



AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO SUPER-DUPLEX ASTM A789 EM AMBIENTES AGRESSIVOS¹

Erika de Faria Gusmão²
Viviane Monteiro Azambuja³
Dilson Silva Santos⁴

Resumo

O aço inoxidável super-duplex ASTM A789 (SAF 2507), fabricado e fornecido pela Sandvick, foi estudado com o intuito de avaliar suas propriedades físicas e mecânicas em diferentes meios agressivos. A microestrutura do aço foi observada através de um microscópio ótico (MO) e sua composição química por um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Foram obtidas curvas de polarização anódica para o aço em soluções de NaCl 3,5%, H₂SO₄ 0,1mol/L e Água do Mar Natural, com o objetivo de se obter informações sobre o filme passivo e determinar as condições destes ataques corrosivos nessa classe de aço. Também foram executados testes de microdureza para o referente aço.

Palavras-chave: Aço super-duplex; Corrosão; Pite; Microestrutura.

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL ASTM A789 IN AGGRESSIVE ENVIRONMENTS

Abstract

The super duplex stainless steel ASTM A789 (SAF 2507), manufactured and supplied by Sandvick, was studied in order to assess their physical and mechanical properties in different aggressive environment. The microstructure of the steel was observed by an optical microscope (OM) and its chemical composition by a scanning electron microscope (SEM). Anodic polarization curves were obtained in solutions of NaCl 3.5%, H₂SO₄ 0.1mol/l and Natural Seawater, in order to obtain information on the passive film and determine the conditions of corrosive attacks in this class of steel. Microhardness tests of this steel were also carried out.

Key words: Super duplex stainless steel; Corrosion; Pitting; Microstructure.

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

² Graduanda em Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo – IFES, gusmao.erika@gmail.com.

³ Profª.Drª. docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal do Espírito Santo – PROPEMM/IFES, viviane@ifes.edu.br.

⁴ Prof.D.Sc. docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro – PEMM/UFRJ/COPPE, dilson@metalmat.ufrj.br.



1 INTRODUÇÃO

A corrosão é observada em materiais metálicos e não metálicos. Ela se refere à deterioração, química ou eletroquímica aliada ou não a esforços mecânicos, que confere ao material a perda de suas qualidades essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade e ductilidade. O produto de corrosão formado é extremamente pobre destas propriedades.^(1,2)

A corrosão dos aços inoxidáveis possui a particularidade de apresentar o fenômeno de passivação quando expostos aos meios oxidantes. Na passivação ocorre a formação de uma película muito fina, freqüentemente invisível e aderente, que protege a superfície do aço do meio corrosivo.

A corrosão por pite é do tipo localizada e direcional que perfura a camada passiva penetrando no material. É um caso extremo de deterioração, onde áreas muito pequenas da superfície metálica são atacadas enquanto o restante da superfície permanece inalterado. Os pites são pontos de concentração de tensão, podendo servir de início para trincas. Podem também diminuir a resistência total ou penetrar no material completamente de modo a causar a fuga de gases ou líquidos contidos. São bastante perigosos, pois podem apresentar um diâmetro pequeno na superfície e uma profundidade difícil de ser determinada (Figura 1 e 2)

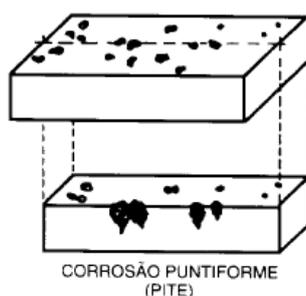


Figura 1. Exemplificação de uma peça que sofreu corrosão por pite.⁽¹⁾

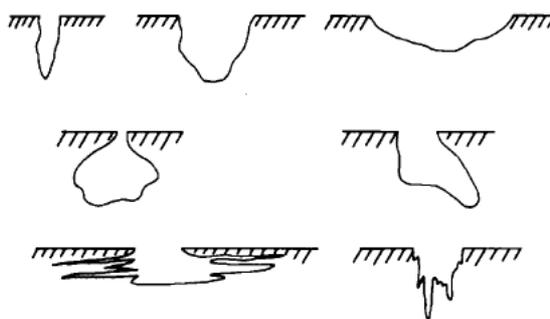


Figura 2. Várias formas de pite, segundo a ASTM.⁽¹⁾

A corrosão puntiforme é de difícil detecção, pois as áreas de ocorrência são bem pequenas e sua manifestação não pode ser prevista facilmente. Um método de detecção experimental é a determinação de potencial de pite. Esse potencial é determinado pela curva de polarização de metais ou ligas que apresentam camada passiva.

Há muitas usinas químicas e petroquímicas que necessitam de aços que possuam uma grande resistência a corrosão além de resistência mecânica. Os aços carbonos apesar de possuírem uma boa resistência mecânica, não satisfazem quanto à resistência a corrosão. Os aços inoxidáveis atendem nesses casos, porém os do tipo

austeníticos, que possuem uma boa resistência à corrosão, apresentam deficiência na resistência mecânica e os ferríticos, que apresentam melhora nesse quesito, falham em resistência a corrosão. Logo, os aços inoxidáveis super-duplex, por possuírem aproximadamente iguais proporções de ferrita e austenita na microestrutura, são uma excelente alternativa para os projetos em engenharia.

O estudo da corrosão tem a finalidade de um controle efetivo e conseqüente ganho econômico, já que se evita as paradas para manutenção dos equipamentos e substituição de componentes mecânicos, por causa do desgaste pela corrosão.

O objetivo desse trabalho foi estudar as propriedades físicas e mecânicas do aço inoxidável super-duplex, fabricado e fornecido pela Sandvick, SAF 2507, sob condições agressivas.

Para isso serão analisadas as mudanças das suas características microestruturais, através da técnica de microscopia eletrônica, além da montagem do gráfico de potencial versus densidade de corrente em determinadas condições específicas de ensaio eletroquímico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção e Preparação das Amostras

A amostra de aço inoxidável super-duplex, composição descrita pela Tabela 1, foi fabricada e fornecida pela Sandvick, A789 (SAF 2507), em forma de um tubo com 1,8 mm de espessura. Parte do tubo sofreu corte e laminação para serem obtidas amostras quadradas planas menores (aproximadamente 0,5 mm) e outra parte ficou como recebida (CR).

Tabela 1. Composição Química da liga comercial SAF 2507.⁽³⁾

C	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	N	P	Si	S
0,03%	25%	61,6%	1,2%	4%	7%	0,3%	0,035%	0,8%	0,015%

Houve a preparação metalográfica das amostras laminadas: as mesmas foram lixadas em lixas d'água de granulação 220 mesh, 320 mesh, 400 mesh, 600 mesh e 1000 mesh, nessa ordem e polidas com pasta de diamante 6 µm, 3 µm e 1 µm.

Foi feita uma solução de Água Régia, a qual foi usada para o ataque químico dos dois tipos de amostra: a CR e a laminada. A amostra CR sofreu ataque de 75 segundos e a amostra laminada de 60 segundos. Após o ataque as amostras foram microestruturalmente analisadas usando um Microscópio ótico (MO) da marca Leitz MetalLab 3, localizado no Laboratório de Metalografia do IFES e microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Jeol modelo JSM 6610 equipado com um EDS (energy dispersive x-ray detector), localizados na COPPE/UFRJ.

2.2 Teste de Dureza

Em duas amostras de aço inoxidável super-duplex CR foram feitas cinco medidas de dureza Vickers utilizando uma máquina de dureza WPM HPO 250 e aplicando uma carga de 40 Kgf por 30 segundos.

2.3 Ensaios Eletroquímicos de Polarização

As amostras do aço inoxidável super-duplex laminadas foram submetidas a testes eletroquímicos de polarização anódica, usando um aparelho potenciostato/galvanostato da marca Omnimetra PG39-A. As soluções utilizadas foram de NaCl 3,5% (água do mar sintética), H₂SO₄ 0,1 mol e Água do Mar natural. A última foi recolhida^(4,5) na Baía de Vitória, Vitória/ES por três dias. Para cada solução, foram realizados cinco ensaios.

A Figura 3 mostra as principais curvas de polarização encontradas em sistemas práticos de corrosão.

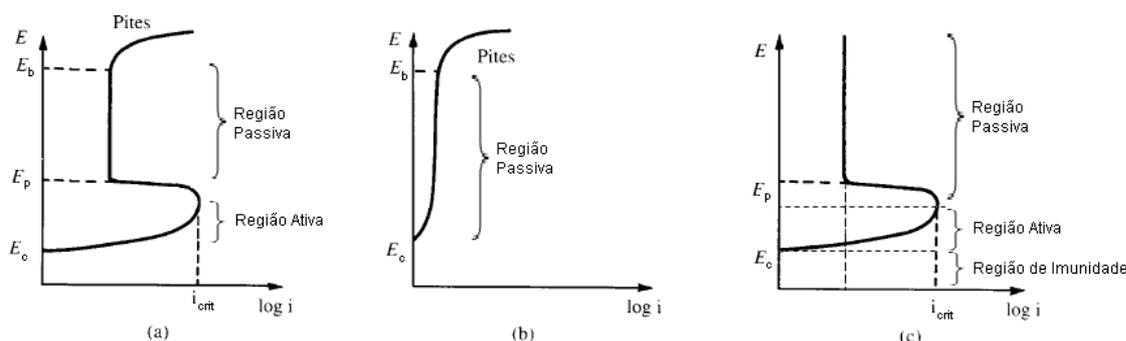


Figura 3. Curvas de polarização clássicas.⁽¹⁾

A Figura 3 (a) é a característica deste trabalho. Observe que no início da curva há um aumento da densidade de corrente (eixo horizontal) com o aumento do potencial até atingir a densidade de corrente crítica (i_{crit}) onde há uma inversão da polaridade. A partir daí a densidade de corrente começa a cair até o potencial no qual a transição passiva para ativa é observada, chamado de potencial de passivação. Nesta região, entre o potencial de passivação e o potencial de pite, há uma estabilidade do filme passivo e o material é considerado passivado ou protegido contra a corrosão. Com presença do cloreto, por exemplo, há um aumento significativo da densidade de corrente quando se atinge E_b , potencial de pite, que significa o rompimento da camada protetora com a consequente corrosão localizada e formação dos pites. A Figura 3 (c) é semelhante a (a), porém ao atingir o potencial de passivação a densidade de corrente permanece constante enquanto o potencial aumenta. Acima do potencial de passivação diz-se que o material está passivado, e que a densidade de corrente não irá mais variar com o aumento de potencial. A Figura 3 (c) não possui potencial de pite, o que significa que a camada passiva que se formou é de composição ou espessura que impede a perfuração puntiforme. A Figura 3 (b) é uma variante da curva (a), onde desde o potencial de corrosão o material encontra-se passivado. Com o aumento da corrente, ocorre a perfuração da camada passiva, ocorrendo a corrosão por pite.

O método para a montagem do sistema para se obter uma curva de polarização anódica potenciodinâmica do aço super-duplex é feito da seguinte maneira: conecta-se o eletrodo de trabalho (amostra), o eletrodo de referência (Hg/HgCl) e o contra-eletrodo (platina) ao aparelho, ligando-o em seguida. Usando o programa PG39-A, faz-se uma rampa de potencial de -2 V a 2 V numa taxa de 1 mV/s no modo potenciostato. Neste modo, também chamado de Pot, se constrói uma rampa de potencial e observa-se a variação da corrente pelo programa.

Foi possível então a obtenção de gráficos de polarização anódica para análise e comparação da resistência à corrosão do aço super-duplex nos meios citados.

3 RESULTADOS

Com as amostras devidamente cortadas, lixadas e polidas, fez-se os testes de dureza Vickers, cuja máquina utilizada para medição está mostrada na Figura 4.

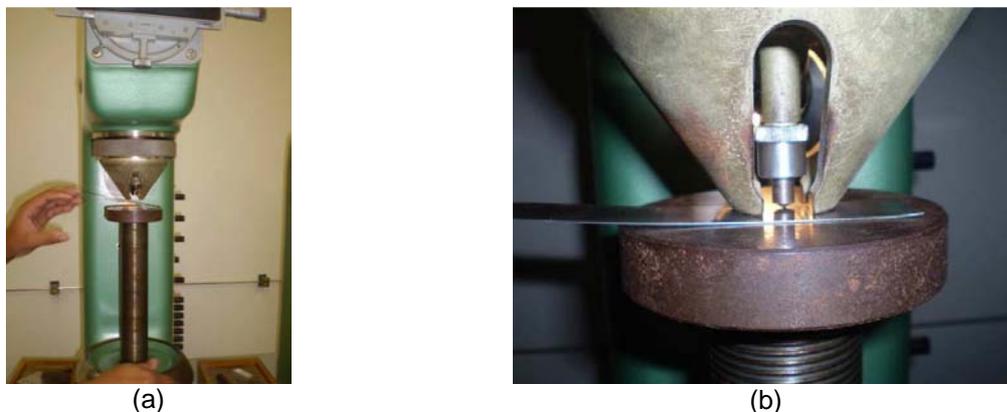


Figura 4. Fotos da Máquina (a) e do ensaio de dureza Vickers (b).

De acordo com as normas de utilização do microdurômetro⁽⁶⁾ obteve-se o valor médio de $609,05 \pm 3,49$ HV para as amostras de aço inoxidável super-duplex CR, com a aplicação de 40 Kgf de carga e com o diâmetro médio de impressão $0,349 \pm 0,001$ mm.

As amostras foram atacadas quimicamente com água régia (3 HCl : 1 HNO₃), para serem realizadas análises microscópicas do aço (Figura 5).



Figura 5. Micrografias óticas do aço super-duplex laminado atacado com água régia. Aumento de (a) 500x e (b) 1.000x.

As micrografias de MEV foram feitas para a amostra de aço inoxidável super-duplex CR na superfície (Figura 6a) e na secção transversal (Figura 6b).

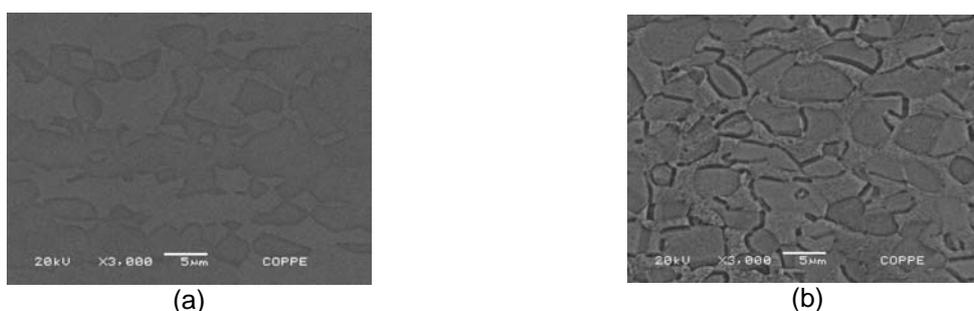


Figura 6. Micrografias da amostra de aço inoxidável super-duplex CR obtidas por MEV. Superfície (a) e secção transversal (b) da amostra com aumento de 3.000x.

O MEV estava equipado com um EDS, equipamento de análise química pontual. A Figura 7 mostra uma análise desde aparelho feita na amostra CR do aço inoxidável super-duplex.

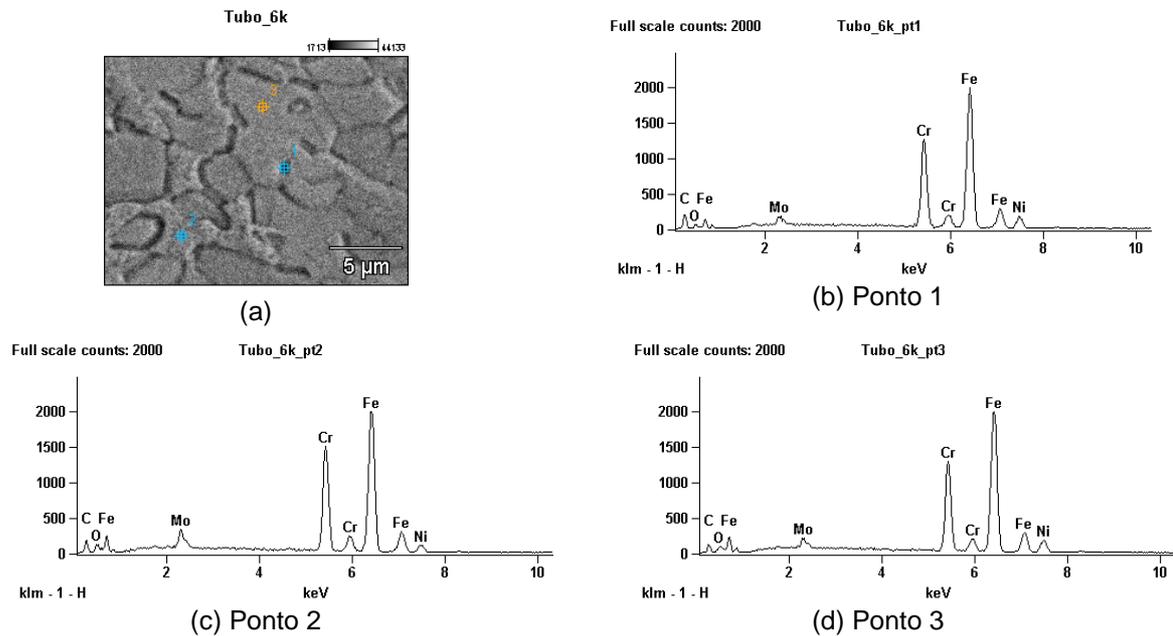


Figura 7. (a)Imagem de MEV da amostra de aço inoxidável super-duplex CR –superfície- e (b), (c) e (d) espectros de EDS dos pontos discriminados na imagem (a).

Com a montagem e execução dos ensaios de corrosão foram obtidas curvas de polarização anódica potenciodinâmicas para as soluções de NaCl 3,5% (água do mar sintética), Água do Mar natural e H₂SO₄ 0,1mol. A partir dos gráficos apresentados na Figura 8 é possível identificar os valores de potenciais de corrosão e de pite para o aço inoxidável super-duplex (Tabela 2).

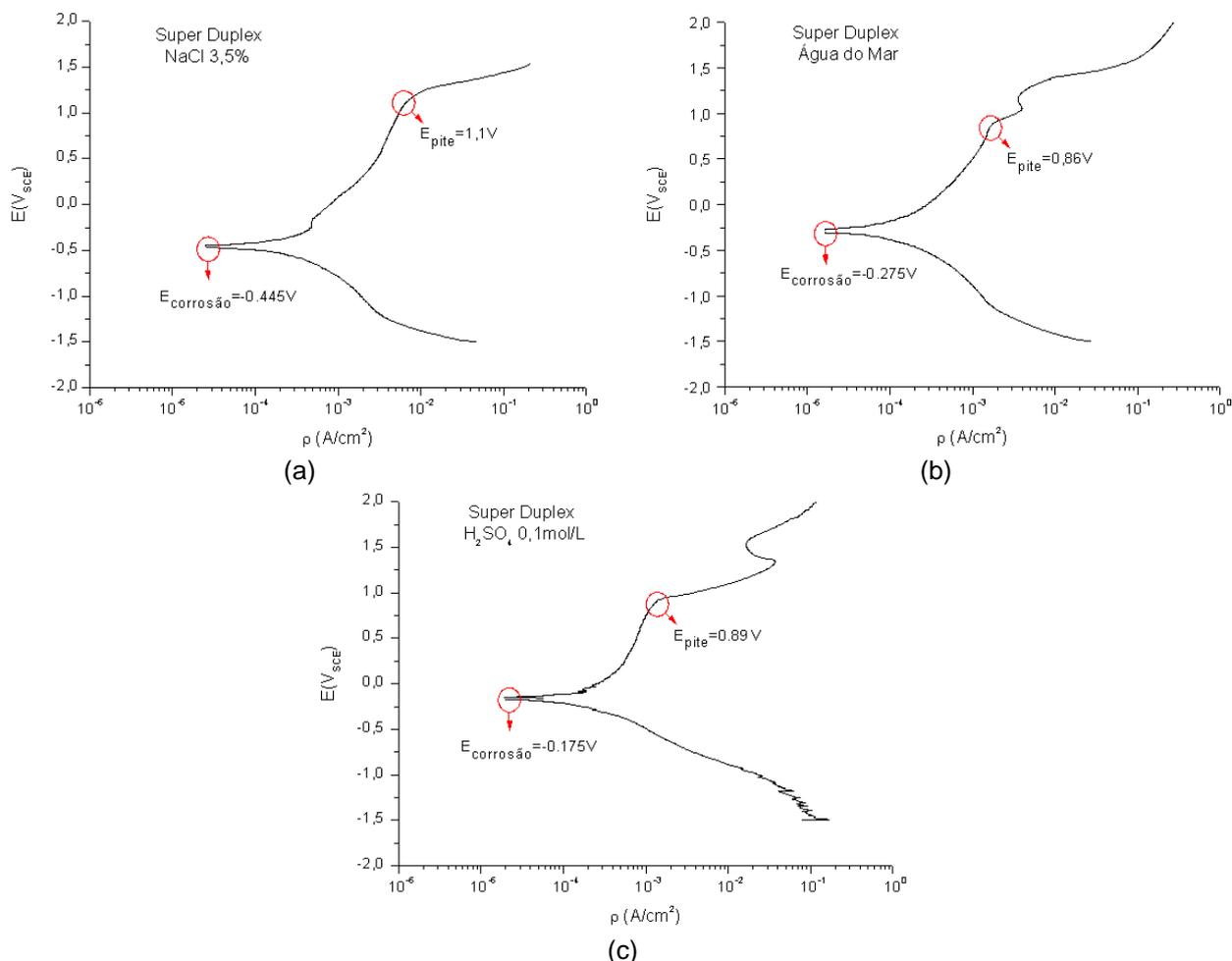


Figura 8. Curvas de polarização anódica potenciodinâmicas para as soluções de (a) NaCl 3,5%, (b) Água do Mar e (c) H₂SO₄ 0,1 mol.

Tabela 2. Valores de potencial de corrosão e pite para as curvas de polarização anódica potenciodinâmicas da Figura 8

	NaCl 3,5%	Água do Mar	H ₂ SO ₄ 0,1mol
Potencial de Corrosão (V)	-0,46 ± 0,01	-0,27 ± 0,01	-0,17 ± 0,02
Potencial de Pite (V)	1,12 ± 0,02	0,89 ± 0,01	0,88 ± 0,01

4 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com o teste de dureza demonstram a alta dureza do material, como visto em Martins e Casteletti.^(7,8)

As Figuras 5 e 6 são micrografias características de aços duplex onde a parte escura é a ferrita (δ) e a parte mais clara é a austenita (γ). Na figura 6 (a) é possível observar os grãos do material seguindo uma orientação, característica de material laminado; já no destaque (b) os grãos de ferrita e austenita são mais arredondados. Observou-se a partir dos espectros de EDS (Figura 7), a presença dos elementos Fe, Cr, Ni e Mo, característicos de aços inoxidáveis super-duplex.⁽⁹⁾

De acordo com as curvas da figura 8 são possíveis as visualizações bem definidas dos potenciais de pite, comportamento típico deste aço quando submetido a meios contendo cloreto.

O gráfico obtido na Figura 8(a) é conferível aos apresentados por Nascimento,⁽¹⁰⁾ Deng⁽¹¹⁾ e Mattos,⁽¹²⁾ que estudaram o comportamento do aço super-duplex ASTM A890 em solução de NaCl 3,5%. Os gráficos obtidos apresentaram densidades de



corrente na faixa de 10^{-3} - 10^{-4} A/cm², enquanto os da literatura 10^{-5} - 10^{-6} A/cm². Essa diferença é devido ao material utilizado neste trabalho ser laminado, enquanto que os das referências foram obtidos por fundição. Logo, pode-se afirmar que a passivação em materiais fundidos é mais fácil e a camada passiva é mais eficiente na proteção dos mesmos. O processo de laminação para a formação dos tubos gerou vários defeitos como discordâncias, lacunas, grãos alongados e tensões internas o que dificultou a formação do filme protetor tornando-o menos resistente à corrosão em comparação com o mesmo aço fundido.

O potencial de pite significa o valor eletroquímico a partir do qual o filme de Cr₂O₃ é quebrado localmente e o material fica exposto ao meio corrosivo.⁽¹³⁾ Quanto maior for esse valor, mais difícil será a perfuração local do filme protetor, e conseqüentemente maior a resistência à formação do pite.

Logo, pela tabela 2, em ambientes com água do mar, seja ela sintética ou não, o aço super-duplex tem maior resistência ao pite do que em H₂SO₄ 0,1 mol/L.

Também é possível perceber, observando a tabela, que o potencial de corrosão para o H₂SO₄ 0,1 mol/L é maior, demonstrando que o aço sofre corrosão em potenciais mais elevados em comparação com meios contendo cloretos. Entretanto, em meios de ácido sulfúrico, esses aços são mais rapidamente perfurados por pite.

5 CONCLUSÃO

A microestrutura austenítica e ferrítica das ligas super-duplex une propriedades que auxiliam o bom comportamento mecânico e físico do material. Os elementos Cr, Mo e N são elementos presentes no aço inoxidável super-duplex que oferecem a resistência à corrosão por pite.

Devido ao alto valor de E_{pite} em meios clorados o aço super-duplex é uma alternativa econômica aos aços inoxidáveis austeníticos de alta liga com 5% a 6% de Mo que possuem alto preço.

Em ambientes com H₂SO₄, o aço inoxidável super-duplex possui alto potencial de corrosão, porém rápida perfuração pelo pite (em comparação com meios clorados).

Os ensaios de polarização anódica para o aço inoxidável super-duplex SAF 2705 laminado em forma de tubo mostrou que a densidade de corrente na passivação é maior do que aqueles observados em amostras fundidas do mesmo aço. O processo de deformação plástica sofrido pelo material estudado dificulta a formação do filme passivo nos mesmos.

Agradecimentos

Agradeço aos Laboratórios da COPPE/UFRJ, UFES E IFES pelo auxílio nos experimentos e a FACITEC pela providência da bolsa e apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª ed. Editora LTC. Rio de Janeiro, 1996
- 2 RAMANATHAN, L.V. *Corrosão e seu controle*. Editora Hemus. São Paulo, SP. 1978.
- 3 *Sandvik SAF 2507. Seamless tube and pipe, Catálogo, 2005.*
- 4 CETESB. *Guia de coleta e preservação de amostras de água*. 1ª ed. São Paulo, 1987. P. 155.
- 5 COGERH. *Recomendações e cuidados na coleta de amostras de água*. Informe técnico n.º.02, 1ª ed. Fortaleza, 2001. P. 20.

- 6 UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. Laboratório de Resistência dos Materiais. *Dureza Vickers*. Disponível em: <<http://www.lrm.ufjf.br/pdf/13vickers.pdf>>. Acesso em: 6 jan 2009.
- 7 MARTINS, M., CASTELETTI, L.C. *Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure*. Materials Characterization, 2008. Volume 55, Issue 3, 2005. P. 225-233.
- 8 MARTINS, M., CASTELETTI, L.C., HARA, P.L.T. *Caracterização microestrutural do aço inoxidável super-duplex ASTM A 890 GRAU 6A*. 12^o CONAF – Congresso de Fundação, 2005. São Paulo/SP. Disponível em: <<http://www.fundinox.com.br/imagens/publishing/conaf2005.pdf>>. Acesso em: 2 de abril de 2010.
- 9 TECHNICAL MARKETING RESSOURCES, IMO A – INTERNATIONAL MOLYBDENIUM ASSOCIATION. *Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels*. Ed.Revisada 2001. Disponível em: <<http://www.tmrstainless.com>>. Acesso em: 16 de agosto de 2009.
- 10 NASCIMENTO, A.M., IERARDI, M.C.F., KINA, A.Y., TAVARES, S.S.M. Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steels in 3.5%NaCl solution. Materials Characterization, 2008.
- 11 DENG, B., JIANG, Y., GONG, J., ZHONG, C., GAO, J., LI, J. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. *Electrochimica Acta* 53 ,2008. p. 5220-5225.
- 12 MATTOS, E., NETO, M. Avaliação do comportamento anódico do aço inoxidável austenítico AISI 304L em solução de H₂SO₄ 0,1M e NaCl 3,5%p. Trabalho de conclusão de curso (Tecnólogo em Siderurgia) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, Vitória, 2008.
- 13 MARTINS, M., CASTELETTI, L.C., HARA, P.L.T. Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super-duplex ASTM A890 GR 6A. 59^o Congresso da ABM, 2004. São Paulo/SP. Disponível em: <www.fundinox.com.br/imagens/publishing/59congressodaabm.pdf>. Acesso em: 16 de agosto de 2009.