

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).

Considerações Sobre PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) E Fase Sigma Na Resistência À Corrosão De Um Aço Inoxidável Dúplex

Silvio Rogério F. Batista^a, Sebastião E. Kuri^b, Rubens S. Gonçalves^c

Abstract

The localized corrosion behavior of a ferritic-austenitic microstructure of duplex stainless steels was studied in exposure to environments similar to synthetic seawater containing a high chloride concentration. The potentiodynamic anodic polarization technique was used to determine the pitting and selective dissolution potentials of cast and solubilized microstructures. Potentiodynamic anodic polarization curves demonstrated that the precipitation of sigma phase influenced the pitting and selective dissolution potentials. Besides, the susceptibility to corrosive attack increased as the precipitation of sigma phase. Scanning electron microscopy (SEM) identified that the pit nucleation and growth occurred, preferably at the α/γ interfaces and selective dissolution at the α/σ interfaces. Analyses of the results of PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) values calculated according to the [PREN = %Cr + 3,3 (%Mo) + (16 and 30) (%N), PRE = %Cr + 3.3 (%Mo + 0.5 %W) + 30 (%N), PRE = %Cr + 3.3 (%Mo + %W) + 2 (%Cu) + 16 (%N) e PREN = %Cr + 1.5 (%Mo + %W + %Nb) + 30 (%N)] equations indicated that the γ -phase is more susceptible to corrosive attack. Besides, the micrography indicated that the corrosive attack occurred preferentially at the α -phase at the α/γ interfaces.

Keywords: duplex stainless steel, microstructure, PREN, polarization, selective corrosion.

Resumo

O comportamento de corrosão localizada de uma microestrutura ferrítica-austenítica de um aço inoxidável dúplex foi estudada exposta em um ambiente similar a água do mar sintética, como eletrólito, contendo altas concentrações de cloretos. A técnica de polarização anódica potenciodinâmica foi usada para determinar os potenciais de pite e de dissolução seletiva das microestruturas fundida e solubilizada. As curvas de polarização anódica potenciodinâmica demonstraram que a precipitação da fase sigma influenciou nos valores dos potenciais de pite e de dissolução seletiva. Além de a suscetibilidade ao ataque corrosivo aumentar com a precipitação da fase sigma. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificou que a nucleação e crescimento dos pites ocorreu preferencialmente nas interfaces α/γ e a dissolução seletiva nas interfaces α/σ . A análise dos resultados dos valores dos PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) calculados usando as equações [PREN = %Cr + 3,3 (%Mo) + (16 e 30) (%N), PRE = %Cr + 3,3 (%Mo + 0,5 %W) + 30 (%N), PRE = %Cr + 3,3 (%Mo + %W) + 2 (%Cu) + 16 (%N) e PREN = %Cr + 1,5 (%Mo + %W + %Nb) + 30 (%N)] sugere que a fase

^aDSc, Engenheiro Macânico – IFMA

^bDSc, Físico – UFSCar

^cDSc, Engenheiro Mecânico – IFMA

austenita é mais suscetível ao ataque corrosivo, contudo, as micrografias revelaram que o ataque ocorre preferencialmente dentro da fase α nas interfaces α/γ e α/σ .

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex, microestrutura, PREN, corrosão seletiva.

Introdução

A alta resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex (DSSs), combinada com excelentes propriedades mecânicas é conferida por sua otimizada composição química com alto teor de cromo (Cr) e molibdênio (Mo), e microestrutura de duas fases de aproximadamente 50% ferrita- α e 50% austenita- γ ^(1,2). Estas propriedades têm conferido aos aços inoxidáveis dúplex, um grande atrativo para aplicações industriais e seu uso tem aumentado nas indústrias de óleo, química, petróleo (offshore) e energia nuclear⁽³⁾.

A literatura^(4,5) tem vasto reconhecimento dos efeitos benéficos dos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio sobre a resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis (SSs) em ambientes contendo cloretos. Isto tem estimulado o desenvolvimento de relações empíricas que vinculam o teor de cromo, molibdênio e nitrogênio da liga com a resistência à corrosão localizada por pite e fresta. Assim, várias relações foram propostas para mensurar o índice de resistência à corrosão localizada dos aços inoxidáveis⁽⁵⁻⁸⁾.

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + (16 \text{ e } 30) (\%N)^{(5)} \quad (1)$$

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3 (\%Mo + 0,5 \%W) + 30 (\%N)^{(6)} \quad (2)$$

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3 (\%Mo + \%W) + 2 (\%Cu) + 16 (\%N)^{(7)} \quad (3)$$

$$\text{PREN} = \%Cr + 1,5 (\%Mo + \%W + \%Nb) + 30 (\%N)^{(8)} \quad (4)$$

Onde os coeficientes 16 e 30 do nitrogênio são usados respectivamente para aços inoxidáveis dúplex (DSSs) e para aços inoxidáveis austeníticos (ASSs).

O número equivalente de resistência ao pite (PREN or PRE) é o primeiro parâmetro usado para medida da resistência à corrosão localizada por pite e fresta dos aços inoxidáveis (SSs) e seleção destes materiais para aplicações diversas.

Quando os aços inoxidáveis são selecionados baseados apenas nos valores do PRE, contudo, o campo prático tem mostrado que alguns itens (tubulações para evaporação de sal e resfriamento em indústrias químicas, tubulações para ambientes contendo Cl⁻, HCl em indústrias petroquímicas, dutos de trocadores de calor e de injeção em fontes geotérmicas em indústrias de energia nuclear), falham antes de poucos meses de uso, devido à corrosão por pite, enquanto outros permanecem anos de serviços satisfatórios⁽⁹⁾. Os aços inoxidáveis dúplex (DSSs), em particular, fazem o processo de seleção de aços inoxidáveis com base nos valores do PRE muito difícil por causa da diferente composição química das fases ferrita e austenita, e conseqüentemente, diferentes comportamentos eletroquímicos.

Em materiais multifases, como é o caso dos aços inoxidáveis dúplex (DSSs), é importante conhecer também os valores do PRE de cada fase, α e γ , além do PRE da microestrutura geral composta pelas fases α , γ e σ , visto que a corrosão seletiva preferencial de uma das fases pode ocorrer devido a grande diferença dos seus valores de PRE conseqüente da composição

química e da solubilidade dos elementos nas fases. O presente trabalho discute o uso do número PRE na seleção de aços inoxidáveis dúplex usados em ambientes contendo cloretos, bem como o efeito da fase sigma sobre os potenciais de pite e de dissolução seletiva.

Procedimento experimental

O material estudado neste trabalho é uma liga ASTM A890 Gr5A, que é um aço inoxidável super dúplex com uma microestrutura α/γ na condição solubilizada. A composição química nominal da liga fundida é mostrada na Tabela 1. As curvas de polarização cíclica potenciodinâmica foram obtidas de acordo com a norma ASTM G 61⁽¹⁰⁾. As amostras foram solubilizadas a 1100 °C por 1h seguida de resfriamento rápido em água e preparadas com uma área exposta de 1cm², como recomendado pela norma ASTM G 5⁽¹¹⁾. Os testes de corrosão foram conduzidos em água do mar sintética (eletrólito) com concentração de cloreto 2x10⁴ mg/L, obtido de acordo com a norma ASTM D 1141. A temperatura foi de 25 °C e o pH da solução igual a 8. O eletrodo de trabalho foi imerso 10min antes da varredura do potencial a uma taxa de 1mV/s.

Tabela 1 – Composição química nominal da liga (% de massa)

Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Nb	W	N	Cu
24,81	7,52	0,62	0,76	4,05	0,062	0,001	0,30	0,176

Resultados e discussões

A Tabela 2 mostra os teores de Cr, Mo e N das fases e da microestrutura geral composta pelas fases α e γ na condição solubilizada e α , γ e σ na condição fundida, obtidas via WDS, e os respectivos valores dos PREs. Pode ser notado que a composição das fases α e γ em ambas as microestruturas fundida e solubilizada diferem, uma vez que a concentração de elementos alfa-gênicos tais como Cr e Mo é superior na fase ferrita, enquanto que a fase austenita é rica em elementos gama-gênicos como e N. Como resultado, os valores dos PREs das fases são diferentes. Os diferentes valores de PRE, e a composição das fases nos aços inoxidáveis dúplex, sugerem uma força (tendência à corrosão) direcionada ao ataque seletivo de uma das fases que pode ser devido à formação de um par galvânico, semelhante a um aço inoxidável ferrítico e um inoxidável austenítico imersos em um mesmo eletrólito clorado, embora, de acordo com Solomon e Devine⁽¹²⁾, este tipo de corrosão localizada resulte do diferente comportamento eletroquímico das fases α e γ .

Tabela 2 – Valores dos PREs das fases α , γ e σ e da microestrutura

Microestrutura	Composição (% de massa)			Equação	PRE	Média
	Cr*	Mo*	N**			
Ferrita	27,8	5,5	0,24	1	49,95	49,68
				2	54,15	
				3	50,3	
				4	44,34	
Austenita	25,2	3,0	0,3	1	40,7	41,56
				2	44,9	
				3	41,06	
				4	39,59	
Sigma	30,6	8,5	0,19	1	63,45	61,84
				2	67,65	
				3	63,81	
				4	52,44	
Fundida	26,4	4,0	0,3	1	44,4	44,81
				2	48,6	
				3	44,76	
				4	41,49	
Solubilizada	26,5	4,3	0,3	1	45,49	45,77
				2	49,69	
				3	45,85	
				4	42,04	

*Valores medidos nos centros das fases

**N foi considerado proporcional ao limite de solubilidade nas fases e o mesmo valor nas microestruturas fundida e solubilizada

A comparação entre os valores dos PREs das fases mostrados na Tabela 2, calculados pelas equações 1-4, sugere que a fase sigma é a mais resistente, seguida pela fase ferrita e a austenita é a mais suscetível ao ataque seletivo ($PRE_{\sigma} > PRE_{\alpha} > PRE_{\gamma}$). Contrariamente, os resultados mostrados nas micrografias da Figura 1, obtidas após testes de corrosão, indicam o ataque seletivo dentro da fase α nas interfaces α/γ e α/σ , i.e., ($PRE_{\sigma} > PRE_{\gamma} > PRE_{\alpha}$). Nenhuma evidência de ataque corrosivo sobre a fase γ é notado. O ataque seletivo após iniciado nas interfaces cresce primeiro contornando a fase γ na microestrutura solubilizada (Figura 1a), e as agulhas da fase σ na microestrutura fundida (Figura 1b). Depois o ataque

seletivo cresce para dentro da fase α , mais reativa, nas duas microestruturas. Portanto, a fase α não é mais resistente que a fase γ , como evidencia seus valores de PREs. Na microestrutura fundida o ataque seletivo ocorre a potenciais bastante baixos comparados com os potenciais da microestrutura solubilizada devido a precipitação da fase sigma preferencial nas interfaces α/γ . Para sua formação, a fase σ consome muito Cr e Mo da interface α/γ , deixando esta região bastante empobrecida destes elementos.

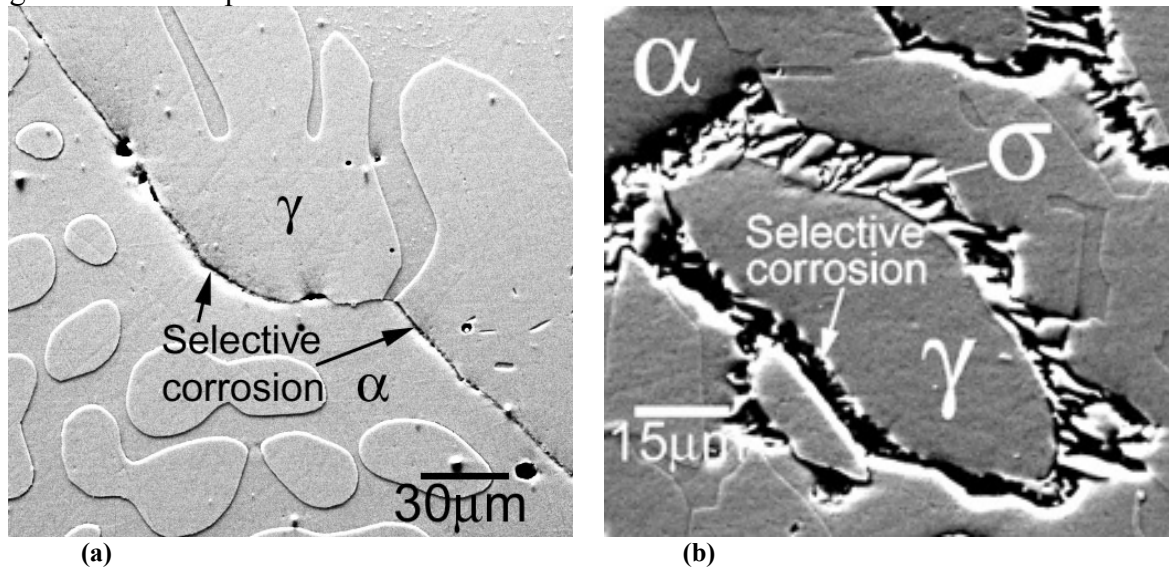


Figura 1 – Corrosão seletiva nas interfaces a) α/γ solubilizada e b) α/σ fundida

O efeito benéfico do teor de Cr, Mo e N sobre a resistência ao ataque corrosivo localizado é diferente entre as fases. O Cr e o Mo são elementos alfacênicos, e em solução sólida na ferrita são responsáveis por sua estabilização e formação do filme passivo, têm dupla função na ferrita, e em solução sólida na austenita, estes elementos têm função única de conferir passividade. Por isso, a eficiência destes elementos sobre o ataque corrosivo localizado é maior na austenita do que na ferrita. Em adição, o teor de cromo e molibdênio na austenita é maior no contorno do que no centro, devido à rejeição durante o processo de solidificação e da difusão térmica, gerando um gradiente de concentração de Cr e Mo que cresce do centro para o contorno na fase γ e do contorno para o centro na fase α , tornando o filme sobre a fase γ mais resistente do que o filme sobre a fase α . Desta forma, o teor de Cr e Mo medido no contorno da fase γ se aproxima do teor medido no contorno da fase α , em torno de 26,8%Cr nas duas fases e 5,38%Mo em α e 3,5% Mo em γ . A Tabela 3 lista os valores dos potenciais das fases α e γ para diferentes teores de Mo^(13, 14). Segundo Bond et al.⁽¹¹⁾, 2%, 4% e 7% Mo melhora respectivamente o potencial de pite da fase ferrita em $\sim 126,32\text{mV}$, $\sim 252,32\text{mV}$ e $\sim 442,12\text{mV}$. E, segundo Horvath e Uhlig⁽¹⁴⁾, 2% e 4% Mo melhoram respectivamente o potencial de pite da fase austenita em $\sim 260\text{mV}$ e $\sim 450\text{mV}$. A razão entre a eficiência média do Mo nas fases ferrita e austenita está em torno de $\alpha/\gamma \approx 0,523$. Este resultado sugere que o valor do coeficiente de correlação do molibdênio nas equações do PRE, se considerado igual para diferentes estruturas $\alpha(\text{CCC})$ e $\gamma(\text{CFC})$, pode induzir valores fora do valor real do PRE, visto que a eficiência sobre a resistência ao ataque corrosivo do molibdênio é diferente nas estruturas ferrítica e austenítica. As micrografias da Figura 1 evidenciam este resultado, mostrando o ataque seletivo preferencial nos contornos da fase α , onde os teores de Cr e Mo são mais baixos em relação ao restante da microestrutura.

Tabela 3 – Efeito do teor de Mo sobre o potencial de pite das fases α e γ

Fase	Teor de Mo			Variação média	Referência
	2%	4%	7%		
α	126,32	252,32	442,12	0,536	11
γ	260,0	450,0	–	0,577	12
α/γ	0,486	0,561	–	0,523	

Ocorre neste caso, que a austenita é mais resistente à corrosão por pite do que a ferrita, mas devido à equação do PRE considerar igual eficiência do Mo sobre a corrosão por pite nas duas fases ferrita e austenita, e como o teor deste elemento é maior na fase ferrita, aparentemente a ferrita tem maior valor de PRE. Uma reação anódica ($M_e \rightarrow M_e^{n+} + ne^-$) ocorre dentro da fase α nas interfaces α/γ , promovida pela formação de um par galvânico entre as fases α e γ . Portanto, a partir das considerações aqui expostas, sugere-se utilizar estas equações apenas para comparar resistência ao ataque corrosivo entre aços inoxidáveis igualmente processados e de mesma estrutura.

Um valor razoável para o coeficiente de correlação do molibdênio baseado na razão entre a eficiência média do Mo nas fases ferrita e austenita é sugerido na equação 5, para cálculo do PRE em microestruturas dúplex.

$$\text{PRE} = \%Cr + (3,3 \text{ e } 6,35) (\%Mo) + (16 \text{ e } 30) (\%N) \quad (5)$$

Onde os valores 3,3 e 6,35 são utilizados respectivamente para aços inoxidáveis dúplex, e aços inoxidáveis austeníticos. A Tabela 4 mostra os valores dos PREs das fases e das microestruturas calculados pela equação 5. Os resultados dão valores de PREs mais conformes com a real resistência das fases ao ataque localizado como mostrado na Figura 1, representativo do campo de experiência prática.

Tabela 4 – PREs das fases e da microestrutura geral calculados pela equação 5

Microestrutura	Composição (% de massa)			PRE
	Cr	Mo	N	
Ferrita	27,8	5,5	0,24	49,79
Austenita	25,2	3,0	0,3	53,25
Sigma	30,6	8,5	0,19	61,69
Fundida	26,4	4,0	0,3	44,40
Solubilizada	26,5	4,3	0,3	45,49

Outro resultado é notado desconforme em relação às microestruturas fundida e solubilizada. De acordo com os valores de PREs as microestruturas fundida e solubilizada têm aproximadamente a mesma resistência ($PRE_{\text{solub.}} \approx PRE_{\text{cast}}$). Entretanto, a microestrutura fundida é atacada a potenciais expressivamente baixos, indicando que sua real resistência ao ataque corrosivo é bem inferior ao da microestrutura solubilizada ($PRE_{\text{solub.}} \gg PRE_{\text{cast}}$). A

Figura 2 mostra as curvas de polarização anódicas das microestruturas fundida e solubilizada. Após a região passiva, as duas curvas exibem um moderado aumento na densidade de corrente a um potencial específico (E_{sd}), que está associado com a dissolução seletiva da fase α nas interfaces α/γ na microestrutura solubilizada e α/σ na microestrutura fundida. Na amostra solubilizada, curva 1 e Figura 1a, o moderado aumento na densidade de corrente é devido a nucleação de pites metaestáveis nas interfaces α/γ que geram acúmulo de densidade de corrente durante o processo de corrosão. Quando o potencial de pite E_p é atingido os pites metaestáveis tornam-se estáveis e crescem provocando acentuado aumento da densidade de corrente. Na amostra fundida, curva 2 e Figura 1b, além da nucleação dos pites metaestáveis nas interfaces α/γ , o potencial de dissolução seletiva E_{sd} está relacionado também com o ataque seletivo estável nas interfaces α/σ . Nota-se, através dos resultados, que ambos os potenciais de pite e de dissolução seletiva são fortemente afetados pela precipitação de fase σ . A Tabela 5 lista a variação dos potenciais de pite E_p e de dissolução E_{sd} seletiva das microestruturas fundida e solubilizada em função do teor de fase σ precipitado. Os resultados mostram para 3% σ que o potencial de pite baixou de $E_p=995,5\text{mV}$ para $E_p=890,65\text{mV}$, uma redução de 10,53%, e o potencial de dissolução seletiva baixou de $E_{sd}=385,5\text{mV}$ para $E_{sd}=168,52\text{mV}$, redução de 56,36%, indicando que as interfaces α/σ são expressivamente mais reativas que as interfaces α/γ ($\Delta E_{sd} \gg \Delta E_p$). Segundo Reick et al.⁽⁴⁾, as interfaces α/σ são consideravelmente mais pobres de Cr e Mo do que as interfaces α/γ , devido a composição química da fase σ altamente rica destes elementos, que torna a região em seu contorno esgotada de Cr e Mo, exatamente onde ocorre o ataque. Assim, em microestruturas contendo fase σ , sugere-se que a resistência da liga deva ser governada pelo potencial de dissolução seletiva nas interfaces α/σ .

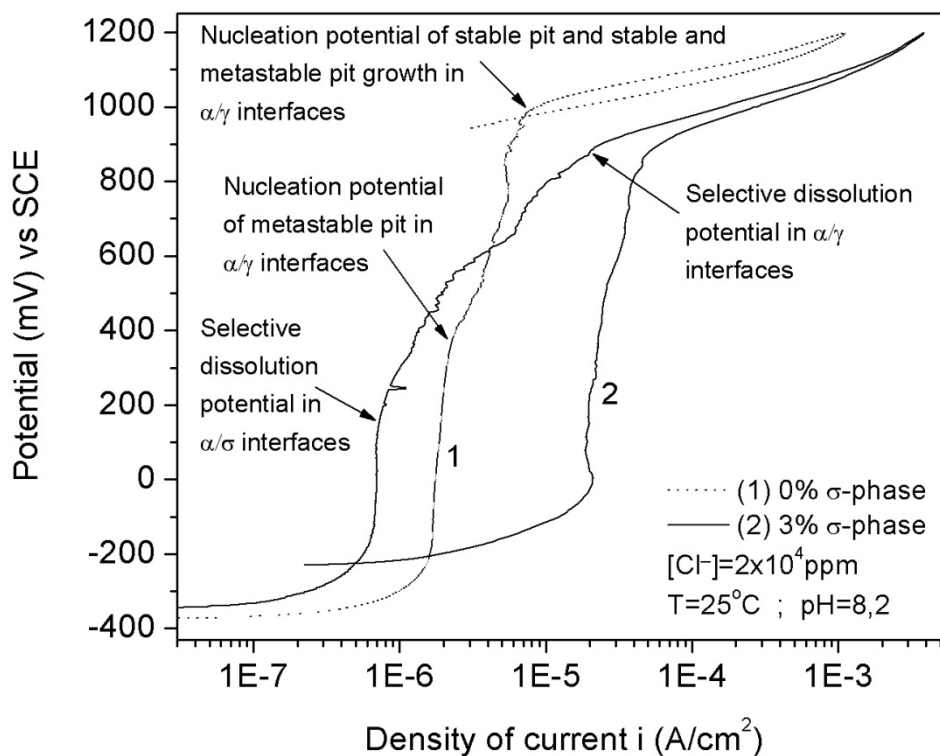


Figura 2 – Curvas de polarização anódica obtidas em solução de água do mar sintética a 25°C. 1) Solubilizada 0% fase σ e 2) Fundida 3% fase σ

Tabela 5 – Efeito do teor de Mo sobre o potencial de pite das fases α e γ

Fase σ (% volumétrica)	Parameter			
	E_p (mV)	ΔE_p (%)	E_{sd} (mV)	ΔE_{sd} (%)
0,0	995,50	–	385,50	–
1,0 \pm 0,1	960,35	3,53	315,07	18,27
2,0 \pm 0,2	930,25	6,55	245,65	36,28
3,0 \pm 0,2	890,65	10,53	168,52	56,36

Conclusões

As diferentes composições químicas das fases α e γ causam diferentes valores de PRE dentro das microestruturas dos aços inoxidáveis dúplex (DSSs). Além disso, é gerado um gradiente composicional de Cr e Mo dentro da fase, tornando a fase α nas interfaces α/γ e α/σ mais reativa que no centro do grão.

O gradiente de concentração de Cr e Mo gerado dentro das fases e a diferente eficiência do Mo, torna o filme sobre a fase γ mais resistente do que o filme sobre a fase α e forma par galvânico entre as fases.

A microestrutura de duas fases dos DSSs e a precipitação de fase σ gera nas curvas de polarização anódica dois potenciais: um potencial de dissolução seletiva E_{sd} e um potencial de pite E_p , sendo o potencial de dissolução seletiva E_{sd} mais reativo que o potencial de pite E_p ($E_{sd} \ll E_p$).

Referências

- (1) MARELLO, R. ET AL., **Corros. Sci.**, vol. 45, pp. 909-21, 2003.
- (2) OLSSON, C. O. A. AND LANDOLF, D., **Electrochim. Acta**, vol. 48, pp. 1093-104, 2003.
- (3) FEDELE, R. A. ET AL., BRAND, S. D. AND LEBÃO, S. G., pp. 1-10, available at: www.brwbr.com.br/boletim2.htm, 2002.
- (4) REICK, H., POHL, M., PADILHA, A. F., **Metallurgia & Materials – ABM**, vol. 48, nº 409, pp. 551-63, 1992.
- (5) NILSSON, J. O., **Sci. Technol.**, vol. 8, pp. 685-99, 1992.
- (6) OKAMOTO, H., **Proceedings Conference on Application of Stainless Steels 92**, vol. 1, p. 1251, 1992.

- (7) PERREN, R. A., **Corros. Sci.** vol. 43, pp. 707-26, 2000.
- (8) Chemical & Process Technology, **Different Equation for Pitting Resistance Number (PREN)**, <http://webwormcpt.blogspot.com/2007/08/different-equation-for-pitting.html>, 2009.
- (9) CLELAND, J. H., **Eng. Failure Anal.**, vol. 3, pp.65-9, 1996.
- (10) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 61. **Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys**, 1991. vol. 03.02. p. 223-227.
- (11) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 5. **Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements**, 1991, vol, 03.02, p. 73-79.
- (12) SOLOMON, H. D. and DEVINE, T. M. Jr., in Lula, R. A. (Ed.), ASM, **Metals Park**, OH, pp. 693-756, 1982.
- (13) BOND, A. P. et al. **Nace, present during Corrosion/85**, paper 68, pp. 127-132, 1985.
- (14) HORVATH, J., UHLIG, H. H., **Journal of the Electrochemical Science**, vol. 115, pp. 791-95.