

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).

Avaliação da resistência à corrosão e propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex LDX 2404 envelhecido termicamente em baixa temperatura

Rodrigo da Silva^a, Carlos Alberto Della Rovere^b, Sebastião Elias Kuri^c

Abstract

It is well known that when duplex stainless steels (DSS) are subjected to temperatures ranging from 300 to 1000 °C they may undergo precipitation of several phases, which can seriously impair their mechanical properties and corrosion resistance. The present work studied the effect of thermal aging (up to 2000 h) at 475 °C on the corrosion and mechanical properties of the newly developed 2404 DSS. The evaluation was based on double loop – electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) in H₂SO₄ 0.5 mol.L⁻¹ + 0.01 mol.L⁻¹ KSCN, potentiodynamic polarization in 3.5% de NaCl and Charpy tests. Although a low increase in Cr depletion (Qr/Qa) was detected in the DL-EPR measurements with aging time at 475 °C, a huge decrease in the pitting corrosion resistance was observed. In addition, Charpy tests also revealed that after 100 h of thermal aging the material becomes brittle, which can be attributed to the spinodal decomposition of ferrite.

Keywords: Thermal aging, duplex stainless steel, corrosion.

Resumo

É sabido que os aços inoxidáveis duplex (AID) quando submetidos à faixa de temperatura de 300 - 1000 °C ficam sujeitos à precipitação de fases que podem vir a prejudicar suas propriedades mecânicas e sua resistência à corrosão. O presente trabalho estudou o efeito do envelhecimento térmico a 475 °C (por 2000 h) sobre a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas do recém-desenvolvido AID 2404. A avaliação foi feita através de ensaios de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹ + 0,01 mol.L⁻¹ de KSCN, polarização anódica em solução 3,5% de NaCl e ensaio de Charpy. Embora os ensaios de DL-EPR tenham indicado apenas um leve aumento no grau de empobrecimento em Cr (Qr/Qa) com o aumento do tempo de envelhecimento, foi verificado que a resistência à corrosão localizada por pites é drasticamente degradada. Os ensaios de Charpy revelam que após 100 h de envelhecimento o material se torna frágil, fato este que pode ser atribuído à decomposição espinodal da ferrita.

Palavras-chave: Envelhecimento térmico, aço inoxidável duplex, corrosão.

^a Mestrando, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

^b PhD, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

^c Professor - Doutor, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Introdução

Devido a grande gama de aplicações nas quais os aços inoxidáveis duplex (AIDs) tem sido utilizados, estes aços inoxidáveis se tornaram de suma importância para diversos segmentos da indústria, tais como: indústrias químicas, petroquímicas, de geração de energia e de alimentos. Sua vasta aplicabilidade se deve a combinação de excelentes propriedades mecânicas aliadas a uma alta resistência à corrosão. Sua elevada resistência à corrosão é proveniente do seu elevado teor de Cr associado a adições substanciais de Mo e N, que aumentam a estabilidade do seu filme passivo e têm um efeito benéfico sobre a resistência à corrosão localizada, especialmente na corrosão por pites e frestas em ambientes industriais e marinhos. Além disso, é sabido que os aços inoxidáveis duplex exibem propriedades ótimas quando sua microestrutura é composta de quantidades aproximadamente iguais de ferrita (α) e austenita (γ) e não há outras fases terciárias presentes (1-3). Entretanto estes aços podem apresentar problemas quando empregados em temperaturas de 300 - 1000 °C, ficando sujeitos à precipitação de diversas fases, tais como carbonetos e nitretos de Cr, fases intermetálicas [i.e., fase sigma (σ), fase chi (χ) e austenita secundária (γ_2)] e a fase rica em Cr, denotada por α' . A precipitação destas fases terciárias pode vir a prejudicar seriamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos AIDs (1-5).

Recentemente, com a alta flutuação do preço do Ni, o recém-desenvolvido AID 2404 (EN 1.4662, UNS S82441), que contém menos de 4% em peso de Ni, tornou-se economicamente atraente. Para estabilizar a fase austenítica na microestrutura duplex desta liga, o baixo teor de Ni é compensado por um aumento na quantidade de Mn e N. Além disso, o teor de Mo também é significativamente reduzido para limitar a precipitação de fases deletérias neste aço. Existem muitos trabalhos já publicados sobre os efeitos do tratamento térmico e da precipitação de fases em temperaturas baixas (300 – 500 °C) nas propriedades mecânicas e de corrosão dos AIDs comumente utilizados, como o AID 2205 (UNS S32205), AID 2304 (UNS S32304) e AID 2507 (UNS S32507) (1,6,7). Entretanto, pouca informação está disponível sobre o efeito do envelhecimento térmico em baixa temperatura (475 °C por 2000 h) do AID 2404. Deste modo, o objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão e propriedades mecânicas do AID 2404 envelhecido termicamente a 475 °C por 2000 h, com base na avaliação microestrutural, ensaios de impacto e testes de reativação potenciocinética de ciclo duplo (DL-EPR) e polarização anódica.

Metodologia

A liga estudada foi um aço AID 2404, cuja composição química é apresentada na tabela 1. O material foi fornecido pela empresa *Outokumpu Stainless AB* na forma de chapas laminadas a quente com espessura de 6,1mm, as quais foram solubilizadas a 1050 °C por 1 h e resfriadas em água a temperatura ambiente. Em seguida, foram usinados corpos de prova cilíndricos ($\Phi = 6$ mm). Posteriormente, os corpos de prova foram envelhecidos a 475 °C com intervalos de tempo de 100, 300, 600, 1100 e 2000 h em forno elétrico. As amostras ficaram expostas ao ar durante o tratamento térmico.

Tabela 1 - Composição química das ligas (% em peso)

Material	C	S	N	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	P
----------	---	---	---	----	----	----	----	----	----	---

AID 2404	0,023	0,005	0,28	24,36	3,49	2,75	1,60	0,41	0,50	0,021
----------	-------	-------	------	-------	------	------	------	------	------	-------

A caracterização microestrutural das amostras foi feita por meio de ataque com reagente de Beraha (90 ml H₂O + 10 ml HCl 37% + 0,8 g de K₂S₂O₅ (Metabissulfito de potássio), seguido de observação em microscópio ótico (MO).

Para avaliar a tenacidade ao impacto e correlacioná-la com o tempo de envelhecimento, foram realizados ensaios de impacto Charpy a temperatura ambiente, de acordo com as recomendações da norma ASTM E23-02 (8). Foram utilizados corpos de provas de seção reduzida (5 mm x 10 mm x 55 mm). Os ensaios foram realizados em triplicata. Após os ensaios, as superfícies de fratura foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Na realização dos ensaios eletroquímicos foi utilizado uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, contendo eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Para quantificar o grau de empobrecimento de Cr nas amostras, ensaios de DL-EPR foram realizados em solução de H₂SO₄ 0,5 Mol.L⁻¹ + 0,01 Mol.L⁻¹ KSCN a 25 °C . Foram feitas 3 medidas para cada amostra sendo as medidas programadas para iniciarem após 10 minutos de imersão. Foi utilizada uma velocidade de varredura de 1,67 mV.s⁻¹, partindo-se de -500 mV (ECS) até 300 mV (ECS). Em 300 mV (ECS) reverteu-se a varredura de potenciais para o sentido catódico, terminando a varredura em -500 mV (ECS). O grau de empobrecimento de Cr foi avaliado em termos da relação de cargas $Q_r/Q_a \times 100$ em combinação com a observação da microestrutura por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV) após as medidas.

Para determinar o potencial de pite (E_{pite}), foram realizados ensaios de polarização anódica em solução de cloreto de sódio 3,5% (NaCl) naturalmente aerada e a 25 °C. Todas as medidas foram programadas para iniciarem após 1 h de estabilização no potencial de circuito aberto. Este potencial de início das medidas foi definido como potencial de corrosão, E_{corr} . Os eletrodos de trabalho foram imersos em solução até que o E_{corr} fosse atingido. Em seguida, iniciou-se a varredura de potencial partindo-se do E_{corr} , no sentido anódico, a uma taxa de 1mV.s⁻¹, finalizando-se a varredura quando a densidade de corrente atingisse 5x10⁻³ A.cm⁻². Os valores de E_{pite} foram tomados no potencial em que a densidade de corrente sofreu um aumento brusco e repentino excedendo 200 μA.cm⁻². Foram realizadas 7 curvas para cada condição. Os locais preferenciais de nucleação e a morfologia dos pites após os ensaios foram observados em MEV.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra uma micrografia ótica típica da amostra solubilizada do aço inoxidável duplex 2404. Nota-se uma microestrutura formada por austenita (fase clara) dispersa numa matriz de ferrita (fase escura). Além disso, nota-se que a austenita está alongada na direção de laminação devido à deformação a quente da estrutura bifásica do aço. Ressalta-se que as imagens de MO das amostras solubilizada e envelhecida termicamente a 475 °C por até 2000 h não apresentaram nenhuma alteração microestrutural. Da mesma forma, Della Rovere e colaboradores (1), estudando o efeito do envelhecimento térmico em temperaturas baixas sobre as propriedades de aços inoxidáveis duplex, não observaram alterações microestruturais

por MO e MEV. Isto ocorre, pois as fases resultantes de transformações em baixas temperaturas, como α' e G, são muito finas (da ordem de alguns nm), fato que torna muito difícil observá-las por meio de MO ou MEV (1,6).

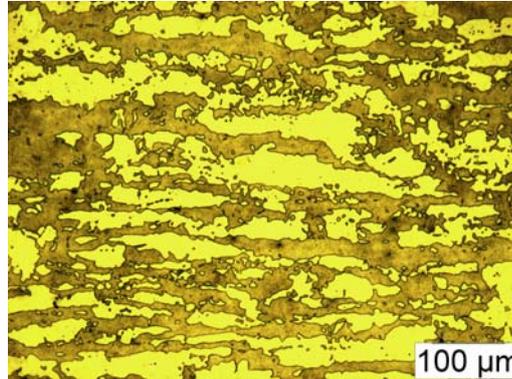


Figura 1 – Micrografia óptica típica do aço inoxidável duplex 2404 solubilizado. Fase escura: ferrita; fase clara: austenita

A Figura 2 apresenta a energia absorvida no ensaio de impacto em função do tempo de envelhecimento térmico a 475 °C. Nota-se que o material perde drasticamente a capacidade de absorver energia com o aumento do tempo de envelhecimento. É possível observar que após poucas horas de envelhecimento térmico (100 h), ocorre uma grande perda da tenacidade evidenciando que o material deixa de ser dúctil tornando-se frágil. Segundo Sedriks (9), a 475 °C a fase ferrítica do aço inoxidável duplex pode vir a se decompor espinodalmente em temperaturas abaixo 500 °C, atingindo cinética máxima ao redor de 475 °C; outro fator de extrema importância é a composição química da liga, uma vez que, quanto maior o teor de Cr mais rapidamente ocorre a formação de α' . De acordo com Weng e colaboradores (10), a fase ferrita se decompõe espinodalmente a 475 °C em uma estrutura modulada em escala nanométrica, com uma complexa rede interconectada contendo uma fase rica em Fe (α) e outra fase enriquecida em Cr (α'). De acordo com esses autores (10), a imobilização das discordâncias nessa estrutura modulada é o fator principal da fragilização do AIDs.

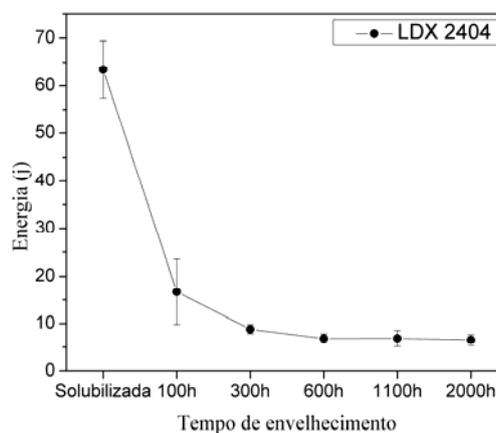


Figura 2 – Energia absorvida no ensaio de impacto em função do tempo de envelhecimento a 475 °C

A Figura 3 mostra as micrografias das superfícies de fratura obtidas por MEV das amostras

solubilizada (a) e envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h (b). Na superfície de fratura da amostra solubilizada observa-se em toda sua extensão a presença de alvéolos (dimples) característicos de uma fratura dúctil, por outro lado, a fratura da amostra envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h apresenta planos de clivagens sob praticamente toda sua extensão, estes planos são característicos de uma fratura frágil, apesar de existir em algumas regiões dimples que são característicos da austenita que permanece inalterada. Estes resultados condizem com os relatados por Chandra e colaboradores (11), que trabalhando com um aço inoxidável duplex 2205 envelhecido termicamente a 400 °C por até 5000 h, observaram uma redução drástica na resistência ao impacto com o tempo de envelhecimento devido à decomposição espinodal da ferrita.

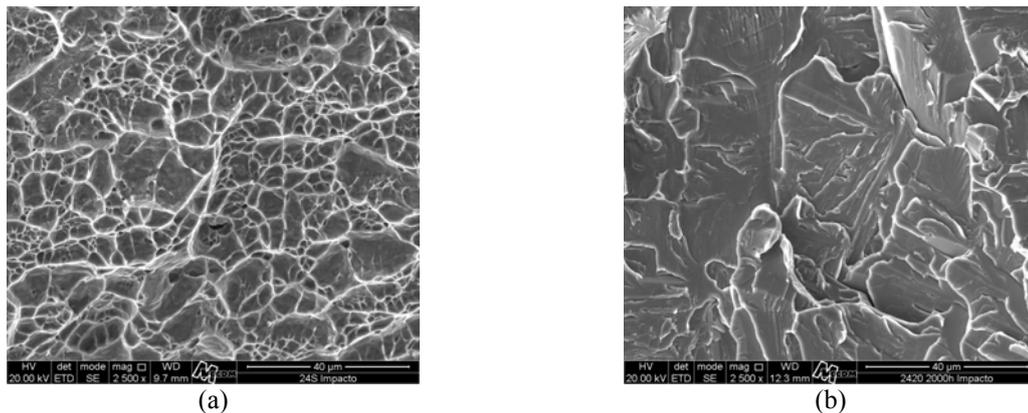


Figura 3 – MEV do aço inoxidável duplex 2404 após o ensaio de impacto: (a) amostra solubilizada e (b) amostra envelhecida a 475 °C por 2000 h

A Figura 4 mostra as curvas de DL-EPR obtidas em solução de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ + 0,01 mol.L⁻¹ KSCN para as amostras envelhecidas a 475 °C por até 2000 h. Observam-se que as condições solubilizada, 100, 300, 600 e 1100 h não apresentam pico de densidade de corrente de reativação, enquanto um pequeno pico de densidade de corrente de reativação foi observado na amostra envelhecida a 475 °C por 2000 h. Nos AIDs, o pico observado na varredura catódica é atribuído ao ataque preferencial de regiões empobrecidas em Cr (ao redor de carbonetos de Cr, fase σ , α' , G e outras fases ricas em Cr) (1,6,7,10-13). Apesar do pico de reativação ser pequeno na amostra envelhecida a 475 °C por 2000 h, o grau de empobrecimento em Cr (Q_r/Q_a) atinge a magnitude de aproximadamente 5%, indicando que o material já se encontra sensitizado. Estes resultados são semelhantes aos relatados por Wang e colaboradores (14), que trabalhando com um aço inoxidável duplex Z3CN20.09M envelhecido termicamente a 400 °C, verificaram um aumento considerável no grau de empobrecimento em Cr somente após 3000 h. De acordo com estes autores (14), isto ocorre pois a fase α' é muito fina e se forma em quantidades muito pequenas para tempos menores que 3000 h.

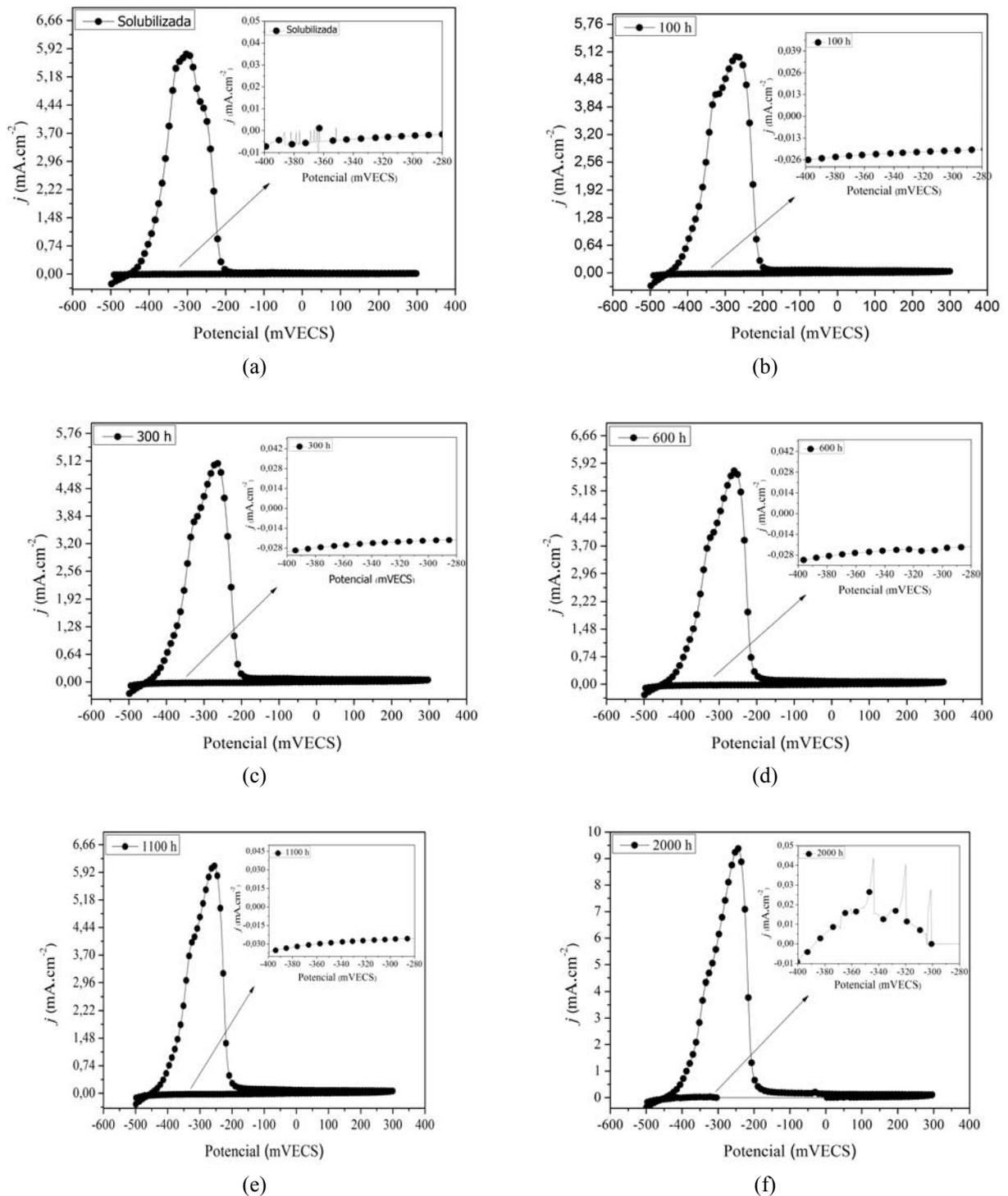


Figura 4 – Curvas de DL-EPR do AID 2404 obtidas através dos tempos de envelhecimento a 475 °C por até 2000 h

A Figura 5 apresenta imagens de MEV após ensaio de DL-EPR. Observa-se que não há uma dissolução significativa na amostra solubilizada e que a amostra envelhecida 475 °C por 2000 h possui um ataque acentuado na fase ferrítica. Fato este que corrobora com os resultados apresentados nas curvas de DL-EPR, uma vez que, com o aumento do tempo de envelhecimento térmico a fase ferrítica é afetada se decompondo espinalmente. Nota-se que

o envelhecimento promove uma inversão no comportamento de corrosão das fases ferrita e austenita que se revertem em função do tempo envelhecimento. Na amostra solubilizada, o ataque corrosivo ocorre preferencialmente na austenita que é representada pelas regiões mais baixas e escuras. Por outro lado, o ataque ocorre preferencialmente na ferrita após o envelhecimento térmico. Como a ferrita possui uma maior quantidade em peso de cromo, apenas a austenita deveria corroer, porém, isto não é observado indicando que com o aumento do tempo de envelhecimento a ferrita dissolve-se preferencialmente, fato este que pode ser atribuído à formação de α' . Esta inversão no comportamento de corrosão também foi observada por Della Rovere (1), que trabalhando com o aço inoxidável duplex DSS 2205 envelhecido em longo prazo (até 7000 h) a 400 °C evidenciou através de ataque eletrolítico em ácido oxálico (10% m.v⁻¹) uma mudança no comportamento de corrosão das fases ferrita e austenita.

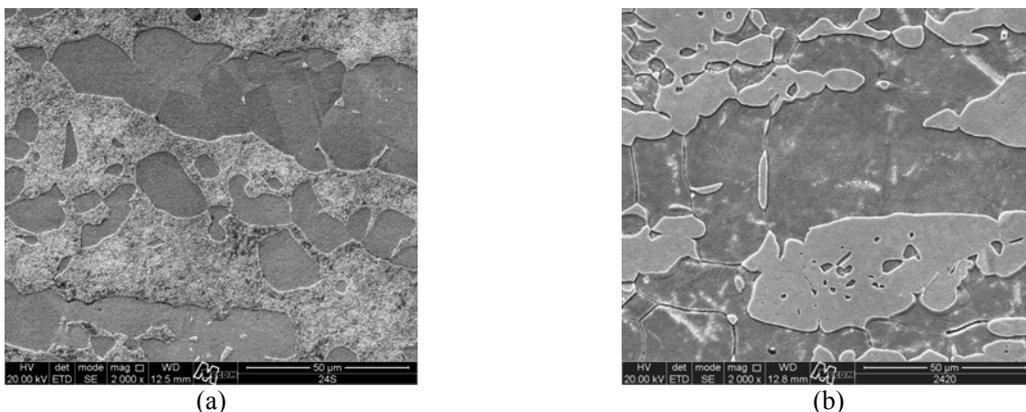


Figura 5 – Imagem de MEV do aspecto superficial após ensaio de DL–EPR: (a) amostra solubilizada: ferrita (fase clara) e austenita (fase escura); e (b) amostra envelhecida a 475 °C por 2000h: ferrita (fase escura) e austenita (fase clara)

A Figura 6 (a) ilustra as curvas de polarização anódica da amostra solubilizada e envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h. Observa-se que os valores de E_{corr} das amostras solubilizada e envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h são idênticos indicando que o mesmo não é influenciado com o aumento do tempo de envelhecimento térmico. Por outro lado, o E_{pite} diminui bruscamente com o aumento do envelhecimento. A Figura 6 (b) apresenta os valores médios de E_{pite} obtidos a partir das curvas de polarização anódica. Nota-se após 100 h de envelhecimento uma queda bastante acentuada no E_{pite} indicando que o envelhecimento afeta a resistência à corrosão localizada do material.

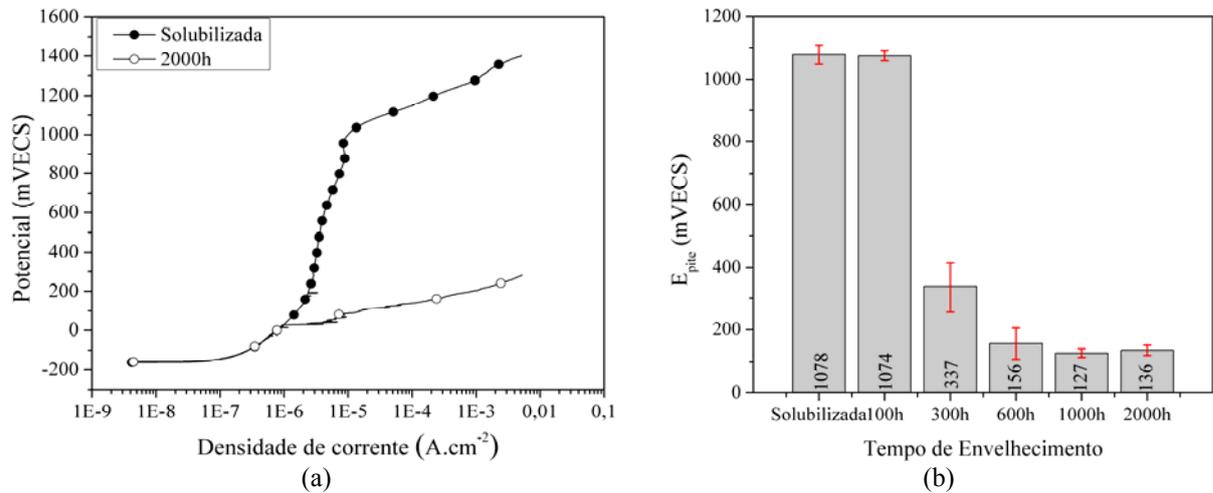


Figura 6 – (a) Curvas de polarização anódica do AID 2404 obtidas a partir da amostra solubilizada e envelhecida a 475 °C por 2000 h e (b) valores médios de E_{pite} obtidos a partir das curvas de polarização anódica

A Figura 7 apresenta o aspecto superficial das amostras solubilizada e envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h, após o ensaio de polarização anódica em solução 3,5% de NaCl. Observa-se que a amostra envelhecida apresenta uma densidade de pites maior que a amostra solubilizada, e estes nucleiam preferencialmente na interface entre as fases propagando-se para o interior dos grãos ferríticos (Figura 8). Estes resultados condizem com os apresentados por Wang (14), que observou que os pites nucleiam preferencialmente na ferrita nas amostras envelhecidas a 400 °C e que com o aumento do tempo de envelhecimento ocorre um aumento na densidade de pites.

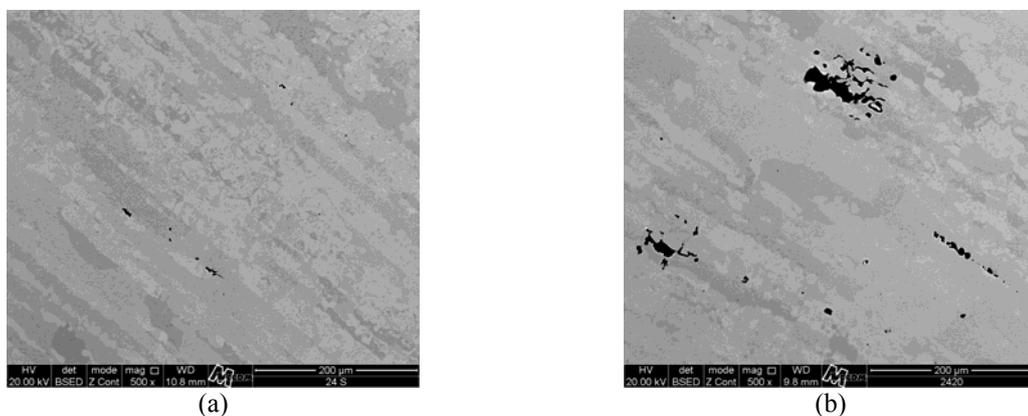


Figura 7 – Aspecto superficial após o ensaio de polarização anódica em solução 3,5% de NaCl: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h

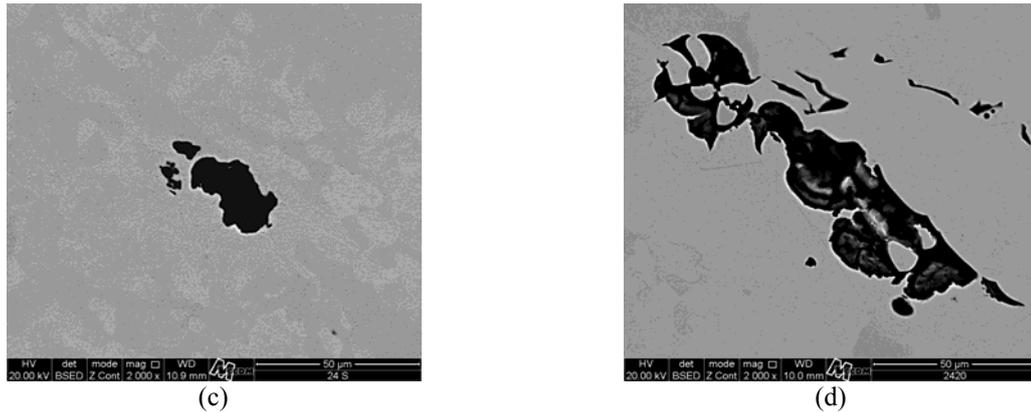


Figura 8 – Morfologia dos pites após ensaio de polarização anódica: (a) amostra solubilizada e (b) envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h

Conclusões

1. As imagens de MO das amostras solubilizada e envelhecida termicamente a 475 °C por 2000 h não apresentaram nenhuma mudança microestrutural, devido ao fato, da fase α' ser muito fina e de difícil detecção;
2. O ensaio de DL-EPR indicou um leve aumento no grau de empobrecimento em Cr com o aumento do tempo de envelhecimento térmico a 475 °C por 2000h;
3. O ensaio de impacto revelou que após 100 h de envelhecimento térmico a 475 °C o material se torna frágil;
4. O potencial de pite diminui drasticamente com o aumento do tempo de envelhecimento térmico a 475 °C, com os pites nucleando preferencialmente na ferrita.

Referências bibliográficas

- (1) DELLA ROVERE, C. A.; SANTOS, F. S.; SILVA, R.; SOUZA, C. A. C.; KURI, S. E. 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.
- (2) OLSSON, J.; SNIS, M. Duplex — A new generation of stainless steels for desalination plants. **Desalination**, v. 205 p.104–113, 2007.
- (3) ORTIZ, N.; CURIEL, F. F.; LÓPEZ, V. H.; RUIZ, A. Evaluation of the intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with thermoelectric power measurements. **Corrosion Science**, v. 69, p. 236–244, 2013.
- (4) ARIKAN, M. E.; ARIKAN, R.; DORUK, M. Determination of Susceptibility to Intergranular Corrosion of UNS 31803 Type Duplex Stainless Steel by Electrochemical Reactivation Method: A Comparative Study. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, n. 1, p. 1–14, 2012.
- (5) CRISTINI, S. I. et al. Detection of sigma phase in 22% Cr duplex stainless steel by electrochemical methods. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 46, n. 10, p. 1094–1100, 2010.
- (6) IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, v. 47, p. 909–922, 2005.

-
- (7) TAVARES, S. S. M. et al. Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550 °C) using DLEPR tests. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 4025–4028, 2005.
 - (8) ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM E23-02a Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials**. 2002.
 - (9) SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996. 437 p.
 - (10) WENG, K. L.; CHEN, H. R.; YANG, J. R. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 379, p.119-132, 2004.
 - (11) CHANDRA, K.; SINGHAL, R.; KAIN, V.; RAJA, V. C. Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical an electrochemical behavior. **Materials science and engineering: A**, v. 527, p. 3904-3912, 2010.
 - (12) DENG, B. et al. Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101. **Corrosion Science**. v.52, p. 969–977, 2010.
 - (13) PARK, C.-J.; KWON, H.-S. Effects of aging at 475 °C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2817–2830, 2002.
 - (14) WANG, Y. Q. et al. Localized corrosion of thermally aged cast duplex stainless steel for primary coolant pipes of nuclear power plant. **Procedia Engineering**, v. 36, p. 88–95, 2012.