



# INFLUÊNCIA DO W NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E TENACIDADE DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDÚPLEX<sup>1</sup>

*Kioshy Santos de Assis<sup>2</sup>  
Flávio Vieira Vasques de Sousa<sup>3</sup>  
Marcelo Miranda<sup>4</sup>  
Isabel Cristina Margarit Mattos<sup>5</sup>  
João da Cruz Payão Filho<sup>6</sup>  
Oscar Rosa Mattos<sup>6</sup>*

## Resumo

Duas classes de aços inoxidáveis superduplex (UNS S32750 e UNS S32760) foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, para obtenção controlada de diferentes percentuais de fases intermetálicas deletérias. Através de metalografia quantitativa utilizando processamento de imagem (ASTM E1245-03), com auxílio de microscopia óptica e eletrônica de varredura, foi possível identificar e determinar os diferentes percentuais de fase sigma ( $\sigma$ ) obtidos. Foi utilizado o teste de impacto Charpy V (ASTM A923) para avaliar a degradação das propriedades mecânicas, devido à presença de fase  $\sigma$ . Para verificar a resistência a corrosão localizada, as amostras foram submetidas a testes de imersão segundo a norma ASTM G48, método A. A caracterização eletroquímica foi realizada através da norma ISO 12732. O principal objetivo é analisar a influência do tungstênio na cinética de precipitação de fase  $\sigma$  e a influência desta na susceptibilidade a corrosão localizada.

**Palavras-chaves:** Aços UNS S32750 e UNS S32760; Tenacidade ao impacto; Fase sigma; DL-EPR.

## INFLUENCE OF W ON CHEMICAL PROPERTIES AND TOUGHNESS OF SUPERDUPLEX STAINLESS STEELS

### Abstract

Two superduplex stainless steels (UNS S32750 and UNS S32760) were submitted to thermal aging treatments in order to obtain different levels of deleterious intermetallics phases. Through quantitative metallography using optical microscopy and scanning electronic microscopy, these phases were identified, characterized and quantified by image processing (ASTM E1245-03). We used the Charpy V impact test (ASTM A923) to assess the impairment of mechanical properties due to the presence of deleterious phases. To verify the corrosion resistance, specimens were subjected to immersion test according to ASTM G48, Method A. The electrochemical behavior of the materials was characterized with potentiodynamic reactivation, DL-EPR, in accordance with procedures suggested by the ISO 12732. The goal is to verify the influence of tungsten on the kinetics of precipitation of deleterious phases and the susceptibility to localized corrosion.

**Key words:** UNS S32750 and UNS S32760 steels; Impact toughness; Sigma phase; DL-EPR.

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

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista, MSc. Engenheiro-Pesquisador, LNDC.

<sup>3</sup> Químico Industrial, MSc. Químico-Pesquisador, LNDC.

<sup>4</sup> Graduando Engenharia Metalúrgica, Estagiário, LNDC.

<sup>5</sup> Engenheira Química, DSc. Professora, COPPE/UFRJ, LNDC.

<sup>6</sup> Engenheiro Metalurgista, DSc. Professor, COPPE/UFRJ, LNDC.



# 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex (AID) e superdúplex (AID) são austeno-ferríticos, pois têm cerca de 50% de ferrita ( $\delta$ ) e 50% de austenita ( $\gamma$ ). Seus principais elementos de liga são o Cr, Ni, N, Mo Cu e Si, sua resistência à corrosão em presença de íons cloreto até 250°C é similar à dos aços inoxidáveis austeníticos, mas sua resistência mecânica é bem superior e eles são bem mais caros. O elevado custo se deve não só à adição de outros elementos de liga, como também ao processamento mais complexo. Eles, todavia, podem substituir as superligas de níquel em muitas aplicações, com custo bem menor.<sup>(1,2)</sup> A adição de Mo aos AIDSD melhorou bastante a resistência à corrosão localizada e sob tensão, porém acelerou a formação de fases frágeis, como a fase  $\sigma$ . Assim, surgiram os AIDSD com menores teores de Mo e com adições de W, pois este elemento aumenta a resistência à corrosão localizada e reduz a cinética de formação de fase  $\sigma$ .<sup>(3,4)</sup> As Figuras 1 e 2 mostram a influência da composição química dos AIDSD na cinética de precipitação de diferentes fases secundárias.

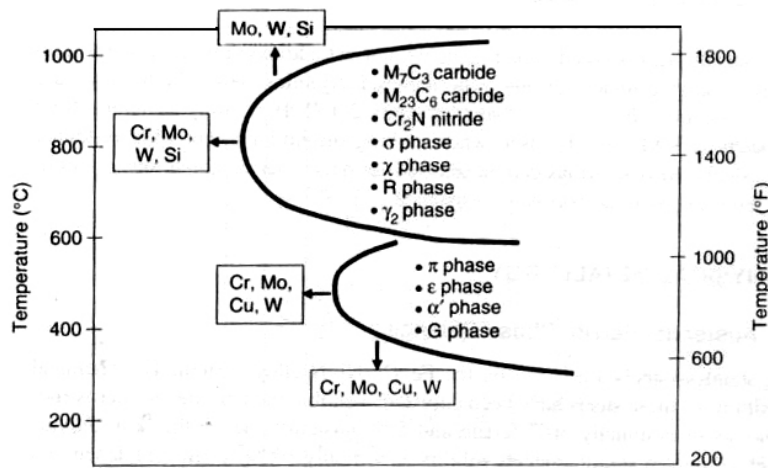


Figura 1: Influência da composição química na cinética de precipitação de fases secundárias em aços inoxidáveis superdúplex.<sup>(2)</sup>

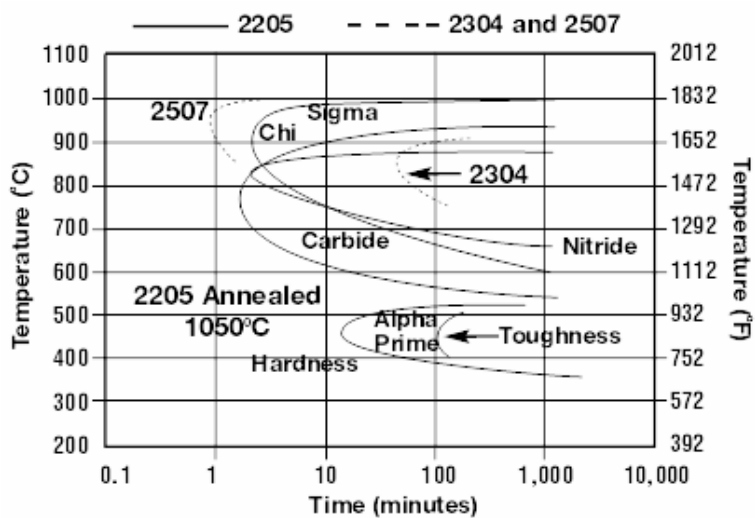


Figura 2: Curvas de precipitação de fases secundárias nos aços inoxidáveis 2205, 2507 e 2304.<sup>(4)</sup>

Das fases secundárias que se formam nos AISD, a mais importante é a  $\sigma$ , pois ela ocorre em grande quantidade entre 600°C e 1.100°C e prejudica muito as propriedades mecânicas (aumenta a dureza e diminui a tenacidade e a ductilidade) e a resistência à corrosão. A fase  $\sigma$ , por ser à base de Fe, Cr, Mo e Si, retira quantidade significativa de Cr e Mo da matriz ferrítica-austenítica, o que instabiliza eletroquimicamente o filme passivo de óxido na presença de eletrólitos ricos em íons Cl<sup>-</sup>, com o conseqüente aumento da corrosão localizada.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais estudados neste trabalho foram tubos de 8" (203,2mm) de diâmetro externo e ¼" (6,35mm) de espessura de AISD UNS S32750 e UNS S32760 (sem e com W, respectivamente). A Tabela 1 mostra as composições químicas especificadas para estes aços.<sup>(5)</sup>

**Tabela 1.** Composições químicas (teor em peso) especificadas dos aços inoxidáveis superdúplex estudados

Aço (UNS)	Composição química (% peso)										
	C*	Mn*	Si*	P*	S*	Cr	Ni	Mo	Cu	N	W
S32750	0,03	1,20	0,80	0,035	0,020	24-26	6-8	3-5	0,5	0,20-0,32	—
S32760	0,03	1,00	1,00	0,030	0,010	24-26	6-8	3-4	0,5-1,0	0,20-0,30	0,5-1,0

(\*) teores máximos permitidos.

A microestrutura dos tubos de AISD foi analisada com microscopia ótica, tanto no sentido longitudinal como no transversal à direção de laminação da chapa empregada na fabricação deles (Figura 3). Para revelar a microestrutura dos tubos, foi feito ataque eletrolítico em solução de NaOH 20%, com 3V por 20s.

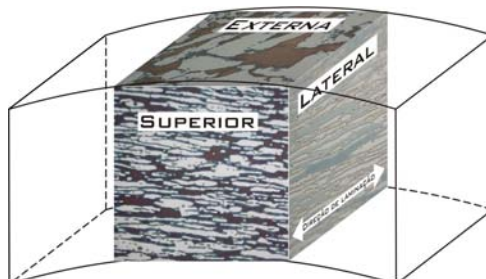


Figura 3: Regiões dos tubos de aços inoxidáveis superdúplex analisadas com microscopia ótica na seção longitudinal (lateral) e transversal (superior) à direção de laminação da chapa empregada em sua fabricação.

Os AISD UNS S32760 e UNS S32750 foram tratados termicamente a diferentes temperaturas e tempos, conforme mostra a Tabela 2. A quantificação da fase  $\sigma$  nos AISD foi feita segundo a norma ASTM E1245-03<sup>(6)</sup> e a tenacidade ao impacto foi avaliada segundo a norma ASTM A923-08.<sup>(7)</sup>

**Tabela 2:** Tratamentos térmicos realizados nos aços inoxidáveis superdúplex

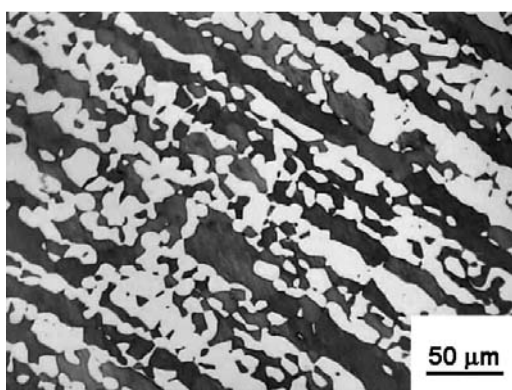
Tratamento térmico	Temperatura [°C]	Tempo [s]
1. Solubilização (S)	1.120	3.600
2. Envelhecimento (E900-5M)	900	300
3. Envelhecimento (E950-10M)	950	600
4. Envelhecimento (E800-30M)	800	1.800
5. Envelhecimento (E900-1H)	900	3.600
6. Envelhecimento (E750-2H)	750	7.200

Číhal et al.<sup>(8)</sup> desenvolveram um método de investigação da ruptura do filme passivo em ambiente agressivo com base na dissolução anódica dentro da varredura catódica. Esta metodologia culminou no surgimento da norma ISO 12732,<sup>(9)</sup> onde a técnica de Reativação Potenciodinâmica Eletroquímica com Duplo Loop (DL-EPR) traz uma proposta analítica eletroquímica de avaliação quantitativa não destrutiva da susceptibilidade à corrosão não uniforme.

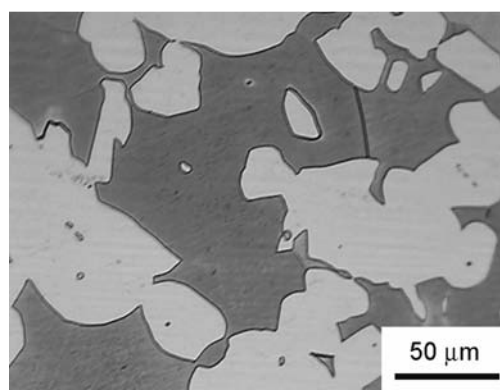
No presente trabalho foi feito ensaio DL-EPR nos AISD em célula de três eletrodos com eletrodo de referência de calomelano saturado e tela de Pt como contra-eletrodo. As condições experimentais foram as determinadas pela norma ISO 12732 com solução de HCl 3M, velocidade de varredura de 0,56mV/s e 700mV de sobretensão. A resistência à corrosão localizada de forma estacionária (diferentemente da DL-EPR, que é potenciodinâmica) dos AISD foi avaliada segundo a norma ASTM G48-03,<sup>(10)</sup> método A (imersão da amostra em solução de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, com ocorrência de pites verificada a cada 24h.); quando ocorria pite neste ensaio, a perda de massa era determinada segundo a norma ASTM G1-03,<sup>(11)</sup>

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

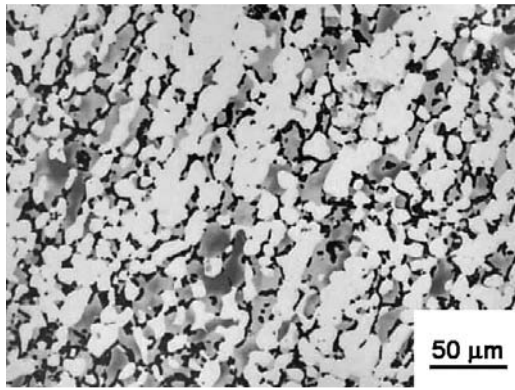
A Figura 4 mostra as microestruturas dos AISD nos estados solubilizados (1.120°C por 1h) e envelhecido (950°C por 10 min). O tratamento térmico de solubilização eliminou por completo a fase  $\sigma$ , conforme se constata nas Figuras 4a e 4b. Este resultado está em consonância com as curvas de cinética de precipitação desta fase, conforme mostram as Figuras 2 e 3 (temperatura de solubilização da fase  $\sigma$  igual ou maior que 1.000°C). Segundo a Figura 2, o W desloca a curva “C” para a esquerda e para cima. Como se vê na Tabela 3, o AISD sem W (UNS S32750) apresenta  $\approx 3\%$  de fase sigma quando tratado a 900°C/5min; o aço AISD com W (UNS S32760), por outro lado, apresentou  $\approx 0,5\%$  quando submetido a este mesmo tratamento térmico, comportamento este que está em desacordo com o mostrado na figura 2. Da mesma forma, os AISD sem e com W apresentaram, respectivamente,  $\approx 14\%$  e  $\approx 5\%$  de fase sigma quando tratados termicamente a 800°C/30min, indicando que a curva “C” de precipitação da fase sigma do aço sem W está à esquerda da curva “C” do aço com W, resultado este que está novamente em desacordo com a tendência mostrada na Figura 2. Para temperaturas baixas e tempos longos de tratamento térmico, o W acelera a formação de fase  $\sigma$ , como pode ser visto na Tabela 3 (tratamento térmico E750-2H). A Figura 5 e a Tabela 3 mostram que existe uma relação clara entre o teor de fase  $\sigma$  e a tenacidade dos AISD: quando aumenta a quantidade de fase  $\sigma$ , cai a energia de impacto Charpy V.



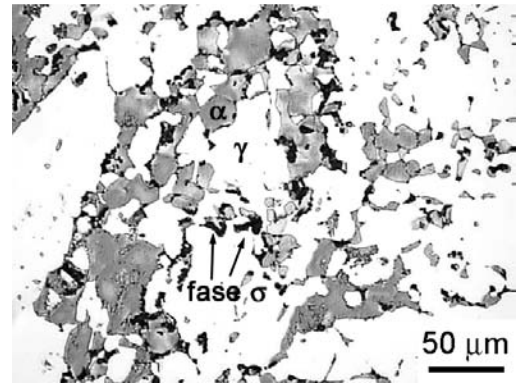
(a) UNS S32750 – solubilizada a 1.120°C/1h



(b) UNS S32760 – solubilizada a 1120°C/1h



(c) UNS S32750 – 950°C/10min



(d) UNS S32760 – 950°C/10min

Figura 4: Microestruturas dos aços inoxidáveis superdúplex UNS S32750 e UNS S32760, obtidas com microscopia ótica. Ataque eletrolítico com solução de NaOH 20% com 3V por 20s.

Tabela 3: Teor de ferrita delta ( $\delta$ ), teor de fase sigma ( $\sigma$ ) e energia de impacto Charpy V dos aços inoxidáveis superdúplex após os diferentes tratamentos térmicos

Tratamento térmico	Aço UNS S32750 (% $\delta$ = 53,05)		Aço UNS S32760 (% $\delta$ = 55,73)	
	Energia Charpy [J]	% de fase $\sigma$	Energia Charpy [J]	% de fase $\sigma$
S	145	0	171	0
E900-5M	35	3,09 ± 0,36	55	0,56 ± 0,08
E950-10M	6	14,21 ± 0,77	27	4,90 ± 0,51
E800-30M	8	10,75 ± 0,97	18	18,74 ± 3,48
E900-1H	4	33,82 ± 1,79	3	34,97 ± 3,52
E750-2H	4	33,66 ± 2,70	2	45,26 ± 3,48

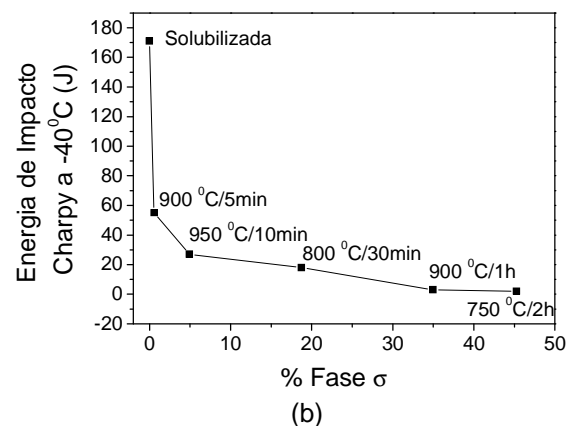
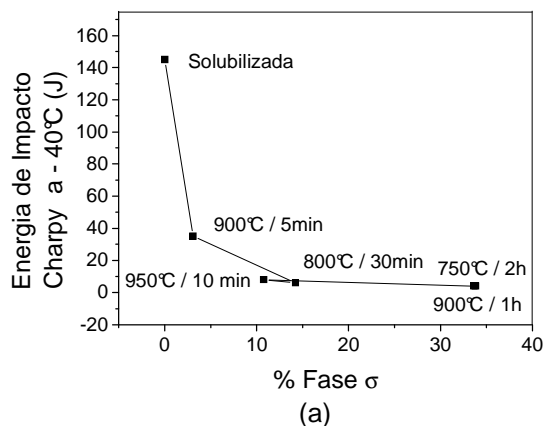
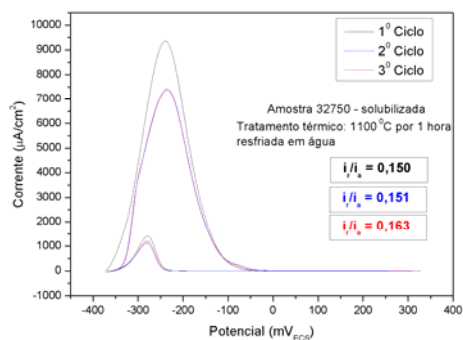


Figura 5: Influência do teor de fase sigma ( $\sigma$ ) na tenacidade ao impacto Charpy V dos aços inoxidáveis superdúplex UNS S32750 (a) e UNS S32760 (b).

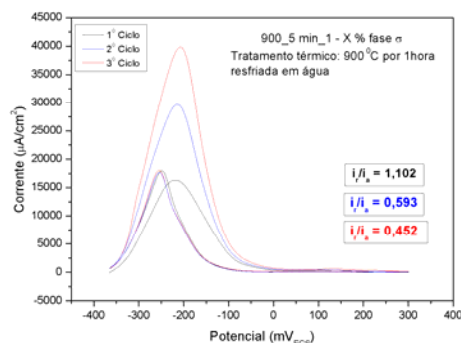
As Figuras 6 e 7 mostram os resultados dos ensaios de corrosão localizada (DL-EPR) realizados nos AISD UNS S32750 e UNS S32760, respectivamente. A Tabela 4 mostra as relações entre as correntes de ativação e de reativação ( $I_r/I_a$ ) e a quantidade de fase sigma ( $\sigma$ ) dos aços inoxidáveis superdúplex sem e com tungstênio (UNS S32750 e UNS S32760, respectivamente) para os diferentes tratamentos térmicos (solubilização e tratamentos térmicos entre 900°C e 950°C). Como se constata nas Figuras 6 e 7 e na tabela 4, há uma faixa de temperaturas onde a corrosão localizada está correlacionada com os resultados de DL-EPR. As relações entre as correntes de reativação e ativação ( $I_r/I_a$ ) obtidas nos tratamentos térmicos E750/2H e E800/30M não foram apresentadas na tabela 4, pois os ensaios



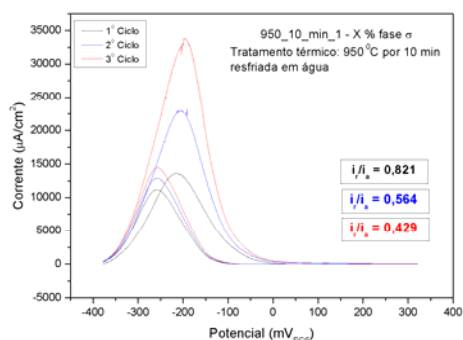
DL-EPR em AISD com estes tratamentos térmicos apresentaram mais de um pico de reativação, não sendo possível, então, escolher o pico correto para avaliação da susceptibilidade à corrosão localizada. Estudos complementares estão sendo feitos no Laboratório de Ensaio Não destrutivos, Corrosão e Soldagem da Universidade Federal do Rio de Janeiro (LNDC) visando identificar os picos corretos de acordo com a microestrutura (carbonitretos de cromo, fase  $\chi$ , fase  $\gamma_2$ , etc.).



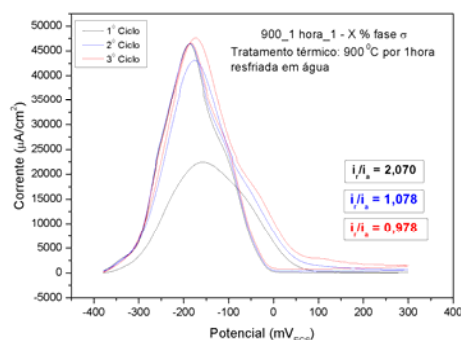
UNS S32750 - solubilizada



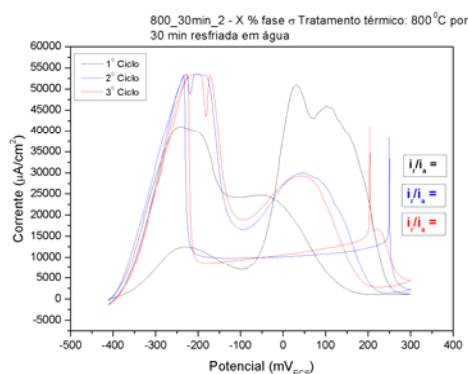
UNS S32750 – 900°C – 5 min



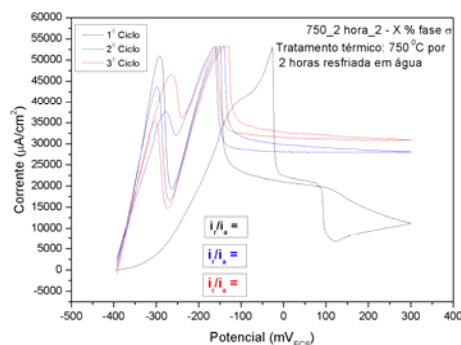
UNS S32750 – 950 – 10 min



UNS S32750 – 900°C – 1h

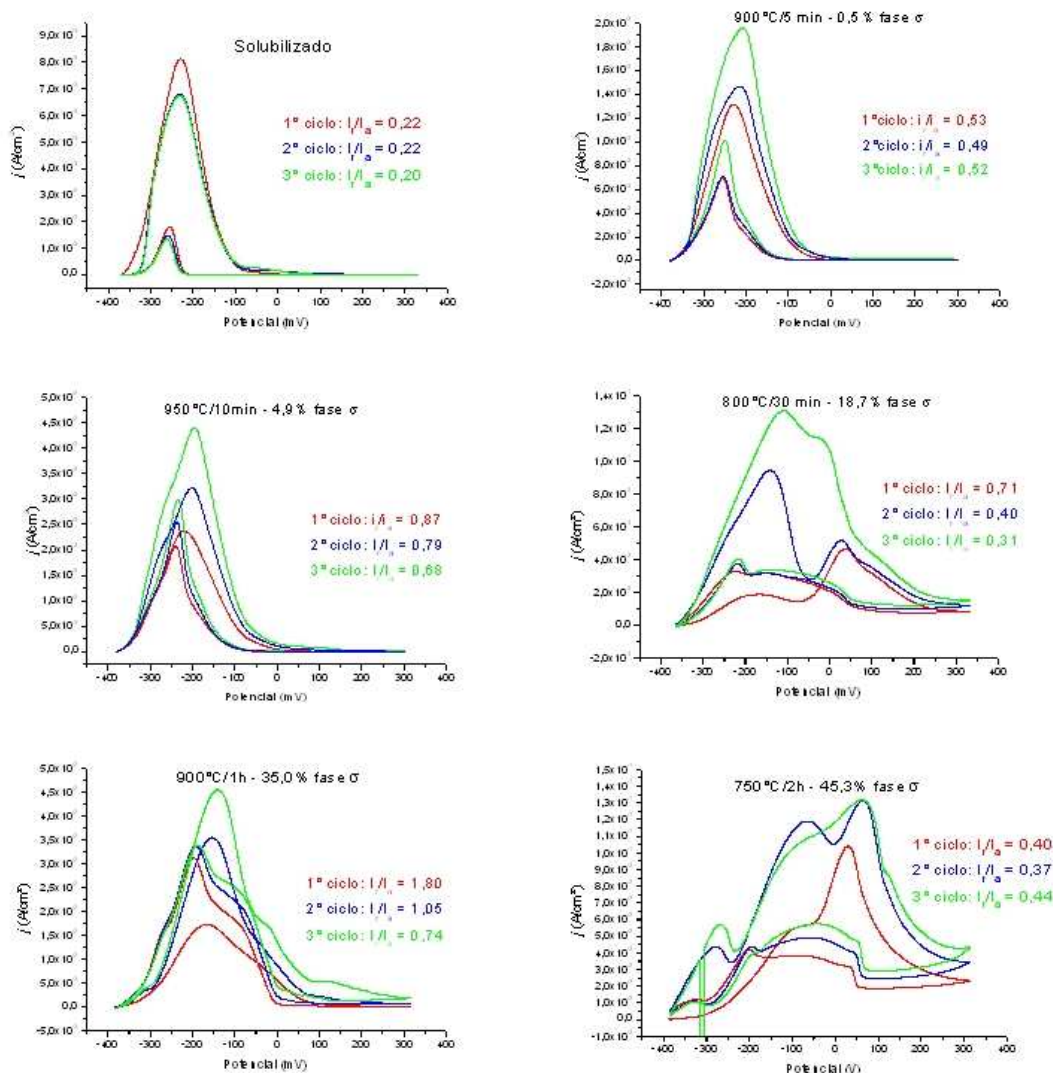


UNS S32750 - 800°C – 30 min



UNS S32750 – 750°C – 2 h

**Figura 6:** Resultados dos ensaios de corrosão localizada (DL-EPR) realizados segundo a norma ISO 12732 no aço inoxidável superdúplex UNS S32750.



**Figura 7:** Resultados dos ensaios de corrosão localizada (DL-EPR) realizados segundo a norma ISO 12732 no aço inoxidável superdúplex UNS S32760.

**Tabela 4:** Relações entre as correntes de ativação e de reativação ( $I_r/I_a$ ) e a quantidade de fase sigma ( $\sigma$ ) dos aços inoxidáveis superdúplex sem e com tungstênio (UNS S32750 e UNS S32760, respectivamente) para diferentes tratamentos térmicos (solubilização e tratamentos térmicos entre 900°C e 950°C).

Tratamento térmico	Aço inoxidável superdúplex			
	UNS S32750		UNS S32760	
	$I_r/I_a$	% fase $\sigma$	$I_r/I_a$	% fase $\sigma$
Solubilizado	0,20	0	0,20	0
E900/5M	1,03	3,09 ± 0,36	0,53	0,56 ± 0,08
E950/10M	0,95	14,21 ± 0,77	0,95	4,90 ± 0,51
E900/1H	2,06	33,82 ± 1,79	1,54	34,97 ± 3,52

A Tabela 5 apresenta os resultados dos ensaios de corrosão realizados segundo a norma ASTM G48-03, método A, nos aços inoxidáveis superdúplex UNS S32750 e UNS S32760. Constata-se, com base nos dados apresentados nas Tabelas 3 e 5, que a norma ASTM G48-03 é inadequada para avaliar a susceptibilidade à corrosão localizada dos AISD. No caso do AISD com W (UNS S32760), mesmo para perdas expressivas de energia de impacto Charpy (171J para 55J, no caso dos tratamentos térmicos de solubilização e E900/5M, respectivamente), ou seja, para pequena

quantidade de fase sigma (0,56%), o ensaio de corrosão segundo esta norma aprova o material. No caso do AISD sem W (UNS S32750), esta inadequação é ainda mais crítica, pois a energia de impacto Charpy V cai de 145J para 35J, devido á presença de 3,1% de fase sigma, sendo que a norma ASTM G48 também aprova este material.

**Tabela 5:** Resultados dos ensaios de corrosão realizados segundo a norma ASTM G48-03, método A, nos aços inoxidáveis superdúplex UNS S32750 e UNS S32760

Tratamento térmico	Aço UNS S32750				Aço UNS S32760			
	Presença de pites (nº de amostras)			Corrosão [mm/ano]	Presença de pites (nº de amostras)			Corrosão [mm/ano]
	24h	48h	72h		24h	48h	72h	
<b>Solubilizada</b>	N	N	S (2)	0,070	N	N	S (1)	0,00
<b>E900-5M</b>	N	N	N	0,008	N	N	N	0,00
<b>E950-10M</b>	N	N	N	0,020	N	N	N	0,02
<b>E800-30M</b>	S (2)	---	---	7,920	N	S (3)	---	7,10
<b>E900-1H</b>	N	N	N	0,739	N	N	N	1,53
<b>E750-2H</b>	S (3)	---	---	18,499	S (3)	---	---	13,45

S = Sim; N = Não

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados dos ensaios de impacto Charpy V e de corrosão (realizados segundo as normas ASTM G48-03 método A e ISO 12732) em aços inoxidáveis superduplex UNS S32750 e UNS S32760 (sem e com tungstênio) pode-se tirar as seguintes conclusões:

- o tungstênio diminui a cinética de precipitação da fase  $\sigma$  no aço inoxidável superduplex, bem como diminui a temperatura à qual ela se forma;
- a norma ASTM G48-03 método A mostrou ser inadequada como ensaio normalizado para avaliação da susceptibilidade à corrosão localizada dos aços inoxidáveis superduplex; e
- a norma ISO 12732, para as faixas de temperatura entre 900 e 950°C, mostrou ser adequada como ensaio normalizado para avaliação da susceptibilidade à corrosão localizada dos aços inoxidáveis superduplex.

## Agradecimento

À Petróleo do Brasil S/A (Petrobras), pelo fornecimento dos materiais e suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 SANT'ANA, P.J.P. "80 Years With Duplex Steels", a Historic Review and Prospects for the Future. Outokumpu Stainless AB, Sweden, SW, p .535-560, 1986.
- 2 LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. "Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels", Wiley-Interscience, Hoboken, United States, 2005.
- 3 CHAVES, P.N. "Influência do Nitrogênio e do Hidrogênio no Gás de Proteção Argônio na Soldagem TIG Autógena de Aço Inoxidável Duplex", Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
- 4 KOVACH, C.W. "High-Performance Stainless Steels", Technical Marketing Resources, Pittsburgh, United States, 2001.



- 5 API – American Petroleum Institute “Use of Duplex Stainless Steels in the Oil Refining Industry” – API Technical Report 938-C, 1<sup>st</sup> ed., API Publishing Services, Washington, United States, 2005.
- 6 ASTM E1245-03 - Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis, 2008.
- 7 ASTM A923-08 - Standard Test Methods for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steels, 2008.
- 8 CÍHAL, V., LASEK, S., BLAHETOVÁ, M., KALABISOVÁ, E., KRHUTOVÁ, Z. “Trends in the Electrochemical Polarization Potentiodynamic Reactivation Method – EPR”, Chemical and Biochemical Engineering 21, pp. 47-54, 2007.
- 9 ISO 12732 – Corrosion of Metals and Alloys – Electrochemical Potentiokinetic Reactivation measurement using the Double Loop Method (based on Cihal’s Method), 2006.
- 10 ASTM G48-03 - Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, 2003.
- 11 ASTM G1-03 - Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2003.