



Tema: Corrosão

AVALIAÇÃO DA SUSCEPTIBILIDADE À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32750 UTILIZANDO UMA CÉLULA PÓRTATIL DE EPR-DL*

Caroliny Gomes de Oliveira¹
Josafá de Sousa Gomes Júnior²
Hélio Cordeiro de Miranda³
Cleiton Carvalho Silva⁴

Resumo

O presente trabalho avaliou a utilização de uma célula eletroquímica portátil de ensaio de EPR-DL aplicada na detecção da susceptibilidade à corrosão no aço inoxidável superduplex UNS S32750. Amostras do referido aço foram tratadas termicamente na temperatura de 850°C por tempos de 1, 10, 60 e 600 minutos para criar diferentes padrões de precipitações de fases deletérias. Foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDS) para análise da microestrutura. Os resultados mostraram que a célula portátil de EPR-DL foi capaz de detectar com sucesso a presença das fases deletérias precipitados no aço. Além disso, quanto mais longo o tempo de tratamento, maior foi o grau de precipitação e, conseqüentemente, maior a susceptibilidade à corrosão no AISD, em função da maior razão Ir/Ia obtida.

Palavras-chave: Corrosão; EPR-DL; Aço inoxidável superduplex; Precipitação.

EVALUATION OF SUSCEPTIBILITY TO CORROSION OF AN UNS S32750 SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL USING A PORTABLE CELL EPR-DL

Abstract

This work presents the use of a portable EPR-DL electrochemical cell used to assess susceptibility to corrosion in UNS S32750 super duplex stainless steel. Samples of said steel were heat treated at 850°C for times of 1, 10, 60 and 600 minutes to create different patterns of deleterious phases precipitation. Light microscopy (LM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) techniques were applied to analyze the microstructure. The results shown that the portable cell was able to detect successfully the presence of deleterious phases precipitated in steel. Moreover, the longer the treatment time, the higher the degree of precipitation and consequently higher susceptibility to corrosion in the SDSS, denoted by the higher Ir/Ia ratio obtained.

Keywords: Corrosion; EPR-DL; Super duplex stainless steel; Precipitation.

¹ Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.

² Graduando em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.

³ Doutor, Professor, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.

⁴ Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Devido às descobertas de reservatórios de petróleo off-shore em grandes profundidades e associados à substâncias que elevam a corrosividade do petróleo, a seleção de materiais utilizados em equipamentos para extração, processamento e transporte do petróleo tende ser cada vez mais criteriosa. Assim, materiais como os aços inoxidáveis superduplex (AISD), os quais possuem em sua microestrutura um balanço de aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita [1], e que por esta combinação de fases apresentam propriedades como alta resistência à corrosão sob tensão e à corrosão intergranular, ótimas resistência mecânica e tenacidade, e boa soldabilidade [2]. Essas características o tornaram interessante para aplicações industriais e seu uso tem aumentado nas indústrias de petróleo, indústrias químicas e de energia elétrica.[3]

Diferentemente dos aços inoxidáveis austeníticos (AIA), que são frequentemente usados nas aplicações de alta temperatura, os AISD não são recomendados em aplicações nas quais as temperaturas sejam superiores a 250°C e inferiores a -50°C devido ao comportamento frágil da fase ferrítica. Para temperaturas superiores a 250°C existe o risco de precipitar fases secundárias indesejáveis que podem deteriorar as propriedades do AISD, especialmente por corrosão intergranular, devido a existência de zonas pobres em cromo em torno destes precipitados [4,5].

Devido à degradação microestrutural sofrida pelos AISD durante a fabricação de equipamentos por processos como soldagem, bem como devido a eventuais superaquecimentos em operação, surgiu a necessidade por técnicas não-destrutivas que sejam capazes de detectar a precipitação de fases deletérias e determinem o grau de susceptibilidade à corrosão que estes aços inoxidáveis podem estar sujeitos. Assim, o Laboratório de Engenharia de Soldagem da Universidade Federal do Ceará (UFC) desenvolveu uma célula portátil para uso em campo que utiliza a técnica eletroquímica de reativação potenciocinética do tipo ciclo duplo (EPR-DL).

A célula portátil foi inicialmente construída para a detecção do fenômeno da sensibilização causada por carbonetos de cromo, principalmente pela presença de carboneto de cromo (Cr_{23}C_6) em AIA. O sucesso desta técnica não destrutiva em campo motivou a expansão dessa técnica de análise para outros materiais e fenômenos de precipitação.

Desta forma, presente trabalho apresenta resultados sobre a utilização de uma célula eletroquímica portátil de ensaio de EPR-DL aplicada na detecção da susceptibilidade à corrosão causada pela precipitação das fases sigma (σ) e/ou fase chi (χ) e austenita secundária (γ_2) precipitadas no aço inoxidável superduplex UNS S32750.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Chapas laminadas do aço inoxidável superduplex UNS S32750, cuja composição química está apresentada na Tabela 1, foram cortadas e tratadas termicamente em um forno na temperatura de 850°C nos tempos de 1 minuto, 10 minutos, 1 hora e 10 horas, para criar diferentes padrões de precipitação para ser detectados com a célula portátil, e resfriadas rapidamente.

Tabela 1. Composição química do AISD UNS S32750

Cr	Ni	Mo	Mn	C	Si	S	Fe
25,9	6,6	3,9	0,5	0,02	0,2	0,002	Bal.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Após tratado termicamente, amostras foram extraídas das diversas condições e submetidas à preparação metalográfica de lixamento até a granulometria de 400 mesh para a realização dos ensaios eletroquímicos com a célula portátil, para a execução do ensaio de corrosão, a célula em uso está representada na Figura 1.

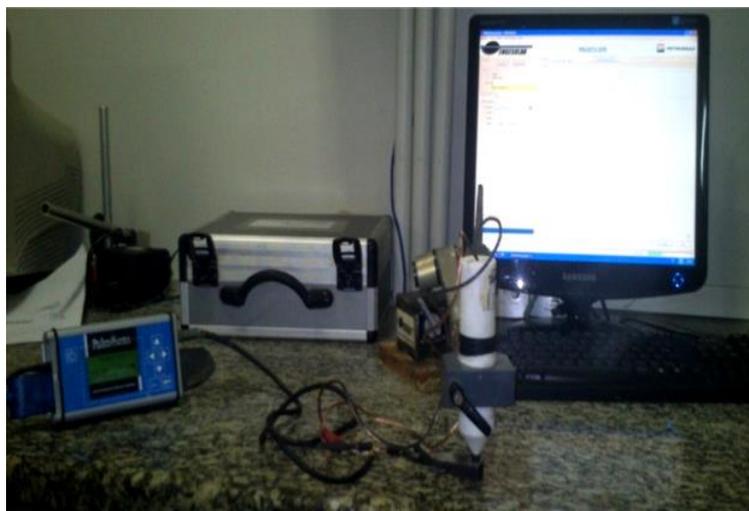


Figura 1. Célula portátil durante ensaio eletroquímico.

Os ensaios de EPR-DL com a célula portátil foram realizados em 5 pontos distintos. O eletrólito utilizado foi: 2M de H_2SO_4 +0,01M de $KSCN$ +1,0M de $NaCl$. A velocidade de varredura em estudo foi de 3mV/s, a mesma indicada pela norma ASTM A262 e que foi testada anteriormente para AIA para a validação da célula na detecção da susceptibilidade à corrosão por $Cr_{23}C_6$ nos AIA.

Para comprovar a existência das fases deletérias foram realizados análises da microestrutura do AISD por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas amostras foram lixadas até a granulometria de 1200 mesh e polidas com pasta de diamante até 1 μ m.

Para a análise por MO foi realizado um ataque eletrolítico seguindo a norma ASTM 923-08 (método A) para detectar fases intermetálicas em aços inoxidáveis superduplex. A solução utilizada foi hidróxido de sódio e as condições de ataque escolhida foram a voltagem de 2V por 30 segundos.

As análises por MEV foram realizadas no modo BSE para produzir contraste por número atômico (Z-contrast), no qual fases com diferentes concentrações de elementos pesados (com grande número atômico) apresentam diferentes níveis de emissão de elétrons e, portanto, diferenças em termos de tons de cinza na imagem formada. Isto resulta na formação de imagem com contraste por diferença de composição química. Neste caso as amostras não foram atacadas. Além disso, foram realizados ensaio espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDS) em 3 regiões diferentes para analisar a composição química das fases presentes no material.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural

As amostras tratadas por 1 minuto foram analisadas por microscopia ótica e apresentaram a microestrutura padrão dos AISD, isto é, lamelas alternadas de ferrita (regiões azuladas) e austenita (região clara), conforme ilustrada na Figura 2a. As

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

amostras tratadas por 10 minutos analisadas por MO apresentaram microestruturas semelhantes às do AISD sem aparente indício de precipitação de fases deletérias, conforme Figura 2b. O material tratado por 1 hora apresentou a microestrutura conforme ilustrado na Figura 2c, em que é possível observar a presença de fases deletérias do tipo sigma, chi e austenita secundária, além das fases ferrita e austenita. As amostras tratadas por 10 horas (Figura 2d) também apresentaram as mesmas fases deletérias que as do tratamento por 1 hora. Porém, as fases sigma e chi não puderam ser distinguidas devido ao contraste do ataque eletrolítico, bem como a fase ferrítica que não aparentemente observada nas amostras analisadas por MO.

Na análise da microestrutura por MEV no modo de imagem BSE, foi observada na microestrutura do material tratado por 1 min. a presença de alguns poucos pontos brilhantes com dimensão muito reduzida, como pode ser visto na Figura 3a. Neste modo de imagem a presença de fases ricas em elementos como cromo e molibdênio é realçada por apresentarem um aspecto brilhante quando comparado com as fase que compõem a matriz (ferrita e austenita). Possivelmente esses pontos tratam-se de fases deletérias do tipo sigma e/ou chi no estágio inicial de nucleação. Ressalta-se que esses pontos brilhantes foram encontrados de forma aleatória em quantidade e dimensão muito pequenas quando comparado com a área analisada. Assim como no material tratado por 1 minuto, a microestrutura analisada por MEV apresentou alguns pontos brilhantes, conforme observado na Figura 3b. Novamente destaca-se que esses pontos foram encontrados aleatoriamente no aço, em pequena quantidade e dimensão reduzida, sendo provavelmente são referentes às fases sigma e/ou chi.

Nas microestruturas analisadas por MEV, representadas na Figura 3c, pode-se notar a presença dessas mesmas fases encontradas por MO estas são: fase chi (pontos brancos), fase sigma (regiões cinza-claro), fase ferrita (regiões pretas), fase austenita primária e secundária (regiões cinza-escuro), em que a austenita secundária é a austenita que está englobada pela fase sigma, devido a decomposição eutetóide da ferrita para a formação dessas fases deletérias. Nota-se através dessa figura que a fase ferrita foi bastante consumida para a formação das fases deletérias. A microestrutura obtida por MEV pode ser visto na Figura 3d, em que nota-se as fases sigma, chi, austenita (primária e secundária), porém a fase ferrita foi encontrada em quantidade muito pequena e somente em pontos locais da superfície do material, indicando que na maioria das regiões esta fase foi quase totalmente consumida para a formação das fases deletérias.

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*

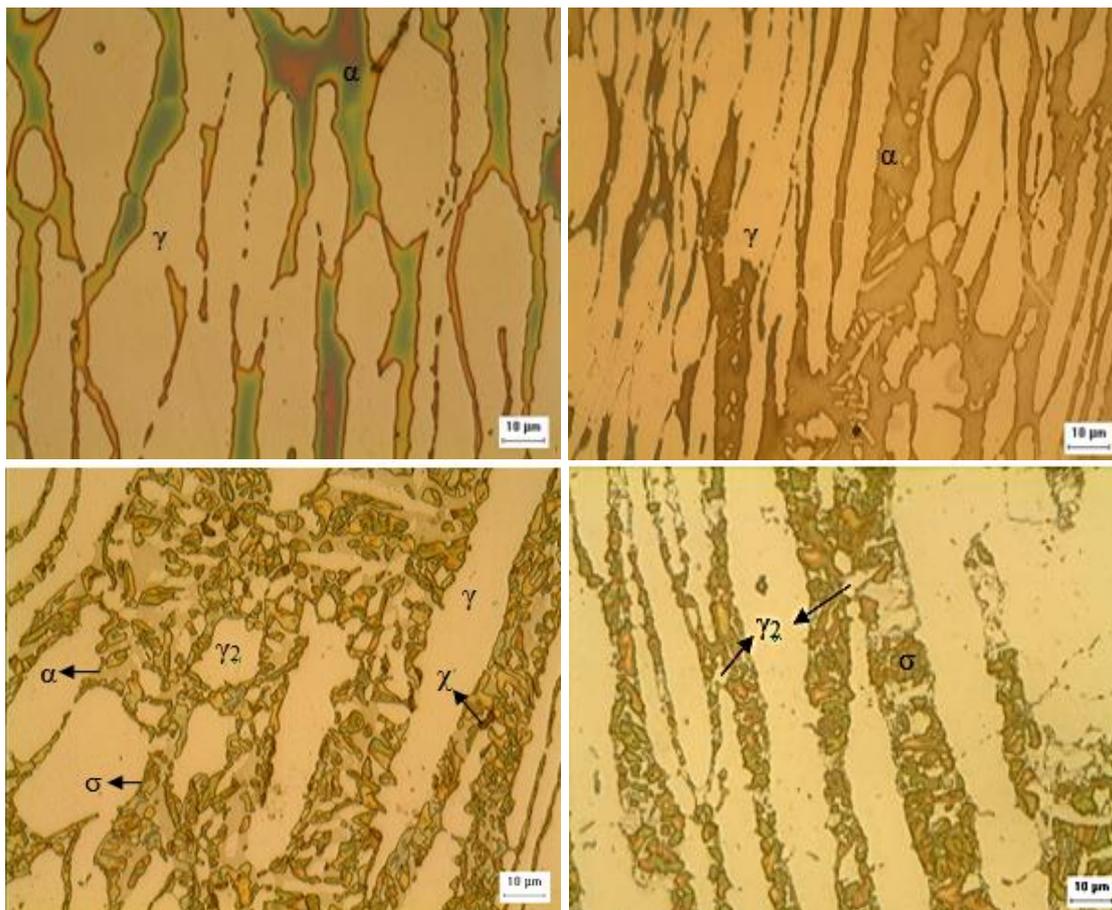


Figura 2. Microestrutura do AISD obtida por MO com magnificação de 1.000X. (a) Amostra tratada por 1 minuto. (b) Amostra tratada por 10 minutos. (c) Amostra tratada por 1 hora. (d) Amostra tratada por 10 horas.

A composição química das fases presentes no material tratado por 1 hora é apresentada na Tabela 2. Pode-se observar que a fase ferrita possui o molibdênio com valor baixo quando comparada com as demais fases. Isto se deve ao excessivo consumo de Cr e Mo pela fases deletérias sigma e chi para a sua formação. Ressalta-se que o roubo de Mo da matriz ferrítica por estas fases é crítico, uma vez que o Mo é um elemento essencial para a garantia da resistência à corrosão. Já o Cr, outro importante elemento, está presente na microestrutura em maiores concentrações nas fases sigma e chi, já que estas utilizam esse elemento para sua nucleação, ficando enriquecidas enquanto que a vizinhança ao redor desse precipitado (ferrita) torna-se pobre nestes elementos.

Também foi observado que a maior quantidade de molibdênio está presente na fase chi que se encontra na interface ferrita/austenita, isso provavelmente ocorre pelo fato de na interface esta fase consegue mais facilmente enriquecer com o Mo oriundo da ferrita e expulsar o Ni para a austenita, concentrando ainda mais este elemento. Além disso, a fase chi pode se descompor e contribuir para a formação da fase sigma, assim a fase chi encontrada no interior da fase sigma já pode ter difundido parte do seu molibdênio para a nucleação da fase sigma, apresentando uma menor concentração deste elemento.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

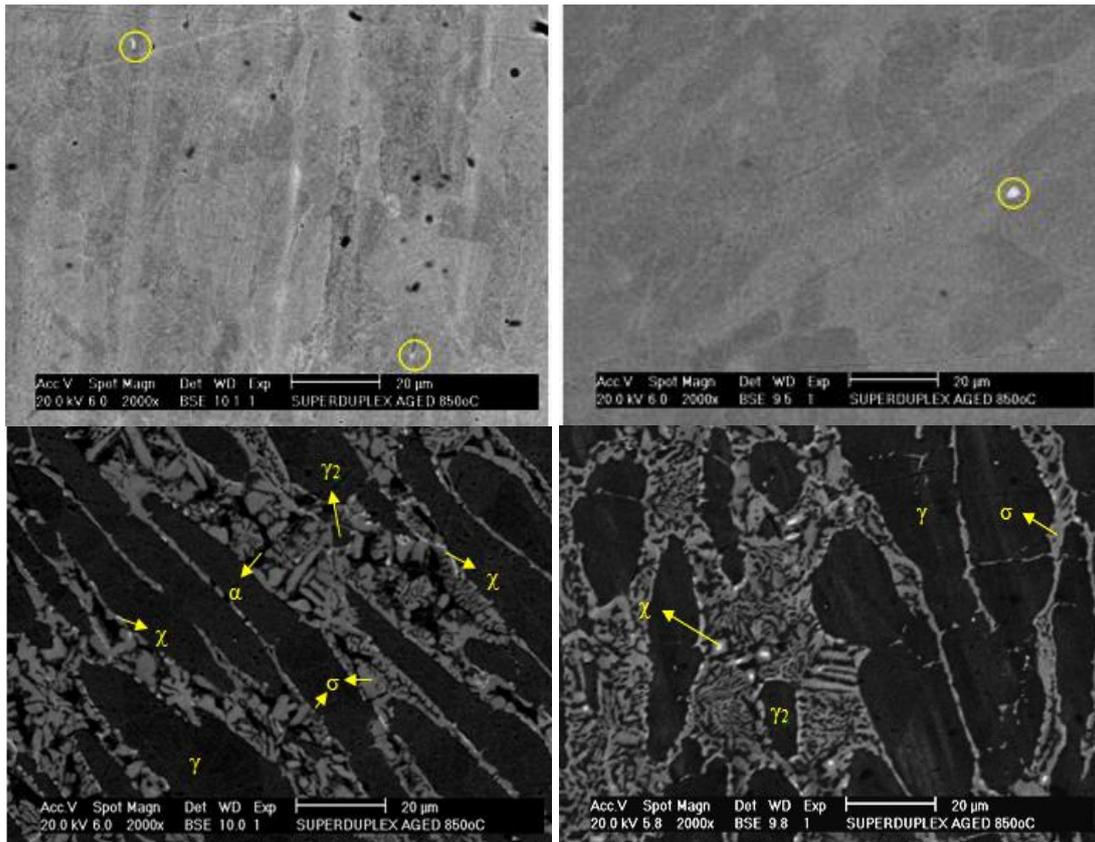


Figura 3. Micrografias das amostras de AISD tratadas termicamente. Imagens obtidas por MEV operando no modo BSE. Tempos de tratamento: (a) 1 minuto; (b) 10 minutos; (c) 1 hora; (d) 10 horas.

Tabela 2. Composição química para as fases do AISD analisadas por EDS

Comp(%)	CrK	FeK	MoL	NiK
Ferrita	27,15	67,65	2,05	3,15
Austenita primária	24,34	63,47	3,06	9,13
Sigma	30,56	57,22	8,1	4,12
Chi (no interior da sigma)	28,69	58,78	8,12	4,41
Chi (na interface α/γ)	25,67	53,13	16,72	4,48
Austenita secundária	24,89	64,98	2,67	7,46

A mesma análise foi realizada para a condição tratada termicamente por 10 horas. Por meio dos resultados apresentados na Tabela 3 observa-se que a ferrita possui uma quantidade menor de Cr, Mo e Ni que a apresentada na Tabela 2, indicando que os elementos estão se difundindo e sendo continuamente consumidos para a formação das fases deletérias. As fases sigma e chi seguem o mesmo comportamento do tratamento por 1 hora, em que a fase sigma é a mais rica em cromo e a fase chi é a mais rica em molibdênio quando comparadas com as demais fases.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Tabela 1. Composição média das fases analisadas por EDS para o tratamento térmico de 850°C por 10 horas

Fase	Composição(%)			
	CrK	FeK	MoL	NiK
Chi	28,42	55,85	11,9	3,76
Sigma	30,83	56,03	8,88	4,26
Austenita primária	24,32	63,72	3,17	8,79
Austenita secundária	21,94	68,01	1,77	8,28
Ferrita	26,11	69,05	1,82	2,49

3.2 Ensaio de EPR-DL

No ensaio de EPR-DL com a célula portátil para a amostra tratada com 1 minuto de exposição em alta temperatura, não foram detectados pico de reativação. A Figura 4 apresenta as curvas de ativação para os diferentes pontos analisados, bem como o trecho da varredura reversa, cujo comportamento foi linear sem formação de picos de reativação. Isto denota que o material não apresenta susceptibilidade à corrosão. Contudo, foi evidenciada por microscopia eletrônica de varredura a presença de alguns pequenos pontos que correspondem à fases sigma e/ou chi. Porém, a dimensão das partículas era muito pequena e a sua fração no material foi considerada insignificante.

Assim, ou os pontos avaliados não apresentaram fases deletérias, ou mesmo que presente, a quantidade das fases pode não ser suficiente para sensibilizar o material. Isto demonstra que frações muito pequenas de fases deletérias, as quais em geral encontram-se dentro do aceitável para estes materiais, não foram detectadas pela célula de EPR portátil. A corrente de ativação média foi de $0,133 \pm 0,015$ mA, a razão I_r/I_a que indica a susceptibilidade a corrosão do material foi igual zero, visto que não houve a formação do pico de reativação.

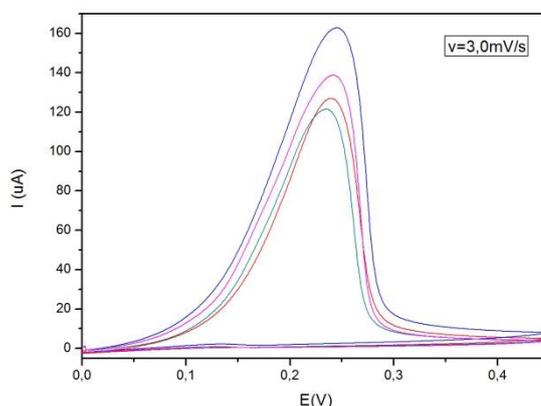


Figura 4. Ensaio de EPR-DL no AISD tratado por 1 minuto.

O resultado do ensaio de EPR-DL com o material tratado termicamente por 10 minutos seguiu o mesmo comportamento para o material tratado por 1 minuto. As curvas de EPR-DL para os diversos pontos avaliados são apresentadas na Figura 5. Nota-se novamente que a célula não detectou nenhuma região com a presença de fases deletérias, em que provavelmente os pontos analisados estavam livres de fases deletérias ou apresentavam quantidades incipientes, incapazes de sensibilizar o material e tornar seu comportamento eletroquímico alterado durante o ensaio. A corrente de ativação média foi de $0,043 \pm 0,018$ mA e a razão I_r/I_a foi considerada zero devido a ausência de picos de reativação.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

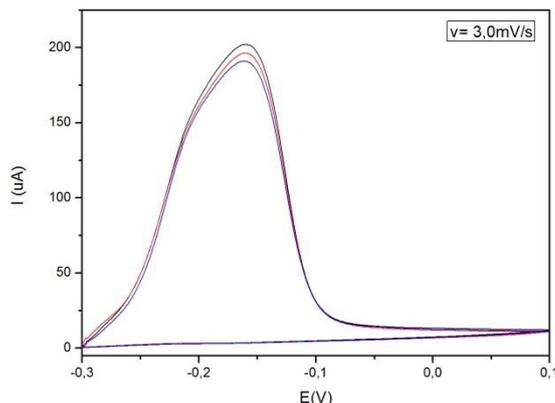


Figura 5. Ensaio de EPR do AISD tratado por 10 minutos

Para a amostra tratada termicamente por um período de 1 hora, o ensaio de EPR-DL com a célula portátil indicou uma forte alteração no comportamento eletroquímico do material, denotado pela presença de picos de reativação. Este súbito aumento de corrente na varredura reversa indica um comprometimento das propriedades de resistência à corrosão, o qual é devido ao significativo aumento da precipitação das fases deletérias sigma e chi, como foi observado por MO e MEV. O potencial de ativação médio e a corrente média foram de $-0,112 \pm 0,005$ V e $0,248 \pm 0,033$ mA. O potencial de reativação médio e a corrente de reativação média foram $-0,118 \pm 0,0018$ V e $0,139 \pm 0,006$ mA, sendo a razão I_r/I_a média para essa condição de 0,567.

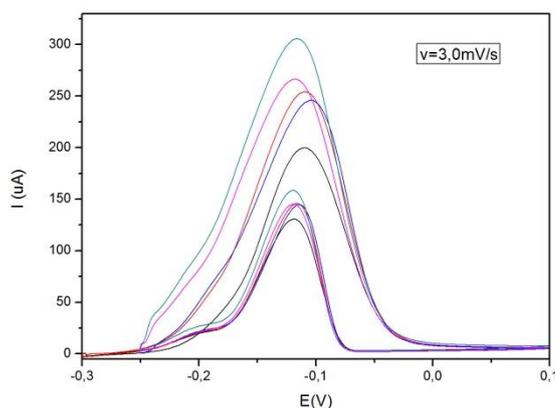


Figura 6. Análise de EPR-DL para o AISD tratado por 1 hora

O ensaio eletroquímico da amostra tratada termicamente por 10 horas apresentou as curvas apresentadas na Figura 7, na qual pode-se constatar que as curvas de reativação obtiveram valores de I_r maiores se comparadas à condição de tratamento de 1 hora. O potencial de ativação médio e a corrente de ativação média foram de $0,35 \pm 0,011$ V e $0,559 \pm 0,079$ mA. O potencial de reativação médio e a corrente de reativação média foram de $0,33 \pm 0,0085$ V e $0,369 \pm 0,0495$ mA. A relação de I_r/I_a foi de 0,66.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

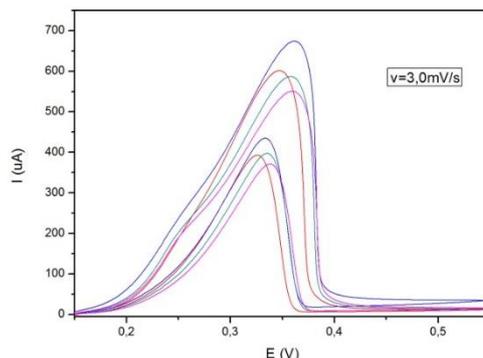


Figura 7. Análise de EPR com o AISD tratado por 10 horas.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados experimentais apresentados na presente investigação foi possível concluir que a célula de EPR-DL portátil foi capaz de detectar com sucesso a susceptibilidade à corrosão de aços inoxidáveis superduplex devido à precipitação de fases deletérias do tipo sigma e chi. Para os menores tempos de precipitação não foi possível detectar a susceptibilidade à corrosão por EPR-DL devido à quantidade insignificante de fases deletérias precipitadas. Para tempo prolongados de tratamento térmico houve o surgimento de picos de reativação e o aumento de I_r com o aumento do tempo, o qual corroborou com os resultados de microestrutura em que foi percebido o aumento da fração das fases deletérias do tipo fase sigma e chi, além de austenita secundária. Para a condição de 1 hora a relação de I_r/I_a foi de 0,567 enquanto que para de 10 horas a relação foi de 0,66 e curvas de ativação e reativação com valores de pico próximos, indicando que o aço está bastante susceptível à corrosão.

Agradecimentos

A Universidade Federal do Ceará (UFC) e os respectivos laboratórios que auxiliaram que no desenvolvimento do trabalho. A PETROBRAS pelo investimento em pesquisas, em especial no Laboratório de Engenharia de Soldagem da UFC. A CAPES pela concessão de bolsa de pós-graduação. A todos os órgãos de fomento pelo o investimento em pesquisas e pelo apoio financeiro: CNPq, CAPES, FINEP e ANP.

REFERÊNCIAS

- 1 Solomon HD, Devine TM. Duplex stainless steels – a tale of two phases. Duplex Stainless Steels. Metals Park: American Society for Metals; 1983.
- 2 Giraldo CPS. Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex [dissertação]. São Paulo: Escola politécnica da universidade de São Paulo; 2001.
- 3 Villalobos D, Albiter A, Maldonado C. Revista Matéria. 2009;14:1061-69.
- 4 Tavares SSM, Terra VF, Pardal JM, Cindar FMP. Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS S31803. Journal of Materials Science. 2005;40:145-154.
- 5 Hong J, Han D, Tan H, Li J, Jiang Y. Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method. Corrosion Science. 2013;68:249-255.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.