

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 do grau de sensibilização dos aços inox UNS S32750

Josemar L. Costa^a, Jefferson R. Oliveira^b, José A. P. Gomes^c, Alysson. H. S. Bueno^d

Abstract

The intergranular corrosion in stainless steel can occur because of sensitization caused after the material has been heat-treated or heated for possible hot work process. This phenomenon consists in the precipitation of carbides for the grain boundaries causing the depletion of the adjacent regions. In this paper will be shown characteristics of stainless steel UNS S32750 when subjected to the following heat treatment of 450 °C, 600 °C and 850 °C during times of 10 min, 60 min and 300 min. The degree of sensitization was evaluated by cyclic voltammetry test, showing that for this steel the process of sensitization occurred only at the temperature of 850°C. Was also checked the influence of temperature on corrosion resistance with the use of polarization technique, a decrease on the passive regime was observed when subjected the material to 850°C.

Keywords: sensitization, corrosion, cyclic voltammetry.

Resumo

A corrosão intergranular em aço inoxidáveis pode ocorrer devido ao processo de sensibilização causado após o material ter sido tratado termicamente ou aquecidos para possíveis trabalhos a quente. Este fenômeno consiste na precipitação de carbonetos para os contornos de grão gerando o empobrecimento das regiões adjacentes. No presente trabalho serão apresentadas as características do aço inoxidável UNS S32750 quando submetido aos seguintes tratamentos térmicos de 450 °C, 600 °C e 850 °C durante os tempos de 10 min, 60 min e 300 min. O grau de sensibilização foi avaliado através do ensaio de voltametria cíclica, mostrando-se que para

^a Engenheiro Mecânico – Universidade Federal de São João Del Rei

^b Mestre, Engenheiro Mecânico - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes)

^c Doutor, Engenheiro Metalurgista – Universidade Federal do Rio de Janeiro

^d Doutor, Engenheiro Mecânico – Universidade Federal de São João Del Rei

este aço o processo de sensitização ocorreu somente na temperatura de 850 °C. Foram também verificadas as influências das temperaturas na resistência a corrosão com a utilização da técnica de polarização, foi observada uma queda no regime passivo quando submetido o material a 850 °C.

Palavras-chave: – sensitização, corrosão, voltametria cíclica.

Introdução

Devido a sua boa resistência a corrosão, propriedades mecânicas e soldabilidade os aços super duplex têm sido largamente utilizados nas indústrias exploradoras de petróleo e gás. Sendo essas características associadas à existência de uma matriz de ferrita e austenita.

Entretanto, as limitações associadas com esse grupo de aços se dão durante a fusão da solda, onde o metal de base dos aços inox super duplex estão sujeitos a uma serie de ciclos térmicos, resultando em uma transformação micro estrutural associada a dissolução da ferrita (2).

O desempenho desses aços pode ser reduzido drasticamente se fases indesejadas se formarem, como fases sigma (σ), fase chi (χ), fase austenita secundária (γ_2) e precipitados de cromo como nitretos (Cr_2N) e carbetos (M_{23}C_6 , M_7C_3). A fase sigma é rica em cromo e molibdênio e é formada pela decomposição da ferrita, na temperatura entre 500 °C e 1000 °C. A nucleação gerada por cromo e molibdênio empobrece as áreas adjacentes a ferrita sigma que ocasiona a suscetibilidade à corrosão (1).

Para avaliar uma possível fragilização após a fabricação ou durante um processo, diferentes técnicas são utilizadas para verificar se a microestrutura dos aços super duplex não sofreu sensitização. Entre elas estão a voltametria cíclica que apresenta eficiência na avaliação a suscetibilidade da corrosão intergranular (8). Diversos estudos tem mostrado a capacidade que essa técnica tem de avaliar com eficiência o grau de sensitização nos aços super duplex.

Nesse trabalho as amostras foram tratadas termicamente em três temperaturas e também três períodos de exposição, a fim de avaliar a influência da temperatura e do tempo na possível sensitização do aço super duplex UNS S32750.

Metodologia

Ensaio Eletroquímico

Antes da realização dos ensaios eletroquímicos, nove amostras receberam o tratamento térmico de têmpera. Cada amostra em uma temperatura, sendo elas, 450 °C, 600 °C e 850 °C e para cada temperatura três diferentes períodos, 10 min, 60 min e 300 min. A fim de produzir uma possível sensitização nas amostras.

As análises eletroquímicas, tais como, polarização potenciodinâmica e impedância, foram realizadas em solução de 3,5% de cloreto de sódio (NaCl) naturalmente aerada. Para as análises de voltametria cíclica foi utilizada uma solução de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN + 0,5M NaCl.

Os testes foram realizados em uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos, sendo um eletrodo auxiliar de platina, um eletrodo de referência de calomelanos saturado (SCE) e um eletrodo de trabalho. Os eletrodos de trabalho foram preparados com uma hora antes dos testes eletroquímicos.

As curvas de polarização foram obtidas com o auxílio de um potenciostato AUTOLAB PGSTAT101 a uma taxa de varredura de 0,001 V/s, de acordo com a norma ASTM G5 - 94. Para o teste de voltametria cíclica foi utilizado uma varredura de 1,67mV/s de acordo com a norma ASTM G108 - 94. Antes de todos os experimentos eletroquímicos as amostras foram estabilizadas uma hora na solução de teste em potencial de circuito aberto (OCP).

Foi realizado ataque eletrolítico a 3 V em solução de 10% de NaOH para revelação das amostras e possível visualização no microscópio óptico (MO).

Resultados e discussão

Composição Química

A composição química foi analisada e comparada com diversas normas mostrando-se a norma UNS S32750 compatível com a composição química do aço super duplex.

A formação do filme passivo ocorre devido à presença de fases passivantes, como Cr_2O_3 . A adição de molibdênio também melhora a resistência à corrosão por pite dos aços inoxidáveis. Quando incluído como elemento de liga, o molibdênio é incorporado na camada passiva, produzindo óxidos com diferentes estados de oxidação. O produto de corrosão mais comum incorporado na camada de óxido de cromo é o MoO_4^{2-} , o que é extremamente estável e fixa essa camada (10).

Polarização Potenciodinâmica

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam as curvas de polarização anódica de aços inoxidáveis super duplex UNS S32750 tratados termicamente em diferentes temperaturas 450°C, 600°C, 850°C, nos períodos de 10 min, 60 min e 300 min, naturalmente aeradas.

Todas as amostras apresentaram domínio de passivação. O domínio de passivação situa-se entre o potencial de circuito aberto (OCP) e o potencial para Pite. Embora todos apresentem domínio de passivação, pode ser observado nas amostras tratadas a 850°C no período de 60 min e 300 min que houve uma queda nesse domínio. Podendo-se assim afirmar, que nesse caso estas amostras estão mais suscetíveis ao processo de corrosão.

As Tabelas 1, 2, 3 e 4 mostram o OCP, potencial de pite e domínio de passivação em cada condição estudada. Pode ser visto que as condições tratadas a 450 °C e 600 °C no período de 10 min, 60 min e 300 min obtiveram resultados de domínio passivo próximo ao da amostra que foi analisada conforme as condições de recebimento. Isso pode ser visto também para o tratamento de 850 °C no período de 10 min. Entretanto, no período de 60 min e 300 min para essa mesma temperatura foi observado uma queda nesse potencial, chegando a valores referentes à metade dos valores observados nas amostras em condição de recebimento. Portanto, os tratamentos de 850 °C no período de 60 min e 300 min são fatores que influenciam no regime passivo e com isso aumentam a suscetibilidade à corrosão desse aço.

Voltametria Cíclica

Analisando a curva de voltametria cíclica, figura 5 e 6, foi visto que não houve nenhum sinal de sensitização, se mostrando semelhantes a curva da amostra de como recebido

figura 4. Esse fato se comprova uma vez que não ocorreu nenhum pico de corrente de reativação (I_r) nas curvas, em nenhum período de tempo. Desta forma temos que a relação de corrente $I_r/I_a = 0$, sendo I_a o pico de corrente de ativação, assim pode ser afirmado que a temperatura de 450 °C e 600 °C com período de exposição de até 300 min não é suficiente para gerar sensitização nesse aço. Pode ser reforçado esse experimento, quando comparamos com as curvas de polarização figura 1 e 2 onde foi visto que tratamento térmico de 450 °C e 600 °C não afetou o regime passivo e a suscetibilidade a corrosão. A curva de voltametria cíclica figura 7, mostrou que o tempo de 10 min a temperatura de 850 °C também não foi suficiente para gerar sensitização. Entretanto foi possível verificar com as curvas de voltametria cíclica das figuras 8 e 9, o surgimento de sinais de sensitização. Pode ser verificado um pico de reativação (I_r) no gráfico e reforçado na tabela 5 para o período de tempo de 60 min e 300 min. Assim temos que a relação de corrente $I_r/I_a = 0,085$, ou seja, 8,5% de sensitização para 60 min. A relação de corrente I_r/I_a para 300 min foi verificada com um valor de 0,196, ou seja, 19,6% de sensitização. Desta forma pode ser afirmado que a temperatura de 850°C para um período de exposição de 60 min e 300 min se mostrou suficiente para gerar sensitização nesse aço e afetar sua suscetibilidade a corrosão. Podendo ser reforçado pela curva de polarização que também mostrou uma redução no regime passivo.

Metalografia

As imagens coletadas em microscópio óptico revelam ferrita delta de cor azulada e ferrita sigma laranja e marrom. Essas cores são obtidas devido o material, tipo de ataque e solução utilizada. No caso desse trabalho aço inox submetido a ataque eletroquímico e solução de NaOH.

Pode ser visto na figura 10 amostra como recebida, regiões azuis característica de ferrita delta e regiões marrom e laranja característica de ferrita sigma. Nas figuras de 11 até 17 podem ser vistas as mesmas características da amostra como recebida, reforçando as análises eletroquímicas, mostrando que as temperaturas e tempo de exposição até 850 °C no período de 10 min, não afetaram a estrutura do material.

Nas figuras 18 e 19, podem ser visto regiões totalmente oxidadas, mostrando os efeitos da temperatura e o tempo de exposição para esse material. A metalografia confirma os

resultados eletroquímicos, que apresentaram baixa resistência à corrosão de acordo com a figura 3 e grau de sensitização de acordo com as figuras 8 e 9.

Conclusões

A microestrutura examinada do UNS S32750 apresentou para a temperatura de exposição de 850 °C e os tempos de 60 min e 300 min, corrosão na região de ferrita delta e ferrita sigma. Diferente das outras condições estudadas que não apresentaram nenhuma característica de corrosão.

Os resultados dos ensaios de voltametria cíclica mostraram que para a temperatura de 850 °C esse aço se mostra suscetível à corrosão intergranular, apresentando grau de sensitização para temperaturas acima de 60 min.

Para a polarização potenciodinâmica, foi visto uma queda na resistência do filme passivo devido à sensitização sofrida nas amostras envelhecidas a 850°C.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a UFSJ, CAPES, FAPEMIG E CNPq que financiaram essa pesquisa.

Referências bibliográficas

- 1 - ASSIS, K. S. DE; SOUSA, F. V. V. DE; MIRANDA, M.; et al. Assessment of electrochemical methods used on corrosion of superduplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 59, p. 71–80, February 2012.
- 2 - BASSIOUNI, M.; WARD, L. P.; RAMAN, R. K. S.; MULLANE, A. P. O.; GIDEON, B. Studies on the degree of sensitization of welded 2507 super duplex stainless steel using a modified DL-EPR test procedure, http://www.arv-offshore.com/downloads/CAP10_38.pdf, p. 1–12.
- 3 - EBRAHIMI, N.; MOAYED, M. H.; DAVOODI, A. Critical pitting temperature dependence of 2205 duplex stainless steel on dichromate ion concentration in chloride medium. **Corrosion Science**, v. 53, n. 4, p. 1278–1287, December 2010.
- 4 - EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; KOSARI, A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M. H. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical

impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques. **Corrosion Science**, v. 59, p. 96–102, March 2012.

5 - EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; MOAYED, M. H.; DAVOODI, A. Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitisation on alloy 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 637–644, October 2010.

6 - HONG, J.; HAN, D.; TAN, H.; LI, J.; JIANG, Y. Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. **Corrosion Science**, v. 68, p. 249–255, November 2012.

7 - LUO, H.; DONG, C. F.; XIAO, K.; LI, X. G. Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 1, p. 631–639, July 2011.

8 - 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, December 2012.

9 - SINGH, R.; CHOWDHURY, S. G.; RAVI KUMAR, B.; et al. The importance of grain size relative to grain boundary character on the sensitization of metastable austenitic stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 57, n. 3, p. 185–188, April 2007.

10 - SOUZA, E. C.; ROSSITTI, S. M.; ROLLO, J. M. D. A. Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 61, n. 2, p. 240–244, December 2009.

11 - YANG, Y. H.; YAN, B.; WANG, J.; YIN, J. L. The influence of solution treatment temperature on microstructure and corrosion behavior of high temperature ageing in 25% Cr duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 36, p. 8870–8879, June 2011.

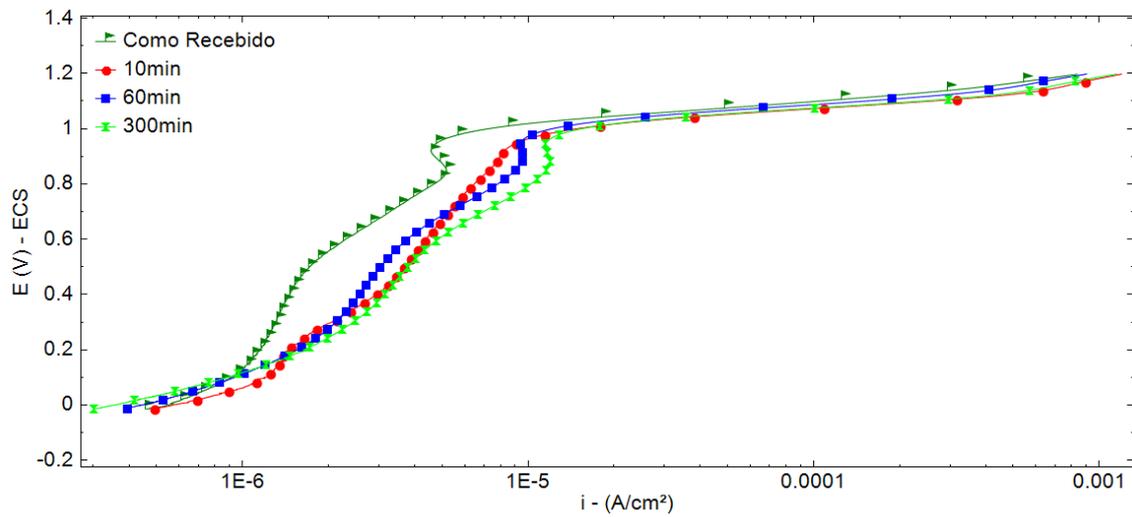


Figura 1 – Polarização em amostras tratadas a 450°C

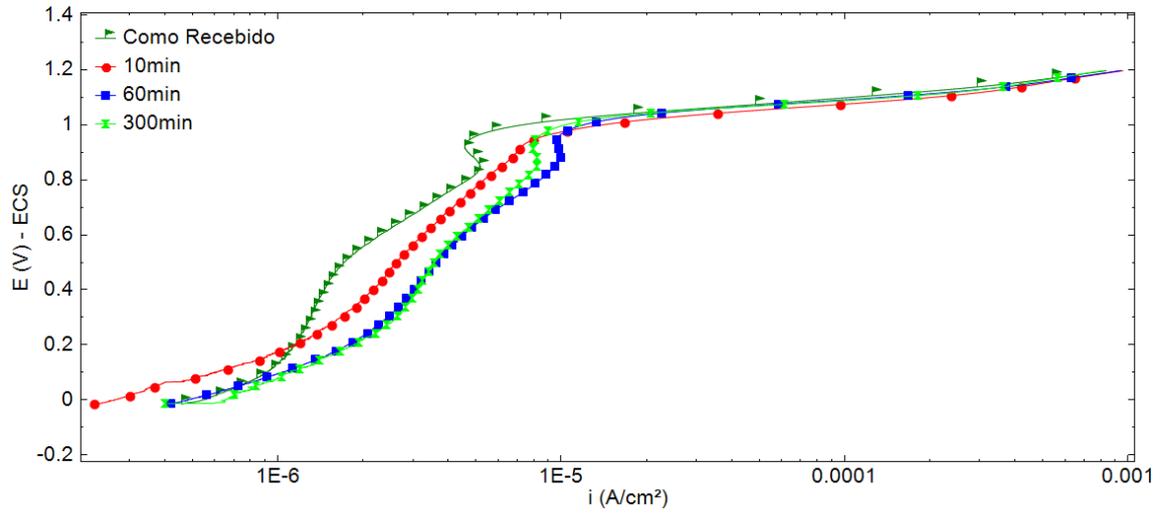


Figura 2 – Polarização em amostras tratadas a 600°C

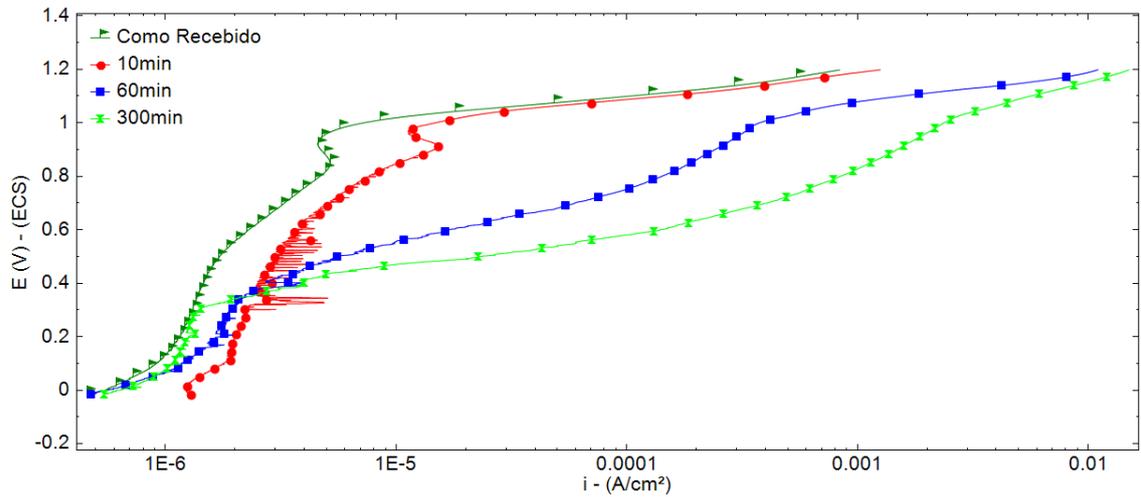


Figura 3 – Polarização em amostras tratadas a 850°C

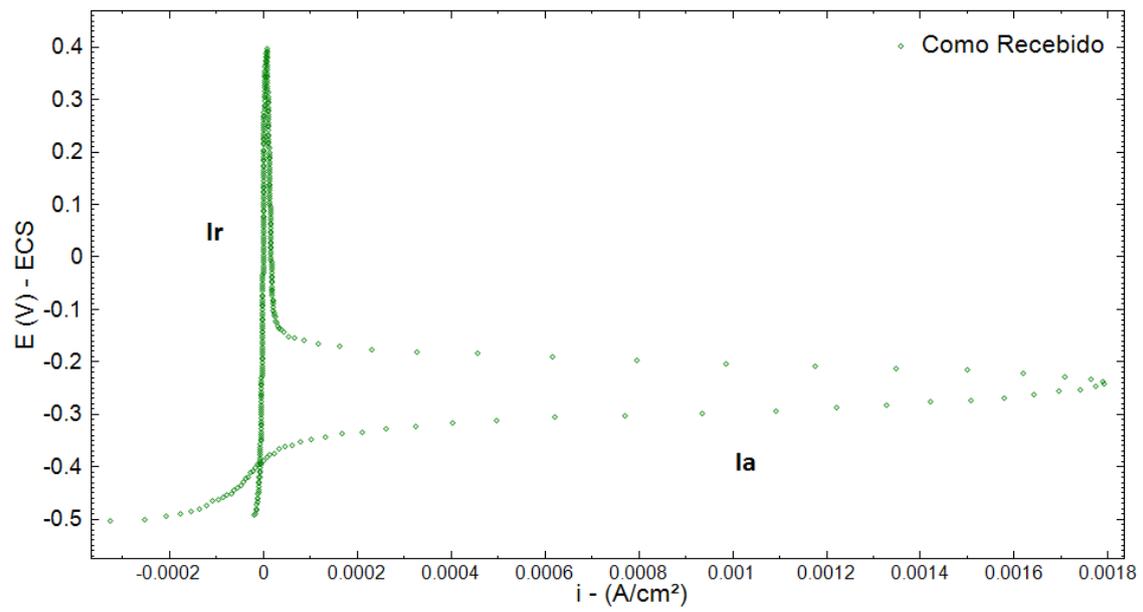


Figura 4 – Voltametria cíclica em amostras em condições de recebimento

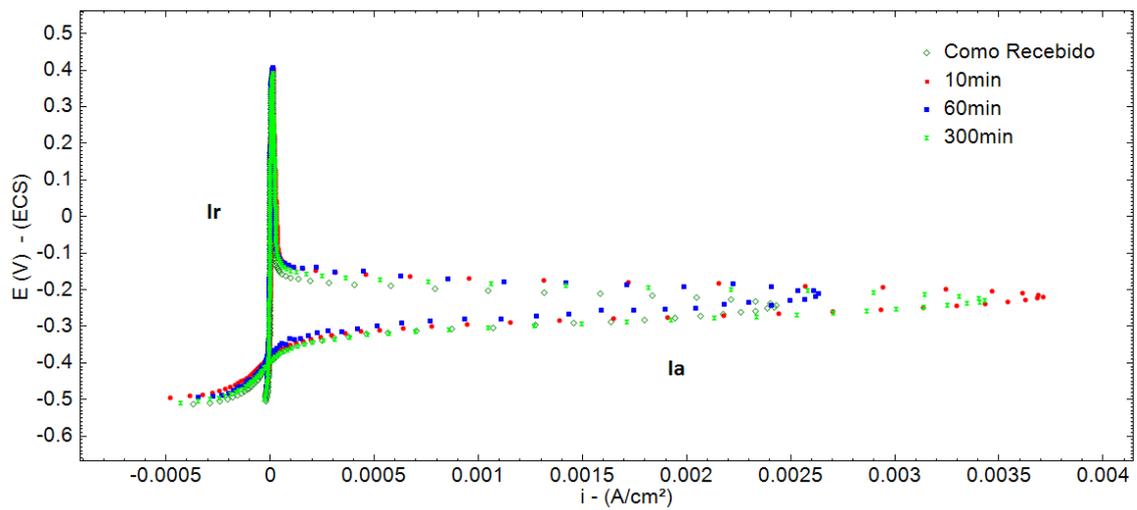


Figura 5 – Voltametria cíclica em amostras tratada a 450°C

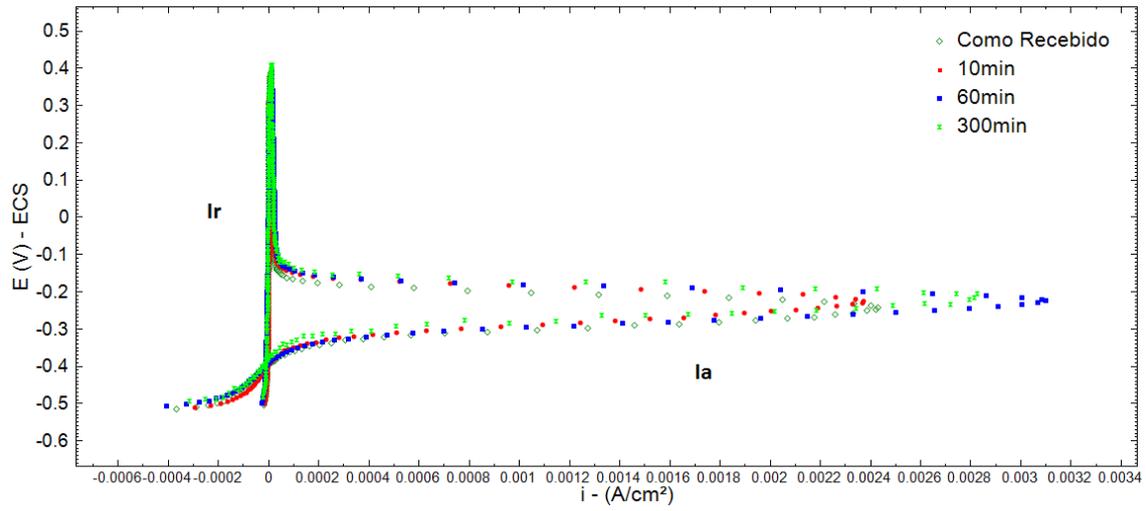


Figura 6 – Voltametria cíclica em amostras tratada a 600°C

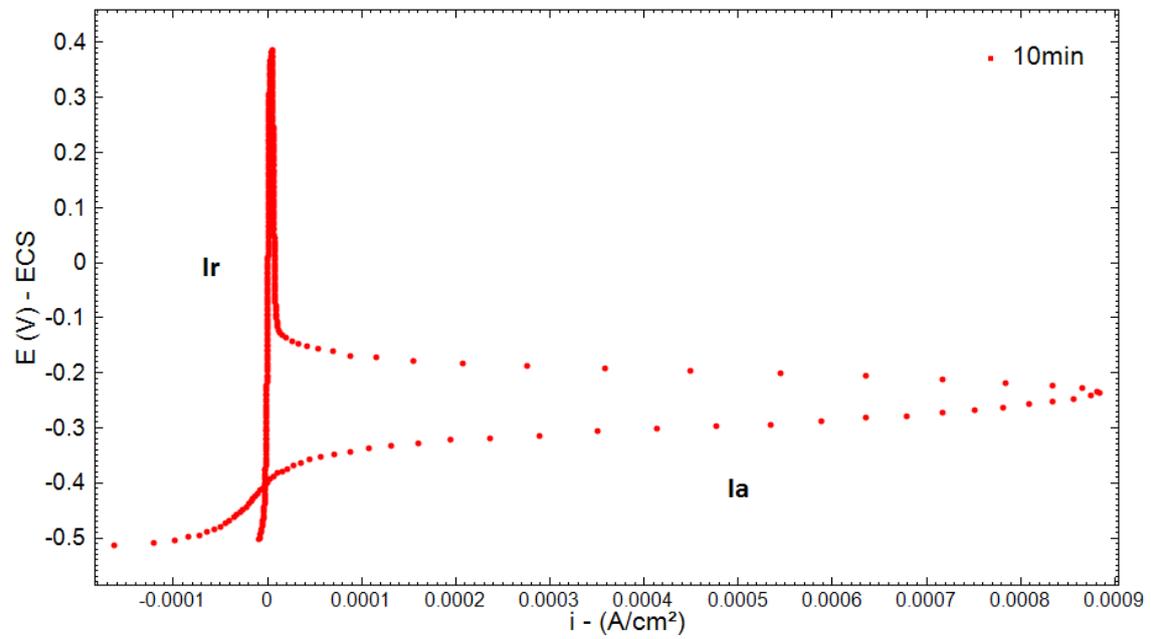


Figura 7 – Voltametria cíclica em amostras tratada a 850°C no período de 10min

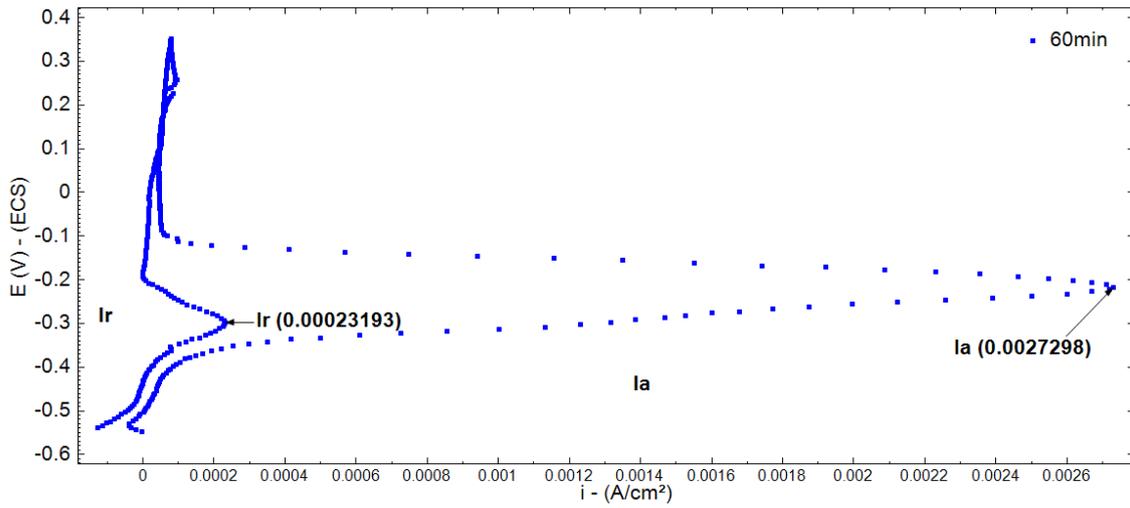


Figura 8 – Voltametria cíclica em amostras tratada a 850°C no período de 60min

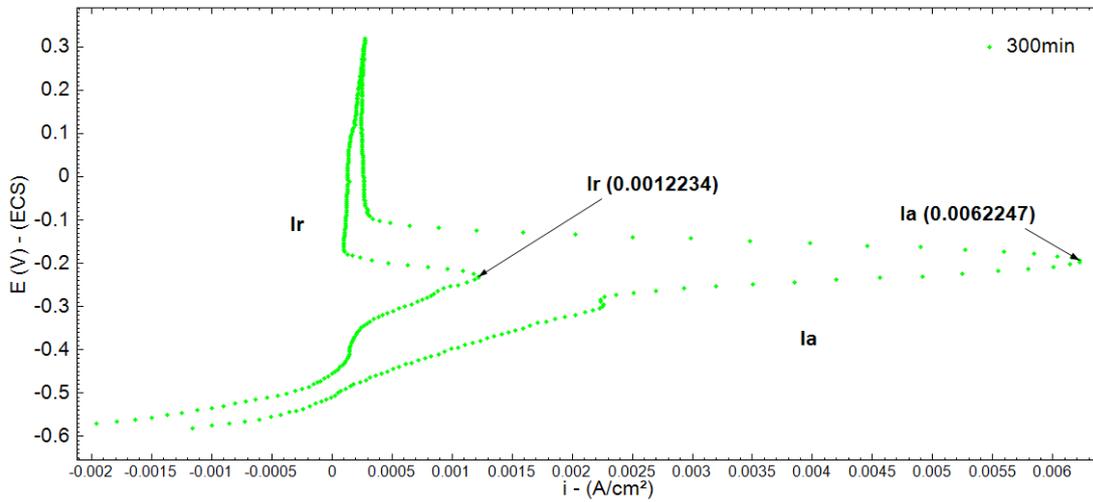


Figura 9 – Voltametria cíclica em amostras tratada a 850°C no período de 10min

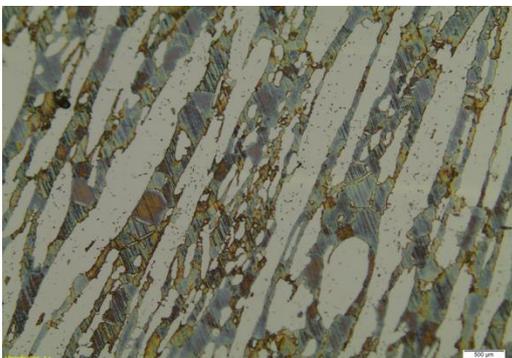


Figura 10 – Metalografia amostra como recebida

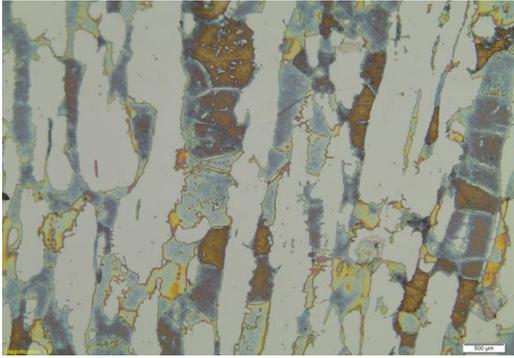


Figura 11 – Metalografia amostra tratada a 450°C
período de 10 min

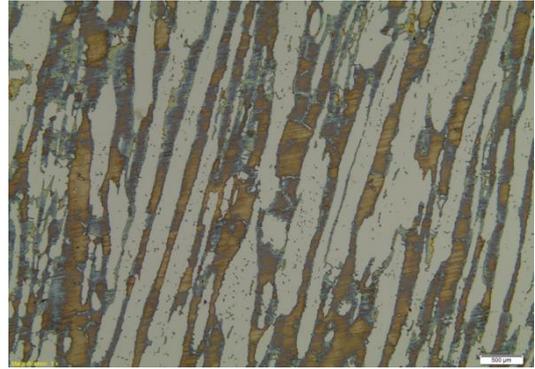


Figura 14 – Metalografia amostra tratada a 600°C
período de 10 min

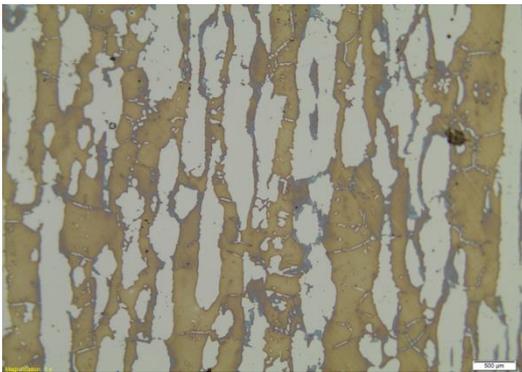


Figura 12 – Metalografia amostra tratada a 450°C
período de 60 min

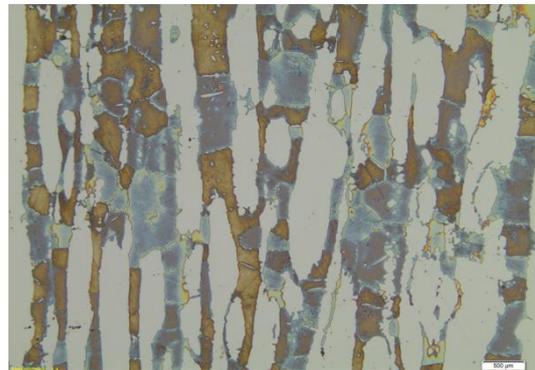


Figura 15 – Metalografia amostra tratada a 600°C
período de 60 min

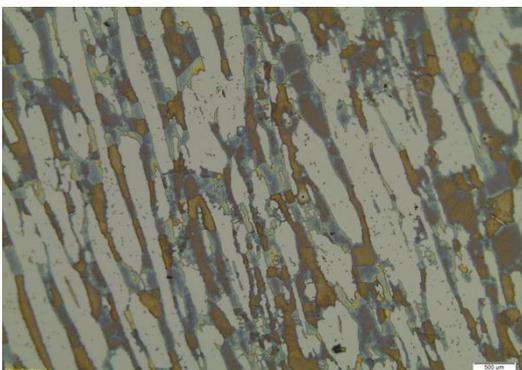


Figura 13 – Metalografia amostra tratada a 450°C
período de 300 min

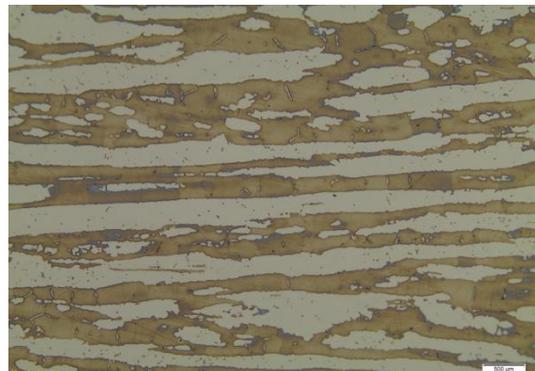


Figura 16 – Metalografia amostra tratada a 600°C
período de 300 min

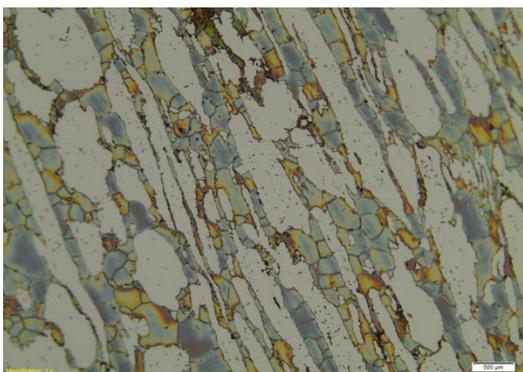


Figura 17 – Metalografia amostra tratada a 850°C período de 10 min

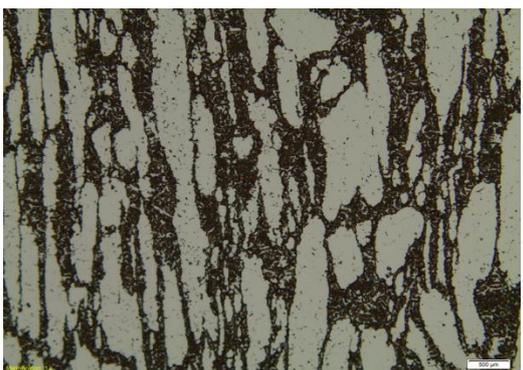


Figura 18 – Metalografia amostra tratada a 850°C período de 60 min

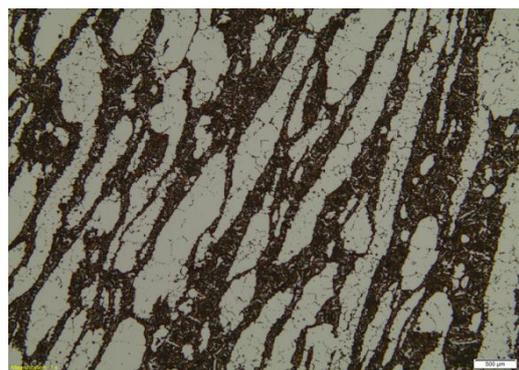


Figura 19 – Metalografia amostra tratada a 850°C período de 300 min

Tabela 1 – Resultado das curvas de polarização anódica e domínio de passivação para amostras em condições de recebimento.

Temper.	Tempo	Potencial de E corr (V)	Potencial de Pitte (V)	Domínio de Passivação (V)
Como Recebido	Como Recebido	-0,077	0,98465	1,06165

Tabela 2 – Resultado das curvas de polarização anódica e domínio de passivação para amostras tratadas a 450°C.

Temper.	Tempo	Potencial de E corr (V)	Potencial de Pitte (V)	Domínio de Passivação (V)
450°C		-0,148	0,95261	1,10061
600°C	10min	-0,128	0,94589	1,07389
850°C		-0,184	0,9697	1,15370

Tabela 3 – Resultado das curvas de polarização anódica e domínio de passivação para amostras tratadas a 600°C.

Temper.	Tempo	Potencial de E corr (V)	Potencial de Pitte (V)	Domínio de Passivação (V)
450°C		-0,123	0,95184	1,07484
600°C	60min	-0,127	0,952	1,07900
850°C		-0,122	0,55878	0,68078

Tabela 4 – Resultado das curvas de polarização anódica e domínio de passivação para amostras tratadas a 850°C.

Temper.	Tempo	Potencial de E corr (V)	Potencial de Pitte (V)	Domínio de Passivação (V)
450°C		-0,129	0,95062	1,07962
600°C	300min	-0,128	0,94528	1,07328
850°C		-0,184	0,30655	0,49055

Tabela 5 – Grau de sensitização em amostras tratadas a 850°C

Grau de Sensitização			
Temperatura			
Tempo	850 °C		
Corrente	Ir	Ia	Ir/Ia
10 min	Não houve		
60 min	0,00023	0,0027	8,5 %
300 min	0,00122	0,00622	19,6 %