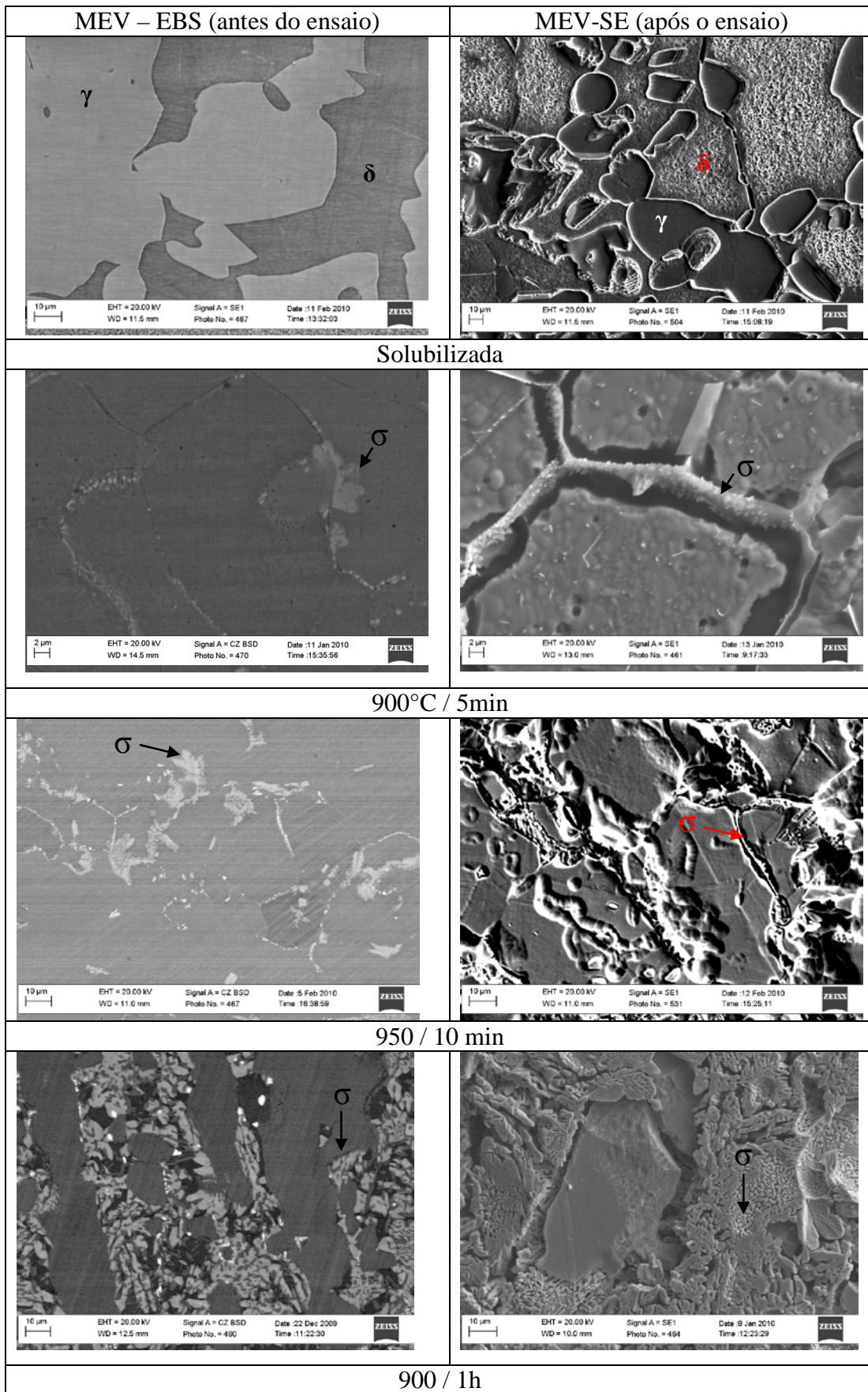


Figura 4: Micrografias dos materiais antes e após o teste de EPR

Conclusões

Através dos resultados apresentados podemos concluir que a técnica de DL-EPR, tal como apresentada na norma ISO 12732, carece de um estudo sistemático para identificação das limitações inerentes à esta metodologia analítica, pois quando utilizada para caracterização da susceptibilidade à corrosão localizada de amostras do aço inoxidável superduplex, UNS S32760, nas condições 800°C/30min e 750°C/2h, mostrou-se incapaz de ser utilizada. Este fato pode estar relacionado a presença de outras fases/microconstituintes na matriz do aço inoxidável superduplex, o que pode gerar outros pontos com empobrecimento de cromo também preferenciais para o processo de dissolução seletiva.

A presença de outras fases tais como γ , α' e α'' devem ser melhor estudadas dentro do contexto dos ensaios de DL-EPR, pois somente a partir de um melhor entendimento da influência destas fases na cinética de dissolução poder-se-á utilizar os parâmetros da técnica como valores que representam de forma quantitativa a susceptibilidade à corrosão localizada de aços inoxidáveis da classe austeno-ferrítica, considerados superduplex.

O ensaio de corrosão segundo a norma ASTM G48 é inadequado para avaliação da resistência à corrosão localizada, pois dentre todas as amostras testadas somente a amostra 750°C/2h teria sido reprovada após 24 horas de ensaio. As demais amostras, mesmo comprometidas em termos de propriedades mecânicas e de corrosão, teriam sido aprovadas.

Referências bibliográficas

- [1] LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. (2005) *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley-Interscience, Hoboken, Estados Unidos
- [2] NICOLIO, C. J., HOLMQUIST, M. (2002) Duplex alloys; challenging corrosion in the new millennium, *Corrosion*, paper 02120, Houston, Estados Unidos.
- [3] CÍHAL, V., DESESTRET, A., FROMENT, M., WAGNER, G.H., Etude de nouveaux tests potentiocinetiques de corrosion intergranulaire des aciers inoxydables, Etude CETIM – Centre de Recherches de Firminy, C.A.F.L., Rapport n0 958, December 1969.
- [4] AYDOGDU, G.H., AYDINOL, M.K., “Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel”, *Corrosion Science* 48, pp. 3565 – 3583, 2006.
- [5] CHEN, S., HUANG, H., LIU, C., PAN, Y., “Technique for detecting sensitization in Austenitic Stainless Steel”, *Corrosion* 48, pp. 594-598, 1992.
- [6] SHAIKH, H., et al., “Use of eddy current testing method in detection and evaluation of sensitisation and intergranular corrosion in austenitic stainless steels”, *Corrosion Science* 48, 1462-1482, 2006.
- [7] LOPEZ, N., et al., “Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels” *Materials Science and Engineering A* 229, pp: 123-128, 1997.
- [8] WU, T.F., TSAI, W.T., “Effect of KSCN and its reactivation behavior of sensitized alloy 600 in sulfuric acid solution”, *Corrosion Science* 45, pp: 267-280, 2003.