

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

## **Influência do teor de enxofre e dos parâmetros de tratamento térmico na resistência à corrosão do aço 17-4PH**

Sérgio S.M. Tavares<sup>a</sup>, Cássio L. C. Machado<sup>b</sup>, Iara G. Oliveira<sup>c</sup>, Pablo A. Lousada<sup>d</sup>, Manoel R. da Silva<sup>e</sup>

### **Abstract**

According to specification standards, the basic chemical composition of steel 17-4PH for special applications is 15-17 % Cr, 3.0-5.0 % Ni, 3.0-5.0 % Cu, 0.07 % C (max.) and 0.15-0.45 % (Nb+Ta) (weight). The maximum contents of sulfur and phosphorus are 0.030% and 0.040%, respectively. This work was developed to show that these maximum limits are too high for services where high corrosion resistance is necessary. Two samples of 17-4PH steels of similar base compositions, but quite different sulfur contents (0.027% and 0.001% S), were compared as respect to pitting corrosion resistance and sensitization. Both materials were heat treated according to commercial heat treatments (A, H900, H1100, H1150, H1150D). Two corrosion tests were applied to compare the two steels. The first test was the double loop electrochemical potentiodynamic reactivation (DL-EPR) test in 0.25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.01KSCN solution, which is used to evaluate the degree of sensitization. The second test was the anodic polarization in 3.5% NaCl solution. After the test the specimens were observed in optical and scanning electron microscopes. The main conclusion of the work is that, despite of both steels have chemical compositions in accordance to the standards, the steel with higher sulfur was more susceptible to pitting and sensitization.

**Keywords:** pitting, sensitization, sulfur content.

### **Resumo**

De acordo com as normas técnicas, a composição química básica do aço 17-4PH para aplicações especiais é 15-17 % Cr, 3,0-5,0 % Ni, 3,0-5,0 % Cu, 0,07 % C (max.) e 0,15-0,45 % (Nb+Ta) (em peso). Os teores máximos de enxofre e fósforo são 0,030 e 0,040%, respectivamente. Dois aços 17-4PH de composição base similares, mas teores de enxofre bem diferentes (0,027% S e 0,001% S), foram comparados quanto a resistência à corrosão por pites e sensibilização. Os dois materiais foram processados conforme tratamentos térmicos comerciais (A, H900, H1100, H1150 e H1150D). Dois testes de corrosão foram aplicados para comparar os dois aços nas cinco condições de tratamento térmico. O primeiro teste foi o de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) em solução 0.25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizado para avaliar o grau de sensibilização. O segundo teste foi o de polarização cíclica (ASTM G-61) em solução 3,5% NaCl, usado para avaliar a resistência à corrosão por pites. Após os ensaios de corrosão as amostras foram observadas em microscópios ótico e eletrônico de varredura. A principal conclusão do trabalho é que, apesar dos dois aços apresentarem composições químicas dentro dos limites, o material com mais enxofre é muito mais susceptível à sensibilização e corrosão por pites.

<sup>a</sup> DSc., Engenheiro Metalúrgico, Professor Titular, Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Mecânica.

<sup>b,c,d</sup> Graduando em Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense-Niterói/RJ.

<sup>e</sup> DSc, Bacharel em Física, Professor Titular, Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Ciências.

**Palavras-chave:** sensibilização, pites, teor de enxofre.

## Introdução

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação possuem vastas aplicações em diversos setores industriais, tais como o petroquímico, aeronáutico e minero-metalúrgico (1-3). As propriedades mecânicas finais são ajustadas pelos tratamentos térmicos de têmpera e revenido e envelhecimento. O aço endurece pela precipitação de finas partículas de fase  $\epsilon$  (Cu), e atinge o pico de dureza no tratamento térmico comercial H900, que corresponde ao envelhecimento a 480°C (900°F) por 1 hora. Outras condições de tratamento térmico são apresentadas na tabela 1, destacando-se as condições H1100, H1150 e H1150D a serem estudadas neste trabalho. Os envelhecimentos em temperaturas mais elevadas conduzem a níveis de dureza e resistência mecânica mais baixos, caracterizando o super-envelhecimento. Uma das características marcantes do super-envelhecimento deste material é a formação de austenita reversa na temperatura de envelhecimento, a qual pode ser detectada e quantificada por difração de raios-X (4) ou medidas magnéticas.

Na condição de máxima dureza H900 o material se torna especialmente frágil e susceptível à fragilização pelo hidrogênio e corrosão sob tensão (5). As condições de tratamento térmico que fornecem menores valores de dureza, notadamente as especificações A, H1150 e H1150D são menos susceptíveis à trincas de fragilização por hidrogênio, embora não sejam imunes. Por outro lado, o grau de sensibilização medido pelo ensaio de DL-EPR (“double loop-electrochemical potentiodynamic reactivation”) e o ataque intergranular são maiores nas amostras tratadas segundo H1100, H1150 e H1150D (4).

Tabela 1: Condições de tratamento térmico do aço 17-4PH (UNS S17400) segundo a norma ASTM A564 (6).

Designação	Descrição	Dureza
A	Solubilização (1040°C e resfriamento em água)	38 HRC (máx.)
H900	Solubilização e envelhecimento a 480°C/1h	40 HRC (mín.)
H925	Solubilização e envelhecimento a 495°C/1h	39 HRC (mín.)
H1025	Solubilização e envelhecimento a 550°C/1h	35 HRC (mín.)
H1075	Solubilização e envelhecimento a 580°C/1h	32 HRC (mín.)
H1100	Solubilização e envelhecimento a 595°C/1h	31 HRC (mín.)
H1150	Solubilização e envelhecimento a 620°C/4h	29 HRC (máx.)
H1150D	Solubilização e duplo revenido (620°C/4h + 620°C/4h)	24 a 33 HRC

Um aspecto importante é a influência do teor de impurezas, notadamente o enxofre, na resistência a corrosão por pites e sensibilização dos aços inoxidáveis. Ryan et al.(7) propuseram um mecanismo em que uma região empobrecida em cromo é formada em torno dos sulfetos e detectaram esse empobrecimento localizado de cromo por microscopia eletrônica de transmissão. Os sulfetos frequentemente se nucleiam em partículas de óxidos (8) e a nucleação de pites de corrosão se dá facilmente nestas regiões (8).

Neste trabalho dois aços que atendem à especificação UNS S17400, mas possuem teores distintos de enxofre (0,001% e 0,029%), foram investigados. O objetivo foi realizar um estudo comparativo realizando-se ensaios de corrosão por pites e sensibilização.

## Metodologia

As amostras do aço com alto teor de enxofre foram retiradas de um estojo de fixação utilizado na indústria do petróleo em ambiente salino, enquanto que o aço com baixo teor de enxofre foi fornecido por uma empresa de reparos de turbinas aeronáuticas, na forma de chapas de 1 mm de espessura. A Tabela 2 apresenta as composições químicas dos dois aços, identificados como 17-4PH-AS. Os tratamentos térmicos A, H900, H1100, H1150 e H1150D foram realizados em amostras dos dois aços. Após os tratamentos térmicos as amostras foram cortadas para confecção dos eletrodos de trabalho com resina acrílica e um fio de cobre para contato elétrico.

Dois ensaios de corrosão foram realizados, ambos utilizando o aparato clássico de célula de 3 eletrodos (referência, contra-eletródo e eletródo de trabalho). Os ensaios foram realizados em triplicata e os valores médios de grau de sensibilização e potencial de pites são apresentados nos resultados. Os testes foram realizados com eletrólito na temperatura ambiente, utilizando eletródo de calomelano saturado (ECS). Um potenciostato-galvanostato micro-Autolab foi utilizado para controlar os testes. Nos ensaios de polarização cíclica em solução de 3,5% NaCl primeiramente o potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) é estabilizado pelo período de 1 hora. Em seguida a varredura de potencial é iniciada no sentido anódico com uma taxa de 1 mV/s. Ao se atingir uma densidade de corrente de cerca de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  a varredura é revertida para o sentido catódico, utilizando a mesma taxa de 1 mV/s, até atingir o potencial de circuito aberto.

O ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC), ou DL-EPR (“double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test”) foi realizado com solução 0,25M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01M KSCN. Neste ensaio, após a estabilização do potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ ) por 1 hora, a voltametria cíclica é realizada partindo de  $E_{CA}-0,05\text{V}$ , chegando a 0,3  $V_{SCE}$  com uma taxa de 1 mV/s. Neste ponto a varredura é invertida para o sentido catódico. Na varredura anódica o material apresenta um laço de ativação, que antecede o intervalo passivo dos aços inoxidáveis. Na varredura de retorno, um segundo laço pode aparecer se houver regiões pobres em cromo que não foram passivadas durante a ativação. O resultado do ensaio é o grau de sensibilização calculado pela relação  $I_r/I_a$ , sendo  $I_r$  a corrente máxima do laço de reativação e  $I_a$  a corrente máxima do pico de ativação.

Após os ensaios de corrosão as amostras foram avaliadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV). Estas análises se concentraram em avaliar comparativamente os pontos de localização e morfologia dos pites.

Tabela 2: Composição química dos aços.

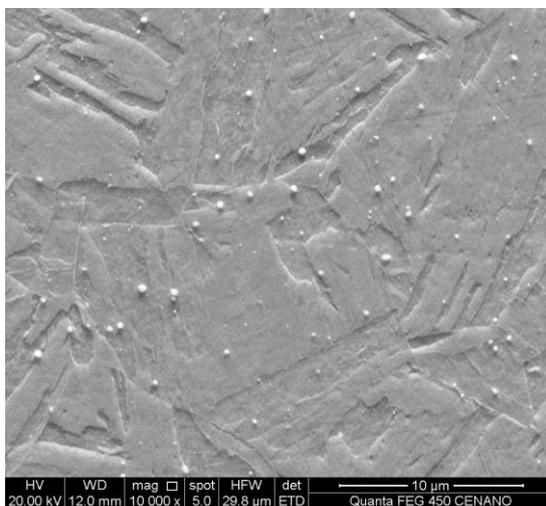
Steel	%C	%Cr	%Ni	%Nb	%Mn	%Cu	%P	%S
17-4PH-AS	0.040	15.67	4.22	0.166	0.82	3,63	0.021	0.027
17-4PH-BS	0.051	15.69	4.03	0.246	0.63	3,32	0.028	0.001

Aspectos da microestrutura das amostras foram investigados por microscopias ótica e eletrônica de varredura (MEV) com microanálise por EDS (“energy dispersive

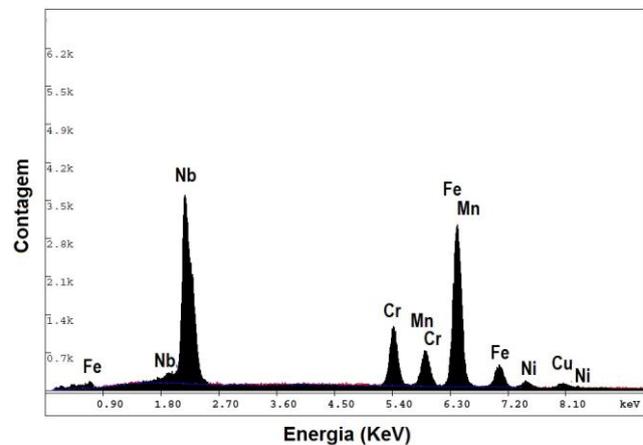
spectroscopy”). Para observação da microestrutura geral as amostras foram atacadas com reagente de Villela (90ml etanol, 10 ml HCl, 4g de ácido pícrico). Completando a análise microestrutural, o teor de autenita no aço AS foi determinado por medidas da magnetização de saturação em um magnetômetro de amostras vibrantes. Uma descrição mais detalhada do método para quantificação pode ser encontrado na referência (9).

## Resultados e discussão

As Figuras 1(a-b) e 2(a-b) apresentam aspectos das microestruturas dos aços 17-4PH com baixo e alto teor de S, respectivamente, ambos na condição solubilizada (A). No aço com baixo teor enxofre observa-se uma microestrutura de martensita macia com carbonetos de nióbio esféricos (Fig. 1(a)). O espectro de EDS desses carbonetos finos é apresentado na Fig. 1(b). A microestrutura da amostra do aço com 0,029% apresenta, além dos carbeto de Nb, muitos sulfetos dispersos na matriz martensítica, sendo possível observar na Fig. 2(a) inclusive uma partícula de carboneto precipitada sobre uma inclusão de sulfeto de Mn. A Fig. 2(b) apresenta o espectro de EDS de uma das partículas de sulfeto. O aço com alto S é proveniente de um estojo, e a imagem da Fig. 2(a) é de uma seção transversal do mesmo, de modo que os sulfetos aparecem redondos e esféricos. Quando a seção longitudinal do estojo é examinada, são observadas as partículas de sulfeto alongadas na direção de laminação (Fig. 3), morfologia típica deste tipo de inclusão.



(a)



(b)

Figura 1 - (a) Microestrutura do aço com baixo S na condição solubilizada; (b) Espectro de EDS (microanálise) em partícula fina e esférica de carbeto de Nb.

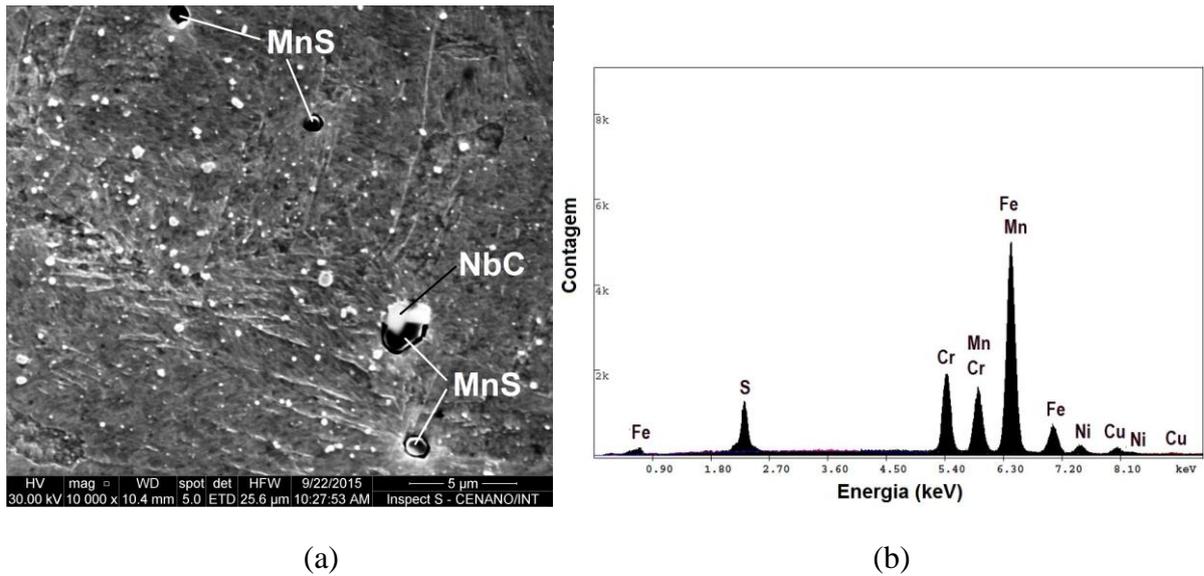


Figura 2 - (a) Microestrutura do aço com alto S na condição solubilizada; (b) Espectro de EDS (microanálise) em partícula de sulfeto indicada na imagem da Fig.2(a).

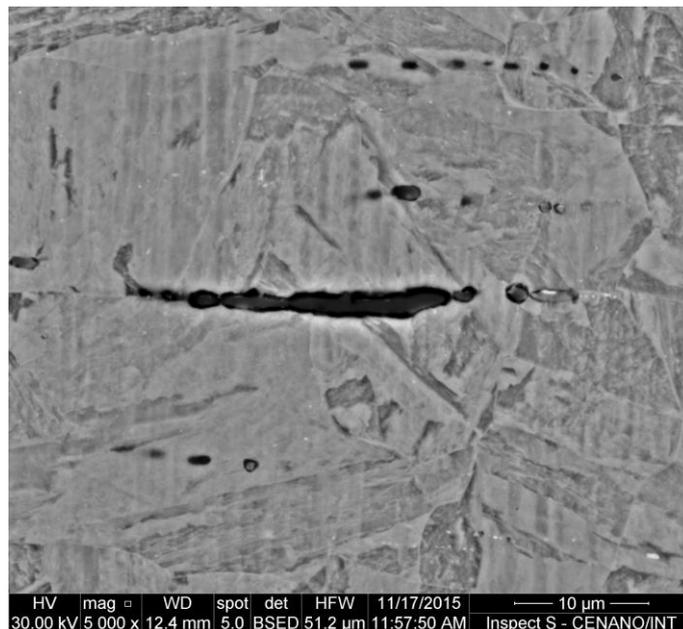


Figura 3 - Partícula de sulfeto de Mn alongada na direção de laminação do estojo de aço de alto S.

A Fig. 4 apresenta a variação do grau de sensitização ( $I_r/I_a$ ) em função do tratamento térmico para os dois aços. Nas condições A e H900 fica claro o melhor desempenho do material com baixo teor de enxofre. As Figs 5(a-b) mostram que o ataque produzido no ensaio de DL-EPR do material de alto S se deu em torno dos sulfetos, não tendo sido observado ataque intergranular. Nas amostras A e H900 do aço de baixo S o nível de inclusões é muito pequeno e não foi observado ataque significativo produzido pelo ensaio de DL-EPR. Por outro lado, as Figs 6(a,b) mostram as superfícies das amostras H1150 dos dois aços após os ensaios de DL-EPR. Nesta condição de tratamento o aço 17-4PH possui elevado grau de sensitização e o

ataque é predominantemente intergranular. A comparação das Figs 6(a) e 6(b) mostra que o material com alto teor de S possui tamanho de grão da austenita prévia maior do que o material de baixo S, embora esta diferença microestrutural se deva mais ao processo de fabricação do que ao teor de S da liga. No que se refere ao grau de sensitização elevado das amostras de ambos os aços nas condições H1150 e H1150D, resultado semelhante havia sido encontrado em (5) em um aço 17-4PH com 0,005%S, exceto pelo fato do material com baixo S apresentar uma pequena queda do grau de sensitização com o duplo revenido, talvez indicando um processo de recuperação pela difusão do cromo.

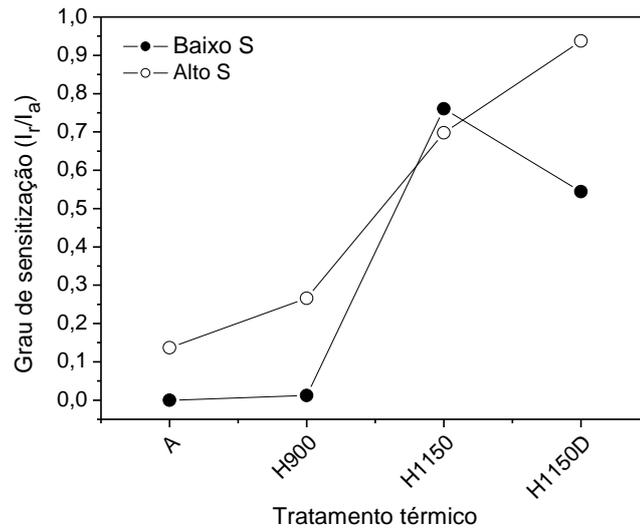


Figura 4 - Variação do grau de sensitização com os tratamentos térmicos.

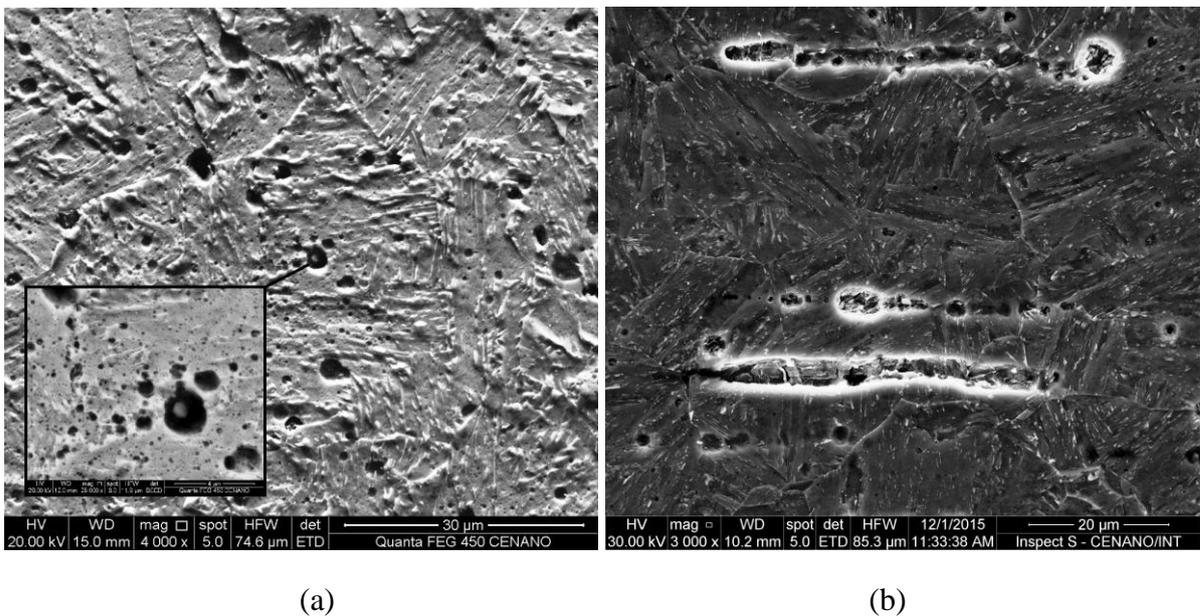
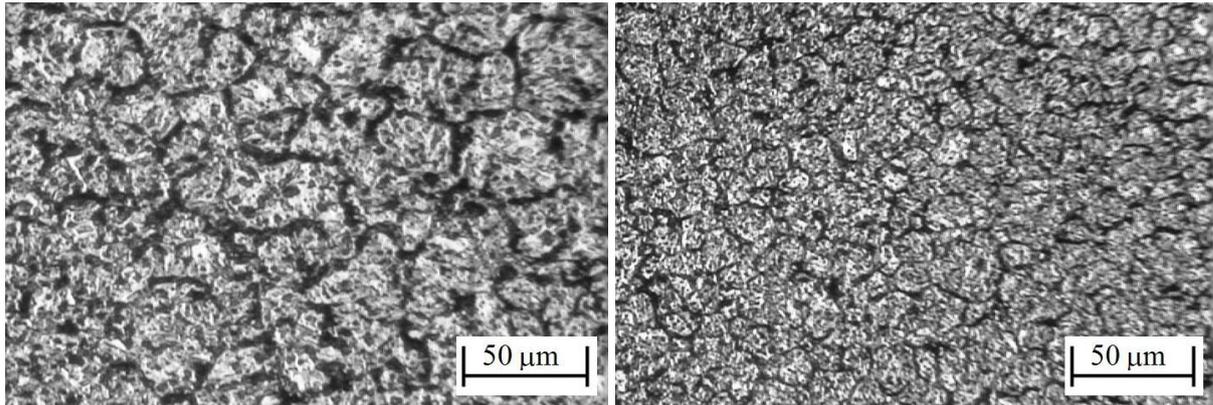


Figura 5 - Amostras do aço com alto teor de S (AS) na condição A observadas após ensaio de DL-EPR: (a) seção transversal; (b) seção longitudinal.



(a)

(b)

Figura 6 - Amostras na condição H1150 observadas após ensaio de DL-EPR: (a) Alto S; (b) baixo S.

As amostras H1150 e H1150D estão sensibilizadas pela formação de carbeto de cromo intergranulares. Os dois aços possuem adição de Nb, mas os teores presentes não são suficientes para proteger totalmente contra sensibilização. Outro aspecto importante da microestrutura nas amostras H1150 e H1150D é a presença de austenita reversa, que se forma na temperatura de revenido e é retida no resfriamento até a temperatura ambiente. A Fig. 7 mostra a variação da fração volumétrica de austenita com os tratamentos térmicos no aço com alto teor de S, conforme determinado por medidas magnéticas.

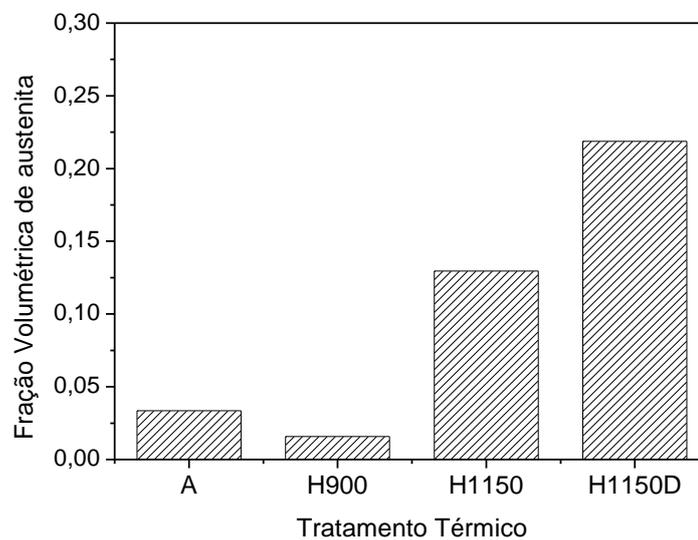


Figura 7 - Fração volumétrica de austenita no aço AS (alto S).

A Figura 8 mostra como varia o potencial de pite médio ( $E_{Pite}$ ) medido nos ensaios de polarização em solução 3,5% NaCl em função do tratamento térmico. O aço com baixo teor de S apresenta-se superior em todas as condições de tratamento térmico. A Figura 9 mostra uma comparação das curvas de polarização das amostras AS e BS solubilizadas (condição A),

onde a diferença pode ser atribuída à influência deletéria da maior presença de sulfetos na amostra AS. A Fig. 10 mostra os pites de corrosão se nucleando em partículas de sulfeto na amostra AS solubilizada (condição A) após o ensaio de polarização cíclica em solução 3,5%NaCl. Os sulfetos MnS são locais preferenciais para nucleação de pites, como também já foram inclusive observado no ensaio de DL-EPR (Figura 5).

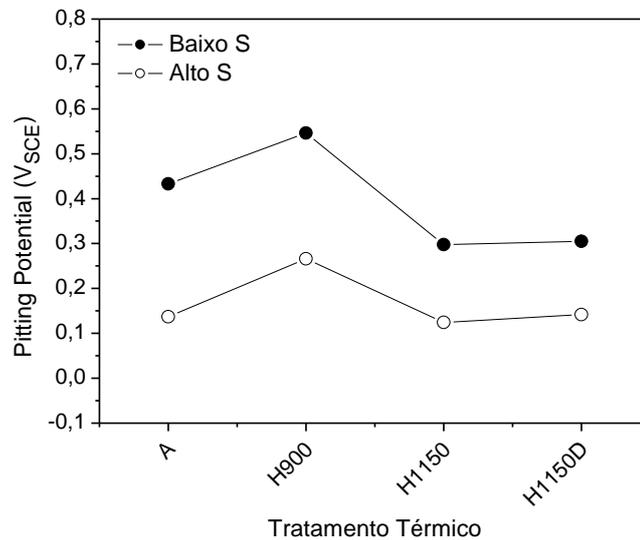


Figura 8 - Variação do potencial de pites em função do tratamento térmico.

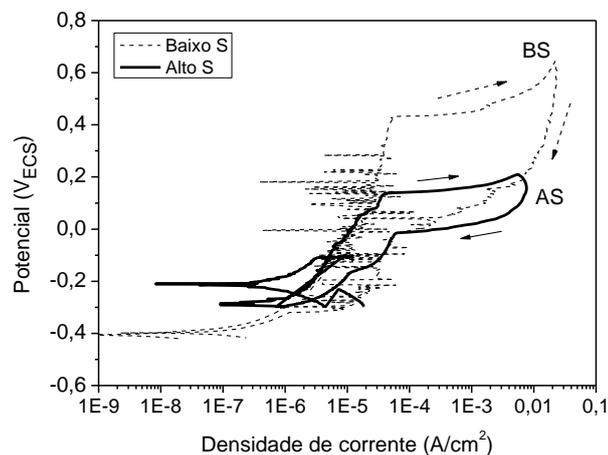


Figura 9 – Comparação das curvas de polarização cíclica em solução 3,5%NaCl dos aços com alto S (AS) e baixo S (BS) na condição A (solubilizado).

Outro aspecto interessante dos ensaios de polarização cíclica em solução de 3,5%NaCl é revelado pela observação das superfícies das amostras em microscópio após os ensaios. As amostras das condições A e H900 apresentam pites arredondados, como mostrado na Fig.

11(a), enquanto as amostras H1150 e H1150D, que possuem elevado grau de sensitização, apresentam pites em conjunto com ataque intergranular, como mostrado na Fig. 11(b).

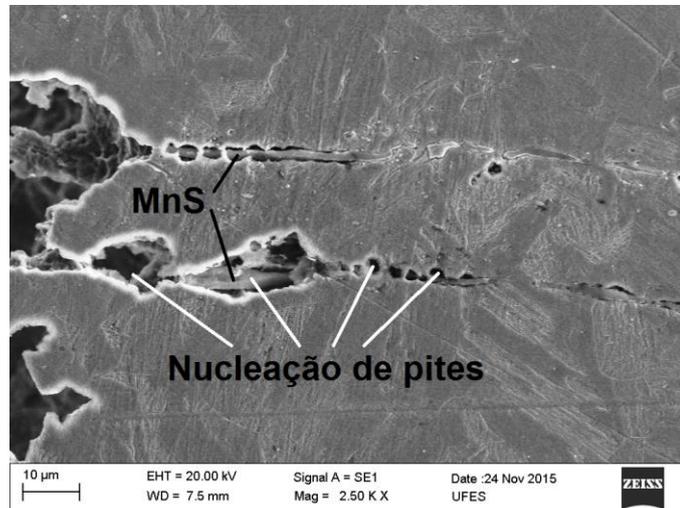
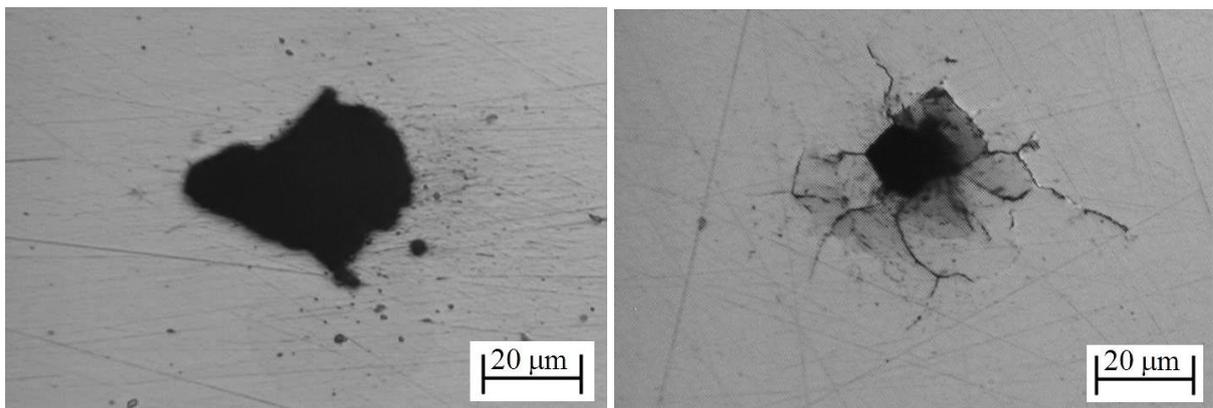


Figura 10 – Nucleação de pites em sulfetos de manganês.



(a)

(b)

Figura 11: Morfologia dos pites após ensaio de polarização cíclica em solução 3,5%NaCl: (a) AS – condição A; (b) AS – condição H1150.

## Conclusões

Dois aços 17-4PH com diferentes teores de enxofre (0,001% e 0,029%) foram comparados por ensaios de corrosão e análise microestrutural. As principais conclusões são:

- O grau de sensitização medido pelo ensaio de DL-EPR do aço de alto enxofre foi significativamente superior ao do aço com baixo S nas condições de tratamento térmico A

(solubilizado) e H900. A diferença se deve principalmente ao ataque preferencial em torno dos sulfetos de Mn durante o ensaio de DL-EPR em solução 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0,01M KSCN.

- Nas condições de tratamento térmico H1150 e H1150D os aços de alto e baixo enxofre apresentam elevados graus de sensitização com intensa corrosão intergranular.

- Nos ensaios de corrosão por pites por polarização cíclica em solução 3,5% NaCl constatou-se que o potencial de pites dos aços com alto enxofre é significativamente menor do que nos aços com baixo S. As partículas de MnS agem como pontos de nucleação de pites, conforme observado nas amostras em microscópio eletrônico após os ensaios.

### Referências bibliográficas

---

- (1) LI, P., CAI, Q.-Z., WEI, B.-K., ZHANG, X.-Z., Effect of aging temperature on erosion corrosion behaviour of 17-4PH stainless steel in dilute sulphuric acid solution, *J. Iron Steel Res. Int.*, v. 13, n. 5, p.73–78, 2006.
- (2) RAJ, S,V, GHOSN, L.J., LERCH, B.A., HEBSUR, M., COSGIFF, L.M., FEDOR, J., Mechanical properties of 17-4PH stainless steel foam panels, *Mater. Sci. Eng.*, v. A 456, n. 1–2, p, 305–316, 2007.
- (3) WANG, J., ZOU, H., LI, C., QIU, S., SHEN B.-Y, The effect of microstructural evolution on hardening behaviour of 17-4PH stainless steel in long-term aging at 350°C, *Mater. Charact.* v.57, n. 4–5, p.274-280, 2006.
- (4) TAVARES, S.S.M., PARDAL, J.M., SCANDIAN, C, DA SILVA, F.J., MENEZES, C.A.B., D'ÁVILA, C. Failure analysis of PSV springs of 17-4PH stainless steel, *Eng. Fail. Anal.* v. 16, 1757–1764, 2009.
- (5). TAVARES S.S.M, DA SILVA, F.J, SCANDIAN, C, DA SILVA, G,F, DE ABREU, H.F.G., Microstructure and intergranular corrosion resistance of UNS S17400 (17-4PH) stainless steel, *Corrosion Science* v. 52, p 3835-3839, 2010.
- (6) ASTM A564-13, Standard Specification for Hot-Rolled and Cold-Finished Age-Hardening Stainless Steel Bars and Shapes, ASTM International, 2013.
- (7) RYAN, M. P., WILLIAMS, D.E., CHATER, R.J., HUTTON, B.M., Why stainless steels corrodes?, *Nature*, v. 415, p.770-774, February 2002
- (8) MENG, Q., FRANKEL, G.S., COLIN, H.O.,GOSS S.H., Stainless-steel corrosion and MnS inclusions, *Nature*, v. 424, p, 389-390, July 2003.
- (9) CULLITY, B.D. , GRAHAM, C.D., *Introduciton to Magnetic Materials*, 2<sup>nd</sup> Edition, Ed. Willey, 2008, p. 568.