

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).

Estudo da resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente com diferentes velocidades de resfriamento

Davi P. Garcia^a, Marcelo C. S. de Macedo^b, Sérgio S. M. Tavares^c, Artur P. de Barros^d

Abstract

Duplex Stainless Steel has both phases, ferrite and austenite, in his microstructure in almost equal proportions, allowing it to have great strength corrosion and mechanical resistance. When exposed to high temperatures they are subject to microstructural changes making his properties to be modified.

In this work localized corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803 heat treated by high temperature (1300°C) for 30 minutes followed by different cooling rates is studied. Some samples were solution treated at 1000°C for 1 hour and fast cooled after the high temperature treatment. A wide range of microstructures, with different morphologies and phase proportions, were obtained by this way, also this microstructural changes during cooling process have promoted the precipitation of deleterious phases such as nitrides and sigma, making the corrosion strength to be altered.

Keywords: Duplex Stainless Steel UNS S31803, High temperature heat treatment, cooling rates, deleterious phases, DL-EPR, Potentiodynamic Polarization.

Resumo

Aços Inoxidáveis Duplex tem em sua microestrutura a presença de ferrita e austenita em proporções quase iguais, possibilitando que tenham boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão. Quando expostos a temperaturas elevadas suas propriedades são alteradas devido a mudanças que ocorrem na sua microestrutura.

Esse trabalho estuda a resistência à corrosão localizada do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente em alta temperatura (1300°C) e, em seguida, submetido a diferentes velocidades de resfriamento. Algumas amostras sofreram posteriormente tratamento a 1000°C e foram resfriadas rapidamente. As diferentes velocidades de resfriamento provocam mudanças na quantidade de austenita e provocam a formação de fases deletérias como nitretos e sigma, fazendo com que a resistência à corrosão seja alterada.

^a Mestre, Engenheiro Mecânico

^b Prof. Dr. - Universidade Federal do Espírito Santo

^c Prof. D.sc, - Universidade Federal Fluminense

^d Engenheiro Mecânico, Mestrando - Universidade Federal do Espírito Santo

Palavras-chave: Aço Inoxidável Duplex UNS S31803, Tratamento térmico elevada temperatura, Velocidade de resfriamento, Fases deletérias, DL-EPR, Polarização Potenciodinâmica.

Introdução

Apresentando excelente resistência mecânica e à corrosão principalmente em meios agressivos, os aços inoxidáveis duplex (AID) possuem microestrutura contendo frações volumétricas aproximadamente a mesmas de ferrita e austenita, tendo suas propriedades dependentes das relações entre as fases [1,2]. Os AID vêm sendo cada vez mais utilizados em componentes de plantas nucleares, indústria química, petroquímica e em diversas outras aplicações de engenharia devido a suas melhores propriedades mecânicas, resistência à corrosão e soldabilidade [3].

Estudos estão sendo realizados para verificar o comportamento destas ligas quando submetidas a diversas taxas de resfriamento, pois as suas propriedades originais podem ser alteradas devido à precipitação de fases terciárias, as quais podem ser benéficas ou deletérias para elas. [4]. Na temperatura de 1300°C, o problema pode ser evitado com a diminuição da taxa de resfriamento controlando o calor aportado e um devido pré-aquecimento do AID soldado. Porém a taxa de resfriamento deve ser alta o suficiente para evitar o surgimento de fases sigma, carbonetos de cromo e precipitação de α' em temperaturas entre 350-1000 °C. [5]

Neste trabalho foram realizados os ensaios de corrosão por meio das técnicas eletroquímicas de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR) e de polarização potenciodinâmica para análise das propriedades de corrosão do aço inoxidável UNS S31803 tratado a 1300 °C e resfriado em diversas condições a fim de se obter diferentes proporções de fase nas amostras, além disso, foi feito tratamento térmico de recozimento à 1000 °C em cada amostra com o objetivo de igualar as proporções de fase novamente. Foi feito também microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras após os ensaios a fim de avaliar quais eram as fases que foram corroídas.

Metodologia

O AID UNS S31803 analisado nesse trabalho (composição mostrada na Tabela 1) foi recebido em placas de 4 mm. Na condição sem tratamento térmico possuía microestrutura composta de 55% de austenita (45% de ferrita) [5]. As chapas do aço estudado foram cortadas 58 x 13 x 4 (mm) e tratadas termicamente à 1300 °C por 30 min e resfriadas em cinco condições: A – resfriada a água até temperatura ambiente (TA); O – resfriada a óleo até (TA); AR – resfriada ao ar até (TA); F – resfriada no forno até (TA); FA – resfriada no forno até 1000 °C e depois ao ar até (TA).

Depois do tratamento térmico de elevada temperatura, algumas das amostras foram recozidas à 1000 °C por 1 h e resfriados a água. A Tabela 2 mostra todos os tratamentos térmicos que foram feitos nas amostras.

Tabela 1 - Composição química (em percentual de peso) do aço UNS S31803

%Cr	%Ni	%Mo	%N	%C (máx.)	%Si (máx.)	%Mn (máx.)
22,5	5,74	3,2	0,16	0,018	0,35	1,42

Tabela 2 - Tratamentos térmicos e identificação das amostras.

Amostra	Tratamento Térmico
A1	Tratada a 1300 °C e resfriada a água até temperatura ambiente (TA)
A2	Mesma que A1 + tratamento de recozimento (1000 °C/1h, resfriada a água)
O1	Tratada 1300 °C e resfriada ao óleo até (TA)
O2	Mesma que O1 + tratamento de recozimento (1000 °C/1h, resfriada a água)
AR1	Tratada a 1300 °C e resfriada ao ar até (TA)
AR2	Mesma que AR1 + tratamento de recozimento (1000 °C/1h, resfriada a água)
FAR1	Tratada a 1300 °C e resfriada ao forno até 1000 °C e resfriada ao ar depois até (TA)
FAR2	Mesma que FAR1 + tratamento de recozimento (1000 °C/1h, resfriada a água)
F1	Tratada a 1300 °C e resfriada ao forno até (TA)
F2	Mesma que F1 + tratamento de recozimento (1000 °C/1h, resfriada a água)

O objetivo do resfriamento em diferentes temperaturas era a obtenção de amostras com diferentes microestruturas. Foi analisado o percentual de austenita presente após cada tratamento térmico e verificou que as amostras possuíam as porcentagens de austenita como mostrado na Tabela 3 [5].

Tabela 3 - Quantidade de austenita em cada amostra após tratamento térmico [5].

Amostra	% γ	Amostra	% γ
A1	17,1 ± 4,1	A2	59,8 ± 3,6
O1	27,6 ± 3,7	O2	58,6 ± 4,2

AR1	39,7 ± 9,6	AR2	58,0 ± 11,0
FAR1	55,4 ± 5,0	FAR2	59,8 ± 12
F1	60,5 ± 12	F2	56,3 ± 7,8

Para a realização dos ensaios de corrosão as amostras recebidas foram cortadas em 29 x 13 x 4 (mm). Após a realização do corte das amostras elas foram embutidas com resina acrílica e ligadas a um fio para fechar circuito com o potenciostato para que os ensaios fossem realizados.

Foram realizados ensaios utilizando a técnica de reativação eletroquímica potenciodinâmica de duplo ciclo (DL-EPR) para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular [6]. Esses testes foram feitos numa célula eletroquímica de três eletrodos, um eletrodo de Pt como auxiliar, um eletrodo de calomelano saturado como de referência e o eletrodo de trabalho eram as amostras embutidas que foram preparadas em lixa de granulometria de 500 e sua área delimitada em 0,28 cm². Os ensaios foram realizados 3 vezes onde ele tinha início no potencial de circuito aberto (OCP) obtido após imersão da amostra durante 30 min seguido de uma varredura na direção anódica com uma taxa de 1,67 mV/s até que um potencial de 750 mV maior que o OCP medido fosse atingindo. Após atingi-lo, é feita a polarização reversa na direção catódica até o OCP novamente. A solução empregada foi 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl [7]. O grau de sensitização foi medido através da relação Ir/Ia, onde Ia é o pico de corrente de ativação da polarização anódica e Ir é o pico de corrente de reativação na varredura reversa.

Para os ensaios de avaliação à corrosão por pite, a norma ASTM G61-83 foi consultada [8]. O ensaio de polarização potenciodinâmica foram feitos nas amostras que tinham suas áreas delimitadas em 0,28 cm², a taxa de varredura utilizada foi de 1 mV.s⁻¹. Após a imersão de uma 1h e medição do OCP, a varredura foi realizada somente no sentido anódico e prosseguiram até que a corrente de 5mA/cm² fosse atingida sendo os dados plotados em um gráfico em escala logarítmica. A solução empregada nesse ensaio de 3,5%NaCl. As amostras foram lixadas até #800 e o experimento foi realizado à 24°C. e a polarização potenciodinâmica para avaliar a corrosão por pite. Para a avaliação da susceptibilidade à corrosão intergranular foi feito o ensaio de DL-EPR no potenciostato AUTOLAB PGSTAT. As amostras foram lixadas até #500. A área ensaiada manteve-se próximo de 0,28 cm²

A caracterização microestrutural das amostras feitas com MEV e MO após os ensaios de corrosão e também com ataque eletrolítico utilizando uma solução de 10% de oxálico 3V durante 180 s.

Resultados e discussão

A Figura 1- Figura 5 mostram as micrografias obtidas das amostras tratadas a 1300 °C e resfriadas de diversas formas. Nas amostras A1 e O1 pode ser observada a presença de nitretos, esses são formados devido a rápida taxa de resfriamento que essas amostras foram impostas. Na amostra AR1 os grãos de austenita começam a se formar na forma de Widmanstätten e a presença de nitretos quase não é observada (Figura 3). Com o tempo de

resfriamento mais lento nas amostras FA1 e F1 a formação da austenita foi mais acentuada já que houve tempo suficiente para a dissolução da ferrita ocorrer e formar a austenita de forma equiaxial com grãos bem definidos como mostrado na Figura 4 e Figura 5



Figura 1 - Micrografia da amostra A1 atacada com oxálico 10% 3V 180s



Figura 2 - Micrografia da amostra O1 atacada com oxálico 10% 3V 180s

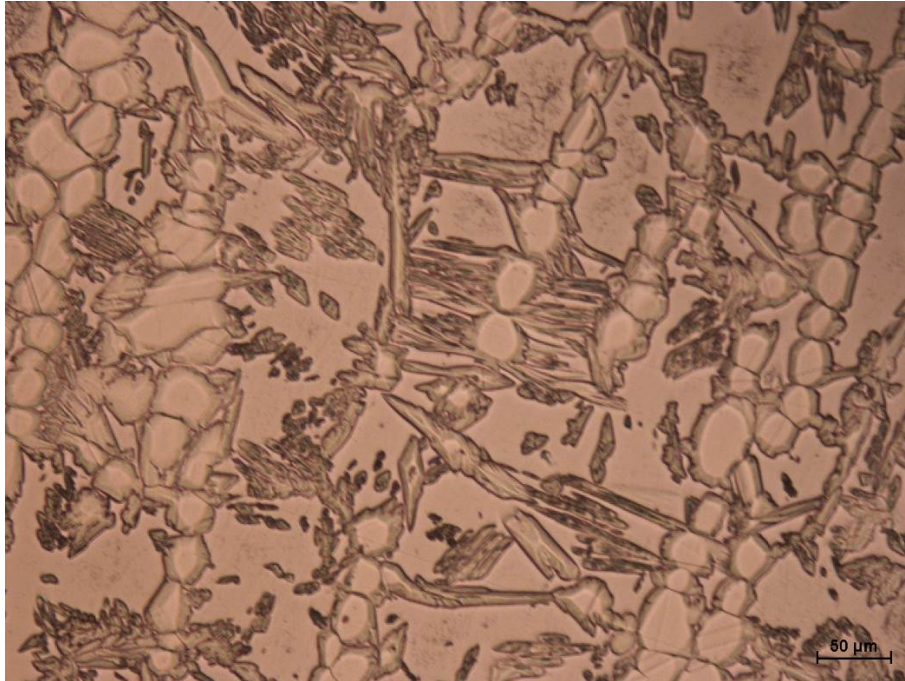


Figura 3 - Micrografia da amostra AR1 atacada com oxálico 10% 3V 180s

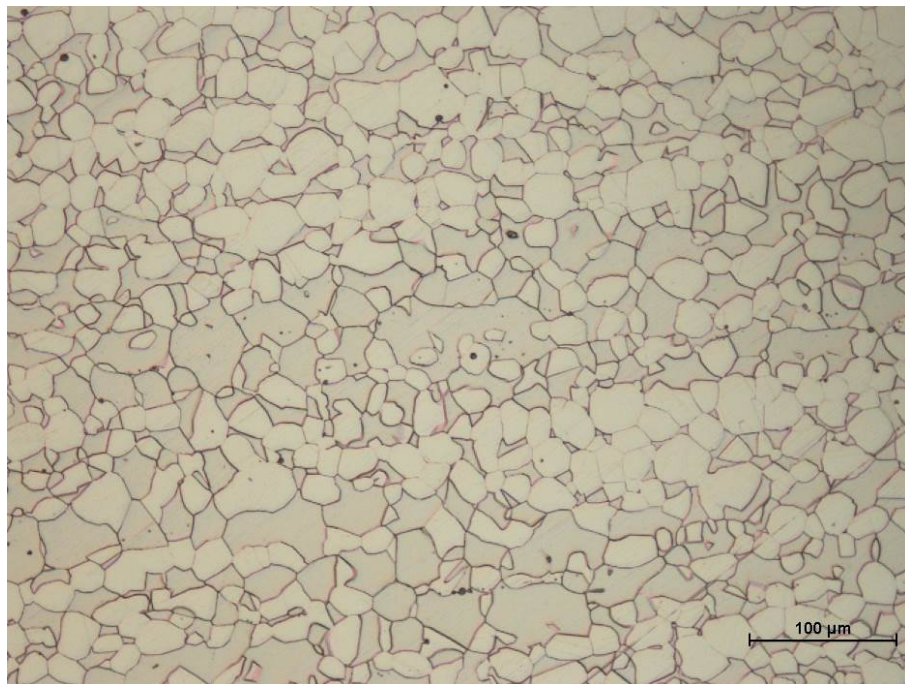


Figura 4 - Micrografia da amostra FAR1 atacada com oxálico 10% 3V 180s

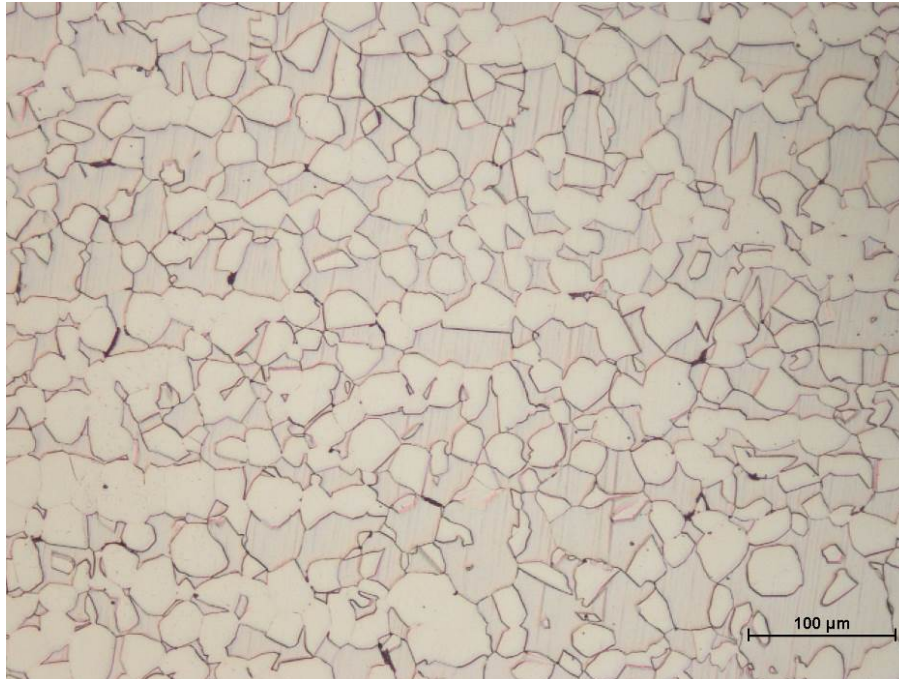


Figura 5 - Micrografia da amostra F1 atacada com oxálico 10% 3V 180s

Nas amostras A1 e O1 Como a quantidade de austenita formada está muito distante do valor de equilíbrio devido ao aquecimento em temperaturas superiores a 1100 °C e rápido resfriamento, praticamente todo o nitrogênio aparece em forma de precipitados na ferrita [9].

Durante o resfriamento, ocorre uma competição entre a precipitação de austenita e de nitretos de cromo. Os AID retém quase todo o nitrogênio em solução sólida na austenita devido a maior solubilidade do N nessa fase do que na ferrita [10]. A austenita começa a precipitar nucleando no contorno de grão ferrítico. A quantidade de austenita formada é função do tempo e temperatura, produzindo-se uma maior fração volumétrica de austenita nas velocidades de resfriamento menores. [11]. Têmpera em água até a temperatura ambiente retém a fase ferrita (α) supersaturada e torna a liga susceptível à precipitação de fases deletérias ao ser envelhecido pelo reaquecimento na região de interface $\alpha + \gamma$ [12].

As amostras da série 2 foram primeiramente tratadas como as da série 1 e depois expostas a 1000 °C durante 1 hora sendo todas resfriadas em água. Esta condição favorece a formação de austenita a qual em. Com essa condição favorece a formação de austenita que em temperaturas inferiores a 1100 °C começa a surgir através da dissolução da ferrita. Esse tratamento de recozimento visa a equalização das fases presentes e a dissolução das fases intermetálicas como os nitretos de cromo Cr_2N e CrN [13].

As amostras A2 e O2 apresentam uma estrutura bem distinta de suas predecessoras (A1) e (O2), a quantidade de austenita aumentou, além disso, os precipitados presentes foram parcialmente dissolvidos. A austenita foi formada na forma de lamelas no interior dos grãos de ferrita e em formas de ilha no contorno de grão de forma mais alongada, fazendo com que o tamanho de grão sofresse diminuição. Na Figura 6 pode ser observado que nos grãos maiores de austenita é ocorre a presença de uma fase distinta que durante a dissolução $\alpha \rightarrow \gamma$,

pode ter sido formada γ_2 , isso por que como a amostra anterior ao tratamento térmico de recozimento apresentava nitretos de cromo e o mecanismo de formação da ferrita é diferente na presença desses precipitados. [14]

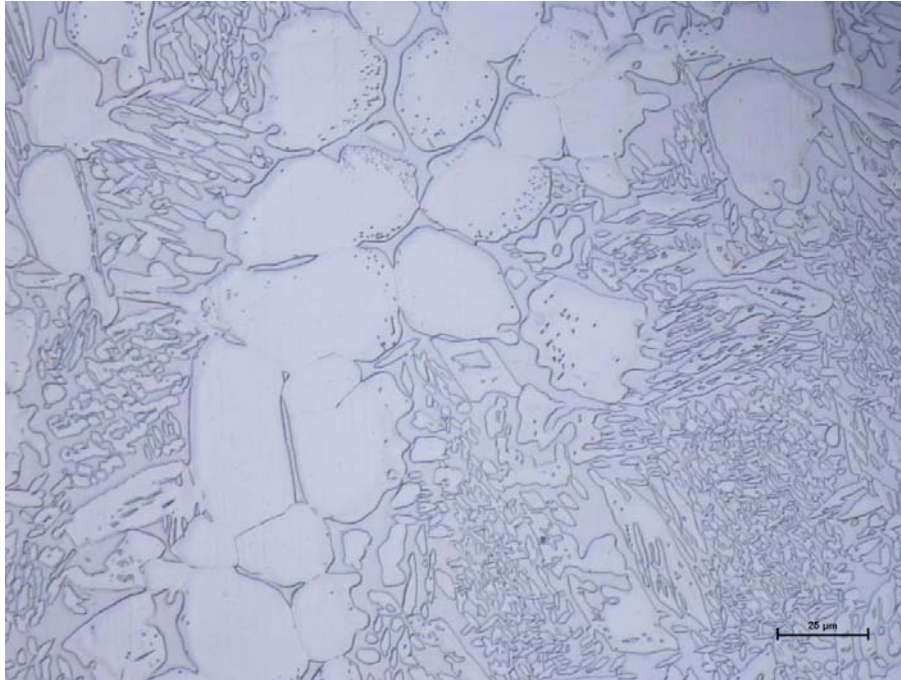


Figura 6 - Micrografia da amostra A2 atacada com oxálico 10% 3V 180s

O aço inoxidável duplex UNS S31803, é considerado que este é susceptível a corrosão intergranular quando possui uma relação (Ir/Ia) é maior que $5,00E-02$ [6]. Essa relação foi observada apenas nas amostras A1 como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Relação Ir/Ia das amostras série 1 ensaiadas por DL-EPR

Amostra	Ir/Ia	Desvio Padrão
A1	$5,13E-02$	$8,76E-03$
O1	$1,50E-02$	$1,92E-03$
AR1	$7,66E-03$	$1,79E-03$
FAR1	$9,56E-03$	$3,11E-03$
F1	$1,29E-02$	$8,16E-04$

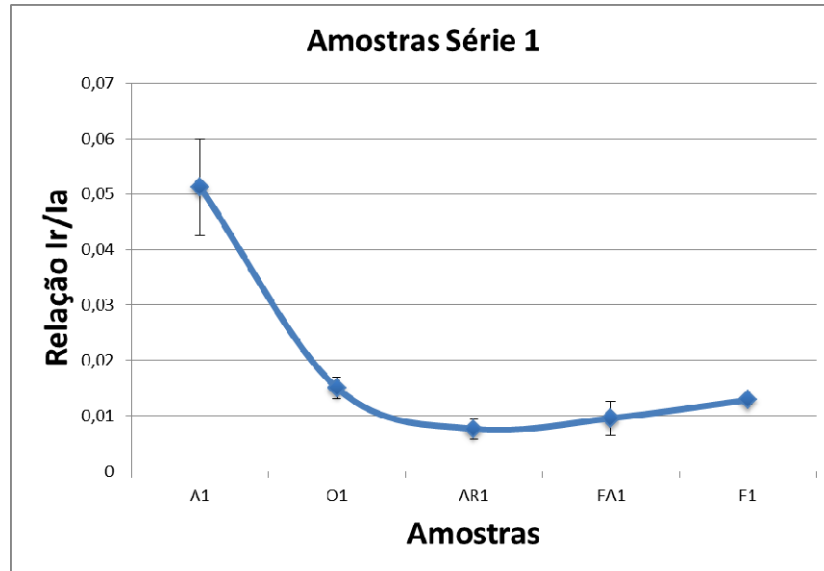


Figura 7 - Comparativo entre as amostras série 1 DL-EPR

A Figura 8 ilustra o ensaio de ciclo duplo da amostra A1. Todos os ensaios realizados apresentaram um declive em potencial próximo de $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ indicado pela seta vermelha devido o fato da presença de duas fases ferrita e austenita. Apenas a amostra A1 apresentou um pico de corrente de reativação (I_r) significativo que esteve entre um potencial de $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, indicando assim que as demais amostras não ficaram susceptíveis à corrosão intergranular. As setas em preto indicam o sentido da varredura.

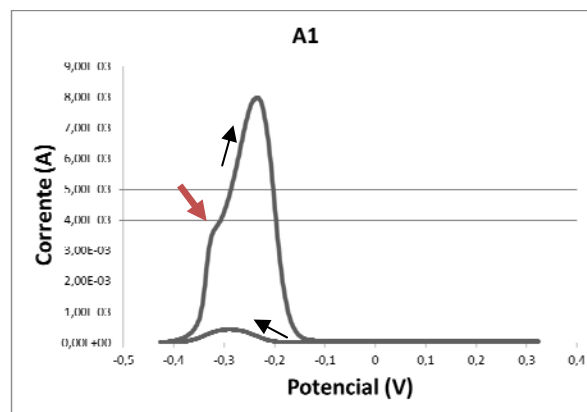


Figura 8 - Amostra A1 ensaiada com solução apresentado correntes de I_a e I_r

A tendência era que com o tratamento térmico de recozimento os nitretos presentes nas amostras fossem dissolvidos. Com o tratamento térmico de recozimento em amostras que apresentavam nitretos anteriormente na fase ferrita os mesmos tendem a dissolver e ocorre a precipitação de austenita secundária que é uma fase que pode ser nucleada em inclusões presentes no material [14]. A presença da austenita secundária aumenta a dureza do material,

como foi constatado por [5] em seu trabalho, porém a sua composição química prejudica a resistência à corrosão.

Tabela 5 - Relação Ir/Ia das amostras série 2 ensaiadas por DL-EPR

Amostra	Ir/Ia	Desvio Padrão
A2	1,01E-01	1,44E-02
O2	5,05E-02	1,60E-02
AR2	8,29E-03	4,68E-03
FAR2	5,27E-03	1,73E-03
F2	5,45E-03	2,55E-04

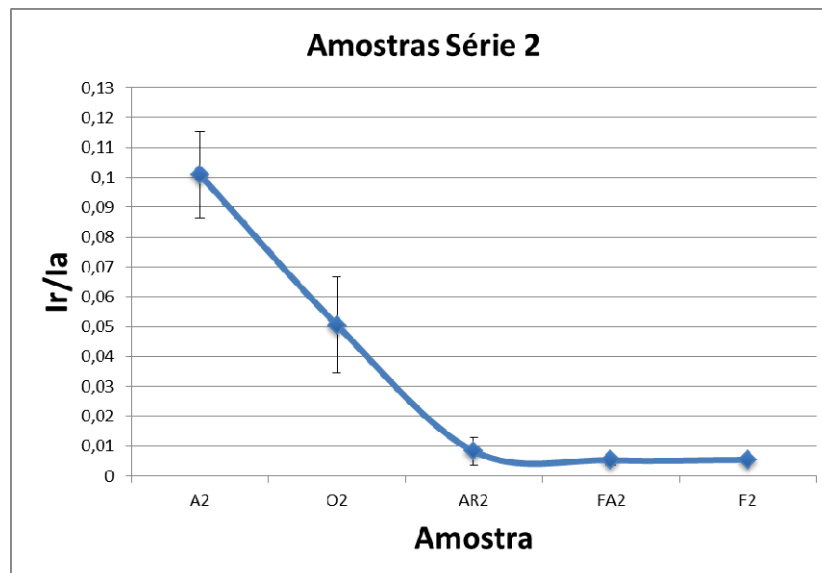


Figura 9 - Comparativo entre as amostras série 2 DL-EPR

Quando comparadas as amostras antes e após o tratamento térmico de recozimento, as amostras A (resfriada a água) e a O (resfriada a óleo) ao passarem pelo tratamento de recozimento tiveram maior grau de sensitização, isso principalmente pelo fato que durante a transformação $\alpha \rightarrow \gamma$, os nitretos que existiam nas amostras serviram como regiões para a nucleação de γ_2 . [15]. Na amostra AR permaneceu com o mesmo grau de sensitização, já as amostras FA e F tendem a ter menor valor devido ao tempo maior para formação de austenita de forma adequada, já que essas amostras não possuíam em sua microestrutura uma fase ferrítica supersaturada em elementos de liga.

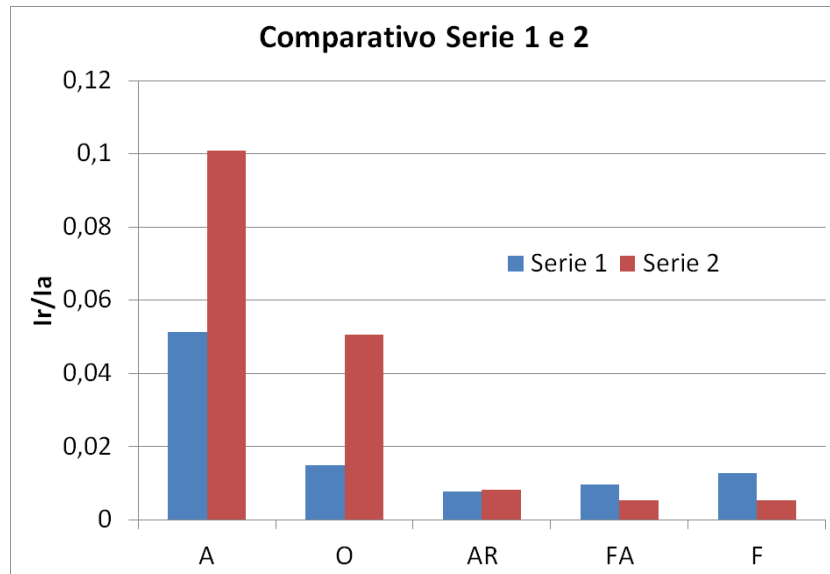


Figura 10 - Comparativos Grau de Sensitização (Ir/Ia) Amostras Série 1 e Série 2

A amostra A2 Figura 11 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, e a amostra O2 Figura 12 mostram que devido à presença de nitretos e a elevada quantidade de ferrita que essas amostras possuíam anteriormente ao tratamento térmico de recozimento causaram a precipitação de uma fase que não estava presente nas amostras. Essa fase foi a responsável pela maior susceptibilidade a corrosão intergranular dessas amostras em relação às demais.

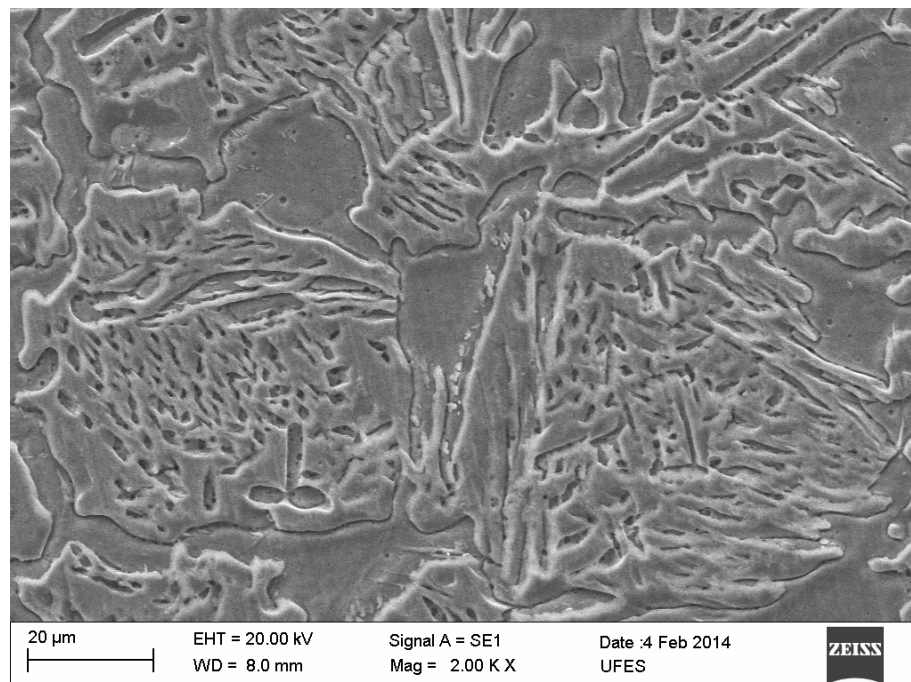


Figura 11 - Micrografia amostra A2 após o ensaio DL-EPR MEV

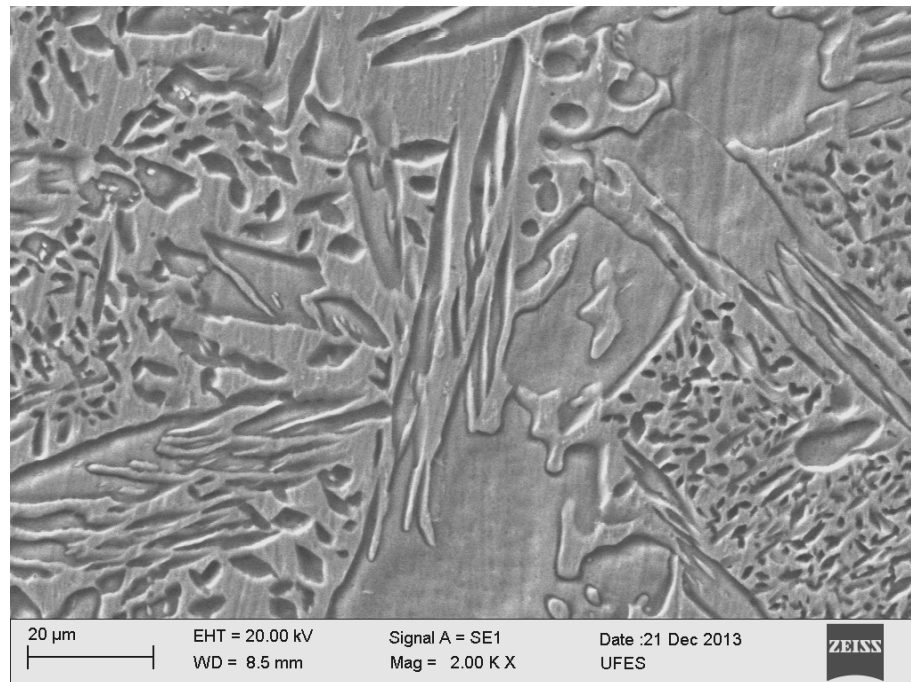


Figura 12 - Micrografia amostra O2 após o ensaio DL-EPR MEV

A Figura 13 abaixo mostra o potencial de pite medido para cada uma das amostras da condição 1. Pode ser observado que as amostras resfriadas no forno apresentaram os menores potenciais de pite, enquanto as resfriadas em ar e óleo apresentaram os maiores. A amostra resfriada em água possui um valor intermediário.

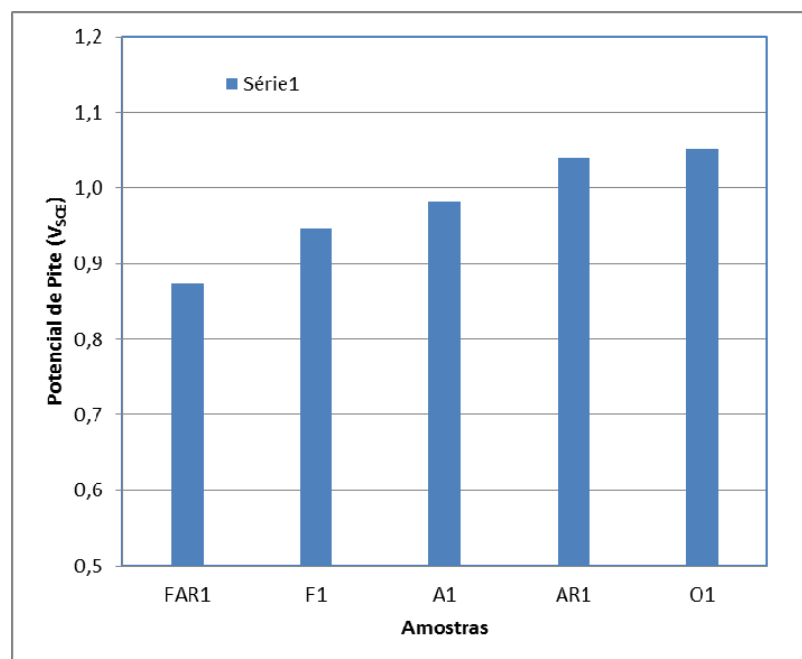


Figura 13 - Potencial de Pite medido amostras Série 1

O tratamento de recozimento reduziu o Epite da amostra resfriada em água de tal maneira que a amostra A2 tem o menor potencial de pite (redução de 130 mV), como pode ser visto na Figura 14. Os maiores valores foram obtidos novamente pelas amostras resfriadas em ar e óleo. Para a amostra resfriada ao ar, houve um ligeiro aumento do potencial de pite (40 mV) enquanto não ocorreu alteração significativa para a resfriada em óleo (12 mV). O potencial de pite aumentou em média 30 mV após solubilização (envelhecimento) para as amostras resfriada no forno. Como o recozimento produziu quantidades iguais de austenita, a diferença de comportamento depende da precipitação de outras fases e dos teores de elemento de liga dissolvidos na austenita formada. A baixa quantidade de elementos de liga presentes na austenita podem ser a causa da maior susceptibilidade e corrosão por pite nessa fase em relação à ferrita [10].

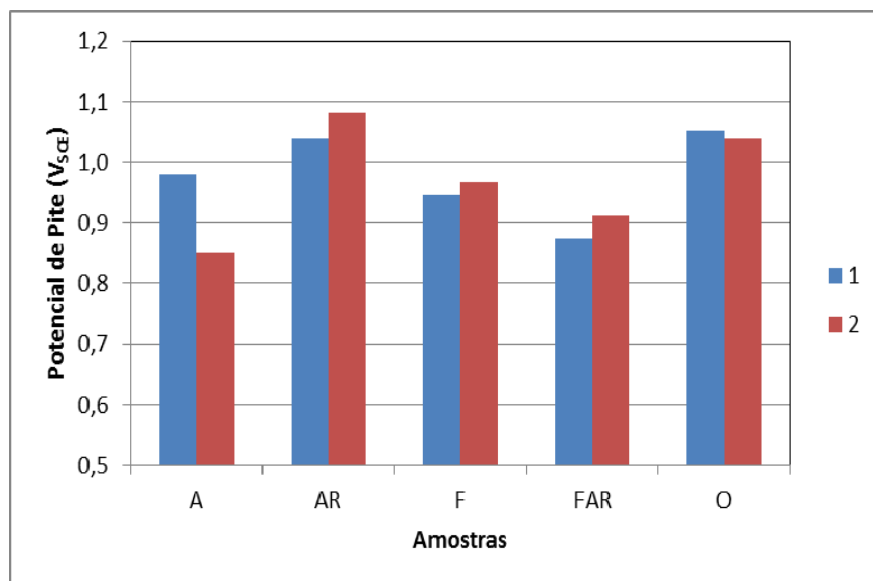


Figura 14 - Potencial de Pite comparativo entre Séries 1 e 2 de cada amostra

Conclusões

Apesar dos AID UNS S31803 possuírem uma elevada resistência à corrosão em condições inadequadas de processamento térmico podem conduzir ao decréscimo de suas propriedades

Pelas micrografias em MO e MEV, pode ser observado que para o tratamento de elevada temperatura as taxas de resfriamento mais rápidas causaram a formação da precipitados no interior do grãos de ferrita.

Durante o tratamento térmico de recozimento o mecanismo de formação da austenita em regiões que contém elevados teores de elementos de liga pode ocasionar a precipitação de fases deletérias sendo um local de nucleação das mesmas.

No ensaio de DL-EPR foi possível observar que a presença de fases precipitadas durante o tratamento de solubilização ocasionou numa maior susceptibilidade à corrosão intergranular

nas amostras resfriadas em óleo e água. O tratamento de solubilização aumentou a sensibilização de amostras resfriadas em óleo e água.

Amostras resfriadas em forno apresentaram menores potenciais de pite antes e após envelhecimento. Já para a condição resfriada em água, houve uma redução acentuada do potencial de pite após envelhecimento. Os maiores potenciais de pite foram obtidos para as amostras resfriadas em óleo e ao ar.

Referências bibliográficas

- [1] POHL, M.; STORZ, O. e GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, n. 1, p. 65–71, doi:10.1016/j.matchar.2006.03.015, 2007.
- [2] COBB, H. M. **The History of Stainless Steel**. [S.l: s.n.], 2010.
- [3] VIJAYALAKSHMI, K.; MUTHUPANDI, V. e JAYACHITRA, R. Influence of heat treatment on the microstructure, ultrasonic attenuation and hardness of SAF 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 529, p. 447–451, doi:10.1016/j.msea.2011.09.059, 2011.
- [4] GHOSH, S. K. e MONDAL, S. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, n. 12, p. 1776–1783, doi:10.1016/j.matchar.2008.04.008, 2008.
- [5] TAVARES, S. S. M. et al. Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 1, p. 145–154, doi:10.1007/s10853-005-5700-7, 2005.
- [6] LOPEZ, N. et al. Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 229, n. 1-2, p. 123–128, doi:10.1016/S0921-5093(97)00008-7, 1997.
- [7] PARDAL, J. M. et al. **Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex**. **Revista Virtual de Química**. [S.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/view/417>>. Acesso em: 10 fev. 2014, 2013.
- [8] ASTM. **ASTM G61 - 86 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron , Nickel , or Cobalt Based Alloys**. . [S.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/G61-86R03.htm>>. Acesso em: 12 fev. 2014, 2003.
- [9] MARTINS, M. e CASTELETTI, L. C. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. **Materials Characterization**, v. 60, n. 2, p. 150–155, 2009.

- [10] BETTINI, E. et al. Study of corrosion behavior of a 22% Cr duplex stainless steel: Influence of nano-sized chromium nitrides and exposure temperature. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 280–289, doi:10.1016/j.electacta.2013.09.056, 2013.
- [11] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. [S.l: s.n.], 1996. p. xviii, 437
- [12] SOLOMON, H. D. Age hardening in a duplex stainless steel. **Journal of Heat Treating**, v. 3, n. 1, p. 3–15, doi:10.1007/BF02833149, 1983.
- [13] RIBEIRO, F. A. e SANTOS, H. Modificações da composição química do aço inoxidável duplex vazado 25Cr-6Ni-3Mo-3Cu para melhoria da resistência à corrosão por picadas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 1-2, p. 68–83, 2009.
- [14] RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C. e BRANDI, S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 8, p. 1575–1597, doi:10.1007/s11661-003-0304-9, 2003.