



ANÁLISE COMPARATIVA DE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO APLICADAS AO AÇO SUPERDUPLEX ASTM UNS S32750¹

Débora Francielle Dias²

Marília Garcia Diniz³

José Joaquim Carneiro Barbosa⁴

Delfim Fernandes Soares⁴

Resumo

Os aços inoxidáveis superduplex são aços de última geração que possuem elevados teores de cromo, molibdênio e nitrogênio. Nos últimos anos a sua utilização tem aumentado como resultado da combinação de elevada resistência mecânica, excelente resistência à corrosão e boa soldabilidade. Caracteriza-se por apresentar estrutura bifásica, constituída de proporções praticamente iguais de ferrita e austenita devido à distribuição controlada dos elementos alfa-gênicos e gama-gênicos. O presente trabalho teve como objetivo a comparação entre diferentes técnicas de caracterização metalúrgica aplicadas ao aço inoxidável superduplex ASTM UNS S32750, cuja composição química corresponde a 25% Cr, 7% Ni e 4% Mo. As técnicas comparadas foram as de metalografia convencional, por ataques químico e eletrolítico, metalografia colorida *color etching* e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram estabelecidos metodologia e procedimentos para a realização das referidas técnicas e seus resultados foram comparados. Dentre as técnicas utilizadas a de melhores resultados foi a de metalografia por “color etching”, pois permitiu a identificação das fases presentes, incluindo excelente definição de fronteiras / contornos de grãos, geometrias, distribuição e cores características.

Palavras-chave: Aço superduplex; Técnicas metalográficas; Metalografia colorida.

COMPARATIVE ANALYSIS OF CHARACTERIZATION TECHNIQUES APPLIED TO SUPERDUPLEX STEEL ASTM UNS S32750¹

Abstract

The superduplex stainless steels have high levels of chromium, molybdenum and nitrogen. In recent years its use has increased as a result of the combination of high mechanical strength, excellent corrosion resistance and good weldability. It is characterized by presenting two-phase structure, consisting of nearly equal proportions of ferrite and austenite due to the controlled distribution of elements alpha-generics and gamma-generics. This study compares different characterization techniques applied to the stainless steel UNS S32750 ASTM superduplex, whose chemical composition is 25% Cr, 7% Ni and 4% Mo. The techniques were compared to conventional metallography, chemical attacks and electrolyte, color etching and scanning electron microscopy (SEM). Were established methodology and procedures for these techniques and their results were compared. Better results were obtained with color etching because it allowed the identification of phases, including excellent definition of borders / boundaries of grains, geometry, layout and color characteristics.

Keywords: Superduplex steel; Metallographic techniques; Color metallography.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ.

³ DSc, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ.

⁴ Professor Auxiliar, Universidade do Minho, Portugal.



1 INTRODUÇÃO

O interesse pelos aços da família duplex cresce gradativamente com a necessidade de aplicações na indústria petrolífera, devido às suas propriedades de resistência à corrosão em ambientes ácidos, clorados, aliadas às boas propriedades mecânicas. São empregados em locais onde as condições de trabalho são bastante severas, tais como bombas para indústria de extração de petróleo, elementos estruturais de plataformas, equipamentos da indústria química, dentre outras.⁽¹⁾

Os aços inoxidáveis duplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo, contendo até 0.30% em peso de nitrogênio na forma atômica, que apresentam microestruturas bifásicas compostas por uma matriz ferrítica e pela fase austenítica precipitada com morfologia geralmente arredondada. A concentração volumétrica de ferrita aproxima-se de 50% ± 5% para um material corretamente balanceado do ponto de vista microestrutural. A resistência equivalente à corrosão por pite (PREn – *Pitting Resistance Equivalent number*)⁽²⁾ dos aços inoxidáveis duplex varia de 35 a 40 e suas aplicações são limitadas em função dessa propriedade. O PREn é um conceito teórico que classifica os aços inoxidáveis em duplex e superduplex, através da análise de composição química que indica os teores dos principais elementos constituintes desses aços, conforme a equação (1.0):

$$PREn = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N \geq 40,0 \dots \dots (1.0)$$

onde os elementos químicos estão em peso percentual (%peso).

Assim, os aços inoxidáveis com PREn acima de 40 são considerados superduplex. Por conseguinte, os aços inoxidáveis superduplex, além de reunirem todos os pré-requisitos dos aços inoxidáveis duplex, possuem uma resistência equivalente à corrosão por pite (PREn) maior, o que significa que esses materiais resistem mais a ataques químicos, principalmente aqueles provocados por solução aquosas contendo íons halogênios (elementos pertencentes à família 7A da tabela periódica), destacando-se dentre eles o íon cloreto, muito freqüente na água do mar.

As características mecânicas dessa categoria de material são relativamente altas (quando comparados a outros tipos de aço), isto é, apresentam limite de escoamento superior a 480 MPa e limite de resistência à ruptura superior a 650MPa, com alongamento de 25% mínimo.

Devido a esses fatores, essas ligas ferrosas são comumente utilizadas como elementos estruturais e componentes rotativos nas plataformas de exploração de petróleo em mar aberto. Aços inoxidáveis que apresentam elevadas características mecânicas e bom comportamento à corrosão por pite não são muito comuns, uma vez que os inoxidáveis austeníticos e austeno-ferríticos possuem moderada resistência à corrosão e propriedades mecânicas relativamente pobres, e os aços inoxidáveis martensíticos exibem propriedades contrárias às dos aços acima citados, o mesmo acontecendo para os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação.⁽³⁾

Este trabalho teve como objetivo a investigação e a análise comparativa dos resultados das aplicações das diferentes técnicas para caracterização microestrutural para o aço inoxidável superduplex definido pela norma ASTM 479-06A. Foram utilizadas técnicas de metalografia convencional, a metalografia colorida (*color etching*) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), pois são técnicas que normalmente apresentam excelentes resultados quando são utilizadas para revelar a microestrutura dos aços.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram retiradas duas amostras com 6 cm de comprimento e 2cm de largura de uma peça que foi fabricada à partir de uma barra comercial de aço inoxidável superduplex conhecido pelas especificações UNS S32750 – conformado a quente com requisitos API 6A e ISO 15156 pela nomenclatura UNS, ASTM 479 – 06A segundo a norma ASTM.⁽⁴⁾ A preparação metalográfica sucedeu-se por meio de lixas metalográficas nas seqüências que variaram de 180 mesh até 1.200 mesh. Para tal utilizou-se Máquina Lixadeira Automática, marca Mecapol, modelo P260 (Presi) e velocidade rotacional de 270 rpm. Posteriormente, as amostras foram submetidas às seqüências de polimento em pastas de diamante com granulometrias de 6µm e 1µm processadas em politriz metalográfica, marca Mecapol, modelo P260 (Presi) e velocidade rotacional de 380 rpm.

O ataque químico convencional utilizou uma solução de 50% ácido clorídrico (HCl) e 50% álcool propanol por 10 minutos.

O ataque eletrolítico foi realizado utilizando-se 100 ml de água destilada e 10 g ácido oxálico (H₂C₂O₄), 6 V e 54 A. O tempo de ataque foi de 45 segundos a temperatura ambiente de 25°C. O equipamento utilizado para os experimentos eletroquímicos foi um potenciostato/galvanostato, marca Lectropol, modelo Struers Ataque Eletrolítico e Polimento.

A solução para o ataque químico colorido (“color etching”) foi de 100 ml de água destilada, 20 ml de ácido clorídrico (HCl) e 0.5 g de metabissulfito de potássio – reagente Behara. Os experimentos para color etching utilizaram tempos de ataque de 90 s.

Para as análises microestruturais e captura de imagens, foi utilizado um microscópio óptico da marca Carl Zeiss, modelo Axiotech 100HD, G/180116. Imagens foram obtidas com a utilização de uma câmera fotográfica Canon, modelo Canon PowerShot G3 e de um fotômetro da marca Canon G3 Adpter Tube Bayonet, acoplados ao microscópio.

O MEV foi realizado no equipamento NANOSEM 200 (FEI), marca EDAX Ametek – operando a 20 kV e 80 µA. A superfície do aço foi analisada somente polida.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 exemplifica os resultados obtidos para o ataque químico considerado “convencional” ou mais comumente aplicados para aços em geral. Observa-se que o ataque com essa solução revelou a microestrutura, porém com um contraste de fases pouco evidente. Os contornos de grãos não foram bem destacados pelo ataque e, além disso, o baixo contraste obtido não permitiu uma adequada caracterização das fases presentes, isto é, a efetiva identificação das fases ferrita e austenita. As imagens obtidas através do ataque químico convencional poderiam sofrer etapas de análise e processamento digital de imagens para aumento de contraste e observação das fases presentes, entretanto espera-se que a técnica metalográfica evite ao máximo um posterior tratamento digital das imagens.



Figura 1 – Aspecto microestrutural obtido para ataque químico convencional – 200x.

A Figura 2 exemplifica as imagens obtidas referentes às micrografias do material, após ser atacado eletroliticamente. Observa-se que o ataque revelou a microestrutura com contraste um pouco mais acentuado que o obtido pelo ataque com a solução de 50% HCl e 50% álcool propanol, assim como os contornos entre as fases. Esse resultado já era em parte esperado, uma vez que o ataque eletrolítico é comumente empregado no estudo da microestrutura de aços inoxidáveis diversos. Além disso, o ataque eletrolítico utilizando o hidróxido de sódio é recomendado como método padrão pela norma ASTM A 923-08 para detectar fases intermetálicas deletérias em aços inoxidáveis duplex. Como o eletrólito utilizado nesta etapa do trabalho não foi o recomendado pela norma, não se pode afirmar com certeza de que o material analisado não esteja afetado pela presença de fases deletérias, entretanto isso pode ser considerado um indício da ausência de intermetálicos prejudiciais ao comportamento mecânico do material. A presença de duas fases pode ser distinguida pelo olho humano, mas ainda não é adequada para a análise e processamento digital de imagens, conforme mostra o histograma monomodal (Figura 3) para uma imagem submetida ao ataque eletrolítico e que exemplifica todas as demais imagens obtidas neste ataque. Comportamento idêntico para histogramas foi obtido para as imagens do ataque químico convencional.

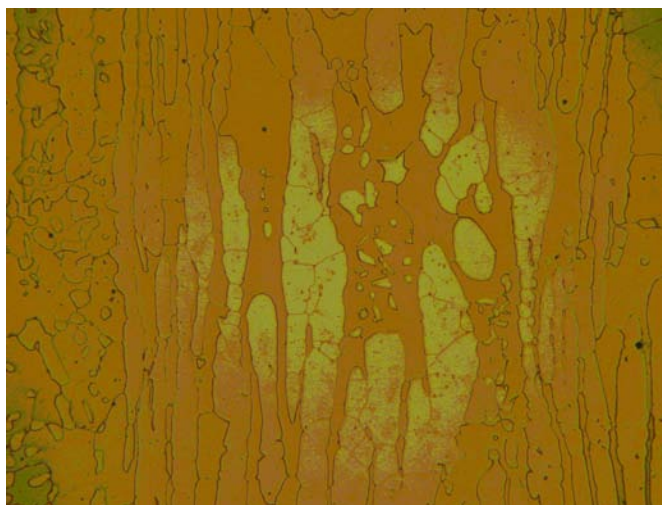


Figura 2 – Aspecto microestrutural obtido para ataque eletrolítico – 200x.



Figura 3 – Imagem micrográfica obtida pelo ataque (esquerda) e seu respectivo histograma (direita) para o aço inoxidável superduplex UNS S32750 – foram obtidos para ataques convencional e eletrolítico.

A Figura 4 exemplifica as imagens obtidas da microestrutura após o ataque com o reagente de Behara, com tempo de ataque de 90 segundos. Nestas micrografias, os grãos de ferrita apresentam uma coloração variada característica típica dos ataques coloridos realizados com reagentes que depositam filmes de sulfetos na superfície das amostras. O crescimento dos filmes de sulfeto é sensível à orientação cristalográfica dos grãos, além do tempo de ataque.⁽⁵⁾

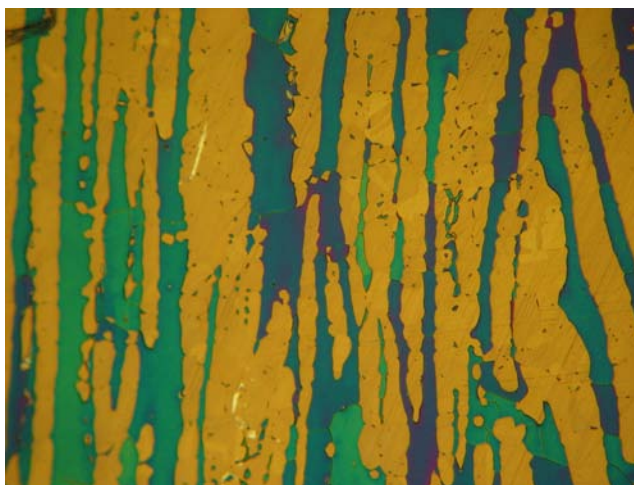


Figura 4 - Aspecto microestrutural obtido para ataque reagente Behara 90 segundos – 200x. A fase com tons de verde-azulado é ferrita. O reagente não colore a fase austenita.

Baseando-se nas informações do Metals Handbook⁽⁶⁾ e alguns trabalhos envolvendo caracterização de aços do tipo duplex,⁽¹⁾ espera-se que a fase ferrita seja a identificada pela coloração mais escura (tons variando entre o marrom, alaranjado, verde e azul) e a fase austenita pela tonalidade mais clara. Nos aspectos obtidos (Figura 4) a fase austenita tem uma pigmentação bege / amarelada devido a intensidade de luz utilizada no microscópio óptico para a obtenção das imagens. O ataque colorido mostrou-se a técnica mais apropriada para a obtenção de aspectos microestruturais com excelente contraste entre as fases ferrita e austenita, muito embora esta observação seja qualitativa, uma vez que não foram gerados histogramas para estas referidas imagens. As cores variaram entre as nuances do verde escuro ao azulado para a fase ferrita e as tonalidades mais claras para a fase

austenita. Estas variações de cores são provocadas por modificações na espessura e integridade da camada de óxidos que recobre a superfície do material e suas interações com o feixe de luz incidente do microscópio, além da influência da orientação cristalográfica dos grãos. A técnica, além de permitir a obtenção de imagens onde os contornos entre as fases são mais nítidos, também permite a caracterização de grãos ferríticos e austeníticos, o que os demais ataques não explicitavam.

A Figura 5 exemplifica as imagens obtidas no MEV de uma região (modo elétrons retroespalhados – BSE) da superfície da amostra somente polida.

O modo de análise por elétrons retroespalhados no MEV permite a observação da superfície do material com realce de diferenças de peso atômico de elementos presentes no mesmo, através de diferenças de tons de cinza, uma vez que regiões ricas em elementos de maior número atômico apresentam-se mais escuras, ao contrário das regiões mais ricas em elementos de menor peso atômico que se apresentam mais claras.⁽⁷⁾ Uma observação qualitativa mostra que, as imagens obtidas apresentam uma levíssima diferença de tonalidade entre as duas fases presentes no material (baixo contraste), o que dificulta muito a caracterização efetiva das mesmas.

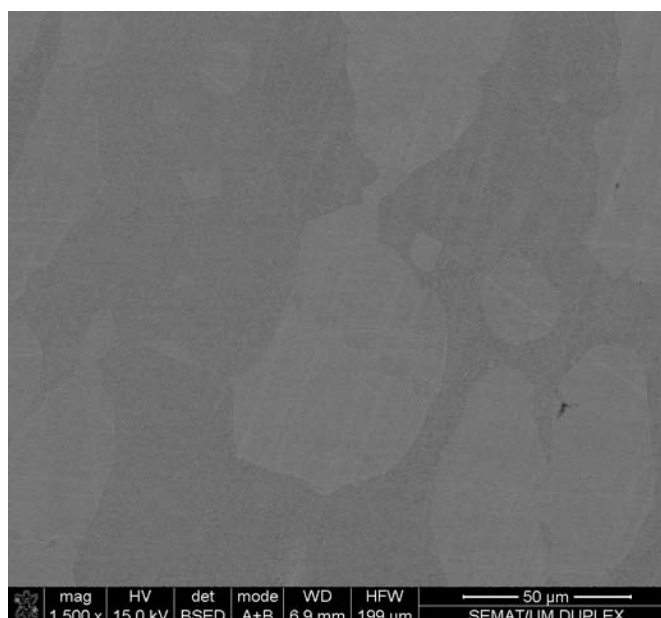


Figura 5 – Microestrutura obtida em MEV, modo BSE (elétrons retroespalhados), 1.500X.

5 CONCLUSÃO

Dentre as diversas técnicas de caracterização existentes para revelação de aspectos microestruturais de materiais metálicos, as que foram empregadas neste processo de investigação consistiram na metalografia convencional, a metalografia colorida e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A metalografia convencional foi dividida em duas diferentes técnicas denominadas ataques eletrolítico e químico. A metalografia colorida consistiu somente na técnica de ataque colorido (*color etching*), e finalmente o MEV que foi realizado com a superfície somente polida.

Pode-se concluir que o ataque químico convencional revelou a microestrutura, porém com um contraste de fases pouco evidente. Os contornos de grãos das fases presentes não foram bem destacados pelo ataque e, além disso, a falta de contraste



não permitiu uma adequada caracterização das mesmas, isto é, a identificação das fases ferrita e austenita.

O ataque eletrolítico revelou a microestrutura com contraste um pouco mais acentuado que o obtido pelo ataque químico convencional, assim como os contornos (fronteiras) entre as fases. No entanto, este também não permitiu uma adequada caracterização, uma vez que não permitiu identificação de quem era fase ferrita ou austenita no material.

O modo de análise por elétrons retroespalhados (BSE – backscattered electrons) no MEV mostrou que as micrografias obtidas apresentaram pequena diferença de tonalidade entre as duas fases presentes no material, o que dificulta o processo de caracterização do mesmo através da imagem.

O ataque colorido com o reagente Behara (técnica do *color etching*) mostrou-se a técnica mais apropriada para a obtenção de aspectos microestruturais do material analisado com excelente contraste entre as fases ferrita e austenita. Essas fases apresentam cores bem distintas e características, que variaram entre as nuances do do verde escuro / azul para a fase ferrita e as tonalidades mais claras para a fase austenita.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPERJ pelo suporte financeiro através do edital E-26/110.157/2007, o Projeto ERASMUS MUNDUS e a Universidade do Minho.

REFERÊNCIAS

- 1 MARTINS, MARCELO; Caracterização Microestrutural-Mecânica e Resistência à Corrosão de Aço Superduplex ASTM A890/A890M Grau 6A, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2006.
- 2 MERELLO, R.; BOTANA, F.J.; BOTELLA, J.; MATRES, M.V.; MARCOS, M. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels. *Corrosion Science*. v.45, p.909-921, 2003.
- 3 STREICHER, M. A., *Stainless Steels: Past, Present and Future*. In: *Proceedings of the Stainless Steel'77 conference*, London, September 26 – 27, p. 1 – 34, 1977.
- 4 TRANSCONTROL; Especificação de Engenharia: Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750 – Conformado a Quente com Requisitos API 6 A e ISO 15156. Elaborado por Alessandra A. Lins e aprovado por Renato Ferreira; Emitido 03 de Setembro de 2007.
- 5 VUROBI, SELAUÇO & MITSUYUKI, OSVALDO; Técnicas Metalográficas para Caracterização Microestrutural dos Aços; 2º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais – 14 a 18 de Agosto de 2008.
- 6 METALS HANDBOOK. v.9, Chapter Color Metallography, USA: ASM (American Society for Metals) p.230, 1992.
- 7 OLIVEIRA, L. F.; Projeto de Graduação de 04 de janeiro de 2001, Metodologia para avaliação de fraturas em componentes metálicos; Departamento de Engenharia Mecânica, UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2001.