

EFEITO DO ENVELHECIMENTO A 475°C NA MICROESTRUTURA E CORROSÃO POR PITE DO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 (SAF 2205)¹

Rodrigo Magnabosco²
Daniele Bruno³

Resumo

Os aços inoxidáveis dúplex são utilizados onde é necessária resistência mecânica combinada a resistência à corrosão. No entanto, a 475°C a ferrita presente pode se decompor gerando fase alfa linha enriquecida em cromo, causando alteração de propriedades. Assim, o presente trabalho estuda a influência de envelhecimento a 475°C na dureza e resistência à corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803. Corpos-de-prova foram envelhecidos a 475°C entre 2 h e 1032 h, para a obtenção de diferentes frações volumétricas de fase alfa linha na estrutura do aço. Foram realizadas medidas de dureza Vickers com carga de 0,5 kg, e para a caracterização microestrutural foi utilizado o ataque com reativo de Behara modificado. Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos em 0,6M NaCl, partindo do potencial de circuito aberto, realizando varredura contínua e ascendente do potencial, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s, revertendo o sentido de varredura em 1 mA/cm². O efeito do envelhecimento a 475°C na caracterização microestrutural do aço inoxidável dúplex após ataques metalográficos não mostra indícios de formação de fase alfa linha; no entanto, foi possível verificar a presença desta fase pelo aumento de dureza após envelhecimento. Os tratamentos térmicos de envelhecimento a partir de 12 h provocam redução de potencial de pite quando comparados à amostra solubilizada; contudo, há sensível redução na capacidade de repassivação de pites formados já nas amostras envelhecidas por 2 h, e estas duas ocorrências provavelmente provêm da redução do teor de Cr da ferrita necessária à formação de fase alfa linha. A decomposição espinodal tem indícios também na não restituição da resistência à corrosão por pite com progresso do envelhecimento, já que grande parte do Cr inicialmente presente na ferrita foi utilizado na formação de fase alfa linha, não estando disponível para ser redistribuído pela ferrita restante.

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex; UNS S31803; Alfa linha; Corrosão por pite; Decomposição espinodal.

EFFECT OF 475°C AGING ON MICROSTRUCTURE AND PITTING CORROSION RESISTANCE OF UNS S31803 (SAF 2205) DUPLEX STAINLESS STEEL

Abstract

Duplex stainless steels were used in applications that demand higher mechanical strength and corrosion resistance. However, the ferrite phase can decompose in chromium-rich alpha prime phase at 475°C, causing changes in mechanical properties and mechanical behavior. This work evaluates the influence of 475°C aging on hardness and pitting corrosion resistance of UNS S31803 duplex stainless steel. Specimens were aged from 2 h to 1032 h at 475°C to obtain different alpha prime volume fractions. Vickers microhardness measurements were performed using a 0,5 kg load, and metallographic characterization was done by optical microscopy over Behara etched surfaces. Cyclic potentiodynamic polarization curves were conducted in 0.6 M NaCl, starting at open-circuit potential at 1 mV/s, with scan reversal at 1 mA/cm². Optical microscopy can not indicate the alpha prime during aging. It was found a reduction of pitting potential after 12 h of aging; however, pit repassivation was not observed just after 2 h of aging; those occurrences are probably related to the reduction in Cr content of ferrite during alpha prime formation. Spinodal decomposition occurrence is also indicated by the absence of corrosion resistance restitution with increasing aging times, which indicates that Cr was used in alpha prime formation, being not available to be redistributed in the remaining Cr-impoverished ferrite.

Key words: Duplex stainless steel; UNS S31803; Alpha prime; Pitting corrosion; Spinodal decomposition.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrimagn@fei.edu.br

³ Aluna do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, daniele_bruno@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex são freqüentemente utilizados em aplicações onde é necessária grande resistência mecânica combinada a resistência à corrosão.^[1-7] O UNS S31803 (ou SAF 2205), apresentando composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N - 0,02% C,^[6] tem limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316^[2]) e resistência à corrosão superior a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono. A estrutura típica é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco.^[5]

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, ou determinadas seqüências de tratamento térmico ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto alteração de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a formação de fase sigma, ou como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando também austenita secundária, ou através da precipitação a partir da austenita e ferrita presentes. Já a 475°C, a ferrita presente pode se decompor em fase α rica em ferro e fase alfa linha (α') enriquecida em cromo.^[8,9]

De modo geral, afirma-se que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do "índice de pite", dado normalmente por $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$. Quando da precipitação de fases ricas em cromo (como σ e α'), a presença de regiões pobres neste elemento é fator preponderante na perda de resistência à formação de pites.^[8,9]

A decomposição espinodal da ferrita de aços solubilizados em α e α' influencia fortemente o comportamento de aços inoxidáveis dúplex, notadamente devido a endurecimento por partículas finamente dispersas de α' na ferrita original, e a redução de tenacidade por esta provocada.^[8]

Em estudo sobre a influência da precipitação de fase α' na resistência à corrosão por pite de diversos aços dúplex, envelhecidos a 475°C por 100 horas, constatou-se que a presença desta fase diminui sensivelmente a resistência à corrosão por pite de todos os aços estudados (UR35N, UR45N, UR50, AV2205 e 3RE60).^[10]

Trabalho recente^[11] destaca que a formação de fase α' em aços inoxidáveis dúplex semelhantes ao UNS S31803 se dá por decomposição espinodal da ferrita, considerando-se aços que originalmente apresentavam frações volumétricas semelhantes de α e γ , e que estes foram envelhecidos a 475°C por 1000 h, sendo o principal indicativo desta formação a ocorrência de fase α' coerente com a ferrita presente e finamente dispersa nesta fase original, sendo possível distinguir α e α' apenas por microscopia eletrônica de transmissão. Neste envelhecimento de 1000h, todavia, não se observou alteração na austenita presente no material. O artigo^[11] indica alta susceptibilidade a corrosão localizada do aço envelhecido a 475°C por 1000h, devido as flutuações de teor de cromo no interior dos grãos de ferrita, causada pela decomposição espinodal desta em α e α' .

Assim, justifica-se neste trabalho a compreensão da evolução da decomposição espinodal da ferrita em α e α' no aço UNS S31803 em função do tempo de

envelhecimento a 475°C, e sua influência na resistência à corrosão por pite e no endurecimento sofrido pelo aço.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O material em estudo foi adquirido como chapa laminada a quente de 3 mm de espessura, recebendo posteriormente tratamento térmico de solubilização a 1120°C por 30 minutos, atingindo dureza de 256 HB. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 1

Tabela 1: composição química (% massa) do aço em estudo.

| Cr | Ni | Mo | N | C | Mn | Si | P | S | Fe |
|------|------|------|-------|-------|-----|------|-------|-------|---------|
| 22,2 | 5,70 | 2,98 | 0,161 | 0,016 | 1,6 | 0,44 | 0,020 | 0,001 | balanço |

A partir do material na condição solubilizada, corpos-de-prova foram envelhecidos a 475°C por 2 h, 12 h, 24 h, 48 h, 96 h, 576 h, 768 h e 1032 h, esperando-se a obtenção de diferentes frações volumétricas de fase α' na estrutura do aço.

As amostras foram então embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova para análise metalográfica, medição de microdureza e ensaios eletroquímicos, onde a superfície de observação corresponde à seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação.

Os corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 500 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de diâmetros 6 μm , 3 μm e 1 μm , sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico absoluto. Para a revelação da microestrutura utilizou-se o reativo de Behara modificado, cuja composição é 20 ml de ácido clorídrico, 80 ml de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfato de potássio; a esta solução de estoque, foram adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas em microscópio LEICA DMLM para identificação das fases presentes.

Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos em solução de 0,6M de cloreto de sódio (NaCl) mantida a $22 \pm 1^\circ\text{C}$. A polarização teve início após 5 minutos de imersão, partindo do potencial de circuito aberto, realizando uma varredura contínua, ocorrendo a reversão do sentido de varredura quando atingida a densidade de corrente anódica de 10^{-3} A/cm^2 , com velocidade de varredura de 1mV/s.

As amostras preparadas metalograficamente, sem ataque, foram submetidas a medidas de dureza num microdurômetro SHIMADZU HMV-2; foram feitas 50 medidas por condição de tratamento térmico com carga de 0,5kg (4,903 N).

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Na Figura 1 são apresentadas as microestruturas obtidas por microscopia óptica após ataque de Behara para a amostra solubilizada e para a amostra envelhecida por 576 h a 475°C, confirmando a impossibilidade de identificação da decomposição espinodal da ferrita original em α e α' por microscopia óptica, sendo identificadas apenas as fases austenita (clara) e ferrita (escura). Os demais tempos de envelhecimento apresentam caracterização por microscopia óptica semelhante àquela apresentada nas micrografias da Figura 1.

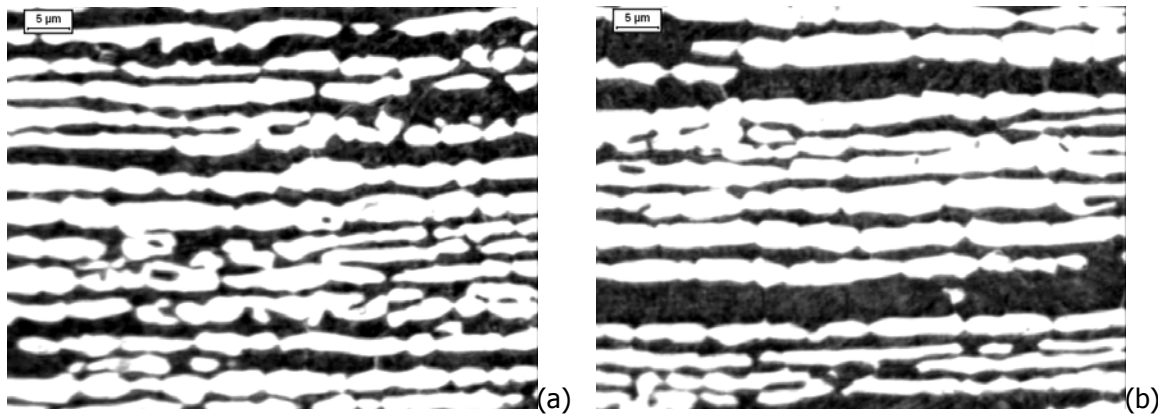


Figura 1. Microscopia óptica após ataque de Behara para a amostra solubilizada (a) e para a amostra envelhecida por 576 h a 475°C (b), sendo identificadas apenas as fases austenita (clara) e ferrita (escura).

As curvas de polarização potenciodinâmica típicas para as amostras solubilizada e envelhecidas por 12 h e 576 h a 475°C encontram-se na Figura 2. Apesar da provável ocorrência de pites instáveis na amostra solubilizada, caracterizados pelas descontinuidades na curva de polarização desta amostra, as densidades de corrente registradas na polarização são baixas até que se atinja o potencial de pite, de aproximadamente $1,1 \pm 0,1 V_{ECS}$, e se nota também a rápida repassivação dos pites formados, indicando a excelente resistência à corrosão por pite nesta condição de tratamento térmico. Vale lembrar que os pites formados na amostra solubilizada provavelmente são resultado da maior facilidade de quebra localizada da película passiva nestes potenciais devido à evolução de oxigênio, com a formação de pites ocorrendo na interface tripla metal/gás/solução, como já discutido em trabalho anterior de um dos autores.^[12]

Já a amostra envelhecida por 12 h a 475°C, apesar de apresentar potencial de pite próximo ao da amostra solubilizada, tem no trecho passivo maior densidade de corrente, que é mantida mesmo após a reversão de potencial, caracterizando a não repassivação dos pites formados. Ainda na Figura 2, nota-se que maiores tempos de envelhecimento levam a drástica redução do potencial de pite.

Na Figura 3 pode-se observar o comportamento do potencial de pite e da dureza das amostras em função do tempo de envelhecimento a 475°C. A formação de fase α' fica indiretamente evidenciada pelo aumento de dureza com relação à amostra solubilizada já em 2 h de envelhecimento, mas a redução no potencial de pite só é considerável para envelhecimentos que ocorram por mais de 12 h a 475°C.

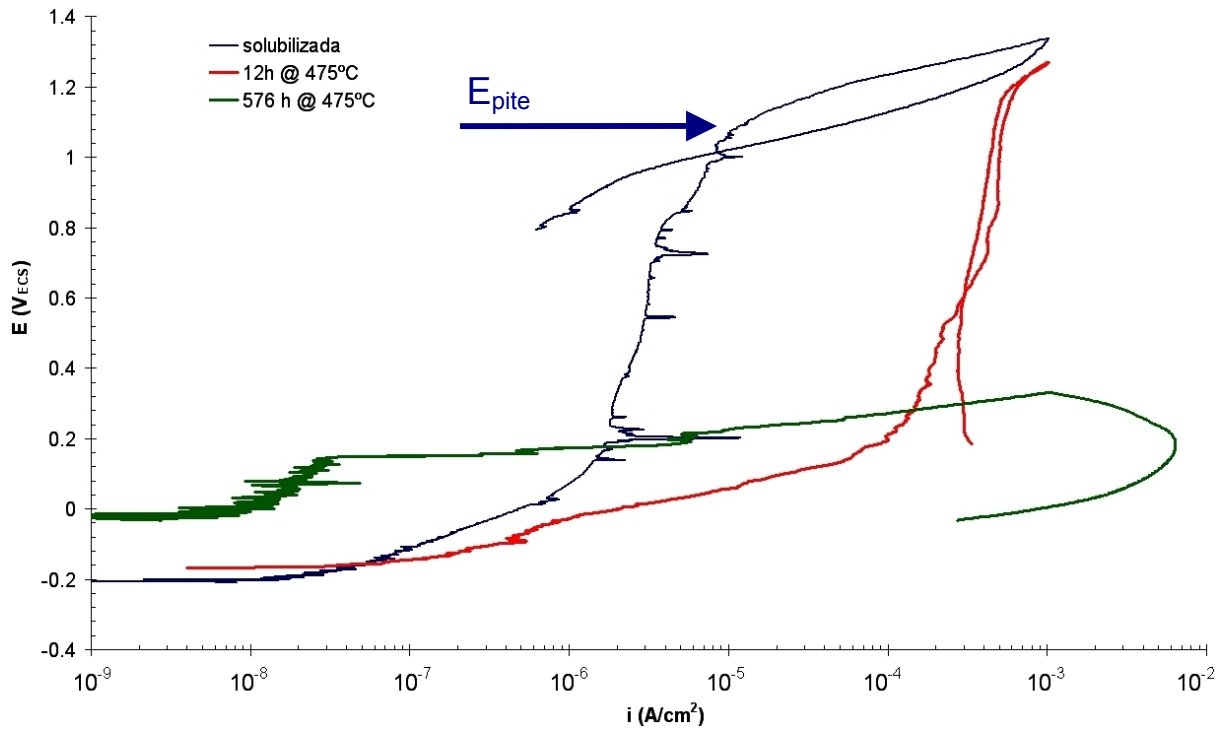


Figura 2. Curvas de polarização potenciodinâmica típicas para as amostras solubilizada e envelhecidas por 12 h e 576 h a 475°C. A seta indica o potencial de pite (E_{pite}) da amostra solubilizada.

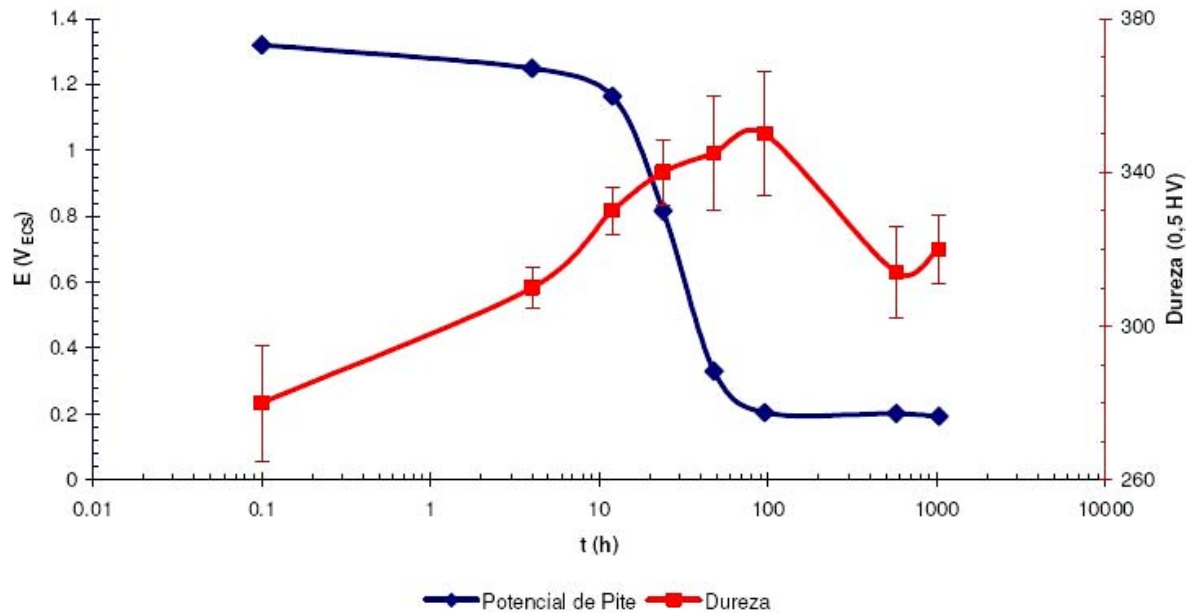


Figura 3. Potencial de pite em solução 0,6M NaCl e dureza das amostras em função do tempo de envelhecimento a 475°C. O tempo de 0,1 h representa as amostras solubilizadas.

4 DISCUSSÃO

Apesar de não se ter evidências da decomposição espinodal da ferrita original em ferrita rica em ferro (fase α) e ferrita rica em cromo (fase α') através de análise metalográfica (Figura 1), esta transformação de fase é indiretamente indicada pelo aumento de dureza observado a partir de 2 h de envelhecimento a 475°C (Figura 3). De fato, a formação finamente dispersa de fase α' pode levar a aumento de dureza, atingindo-se o máximo de endurecimento em 96 h de envelhecimento, provavelmente quando a decomposição espinodal se completa. Além disso, outra evidência desta formação é a diminuição de dureza a partir deste máximo, provavelmente relacionado ao coalescimento da fase α' inicialmente formada.

Outro indício da formação de fase α' , rica em Cr, é a alteração do comportamento eletroquímico do aço em função do tempo de envelhecimento a 475°C. A primeira evidência de redução do teor de Cr em solução sólida na ferrita é o aumento da densidade de corrente observado no trecho passivo para a amostra envelhecida por 12 h (Figura 2), o que sugere a redução do poder protetor da película passiva. Outro indício desta redução do poder protetor causado pelo empobrecimento em Cr é a incapacidade de repassivação dos pites formados durante a polarização. Todavia, este início de decomposição espinodal não reduziu o potencial de pite para tempos de envelhecimento de até 12 h.

Quando o máximo de dureza é atingido após 96 h de envelhecimento (Figura 3), o potencial de pite medido é drasticamente reduzido. Isto pode ser resultado inicialmente do máximo empobrecimento em Cr da fase α devido a máxima formação de α' neste instante; a película passiva sobre a fase α , pobre em Cr neste caso, apresentaria o menor poder protetivo, facilitando a quebra localizada da película passiva e a nucleação de pites. Estes, quando formados, crescem dissolvendo a fase α .

A formação de fases α e α' em equilíbrio pode também ser constatada pela não restituição da resistência à corrosão por pite com progresso do envelhecimento, já que grande parte do Cr inicialmente presente na ferrita foi utilizado na formação de fase α' , não estando disponível para ser redistribuído pela fase α presente.

5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- O efeito do envelhecimento a 475°C na caracterização microestrutural do aço inoxidável dúplex UNS S31803 por microscopia óptica não mostra indícios de formação de fase α' ; no entanto, foi possível verificar a presença desta fase pelo aumento de dureza após envelhecimento.
- Os tratamentos térmicos de envelhecimento a partir de 12 h a 475°C do aço inoxidável dúplex UNS S31803 provocam redução de potencial de pite quando comparados à amostra solubilizada, e há sensível redução na capacidade de repassivação de pites formados já nas amostras envelhecidas por 2h a 475°C. Estas duas ocorrências provavelmente se dão devido à redução do teor de Cr da ferrita necessária à formação de fase α' .
- A formação de fases α e α' tem indícios também na não restituição da resistência à corrosão por pite com progresso do envelhecimento, já que grande parte do Cr inicialmente presente na ferrita foi utilizado na formação de fase α' , não estando disponível para ser redistribuído pela fase α presente.

REFERÊNCIAS

- 1 POTGIETER, J. H. Influence of σ phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steels. *British corrosion journal* v. 27 n. 3 1992 p. 219-23.
- 2 ERBING M. L.; GROTH H. L, L'acciaio inossidabile, 2 10-3, 1993.
- 3 ECKENROD J. J.; PINNOW K. E., "Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel", *New developments in stainless steel technology*, Detroit, 77-87, 1984.
- 4 NORDSTRÖM J.; RUNG B., L'acciaio inossidabile, 2 7-12, 1995.
- 5 LEFFLER B., "Alloy 2205 for marine chemical tankers", *Materials performance*, 60-3 (Abr) 1990.
- 6 NILSSON J. O., "Super duplex stainless steels", *Materials science and technology*, 8 685-700, (Ago) 1992.
- 7 SRIRAM, R.; TROMANS, D., *Corrosion* v. 45 n. 10 out. 1989 p. 804-10.
- 8 SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: *Duplex stainless steels – conference proceedings*. ASM Metals Park : Ohio 1982 p. 693-756.
- 9 MAGNABOSCO R., "Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)", Tese (Doutorado em Engenharia), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 1995, 181 p.
- 10 URA, M. M.; PADILHA, A. F.; ALONSO, N. Influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex. 1º Congresso Internacional da ABM, São Paulo, 1994 v. 8 p. 337-49.
- 11 IACOVELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. *Corrosion Science*, 47 (2005): p. 909.
- 12 MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel. *Corrosion*, v. 61, n. 2, February 2005, p. 130-6.