

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Análise crítica da técnica de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo-loop (DL-EPR) aplicada a aços inoxidáveis duplex: limitações e potencialidades

Pedro H. M. Leal^a, Kioshy S. de Assis^b, Oscar Rosa Mattos^c

Abstract

This work investigated microstructural transformations observed in duplex stainless steels by means of the double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation technique (DL-EPR). Samples were selected from four different heat treatments and further analysis was completed with local chemical composition evaluations. Results showed that, in these conditions, the austenitic phase presents a more fragile passive film and, thus, corrodes preferentially. Furthermore, the presence of chromium nitrides was found to be detrimental to the corrosion resistance of the ferritic phase, leading to localized attacks. It was also observed that ageing samples at 900 °C leads to sigma phase precipitation and also the formation of an extensive network of secondary austenite even for short time intervals. Finally, a new approach towards the DL-EPR procedure is proposed in order to substitute the adoption of absolute criteria regarding the determination of the presence of deleterious phases using this technique.

Keywords: DL-EPR , duplex stainless steels, microstructural transformations

Resumo

Este trabalho investigou as transformações microestruturais de aços inoxidáveis duplex por meio da técnica de reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR). As amostras foram ensaiadas em quatro condições de tratamento térmico e sua análise foi auxiliada por medidas de composição química locais. Os resultados mostram que, nas condições estudadas, a austenita apresenta um filme passivo mais frágil e se corrói preferencialmente. Além disso, a presença de nitretos de cromo se mostrou prejudicial à resistência à corrosão da fase ferrítica, levando a ataques localizados. Também se constatou que o envelhecimento das amostras a 900 °C leva, além da precipitação de fase sigma, à formação de uma extensa rede de austenita secundária mesmo para baixos intervalos de aquecimento nesta temperatura. Por fim, uma nova abordagem para o procedimento de DL-EPR é sugerida de forma a abandonar a adoção de critérios absolutos para determinação da presença de fases deletérias por meio do ensaio em aços inoxidáveis duplex.

Palavras-chave: DL-EPR, aços inoxidáveis duplex, transformações microestruturais

^a Mestre, Doutorando – Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem/COPPE/UFRJ

^b Mestre, Pesquisador – Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem/COPPE/UFRJ

^c D.Sc., Professor Titular – Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem/COPPE/UFRJ

Introdução

Embora os aços inoxidáveis duplex sejam largamente utilizados, dentre outras razões, pela sua elevada resistência à corrosão (uniforme e localizada), é sabido que esta propriedade pode ser seriamente comprometida caso o material não seja processado de forma adequada. Em especial, a exposição a determinadas faixas de temperatura tornam possível a precipitação de fases indesejadas - como carbeto, nitreto, sigma (σ), chi (χ) e alfa linha (α') -, impactando negativamente nas propriedades de resistência mecânica e à corrosão (1–4).

Diversas técnicas utilizadas no monitoramento da resistência à corrosão localizada buscam associar esta perda à presença de tais fases. Uma delas, a reativação eletroquímica potenciocinética em duplo loop (DL-EPR), desenvolvida por Číhal *et al.*, é utilizada com sucesso na detecção de carbeto de cromo em aços inoxidáveis austeníticos (5). Graças a isso, outros grupos de pesquisa expandiram o escopo de identificação da técnica a outras fases e materiais, no qual se incluem os aços duplex. Entretanto, a complexidade das transformações microestruturais e da distribuição de elementos de liga destes aços impossibilitou, até o presente, que um consenso sobre as condições ótimas de operação do ensaio, como composição do eletrólito e taxa de varredura, seja estabelecido (2,6–10). Por disso, é válido se questionar a respeito da possibilidade de se estabelecer uma condição ótima que abranja todas as possíveis formas como a microestrutura de um aço duplex possa se apresentar.

Suspeitas sobre as limitações da técnica de DL-EPR, para os aços duplex, foram destacadas por Assis *et al.*, que observaram valores elevados para as relações de corrente de pico (i_r/i_a) e de carga (Q_r/Q_a) mesmo na ausência de fases deletérias. Como conclusão, os autores observaram que tais valores se deveram à corrosão preferencial da fase ferrítica (Fe- δ) (11). Estes achados foram confirmados para outras composições de aços inoxidável duplex logo em seguida (12).

Este trabalho tem como objetivo apresentar uma análise crítica do uso da técnica de DL-EPR em aços duplex, ressaltando não apenas suas limitações, mas também novos meios pelos quais esta pode se fazer útil para o estudo de suas transformações microestruturais.

Metodologia

Amostras foram retiradas de três diferentes tubos de aço inoxidável duplex sem solda longitudinal cuja composição química é apresentada na tabela 1. Observa-se que os três materiais apresentam composições próximas, porém foram diferentemente processados e isso impactou na análise da condição como recebida.

Tabela 1: Composição química (%peso) dos materiais utilizados

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	C	Fe
DSS 01	22,4072	5,2584	3,1951	0,7758	0,5435	0,1747	0,0166	Bal.
DSS 02	22,4033	5,2834	3,1689	0,7857	0,4864	0,1511	0,0183	Bal.
DSS 03	22,4099	5,2253	3,1389	0,7776	0,4827	0,1769	0,0184	Bal.

As amostras foram estudadas em quatro condições distintas: como recebidas, solubilizadas a 1323 K durante 1 h, solubilizadas a 1373 K durante 1 h e envelhecidas a 1173 K durante 20

min. Após o aquecimento, as amostras foram resfriadas em água. A quantificação de ferrita (Fe- δ) e austenita (Fe- γ) foi realizada nas amostras como recebidas e solubilizadas por meio de preparação metalográfica convencional (lixamento, polimento e ataque químico), que também foi utilizada para identificação da presença de fase sigma na condição envelhecida. As análises foram realizadas em microscópio Zeiss acoplado com analisador de imagens. Medidas de composição química locais das fases Fe- δ e Fe- γ foram realizadas utilizando espectrômetro de energia dispersiva (EDS) Oxford INCA X-Act acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss EVO MA 25. Neste caso, as amostras foram lixadas e polidas com pasta de diamante. A voltagem de aceleração foi de 20 kV e apenas os picos K_{α} foram analisados. A utilização do modo de visualização por elétrons retroespalhados permitiu diferenciar ambas as fases mesmo na ausência de ataque químico devido ao contraste causado pela diferença de composição química destas.

Os ensaios de DL-EPR foram realizados em célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo utilizado um contra-eletródo de platina e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência. As amostras ensaiadas foram previamente lixadas até 600 granas e imersas no eletrólito de trabalho, solução 3 mol/L de HCl, 10 min antes do início da varredura. O ensaio consistiu na polarização anódica das amostras desde o potencial de circuito aberto (E_{OCP}) até 0,700 V (ECS) seguido de polarização no sentido contrário (reativação), retornando-se a E_{OCP} . A taxa de varredura utilizada foi de 0,56 mV/s. Os resultados foram analisados a partir da razão entre a área do pico observado durante a reativação e do pico observado durante a polarização anódica (Q_r/Q_a). Foram utilizados potenciostatos Autolab PGSTAT302N e software General Purpose Electrochemical Systems (GPES) 4.9 em todos os ensaios. Após o ensaio, a superfície das amostras ensaiadas foi analisada em MEV.

Resultados e discussão

A tabela 2 apresenta as proporções de fase observadas para as amostras como recebidas e solubilizadas.

Tabela 2: Proporções de fase (%) ferrítica e austenítica

Amostras	Fase	DSS 01	DSS 02	DSS 03
Como recebidas	Fe- δ	56,72 \pm 2,31	52,85 \pm 4,88	45,96 \pm 1,41
	Fe- γ	43,28 \pm 2,31	47,15 \pm 4,88	54,04 \pm 1,41
1323 K durante 1 h	Fe- δ	56,48 \pm 1,68	58,71 \pm 0,84	56,38 \pm 1,68
	Fe- γ	43,52 \pm 1,68	41,29 \pm 0,84	43,62 \pm 1,68
1373 K durante 1 h	Fe- δ	60,69 \pm 1,13	60,23 \pm 1,90	63,28 \pm 1,00
	Fe- γ	39,31 \pm 1,13	39,77 \pm 1,90	36,72 \pm 1,00

Nas amostras como recebidas, além da diferença significativa entre as proporções de Fe- δ e Fe- γ das mesmas, também se observou a presença de precipitados no interior dos grãos ferríticos (podendo-se observar na figura 1). Devido ao seu tamanho reduzido, não foi possível realizar

medidas de EDS para determinar sua composição química. No entanto, devido à sua ocorrência no interior do grão ferrítico e com maior concentração na região central do grão, inferiu-se que se tratava de nitretos de cromo. Tal inferência se baseia na baixa solubilidade do nitrogênio em Fe- δ a baixas temperaturas e seu alto teor de Cr. Como consequência, um resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas (tipicamente utilizado no processamento de aços duplex) pode levar à precipitação de nitretos devido à incapacidade do nitrogênio retido se difundir para a fase austenítica. Qualitativamente, observou-se maior presença destes precipitados nas amostras DSS 01 como recebidas.

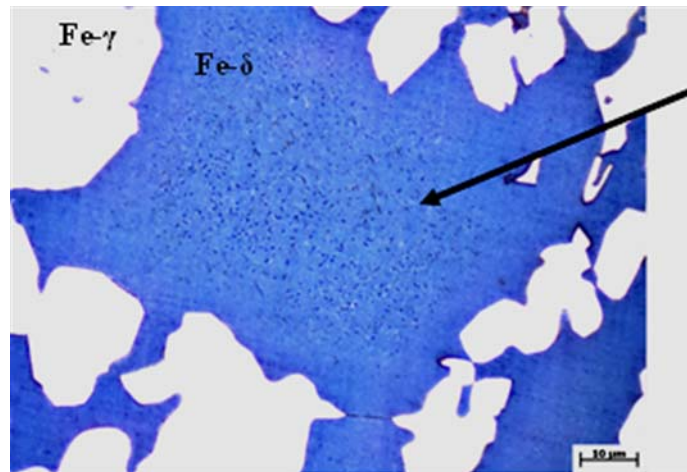


Figura 1: Micrografia óptica evidenciando precipitados no interior de grão ferrítico de amostra DSS 03 como recebida (Ataque: Behara)

Além dos precipitados em maior quantidade, as amostras DSS 01, como recebidas, também apresentaram uma curva de DL-EPR distinta das demais, como evidencia a figura 2.

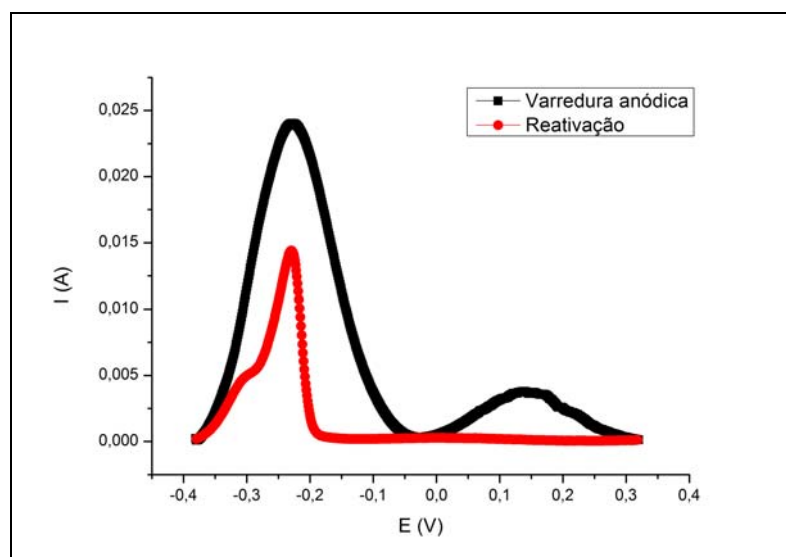


Figura 2: Curva de DL-EPR de amostra DSS 01 como recebida

De fato, estas amostras apresentaram dois picos de corrente durante a polarização anódica, enquanto as demais apresentaram apenas um. Tomou-se como hipótese que o segundo pico – entre 50 e 300 mV (ECS) – estaria relacionado à presença dos nitretos de cromo em maior

quantidade. Para confirmá-la, foram submetidas amostras solubilizadas a 1473 K ao ensaio de DL-EPR. Esta temperatura causou um aumento na proporção de Fe- δ e favoreceu a precipitação de nitretos de cromo no interior de seus grãos. Os resultados são apresentados na figura 3.

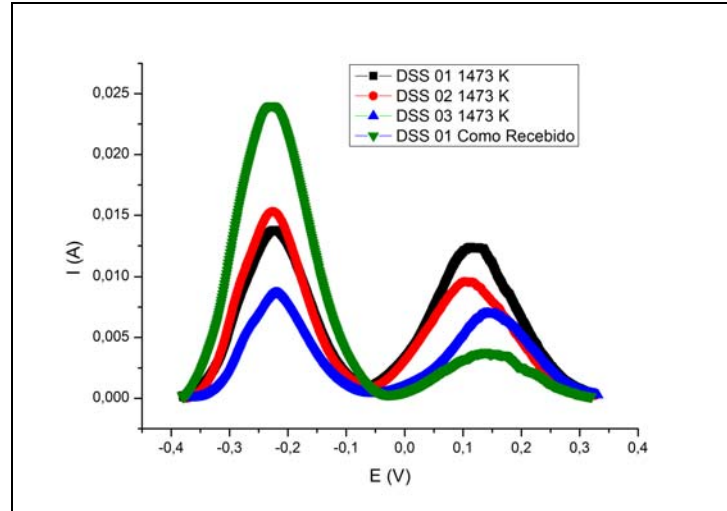


Figura 3: Comparação das curvas de DL-EPR de amostras solubilizadas a 1473 K e amostra DSS 01 como recebida

A observação de comportamento similar das amostras solubilizadas a 1473 K corroborou com a hipótese inicial. Finalmente, uma amostra foi submetida a ciclos de potencial nas vizinhanças do segundo pico anódico e, em seguida, observada em microscópio óptico. A microestrutura observada é apresentada na figura 4. Ficou evidente o ataque preferencial no interior do grão ferrítico, com destaque para os precipitados intragranulares. Estas observações permitiram confirmar a natureza dos precipitados intragranulares (nitretos de cromo) e também o seu caráter prejudicial à resistência à corrosão do grão ferrítico.

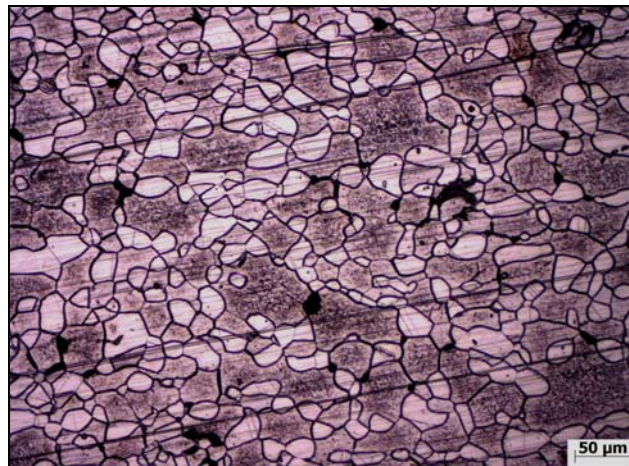


Figura 4: Ataque preferencial no interior de grãos ferríticos de material submetido ao ciclo de varredura em torno do pico atribuído aos nitretos de cromo

Os resultados dos ensaios de DL-EPR são apresentados na figura 5. É interessante notar que as amostras como recebidas não mostraram uma relação clara entre a proporção de fases e o valor de Q_r/Q_a , aspecto visível para as amostras solubilizadas. Além disso, podem-se observar três

condições em que não se observam fases deletérias, mas cujos valores de Q_r/Q_a variam sensivelmente. Esta informação é importante quando se considera que a determinação das condições ótimas de ensaio é feita com materiais solubilizados, embora os materiais avaliados em campo raramente se encontrem nesta condição. É possível, portanto, que a resposta destes materiais ao ensaio seja mal interpretada e leve à falsa afirmação da presença de fases deletérias no material.

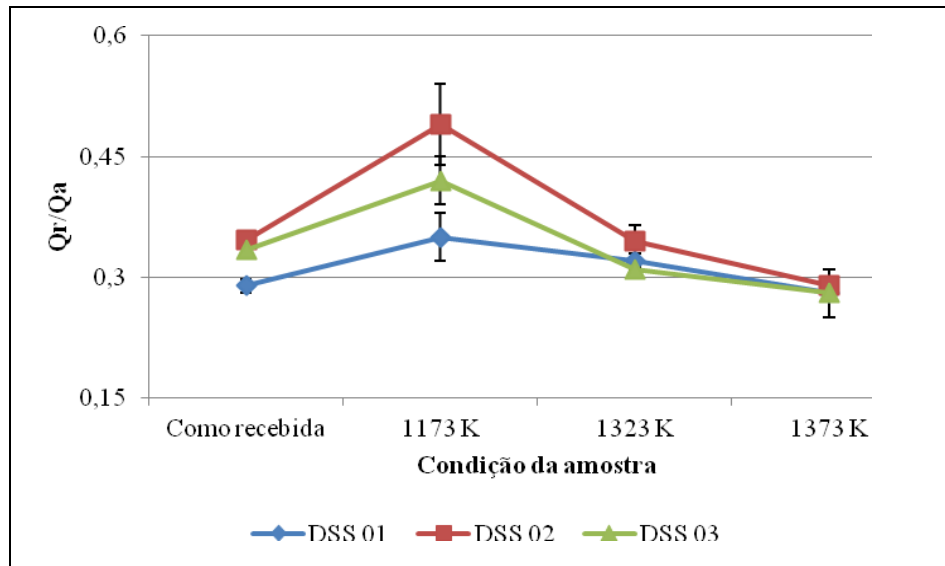


Figura 5: Variação da razão Q_r/Q_a com a condição das amostras

Para melhor compreender as elevadas razões de Q_r/Q_a para amostras que não apresentaram fases deletérias, foram observadas amostras em MEV após a realização do ensaio. A figura 6 ilustra a morfologia geral observada nas amostras.

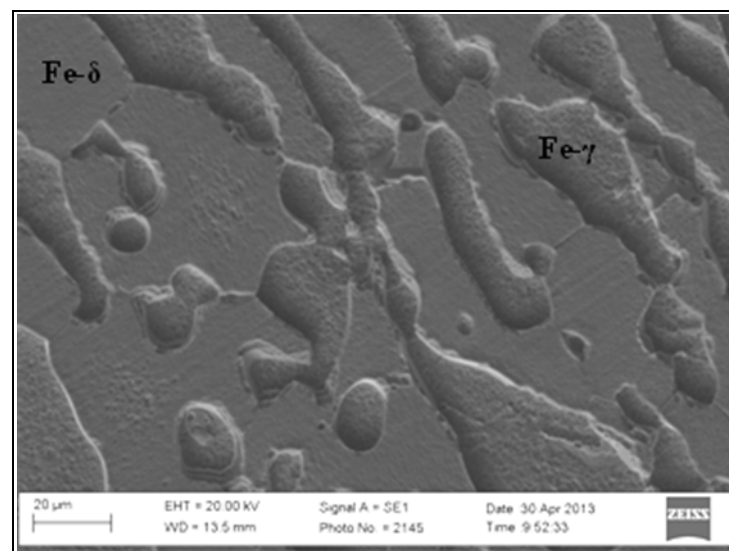


Figura 6: Morfologia de amostra DSS 01 solubilizada a 1373 K após ensaio de DL-EPR observada em MEV

Percebendo-se a dissolução preferencial que ocorria nos materiais ensaiados, foram realizadas medidas de EDS para distinguir as regiões observadas. Os resultados levaram à conclusão de que a corrosão se deu principalmente na fase austenítica e estão em acordo com as observações

de Lo *et al.*, que também reportaram corrosão preferencial de Fe- γ em aços duplex imersos em soluções de HCl (13). Em seguida, foi investigada a morfologia das amostras envelhecidas, apresentada na figura 7.

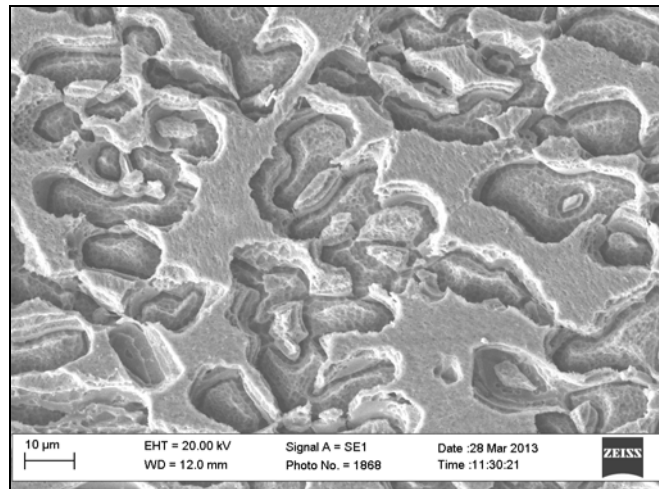


Figura 7: Micrografia eletrônica de varredura de amostra DSS 03 envelhecida após ensaio de DL-EPR

Diferentemente das demais condições, as amostras envelhecidas apresentaram uma dissolução maior nas proximidades do contorno δ/γ . A localização do ataque no contorno indicou que este apresentava uma região empobrecida em elementos de liga, porém a ocorrência disto em virtualmente todos os contornos observados levantou suspeitas quanto à possibilidade disso se dever à presença de fase sigma, principalmente porque o período de envelhecimento foi de apenas 20 min. De fato, a presença de fase sigma na microestrutura se dava de forma discreta, como revela a figura 8.

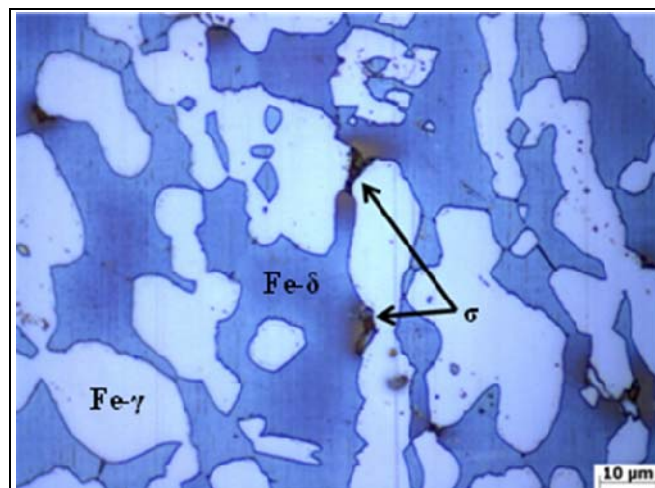


Figura 8: Micrografia óptica de amostra DSS 02 envelhecida evidenciando fase sigma no contorno δ/γ (Ataque: KOH 30%) (Fases: Azul - Fe- δ / Branca - Fe- γ / Negra - σ)

Diante da constatação de que a fase sigma não poderia ser a responsável pela corrosão preferencial nos contornos δ/γ , levaram-se amostras envelhecidas ao MEV para investigar a presença de possíveis fases adicionais. Para evitar que estas pudessem ter sua visualização

dificultada pelo ataque químico, as amostras foram apenas polidas e observadas no modo de elétrons retroespalhados. A figura 9 mostra um exemplo das observações realizadas.

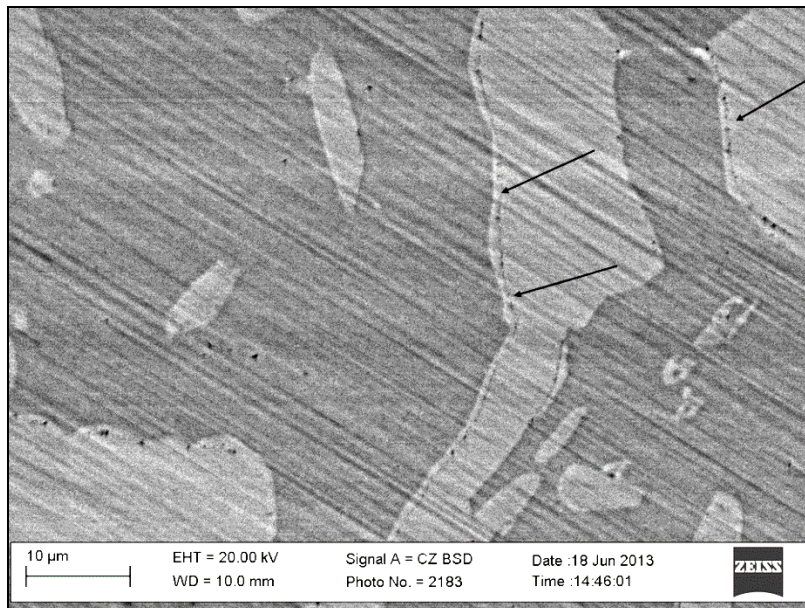


Figura 9: Micrografia eletrônica de amostra DSS 03 envelhecida. Ressalta-se a presença de cordões de precipitados nos contornos δ/γ (Fases: Escura – Fe- δ / Clara – Fe- γ)

A observação de precipitados nos contornos δ/γ das amostras envelhecidas pode ser explicada pelo mecanismo apresentado por Ramirez *et al.* para descrever o mecanismo de formação cooperativa de nitretos de cromo e austenita secundária (γ_2) em aços duplex envelhecidos, também corroborado por outros trabalhos (4,14). Segundo este modelo, a região compreendida entre os precipitados e o grão ferrítico corresponderia a γ_2 , fase reportada como sendo deficiente em cromo e, portanto, apresentando baixa resistência à corrosão. Consequentemente, esta região apresentaria uma dissolução preferencial quando exposta a um ambiente corrosivo, explicando as observações feitas nas amostras após o ensaio de DL-EPR. Com isso, constatou-se que os valores mais elevados de Q_r/Q_a das amostras envelhecidas resultam de uma combinação de fenômenos: a dissolução preferencial da fase austenítica e da austenita secundária juntamente com uma contribuição marginal (devido ao seu baixo teor) da fase sigma. Ressalva-se que a observação da formação de uma rede extensa de γ_2 mesmo para baixos tempos de envelhecimento apenas foi possível graças à técnica de DL-EPR e serve de exemplo para os potenciais usos da técnica no estudo de transformações microestruturais. É possível, portanto, que para baixos tempos de envelhecimento, a contribuição da γ_2 a queda da resistência à corrosão de aços duplex seja comparável à da fase sigma.

Apesar de compreendidas as razões que levam as amostras envelhecidas a apresentarem valores de Q_r/Q_a superiores, não estava claro o motivo pelo qual a fase austenítica se corroeu preferencialmente em relação à ferrítica em todos os casos observados. Para tentar entender este aspecto, medidas locais de composição química de ambas as fases foram feitas por meio de EDS. A partir destes valores, foi calculado o *número equivalente de resistência ao pitting* (PRE_N , em inglês), um critério empírico que correlaciona a composição química à resistência de um material à corrosão localizada. A equação utilizada para este cálculo foi:

$$PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (1)$$

em que %A corresponde ao percentual em peso do elemento de liga A.

Observou-se que o PRE_N da austenita sempre se manteve inferior ao da ferrita e, além disso, apresentou correlação com o valor de Q_r/Q_a : o aumento do PRE_N levou a diminuição do valor de Q_r/Q_a , como mostrado na figura 10. Esta correlação entre PRE_N e Q_r/Q_a se dá porque ambos (DL-EPR e PRE_N), em última instância, avaliam a capacidade do filme passivo formado se manter protetor. Estas observações corroboram com outros trabalhos que apontaram que a corrosão localizada em aços duplex se dá na fase com menor PRE_N (15–17).

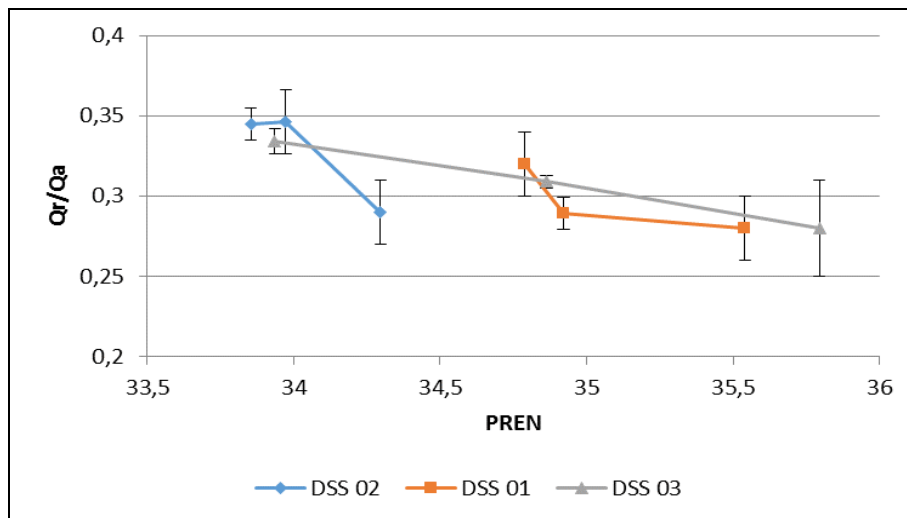


Figura 10: Variação da razão Q_r/Q_a em função do PRE_N da fase austenítica

Estas últimas observações também levantam a outro ponto importante. É sabido que processamentos termomecânicos têm forte impacto na proporção, distribuição e composição química das fases. Por sua vez, este trabalho mostrou o impacto da composição química das fases nos resultados do ensaio de DL-EPR e que existe uma variabilidade intrínseca dos resultados dos materiais que não apresentam fases deletérias. Tal variabilidade advém das diferentes rotas de processamento utilizadas na fabricação de materiais e cujo efeito se reflete na proporção e na partição de elementos de liga das fases e, conseqüentemente, na sua composição química. Este entendimento leva, também, à conclusão de que não é razoável estabelecer uma condição ótima de ensaio ou mesmo valores limite de Q_r/Q_a para indicar a presença de fases deletérias. Pelo contrário, o mais apropriado é estudar o sistema desejado dentro das condições em que este normalmente se encontra e, assim, adaptar os parâmetros de ensaio a tal regime de trabalho. Esta abordagem, apesar de mais custosa, permitirá não apenas um melhor entendimento do sistema, mas também a obtenção de resultados mais confiáveis.

Conclusões

A técnica de DL-EPR foi utilizada com sucesso para o estudo das transformações microestruturais de aços inoxidáveis duplex, sendo as principais observações:

- nitretos de cromo precipitados no interior do grão ferrítico apresentam efeito negativo na resistência à corrosão desta fase, porém, sua influência só é detectada pela técnica de DL-EPR quando estes se encontram em grande volume;

- b) a precipitação de nitretos de cromo intergranular também é prejudicial à resistência à corrosão destas ligas devido à precipitação cooperativa dos nitretos com a fase γ_2 . Esta fase forma uma extensa rede ao longo dos contornos δ/γ mesmo para baixos intervalos de envelhecimento;
- c) a corrosão preferencial da fase austenítica foi a principal contribuinte para os valores de Q_r/Q_a observados neste trabalho. Foi observado também que em materiais solubilizados nos quais a austenita apresentou um PREN superior, os valores de Q_r/Q_a obtidos eram inferiores. A existência desta variabilidade intrínseca de Q_r/Q_a em função da composição química das fases dificulta a adoção de parâmetros únicos de ensaio que sejam válidos para as diversas condições de tratamento termomecânicos às quais os aços duplex podem ser submetidos. Consequentemente, propõe-se que um estudo personalizado de cada sistema de interesse seja realizado de forma a assegurar que os ensaios forneçam resultados confiáveis.

Referências bibliográficas

- (1) ALVAREZ-ARMAS, I. e DEGALLAIX-MOREUIL, S. (Editores) **Duplex stainless steels**. 1. ed. Grã-Bretanha: Wiley-ISTE, 2009. 464 p.
- (2) AMADOU, T.; SIDHOM, H. e BRAHAM, C. “Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test optimization in checking of duplex stainless steel intergranular corrosion susceptibility”. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n. November, p. 27–29, 2004.
- (3) LOPEZ, N.; CID, M. e PUIGGALI, M. “Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels”. **Materials Science and Engineering A**, v. 229, p. 123–128, 1997.
- (4) NILSSON, J. O. “Super duplex stainless steels”. **Materials science and technology**, v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.
- (5) ČÍHAL, V. e ŠTEFEC, R. “On the development of the electrochemical potentiokinetic method”. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 24-25, p. 3867–3877, 2001.
- (6) GONG, J. et al. “Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method”. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5077–5083, 2010.
- (7) ROVERE, C. A. D. et al. “Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel”. **Corrosion Science**, v. 68, p. 84–90, 2013.
- (8) STOULIL, J. e BYSTRIANSKY, J. “Modified EPR-DL method for detection of the spinodal decomposition of 2205 duplex stainless steel”. **Materials and Corrosion**, v. 63, n. 7, p. 593–597, 2011.

-
- (9) MOURA, V. S. et al. "Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803". **Materials Characterization**, v. 59, n. 8, p. 1127–1132, 2008.
- (10) ORTIZ, N. et al. "Evaluation of the intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with thermoelectric power measurements". **Corrosion Science**, v. 69, p. 236–244, 2013.
- (11) ASSIS, K. S. DE et al. "Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel". **Corrosion Science**, v. 59, p. 71–80, 2012.
- (12) ASSIS, K. S. DE et al. "Practical aspects on the use of on-site Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Technique (DL-EPR) for Duplex Stainless Steel". **Corrosion Science**, v. 74, p. 250–255, 2013.
- (13) LO, I.-H. et al. "Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H₂SO₄/HCl solutions". **Corrosion Science**, v. 48, n. 3, p. 696–708, 2006.
- (14) RAMIREZ, A.; LIPPOLD, J. e BRANDI, S. "The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels". **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. August, 2003.
- (15) DENG, B. et al. "Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions". **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5220–5225, 2008.
- (16) ZHANG, Z. et al. "Microstructural evolution and pitting resistance of annealed lean duplex stainless steel UNS S32304". **Nuclear Engineering and Design**, v. 243, p. 56–62, 2012.
- (17) TAN, H. et al. "Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750". **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, p. 1049–1054, 2009.