

UTILIZAÇÃO DE ENSAIOS MECÂNICOS E ELETROQUÍMICOS PARA DETERMINAÇÃO INDIRETA DA FASE ALFA LINHA NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UR 52N+¹

Talita Filier Fontes²
Rodrigo Magnabosco³
Angelo Fernando Padilha⁴
Isolda Costa⁵

Resumo

A fase alfa linha provoca uma diminuição brusca da resistência à corrosão e perda das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex. Neste trabalho realizaram-se medidas de dureza, ensaios de impacto e ensaios de polarização cíclica no aço inoxidável UR 52N+ envelhecido a 475°C por vários tempos para avaliar a sensibilidade dos ensaios à presença de alfa linha. Os ensaios de dureza mostraram grande aumento nos valores da mesma, já os ensaios de impacto revelaram que com 12h de envelhecimento o material já perde cerca de 80% da energia absorvida inicialmente na amostra solubilizada. No entanto, os ensaios de polarização cíclica mostraram que a redução do potencial de pite só é considerável para tempos de envelhecimento superiores a 96h, o que evidencia que os ensaios mecânicos são mais sensíveis à presença da fase alfa linha comparados aos ensaios eletroquímicos.

Palavras-chave: 475°C; Aços inoxidáveis dúplex; Propriedades mecânicas; Polarização cíclica.

USES OF MECHANICAL AND ELETROCHEMICAL PROPERTIES FOR INDIRECT ALPHA PRIME DETERMINATION IN UR 52N+ DUPLEX STAINLESS STEEL

Abstract

Alpha prime precipitation leads to decreased corrosion resistance and mechanical properties losses of duplex stainless steels. In this work hardness measurements, impact tests and cyclic polarization tests were performed in duplex stainless steel UR 52N+ aged at 475°C for various periods in order to determine the sensibility of these tests to alpha prime presence. Hardness test showed a huge increase in its values; on the other hand, impact test revealed that the material aged for 12h has only 20% of energy absorption capacity of the solution annealed sample. The cyclic polarization test showed that pitting potential reduction is only significant for aging times greater than 96h. These results showed that mechanical tests are more indicated to indirectly identify alpha prime presence than electrochemical ones.

Key words: 475°C; Duplex stainless steels; Mechanical propertiesM Cyclic polarization.

¹ Contribuição técnica ao 64° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheira química e mestranda em tecnologia nuclear – materiais no IPEN/USP, talita.filier@hotmail.com

³ Professor Titular do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrmag@fei.edu.br.

⁴ Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, padilha@usp.br

⁵ Professor Titular do Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais do IPEN/USP, icosta@ipen.br

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex (AID's) têm sido amplamente utilizados nas indústrias nucleares, químicas e petroquímicas, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, especialmente em ambientes agressivos. Contudo, quando esses aços são expostos a temperaturas entre 300°C e 550°C, ocorre a precipitação da fase alfa linha. A precipitação dessa fase enriquecida em cromo tem seu efeito mais pronunciado à 475°C e provoca uma diminuição brusca da resistência mecânica e à corrosão desses materiais.⁽¹⁻⁵⁾ Essa fase possui estrutura CCC, coerente com a matriz ferrítica e elevada resistência ao coalescimento, mesmo para longos tempos de envelhecimento, devido à baixa energia de interface entre a ferrita e a alfa linha (α').

A fase α' pode ser formada por dois mecanismos diferentes, dependendo da quantidade de cromo e da temperatura de tratamento térmico, a saber:

- decomposição espinodal, que ocorre a temperaturas de 280°C a 475°C e onde a quantidade de cromo presente na ferrita é maior que 23%,^(6,7) e
- nucleação e crescimento que, freqüentemente, ocorrem a temperaturas em torno de 500°C, devido à necessidade de difusão e criação de interfaces.⁽⁶⁾

Segundo Iacoviello, Casari e Gialanella,⁽⁸⁾ a formação da fase α' em aços inoxidáveis dúplex semelhantes ao UNS S31803 (UR 52N+), e envelhecidos a 475°C por 1.000 h, se dá por decomposição espinodal da ferrita. Devido a essa decomposição espinodal, que gera flutuações do teor de cromo no interior dos grãos de ferrita, o material apresenta alta susceptibilidade à corrosão localizada. A presença das partículas de alfa linha também promove endurecimento do material e a perda de tenacidade, uma vez que o movimento das discordâncias é inibido por essas partículas. No entanto, Newell⁽⁹⁾ propõe que a remoção da fase alfa linha pode ser feita através de tratamento térmico a 582°C durante 5 horas.

O objetivo deste trabalho é avaliar a sensibilidade dos ensaios mecânicos e eletroquímicos na determinação da presença de alfa linha no aço inoxidável UR 52N+ envelhecido a 475°C por diversos períodos. A justificativa para este trabalho encontra-se num melhor entendimento da formação da fase alfa linha ao longo do tempo de envelhecimento e através disso determinar com maior precisão e menor tempo o método a ser utilizado para verificar a presença dessa fase no material.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado no presente trabalho foi o aço inoxidável superdúplex UR 52N+. A composição química em % mássica do material está apresentada na Tabela 1.

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

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	N	C	P	S	Fe
24,90	6,50	4,04	0,86	0,29	1,39	0,21	0,023	0,046	0,0004	Bal.

Foram realizados tratamentos térmicos de solubilização a 1.200°C por 1 hora utilizando água para resfriamento e, em seguida, foi realizado o envelhecimento isotérmico a 475°C no aço inoxidável superdúplex UR 52N+, para formação da fase alfa linha por tempos de 30 minutos até 1.032h.

As amostras solubilizadas e envelhecidas foram cortadas e lixadas manualmente até 600 mesh antes do embutimento em resina termofixa de cura a quente (baquelite) para permitir uma melhor fixação da peça na resina e para evitar também corrosão por fresta durante os ensaios eletroquímicos. Após o embutimento, foram feitos furos roscados M3, a fim de proporcionar contato elétrico necessário para os ensaios eletroquímicos através de uma haste de aço inoxidável M3 roscada. Os corpos-de-prova foram então lixados e polidos com pasta de diamante até $1\ \mu\text{m}$.

Os ensaios de dureza foram realizados em um microdurômetro SHIMADZU HVM-2, onde foram feitas 50 medidas com 0,5kgf de carga (4,903N) para cada tempo de envelhecimento térmico. Ensaios de impacto Charpy de seção reduzida foram realizados em temperatura ambiente para cada tempo de envelhecimento térmico estudado.

Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos em solução naturalmente aerada de concentração 0,6 M de NaCl, à temperatura de $20^\circ\text{C}\pm 2$, utilizando um fio de platina em espiral como contra eletrodo e eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. Iniciou-se o teste após a estabilização no potencial de circuito aberto, e realizando uma varredura contínua deste potencial até se atingir uma densidade de corrente de $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$, com taxa de varredura de $1\ \text{mV}/\text{s}$. Após ser atingida densidade de corrente de $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ foi realizada a reversão do sentido de varredura.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

As curvas de polarização cíclica, como as mostradas na Figura 1, mostram um alto valor de potencial de pite para a amostra solubilizada, da ordem de $1,15\ \text{V}_{\text{ECS}}$, e elevada capacidade de repassivação dos pites formados, indicado pela área do laço na curva de polarização cíclica. Esse elevado potencial de pite encontrado poderia também ser associado à reação de evolução de oxigênio, a qual aumenta a densidade total de corrente medida e gera bolhas de oxigênio na superfície das amostras, fazendo com que o processo de quebra do filme passivo seja facilitado⁽¹⁰⁾.

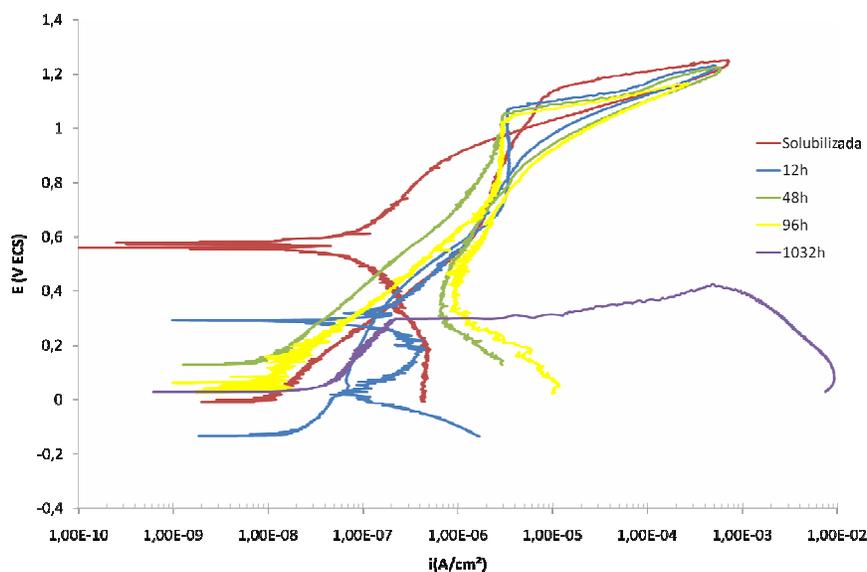


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para as amostras solubilizada e envelhecidas até 1.032 h.

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura e notou-se a presença de pite nas superfícies de todas as amostras polarizadas, conforme ilustrado na Figura 2 e, portanto o potencial no qual ocorre aumento significativo de corrente está associado à quebra do filme passivo com formação de pite. Pode-se notar ainda que para a amostra solubilizada, os pites têm pequenas dimensões, e não estão presentes em grandes quantidades. Já para a amostra envelhecida por 1.032 h, notam-se pites em grande extensão da mesma. As partes mais fundas e escuras da amostra evidencia o ataque seletivo dos grãos ferrita devido ao empobrecimento em cromo e às flutuações pontuais deste elemento na matriz ferrítica, que foi utilizado para formação de alfa linha. Pode-se ainda visualizar os grãos de austenita nas adjacências da ferrita consumida no processo de corrosão.

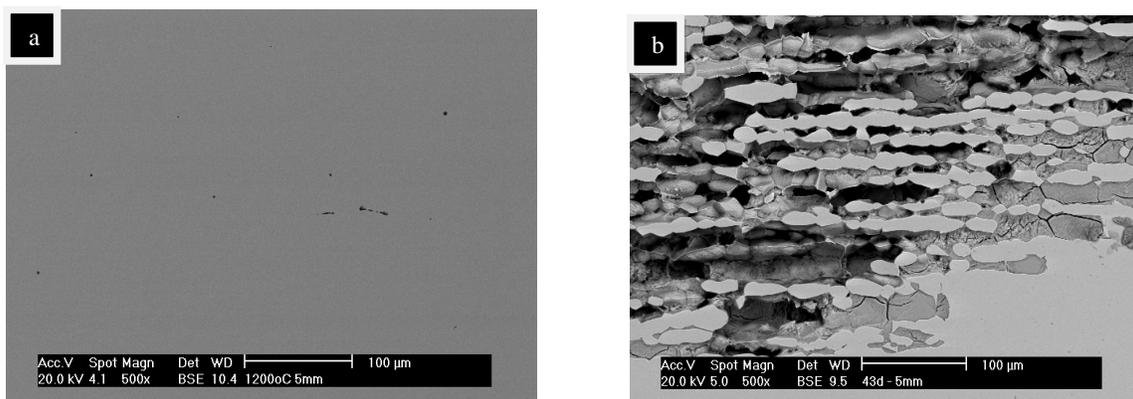


Figura 2: MEV da amostra solubilizada (Figura 2 a) e envelhecida (Figura 2 b) por 1.032h a 475°C do aço UR 52N+ após polarização cíclica em NaCl.

O potencial de pite permanece praticamente sem nenhuma alteração significativa nas amostras envelhecidas por até 96 h, conforme pode ser verificado na Figura 1, porém a partir de 48h de envelhecimento já se nota uma grande diminuição na capacidade de repassivação dos pites formados, onde não mais se visualiza a ocorrência de potencial de proteção, e essa tendência segue para as amostras envelhecidas até 1.032 h.

A partir de 576 h de envelhecimento conforme mostrado na Figura 3, nota-se que há uma redução drástica no potencial de pite em comparação com a amostra solubilizada e essa tendência é observada para amostras envelhecidas até 1.032 h. No entanto, apenas com 30 minutos de envelhecimento já é notado um grande aumento no valor de dureza do material estudado, chegando ao seu máximo valor em 24 h de envelhecimento, a partir do qual o valor decresce em pequenas proporções, mantendo-se praticamente constante até 1.032 h.

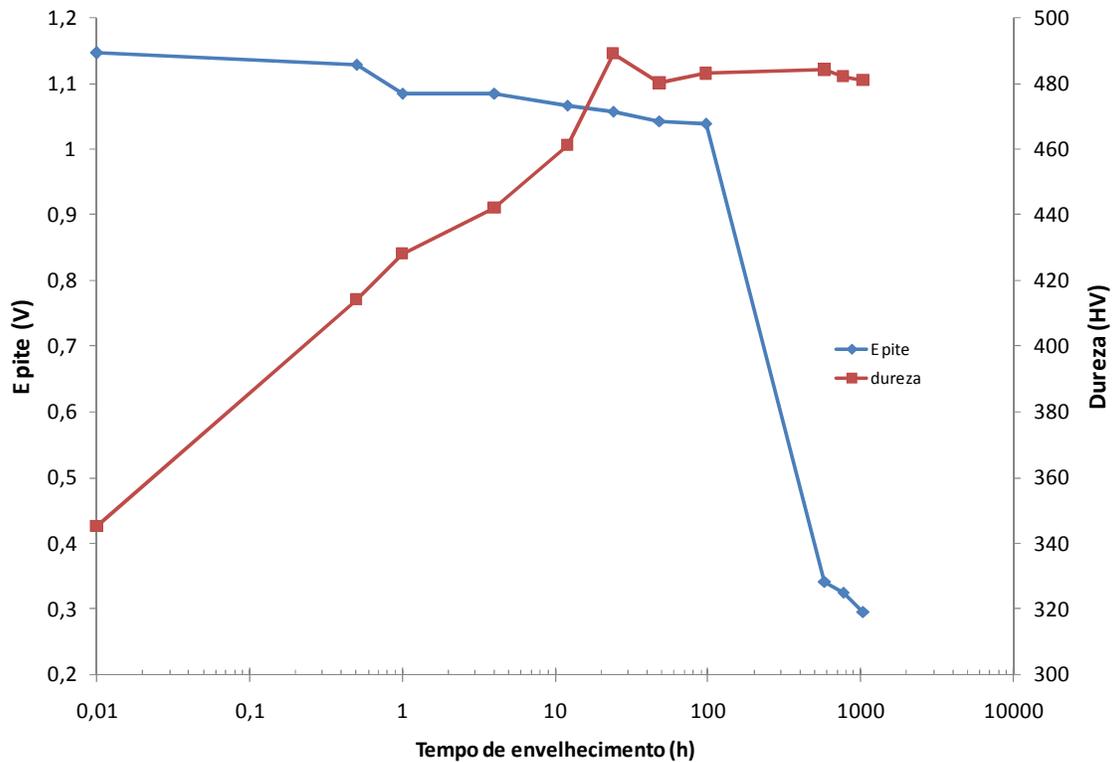


Figura 3. Dureza e Potencial de Pite em função do tempo de envelhecimento à 475°C. O tempo de 0,01 h corresponde à amostra solubilizada.

A fase alfa linha também pode ser indiretamente observada através da diminuição da energia absorvida no ensaio de impacto Charpy, como mostra a Figura 4. Neste ensaio verificou-se que com apenas 30 minutos de envelhecimento, o material perde uma boa parte da energia absorvida, em torno de 50% comparado à condição solubilizada.

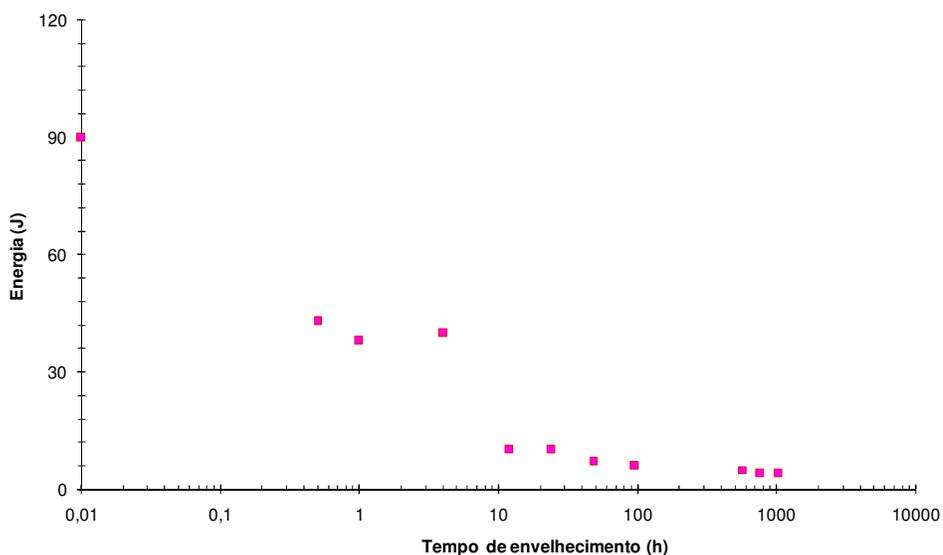


Figura 4: Energia absorvida no ensaio de impacto em função do tempo de envelhecimento à 475°C, e aspecto dos corpos-de-prova fraturados. O tempo de 0,01 h corresponde à amostra solubilizada.

A amostra solubilizada submetida ao ensaio de impacto foi observada em MEV e apresentou em toda a sua extensão, alvéolos (dimples), indicativos de fratura dúctil, como podem ser visualizados na Figura 5.

No entanto, a partir de 12 h de envelhecimento, nota-se que o material já está praticamente sem capacidade de absorver energia. Em quase toda a extensão da superfície de fratura observada em MEV para a amostra envelhecida por 12 h, predominam típicos planos de clivagem ao invés dos alvéolos (dimples), que só foram observados no canto superior esquerdo, conforme mostra a Figura 6, o que evidencia o comportamento frágil do material com o decorrer do tempo de envelhecimento. Essa tendência segue para as amostras envelhecidas por até 1.032 h, conforme mostrado na Figura 7, onde apenas se observam planos de clivagem em toda a superfície de fratura, evidenciando um aspecto de fratura extremamente frágil.

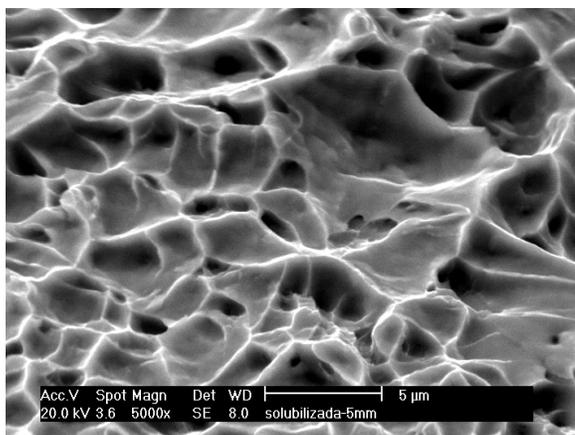


Figura 5: MEV da amostra solubilizada após ensaio de impacto. Nota-se a presença de muitos alvéolos (dimples), característicos de fratura dúctil.

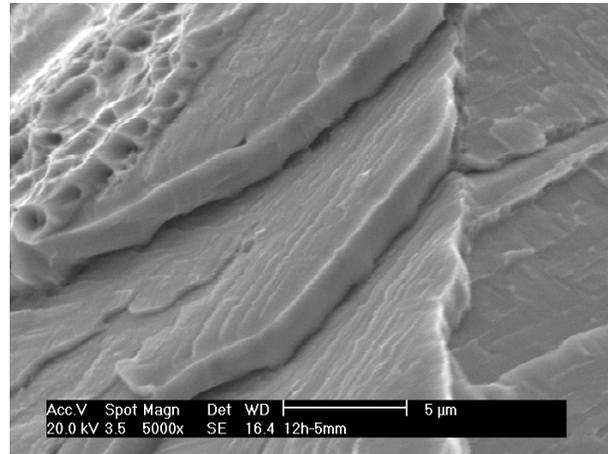


Figura 6: MEV da amostra envelhecida por 12h após ensaio de impacto. Nota-se a presença de planos de clivagem em quase toda a extensão da superfície de fratura e poucos alvéolos (dimples) no canto superior esquerdo.

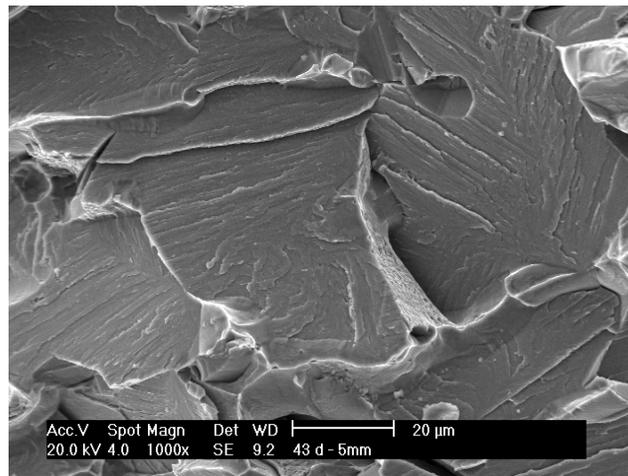


Figura 7: MEV da amostra envelhecida por 1.032 h após ensaio de impacto. Nota-se a presença de planos de clivagem em toda a extensão da superfície de fratura, característicos de fratura frágil.

Embora exista um considerável aumento no valor da dureza com o tempo de envelhecimento, conforme é mostrado na Figura 8, nota-se também que a diminuição dos valores de energia absorvida durante o ensaio de impacto apresenta valores críticos com apenas 30 minutos de envelhecimento e que com apenas 12h o material já perde mais de 80% no valor de energia absorvida em comparação com a amostra, tornando-se cada vez mais frágil.

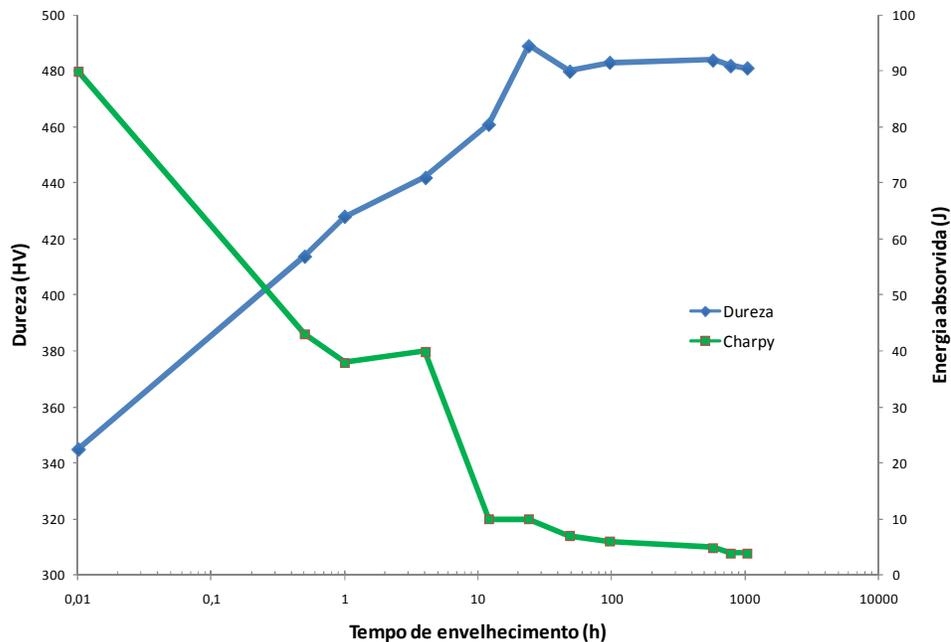


Figura 8: Energia absorvida e dureza em função do tempo de envelhecimento. O tempo de 0,01h corresponde à amostra solubilizada.

4 DISCUSSÃO

A formação da fase alfa linha fica evidenciada indiretamente com a degradação da tenacidade e da resistência à corrosão da película passiva. A diminuição dos valores do potencial de pite ao longo do tempo de envelhecimento e também a perda da capacidade de repassivação dos pites formados é uma característica dos materiais que apresentam alfa linha em sua estrutura.⁽¹¹⁻¹²⁾

Esse processo de deterioração da resistência à corrosão, e formação de pite, deve-se à formação de alfa linha que consome o cromo presente na matriz ferrítica, empobrecendo esta fase, gerando flutuações pontuais no teor de cromo no material e dificultando a redistribuição deste elemento na matriz para o processo de repassivação. No presente trabalho embora os potenciais de pite para as amostras até 96h de envelhecimento apresentem valores próximos aos da amostra solubilizada, nota-se que a capacidade de repassivação é altamente prejudicada ao longo do tempo de envelhecimento.

A presença da fase alfa linha é verificada também através do aumento de dureza já nos tempos iniciais de envelhecimento, atingindo um valor máximo em 24 h, permanecendo praticamente constante até o final do tempo de tratamento térmico realizado neste trabalho que foi de 1.032 h. Esse aumento de dureza se deve à diminuição da mobilidade das discordâncias e também pode estar associado à um ponto de máxima formação de alfa linha atingida no ensaio, no entanto o potencial de pite para essa condição ainda permanece próximo ao da amostra solubilizada.

A perda drástica da tenacidade à fratura com 12 h de envelhecimento é outro indício da presença da fase alfa linha, que dificulta a movimentação das discordâncias e restringe o escorregamento a poucos planos, levando o material a fraturar de modo frágil. Por essa razão o uso do material está limitado nessas condições, uma vez que sua integridade estrutural está gravemente prejudicada, podendo falhar catastróficamente.

5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- a presença de alfa linha pode ser indiretamente verificada através da mudança nos comportamentos eletroquímico e mecânico do material;
- a diminuição do potencial de pite que ocorre para tempos superiores a 96 h e a dificuldade na repassivação observada para amostras envelhecidas a partir de 48 h são indícios da presença de alfa linha;
- os ensaios mecânicos são mais sensíveis que os ensaios eletroquímicos para verificação da presença de alfa linha no material, pois a partir de 12 h de envelhecimento a tenacidade à fratura do material apresenta uma grande redução, podendo ocorrer falhas catastróficas enquanto que diferenças no potencial de pite são detectadas apenas após 96h de envelhecimento isotérmico à 475°C; e
- o ensaio de impacto mostrou ser o ensaio de maior sensibilidade na verificação da presença de alfa linha, além de ser um ensaio de rápida execução e análise e que necessita menos tempo para preparação das amostras comparado aos ensaios de dureza e de polarização cíclica.

REFERÊNCIAS

- 1 SOLOMON, H. D.; LEVINSON, L. M. Mössbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. **Acta Metallurgica**, v. 26, p. 429-442, 1978.
- 2 GROBNER, P. J. The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels. **Metallurgical Transactions**, v. 4A, p. 251-260, 1973.
- 3 CHUNG, H.M. CHOPRA, O.K. In: 2nd Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems –Water Reactors, Monterey, 1985. **Proceedings**: Monterey: American Nuclear Society, 1985, p.289.
- 4 FISHER, R. M.; DULLIS, E. J.; CARROLL, K. G. Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME (Journal of Metals)**, v. 197, p. 690-695, 1953.
- 5 WILLIAMS, R.O.; PAXTON, H.W. The nature of aging of binary iron-chromium Alloys around 500°C. **Journal of the Iron Steel Institute**, v.185, p.358-374, 1957.
- 6 LACOMBE, P. BAROUX, B. BERANGER, G. **Stainless steels**, les éditions de physique 1993, p.615-629.
- 7 SHIAO, J.J.; TSAI, C.H.; KAI, J.J.; HUANG, J.H. Aging embrittlement and lattice image analysis in a Fe-Cr-Ni duplex stainless steel aged at 400°C. **Journal of Nuclear Materials**, v. 217, p. 269-278, 1994.
- 8 IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Effect of “475°C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, v.47, p.909-922, 2005.
- 9 NEWELL, H. D. Properties and characteristics of 27% chromium-iron. **Metal Progress**, v. 50, p. 997-1035, 1946.
- 10 MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. **Corrosion**, v. 6, p.130-136, 2005.
- 11 PARK, CHAN-JIN.; KWON, HYUK-SANG. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v.44, p.2817–2830, 2002.
- 12 TERADA, M. **Estudo da fragilização de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W. Nr. 1.4575 (28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb) e INCOLOY MA 956 (20%Cr-5%Al-Ti-Y₂O₃)**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.