

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR PITES DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803¹

Aline Yae Kina²
Vanessa Moura de Souza²
Sérgio Souto Maior Tavares³
José Adailson de Souza⁴
Leandro Dias Lima²

Resumo

Neste trabalho avaliou-se a influência das alterações microestruturais na resistência à corrosão por pites do aço inoxidável duplex UNS S31803. Diferentes processamentos foram realizados no material, de modo a se obter diferentes microestruturas. Para avaliar a resistência à corrosão por pites foram realizados ensaios de polarização cíclica em solução de 3,5% de NaCl na temperatura ambiente e a 60°C. O pior desempenho, medido pelo valor do potencial de pites, foi obtido na amostra contendo cerca de 28% de fase sigma. Por outro lado, a amostra contendo cerca de 4,7% de fase sigma apresentou potenciais de pites ainda próximos do material sem tratamento. Amostras contendo excesso de ferrita e nitretos precipitados foram produzidas por resfriamento rápido após refusão ou tratamento a 1300°C. Nestes casos a amostra com refundida, com estrutura bruta de fusão, apresentou-se bem menos resistente do que o material reaquecido a 1300°C, apesar de possuírem teores de ferrita similares. Por fim, avaliando o efeito da deformação plástica a frio, a resistência à corrosão por pites do material mostrou-se inalterada até um nível de redução de 80% ($\epsilon_2 \approx 1,60$).

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Resistência à corrosão; Pites.

INFLUENCE OF THE MICROSTRUCTURE ON THE CORROSION RESISTANCE OF THE DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S31803

Abstract

In this work we analyzed the influence of the microstructure on the pitting corrosion resistance of an UNS S31803 duplex stainless steel. Different processes were applied to obtain different microstructures. Cyclic polarization tests at room temperature and 60°C in 3.5% NaCl environment were applied to evaluate the pitting resistance of the samples. The worse behavior was from the sample containing 28% of sigma phase, as expected. The sample with 4.7% of sigma phase, however, presented pitting potentials at room temperature and 60°C very close to those of the as received material. Samples containing high percentages of ferrite were produced by fast cooling from the melt or from 1300°C. The as-cast sample presented a much lower pitting potential than the one heated to 1300°C. Finally, the samples cold rolled till reductions of 80% did not present loss of corrosion resistance.

Key-words: Duplex stainless steels; DLEPR tests; Aging.

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

² Aluna de iniciação científica do curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Fluminense – UFF.

⁴ D.Sc., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Mecânica (TEM) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC) da Universidade Federal Fluminense – UFF.

⁵ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PGMEC) da Universidade Federal Fluminense – UFF.

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) apresentam resistências à corrosão por pites e sob tensão superiores aos aços inoxidáveis austeníticos, graças aos mais elevados teores de Cr, Mo e N. Também devido aos elementos de liga e à estrutura bifásica de grãos finos, os AID são mais resistentes mecanicamente do que os inox ferríticos e austeníticos, mantendo elevada tenacidade no estado solubilizado.

A estrutura ideal dos aços duplex trabalhados é aquela contendo cerca de 50% de austenita e ferrita e ausência de fases terciárias, tais como as fases sigma (σ),^[1] chi (χ),^[2] α' e nitretos de cromo (Cr_2N).^[3]

As fases σ , χ podem surgir quando o aço é aquecido na faixa de 600°C a 1000°C, o que pode ocorrer durante os processos de soldagem ou conformação a quente, quando se promove um resfriamento lento a partir de temperaturas elevadas.^[2] Essas duas fases são ricas em Cr e Mo, apresentam picos de difração muito próximos e são de difícil distinção por microscopia. Não obstante, σ e χ provocam efeitos semelhantes: fragilização, endurecimento e perda de resistência à corrosão.

As partículas de nitreto de cromo surgem devido à ferritização do aço em elevadas temperaturas (> 1200°C) e um resfriamento rápido subsequente. Nestas condições, a formação de austenita por difusão no resfriamento é significativamente reduzida. Com poucas ilhas de austenita na estrutura, e o nitrogênio em supersaturação na ferrita, forma-se rapidamente nitreto de cromo. Estes precipitados são pontos para nucleação de pites de corrosão.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência da microestrutura na resistência à corrosão por pites do AID UNS S31803. Além do efeito das proporções de ferrita e austenita, e da presença da fase σ e Cr_2N , foi também investigado o efeito da deformação plástica.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Amostras do aço inoxidável UNS S31803, com a composição química mostrada na Tabela I, foram submetidas aos seguintes processos:

- tratamento térmico a 1300°C por 1 hora, seguido de resfriamento rápido em óleo (amostra A2);
- refusão de uma amostra de 7.0g em forno a arco com cadinho de cobre refrigerado (alta taxa de resfriamento) (amostra A3);
- tratamento térmico a 800°C por 2 horas (amostra A4);
- tratamento térmico a 800°C por 15 minutos (amostra A5);
- deformação plástica por laminação a frio com redução de 2,5 mm para 1,5mm ($r = 40\%$, $\varepsilon_3 = -0,51$, $\varepsilon_1 \approx 0,51$) (amostra A6);
- deformação plástica por laminação a frio com redução de 2,5mm para 0,5mm ($r = 80\%$, $\varepsilon_3 = -1,60$, $\varepsilon_1 \approx 1,60$) (amostra A7).

Além das amostras processadas, foi também analisada a amostra no estado como recebido do fabricante, sem qualquer tratamento térmico (amostra A1).

Tabela 1: Composição química (% em peso) do aço UNS S31803.

Aço	Cr	Ni	Mo	C	N	S	P
UNS S31803	22.3	5.44	2.44	0.02	0.160	-	-

As diferentes microestruturas foram analisadas por microscopia ótica e eletrônica de varredura, e por difração de raios-X. As amostras para microscopia foram atacadas com diversos reagentes indicados para aços inoxidáveis duplex, tal como descrito na Tabela 2. As análises por difração de raios-X foram realizadas em difratômetro Phillips X'Pert com tubo de cobalto e monocromador.

Tabela 2: Ataques metalográficos utilizados.

Ataque (composição)	Procedimento	Efeito
Murakami – 10g $K_3(CN)_6$ + 10g KOH + 100 ml H_2O	Imersão, 90°C, 5-6 minutos	Revela ferrita (marron), fase σ (azul) e carbonetos (escuro) ^[4]
Murakami modificado – 30g $K_3(CN)_6$ + 30g KOH + 100 ml H_2O	Imersão, temperatura ambiente	Revela a fase σ (marron/laranja) ^[4]
Behara – 10ml HCl + 100 ml H_2O + 0,3 g de metabissulfito de potássio	Imersão, 40-50°C	Revela ferrita (escura) – ideal para contagem das porcentagens de ferrita e austenita
10g KOH + 100 ml H_2O	Eletrolítico, 3V, 10-15 s	Revela a fase σ (marron/laranja)
10g ácido oxálico + 100 ml H_2O	Eletrolítico, 6V, 30s – 1,5 minutos	Revela contornos de grão e carbonetos

A resistência à corrosão por pites de todas as amostras foi avaliada por ensaios de polarização cíclica em solução 3,5% NaCl. Este ensaio, descrito na norma ASTM G61-86^[5] é realizado numa célula de três eletrodos (eletrodo de trabalho, referência e contra-eletrodo de platina). Após o lixamento do eletrodo de trabalho até a lixa 400 e o estabelecimento do potencial de corrosão inicia-se a varredura de potencial no sentido anódico, com uma taxa de 1mV/S, até que se atinja uma densidade de corrente de 1mA/cm². Nesse ponto, inicia-se a varredura no sentido inverso, com a mesma taxa até o valor do potencial de corrosão. Cada amostra foi ensaiada em duas temperaturas: T_{amb} e 60°C. O ensaio é realizado com um potenciostato, e para que seja feito a 60°C utiliza-se um banho-maria. Os resultados mais importantes obtidos no ensaio são: o potencial de corrosão, o potencial de pites e informações sobre o ataque sofrido pela amostra, de acordo com o formato da curva E X log I do ensaio.

Os valores de dureza Vickers (carga de 30 kgf) das amostras A1, A2, A4, A5, A6 e A7 foram também determinados.

RESULTADOS

As Figuras 1(a-f) apresentam as diferentes microestruturas obtidas neste trabalho. A microestrutura da amostra A1 (Figura 1(a)) é constituída de ilhas de austenita em matriz ferrítica, sem fases terciárias, contendo $(46,0 \pm 3,6)\%$ de ferrita. O material modificado por tratamento térmico a 1300°C e resfriamento em óleo (amostra A2, Figura 1(b)) apresenta percentuais bem mais elevados de ferrita $((75,0 \pm 10,3)\%)$. A amostra A3 (Figura 1(c)), que foi refundida em forno a arco, apresentou teor ligeiramente superior de ferrita: $(77,8 \pm 4,0)\%$. Tão elevados teores de ferrita nas amostras A2 e A3 propiciam a precipitação de nitretos de cromo, conforme mostrado nas Figuras 2(a-b).

A amostra A4, tratada a 800°C, encontra-se repleta de fase σ , conforme se observa na figura 1(d). O ataque eletrolítico com solução de 10% KOH revela a fase σ em tons de marrom ou laranja, deixando quase que não atacadas as fases austenita e ferrita. Efeito semelhante propicia o ataque de Murakami modificado (ver tabela II). A presença de fase sigma na amostra A4 é confirmada pela difração de raios-X (DR-X) (Figura 3), que apresenta também picos da fase χ . Entretanto, o espectro de DR-X do material tratado a 800°C por 15 minutos (amostra A5), também mostrado na figura 3, revela apenas picos de difração das fases austenita e ferrita. Uma investigação mais detalhada por microscopia (Figura 1(e)), utilizando os ataques para revelação da fase σ , mostra que esta fase está presente em percentual de $(4,7 \pm 0,5)\%$ na amostra A5.

A amostra deformada com $\varepsilon_v = 1,5$ (A7) tem o aspecto mostrado na figura 1(f). Além dos efeitos do encruamento, a deformação a frio provoca ainda a formação de martensita ccc nos duplex [6]. Uma amostra laminada com a mesma quantidade de deformação da amostra A7 possui cerca de 6% de martensita ccc.^[5]

A Tabela 3 sumariza os principais aspectos microestruturais das amostras produzidas neste trabalho.

Tabela 3: Aspectos microestruturais observados nas amostras A

Amostra	Aspecto microestrutural
A1 (sem tratamento)	46% δ - 54% γ
A2 (1300°C → óleo)	75% δ , γ e nitretos
A3 (refundida)	77% δ , γ e nitretos
A4 (800°C / 2h)	δ , γ e 28% de fase σ
A5 (800°C / 15 minutos)	δ , γ e 4,7% de fase σ
A6 (deformada ($\varepsilon_2 \approx 0,51$))	δ e γ encruadas
A7 (deformada ($\varepsilon_2 \approx 1,60$))	δ e γ encruadas com 6% de martensita ccc

A Tabela 4 mostra os valores de dureza das diversas A1, A2, A4, A5, A6 e A7. A amostra A3 não foi ensaiada por ter formato irregular. Analisando estes resultados, observa-se que o pequeno aumento de dureza obtido com o tratamento térmico de alta temperatura seguido de resfriamento rápido foi devido à precipitação de nitretos na ferrita. Por outro lado, o envelhecimento a 800°C por 15 minutos, que produziu uma fração volumétrica de fase σ de 4,7%, não provocou aumento significativo da dureza do material. Resultado semelhante foi reportado por Nilsson et al.^[7] em um aço inoxidável superduplex, para o qual a dureza se manteve constante até um percentual de fase σ de aproximadamente 5%. Com o aumento do tempo de envelhecimento para 2 horas e a intensa decomposição da ferrita em σ e austenita, considerável endurecimento é observado. As amostras deformadas, como era de se esperar, apresentam-se bem mais duras devido ao encruamento.

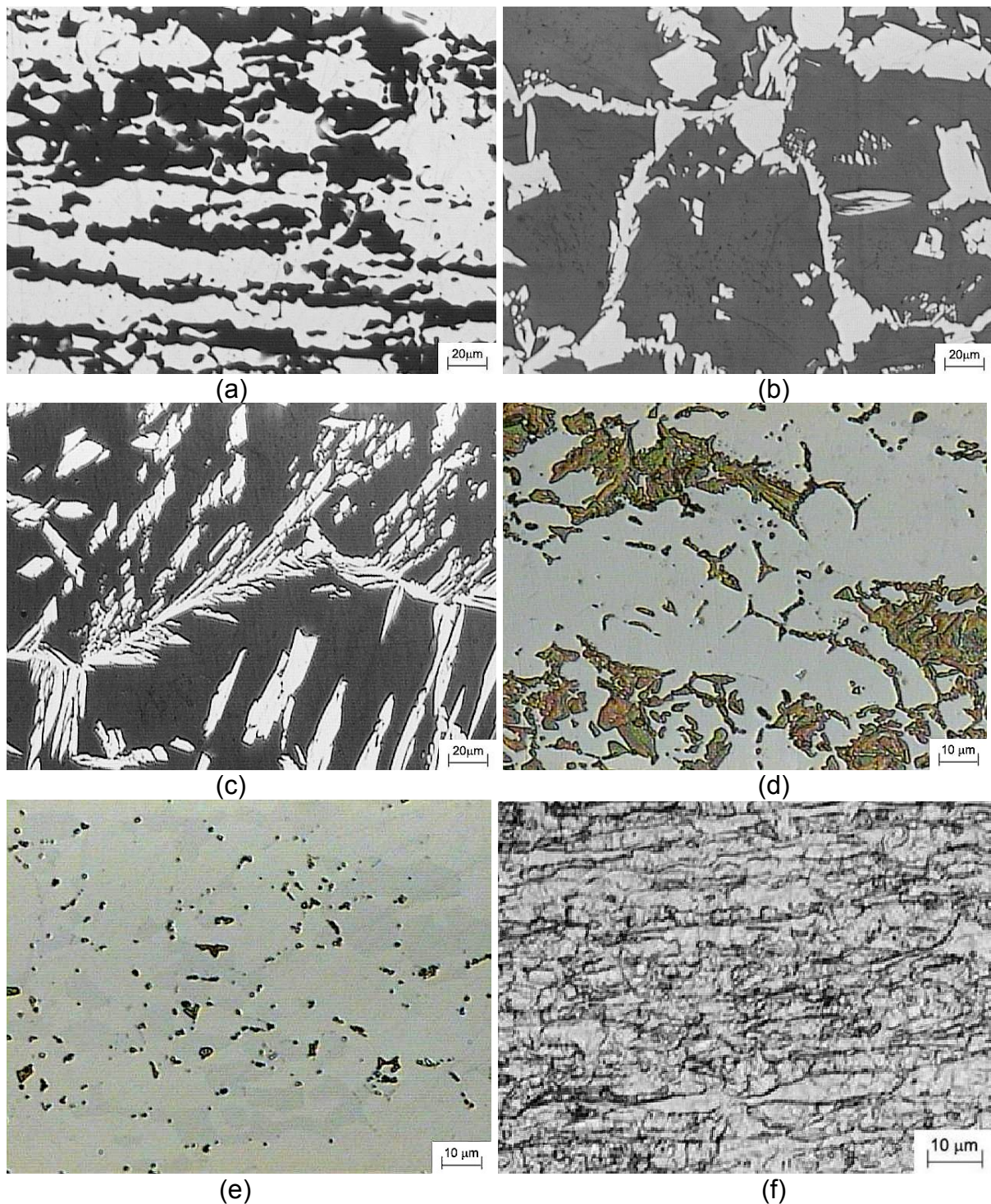


Figura 1: Microestruturas obtidas: (a) material sem tratamento (A1) (ataque de Behara); (b) material tratado a 1300°C com resfriamento em óleo (A2) (ataque de Behara); (c) material refundido em forno a arco (A3) (ataque de Behara); (d) material tratado a 800°C por 2 horas (A4) (10%KOH, eletrolítico); (e) material tratado a 800°C por 15 minutos (A5) (10%KOH, eletrolítico); (f) material deformado (A7) (10% ácido oxálico, eletrolítico).

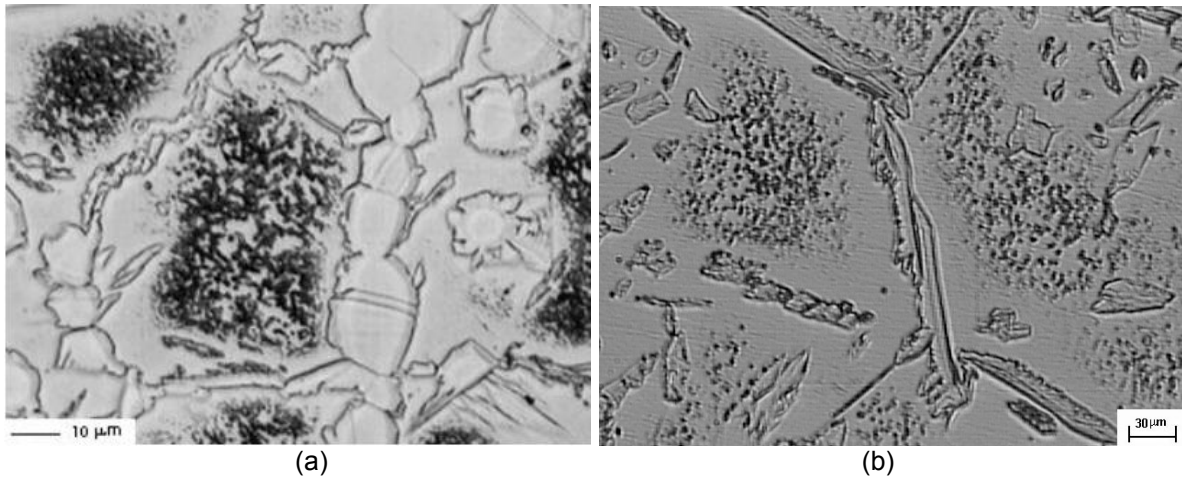


Figura 2: Nitretos de cromo precipitados na ferrita das amostras A2 (a) e A3 (b).

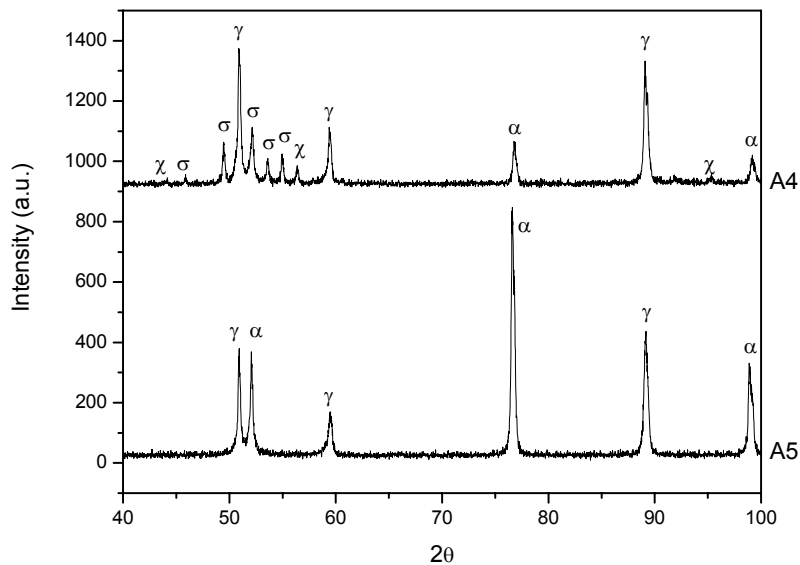


Figura 3: Difratogramas das amostras A5 e A4 (tubo de Co).

Tabela 4. Dureza das amostras A1, A2, A4, A5, A6 e A7.

Amostra	Dureza (HV30)
A1 (sem tratamento)	274 ± 2,6
A2 (1300°C → óleo)	288 ± 3,1
A4 (800°C / 2h)	339 ± 5,2
A5 (800°C / 15 minutos)	276,7 ± 1,9
A6 (deformada ($\epsilon_2 \approx 0,51$))	378 ± 5,0
A7 (deformada ($\epsilon_2 \approx 1,60$))	410 ± 10,0

A Tabela 5 apresenta os valores de potencial de pites e de corrosão obtidos em todos os ensaios. A Figura 4 mostra as curvas de polarização cíclica das amostras A1, A2 e A3 na temperatura ambiente. Nesta comparação, observa-se que a amostra refundida apresenta um potencial de pite bem inferior à amostra tratada a 1300°C. O mesmo se observa nos ensaios a 60°C (Tabela V). Tal diferença pode ser atribuída ao percentual ligeiramente superior de ferrita da amostra refundida, mas principalmente ao fato da alta velocidade de solidificação e resfriamento terem

propiciado uma maior quantidade de nitretos na ferrita e uma fase austenítica menos rica em nitrogênio na amostra A3. Este resultado reforça a tendência de que as estruturas de juntas soldadas, com altos teores de ferrita, são mais susceptíveis à corrosão do que a própria ZTA, com teores similares de ferrita.

Tabela 5: Potenciais de pite e de corrosão obtidos nos ensaios de polarização cíclica em NaCl.

Amostra	E_{cor} (V_{SCE})		E_{pite} (V_{SCE})	
	$T_{amb.}$	60°C	$T_{amb.}$	60°C
A1 (sem tratamento)	-153,4	-85,5	1,11	0,40
A2 (1300°C → óleo)	-158,0	-70,8	1,03	0,37
A3 (refundida)	-207,5	-85,5	0,49	0,19
A4 (800°C / 2h)	-271,0	-270,0	0,42	0,19
A5 (800°C / 15 minutos)	-202,4	-270,2	1,03	0,25
A6 (deformada ($\epsilon_2 \approx 0,51$))	-244,0	-190,4	1,18	0,47
A6 (deformada ($\epsilon_2 \approx 1,61$))	-285,5	-90,3	1,08	0,40

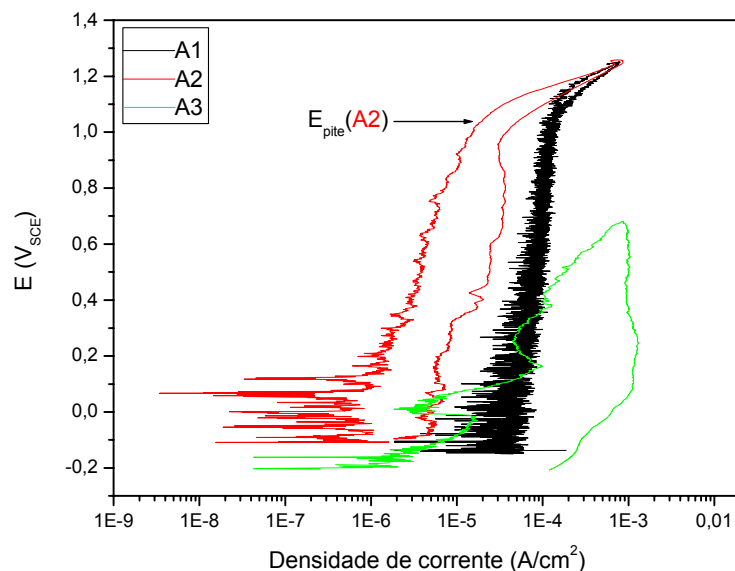


Figura 4: Curvas de polarização a temperatura ambiente das amostras A1, A2 e A3.

A Figura 5 mostra a comparação das amostras A1, A5 e A4 na temperatura ambiente. A amostra A5, que contém 4,7% de fase sigma apresenta um potencial de pite similar ao da amostra sem tratamento (A1), mas uma drástica redução é observada na amostra A4 (com cerca de 28% de fase σ). Por outro lado, o formato das curvas indica claramente que grandes pites são desenvolvidos na amostra A4 e também na amostra A5.

Nos ensaios a 60°C, a amostra A5 apresenta um potencial de pite (0,25 V_{SCE}) bem inferior ao da amostra sem tratamento (0,40 V_{SCE}), quase tão baixo quanto ao da amostra A4 (0,19 V_{SCE}). A drástica queda dos valores de E_{pite} , mesmo na amostra A1, se deve ao fato da temperatura crítica de pites (CPT) do aço duplex se encontrar abaixo dos 60°C.

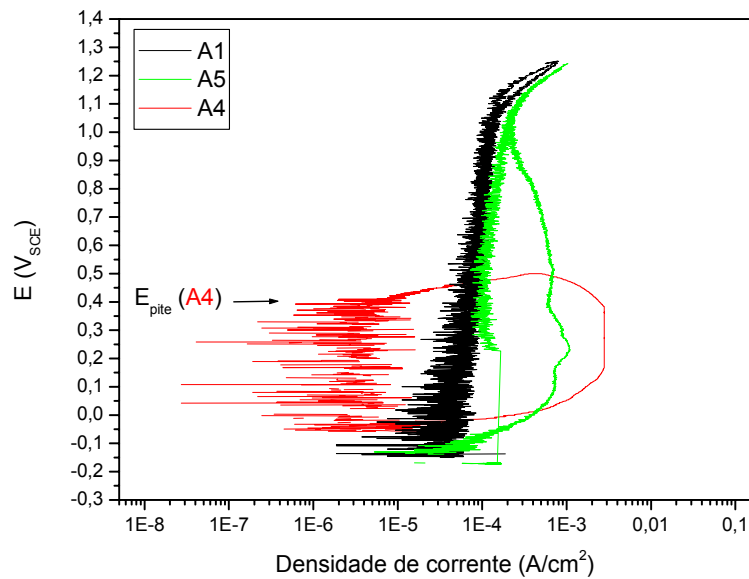


Figura 5: Curvas de polarização a temperatura ambiente das amostras A1, A5 e A4.

Os resultados da Tabela 5 mostram que a deformação plástica com $\epsilon_2 \approx 0,51$ não alterou a resistência à corrosão por pites do aço, nem na temperatura ambiente nem a 60°C. A deformação plástica mais severa ($\epsilon_2 \approx 1,61$), que provoca a formação de martensita ccc (α'), também não alterou significativamente a resistência à corrosão do material (Figura 6), contrariando alguns estudos conduzidos em aço autêntico.^[8]

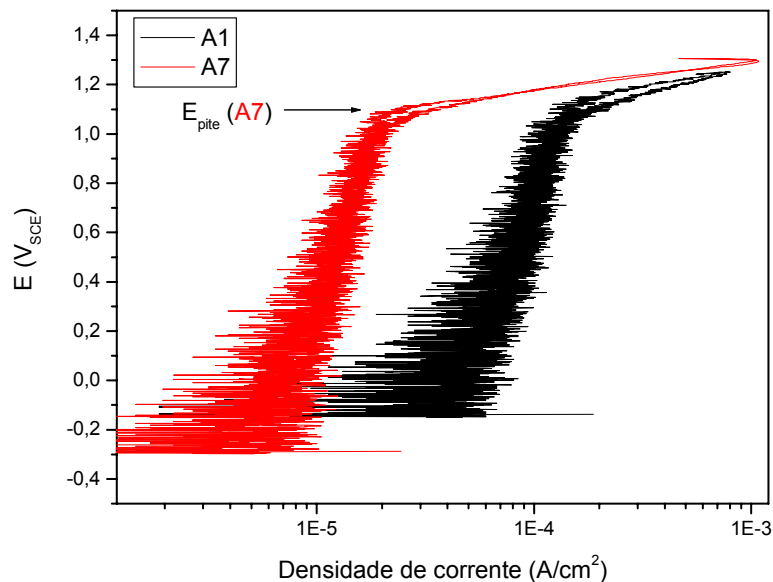


Figura 6: Curvas de polarização a temperatura ambiente das amostras A1 e A7.

CONCLUSÕES

O aço inoxidável duplex UNS S31803 tem sua resistência à corrosão por pites em solução 3,5% NaCl profundamente influenciada pela microestrutura.

- A amostra aquecida a 1300°C e resfriada rapidamente, com uma microestrutura de cerca de 75% de ferrita, 25% de austenita e nitretos precipitados (Cr₂N), apresentou resistência à corrosão próxima da do material sem tratamento. Por outro lado, a amostra com estrutura bruta de fusão, contendo 77,8% de ferrita, austenita e nitretos, apresentou-se bem menos resistente ao pite em NaCl.

- A presença de 4,7% de fase sigma, devido a exposição de 15 minutos a 800°C, pouco alterou o potencial de pites na temperatura ambiente, mas provocou uma considerável queda deste potencial nos ensaios a 60°C.

- A exposição do material por 2h a 800°C aumentou a quantidade de fase sigma para 28%, provocando endurecimento e drástica redução do potencial de pites na temperatura ambiente e a 60°C.

- A deformação plástica a frio por laminação com redução de 40%, provocando encruamento do material, não provocou a queda de sua resistência à corrosão. Da mesma forma, uma redução maior, de 80%, que provocou o encruamento e a formação de 6% de martensita ccc na microestrutura, também não alterou o potencial de pites do material.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 S. Atamert, J. E. King, Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 12, 1993, pp. 1144-1147.
- 2 J. Michalska, M. Sozanska, Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel, *Materials characterization*, vol. 56 (2006), pp. 355-362.
- 3 H. Kokawa, E. Tsory, T. H. North, Nitride precipitation in duplex stainless steel weld metal, *ISIJ International*, vol. 35, nº10 (1995), pp. 1277-1283.
- 4 Vander Voort, *Metallography-Principles and Practices*, McGraw-Hill, 1984.
- 5 ASTM G61-86, Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt based alloys. West Conshohocken, PA: ASTM; 1998.
- 6 S.S.M. Tavares, M. R. da Silva, J. M. Pardal, H. F. G. Abreu, A. M. Gomes, Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel, *Journal of Mat. Processing Technology*, vol.180 (2006), pp. 318-322.
- 7 J. O. Nilsson, P. Kangas, T. Karlsson, A. Wilson, *Met. and Materials Transactions A*, vol. 31A, 2000, pp. 35-45.
- 8 X. Chunchun, H. Gang, Effect of deformation-induced martensite on the pit propagation behavior of 304 stainless steel, *Anti-corrosion methods and materials*, v. 51, nº 6, 2004, pp. 381-388.