

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E COMPORTAMENTO À CORROSÃO DO AÇO INOX SUPER DUPLEX ASTM A890 GR 6A.

Marcelo Martins⁽¹⁾

Luiz Carlos Casteletti⁽²⁾

Patrícia Lumi Takahama Hara⁽³⁾

Resumo:

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N, com limite de resistência da ordem de 860MPa, limite de escoamento em torno de 490MPa, alongamento da ordem de 30% e com elevada resistência à corrosão principalmente em ambientes contendo íons formados com elementos da família VIIA da tabela periódica, tais como: Cl⁻, Br⁻ e I⁻. Esses íons, principalmente o cloreto, são muito comuns na água do mar.

Portanto, a aplicação desses materiais em componentes estruturais ou como componentes fundidos de equipamentos rotativos nas plataformas “offshore”, constitui uma boa opção do ponto de vista técnico e também do ponto de vista econômico.

O projeto microestrutural desses materiais envolve conhecimentos de aciaria, de metalurgia física, de tratamento térmico e de soldagem por intermédio de diversos processos.

O propósito deste trabalho foi de caracterizar microestruturalmente o aço inoxidável super duplex ASTM A890/A890M Grau 6A, bem como o comportamento à corrosão em água do mar sintética, por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas, uma vez que a presença de fase σ , comum a esse tipo de aço, dependendo do processamento térmico a que foi submetido, deteriora as características mecânicas e de corrosão dos mesmos.

Foram estudadas duas condições diferentes de tratamento térmico, tais como: material solubilizado a 1130°C, seguido por resfriamento em água, solubilizado a mesma temperatura, resfriado em água e aliviado a 520°C durante 2H.

Verificou-se que o tratamento de alívio de tensões a 520°C não alterou a resistência do material com relação à corrosão por pite em água do mar sintética, contendo 20000ppm de íons cloreto, nas temperaturas de 5°C, 25°C e 60°C, nas condições aerada e saturada com CO₂.

Palavras-chave: fase sigma, super duplex e corrosão.

59º CONGRESSO ANUAL DA ABM, de 19 a 22 de Julho de 2004, São Paulo – SP.

(1) Gerente Industrial da SULZER BRASIL S/A – DIVISÃO FUNDINOX e Professor do Centro Universitário Salesiano de São Paulo (UNISAL) – Divisão de Americana – SP.

(2) Professor Associado do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo - USP.

(3) Estagiária do curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Introdução:

Segundo CHARLES, J.[1], a origem dos aços inoxidáveis austenítico-ferríticos na França é anterior a 1933, quando um erro de adição de elementos de liga durante a fusão de um aço inox do tipo 18%Cr – 9%Ni – 2,5%Mo, na Companhia Jacob Holtzer, levou a uma composição química com 20%Cr – 8%Ni – 2,5%Mo, contendo uma alta fração volumétrica de ferrita numa matriz austenítica. Esse grau de aço inoxidável com características magnéticas foi estudado no laboratório de pesquisa Unieux na França, onde se descobriu rapidamente que, qualquer que fosse o tratamento térmico empregado, a liga bifásica α/γ não era sensível ao ataque intergranular em vários meios corrosivos. Essa propriedade pode ser associada ao fato de que a formação de carbonetos foi descontínua, em contraste com a precipitação contínua observada nos aços inoxidáveis austeníticos.

Atualmente, existem duas gerações de aços inoxidáveis duplex: a primeira delas, agrupa as ligas praticamente isentas de nitrogênio ou com adições discretas, da ordem de 0,15% em peso e a segunda geração, englobando as ligas com teores de cromo maiores (até 28% em peso) e com apreciáveis adições de nitrogênio (até 0,30% em peso).

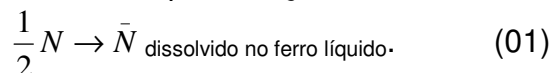
Essas ligas são normalmente elaboradas em fornos de indução com degaseificação a vácuo (VID), ou em conversores do tipo AOD.

O processo de aciaria é de difícil prática uma vez que envolve vários controles a serem realizados, tais como: balanceamento microestrutural entre ferrita e austenita, cálculo da solubilidade do nitrogênio no metal líquido, ajuste matemático-microestrutural das características mecânicas, através de expressões empíricas, além do ajuste da resistência equivalente à corrosão por pite (“Pitting Resistance Equivalente”, PRE_N).

A adição de nitrogênio no metal líquido, deve ser muito bem controlada do ponto de vista termodinâmico, de tal forma que se evite a precipitação da molécula de N₂ e comprometa a integridade física do componente fundido, com o aparecimento de bolhas de gás.

A reação de formação da molécula pode ser representada por: $N + N \rightleftharpoons N_2$ e seu equilíbrio deve ser no sentido da dissolução da molécula, ou seja, para o lado esquerdo da reação. Para tanto, é necessário controlar a temperatura do metal líquido, a pressão, os teores dos elementos de liga, que facilitam a solubilidade do nitrogênio, além do teor de oxigênio, uma vez que esse último pode diminuir sensivelmente a solubilidade do nitrogênio no aço líquido.

De acordo com ANSON, R.D. et al [2], a equação mais apropriada para descrever a solubilização do nitrogênio no ferro líquido e em ligas diluídas de ferro, também no estado líquido, é dada pela reação:



A constante K para essa reação pode ser escrita como mostrado na equação 02.

$$K = \frac{h_N}{\sqrt{P_{N_2}}} = \frac{(f_N) \cdot (\%N)}{\sqrt{P_{N_2}}}, \quad (02)$$

onde h_N é a atividade de 1,0% em peso, f_N é o coeficiente de atividade, P_{N_2} é pressão parcial de nitrogênio e $\%N$ é a concentração de nitrogênio dissolvido.

Conforme estabelecido pelos autores, o nitrogênio dissolve-se no ferro puro no estado líquido, de acordo com a lei de Sieverts para pressões de até 1 atm, e que o coeficiente de atividade f_N do nitrogênio em soluções binárias Fe-N pode ser considerado como igual a unidade. Assim, para uma liga onde f_N não é igual à unidade, e para resultados experimentais em 1 atm de pressão, a relação pode ser derivada considerando-se o estado padrão como 1,0% em peso de nitrogênio no ferro líquido puro, conforme mostrado na equação 03.

$$K = (f_N^{liga}) \cdot (\% N^{ferro}) \quad (03)$$

com o termo f_N^{liga} a ser calculado a partir de medidas de solubilidades experimentais.

Para ligas multicomponentes, WAGNER, C. [3], mostrou, usando uma expansão da série de Taylor e ignorando termos de ordens maiores, que o coeficiente de atividade poderia ser expresso como:

$$\log f_N^{liga} = \left[\log f_N^{Fe} + \left(\frac{\partial \log f_N^N}{\partial (\%N)} (\%N) \right) + \left(\frac{\partial \log f_N^J}{\partial (\%J)} (\%J) \right) + \left(\frac{\partial \log f_N^K}{\partial (\%K)} (\%K) \right) \right] \quad (04)$$

onde cada derivada é chamada de parâmetro de interação de energia livre de primeira ordem, comumente escritas:

$$e_N^J = \left(\frac{\partial \log f_N^J}{\partial (\%J)} \right)_{\%J \rightarrow 0} \quad (05)$$

Aqui, o coeficiente de atividade f_N^{Fe} é igual a unidade e assim, o primeiro termo da equação (04) desaparece.

A relação de Wagner é entretanto aplicável para diluir soluções que se aproximam de zero por cento de elementos de liga. Esse fator limitante foi superado pela proposta de LUPIS, C.H.P. & ELLIOTT, J.F.[4], os quais sugeriram que a série de Taylor fosse expandida para termos de maiores ordens, resultando:

$$\log f_N^{liga} = \sum_{j=2}^m e_{N_{Fe}}^j x(\%J) + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^m r_{N_{Fe}}^j x(\%J)^2 + \sum_{j=2}^m r_{N_{Fe}}^{j,k} x(\%J)x(\%K) + \dots etc \quad (06)$$

onde os parâmetros de interação $r_{N_{Fe}}^j$ e $r_{N_{Fe}}^{j,k}$ são definidos como:

$$r_{N_{Fe}}^j = \left[\frac{\partial^2 \log f_N^j}{\partial (\%j)^2} \right]_{(\%j) \rightarrow 0} \quad \text{e} \quad r_{N_{Fe}}^{j,k} = \left[\frac{\partial^2 \log f_N^{j,k}}{\partial (\%j) \partial (\%k)} \right]_{[(\%j), (\%k)] \rightarrow 0} \quad (07)$$

Conforme descrito por ANSON, D.R.; POMFRET, R.J. e HENDRY, A. [2], nos experimentos de pequeno porte - 50g de liga fundida num cadinho de alumina, tratada com hidrogênio entre 1600°C e 1650°C para remoção do oxigênio presente, e em seguida submetida a um fluxo de argônio durante 20 minutos para a remoção do hidrogênio, após o qual o material foi estabilizado a 1 atm numa atmosfera de nitrogênio – a solubilidade do nitrogênio no ferro líquido, pode ser expressa como uma função da temperatura absoluta T, conforme equação abaixo:

$$\log(\%N) = \frac{-322}{T} - 1,182 \quad (08)$$

Segundo os mesmos autores, a solubilidade do nitrogênio varia à medida que se adiciona elemento de liga no ferro puro. A partir de dados experimentais, obtiveram os valores dos parâmetros de interações de primeira e segunda ordens, que se encontram exibidos na tabela abaixo.

j	e_N^j (Fe puro como estado de referência)	r_N^j (Fe puro como estado de referência)	e_N^j (Liga Fe-20%Cr como estado de referência)
Cr a 1600° C	0,04523	0,000568	-0,02961
Ni a 1600° C	0,00895		0,00912
Mn a 1600° C	-0,0248	$-1,7 \times 10^{-5}$	-0,0130
Mo a 1600° C	-0,00985	-0,00015	-0,00776
C a 1600° C			0,119
Cr	$-(361,924/T)+0,148$	$(9,71/T) - 0,0049$	$-(185,45/T) + 0,0694$
Ni	$(110,23/T)-0,0499$		$(86,569/T) - 0,0371$
Mn	$-(279,46/T)+0,1244$	$-(2,3463/T) + 0,0011$	$-(155,68/T) + 0,0701$
Mo	$-(298,28/T)+ 0,1494$	$(21,507/T) - 0,0115$	$(49,89/T) - 0,0344$
C			$(358,87/T) - 0,0724$

Tabela 01: Parâmetros de interação obtidos a 1600°C e a uma faixa de temperaturas entre 1550°C e 1650°C, usando-se ambos: ferro puro e uma liga de Fe-(20%)Cr como estados de referências [Ref. 02].

De posse desses dados, é possível calcular a dependência do coeficiente de atividade $\log f_N^{liga}$ com a composição química.

De uma maneira similar, mudando-se o estado padrão, para uma solução contendo 1% em peso de nitrogênio na liga Fe-20%Cr, no estado líquido, a solução ainda permanece diluída para este estado padrão. Assim, a partir dos resultados experimentais obtidos por ANSON, D.R.; POMFRET, R.J. e HENDRY, A. [2], a dependência da solubilidade do nitrogênio com a temperatura na liga Fe-20%Cr no estado líquido, é dada por:

$$\log(\%N) = \frac{1467,6}{T} - 1,28 \quad (09)$$

Os parâmetros de interação de primeira ordem, somente para Cr, Mn, Ni, Mo e C foram obtidos pelos autores, os quais também se encontram na tabela (01). Usando-se esses valores, o termo $\log f_N^{liga}$, foi calculado como uma função da adição de elementos de liga a 1600°C. Dessa forma, ANSON, D.R.; POMFRET, R.J. e HENDRY, A. [2], propuseram duas equações para descrever a solubilidade do nitrogênio em ligas de ferro no estado líquido:

$$\log(\%) N_{T, P_{N_2}}^{liga} = \frac{1}{2} \log P_{N_2} + \left[\frac{-322}{T} - 1,182 \right] - \left[\sum_{j=2}^m e_{N_{Fe}}^j \cdot (\%j) + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^m r_{N_{Fe}}^j \cdot (\%j)^2 \right]_{T, P_{N_2}} \quad (10), \text{ onde}$$

o estado de referência é o ferro puro no estado líquido, e

$$\log(\%) N_{T, P_{N_2}}^{liga} = \frac{1}{2} \log P_{N_2} + \left[\frac{1467,6}{T} - 1,28 \right] - \left[e_{N_{Fe20Cr}}^{Cr} \cdot (\%Cr - 20) + \sum_{j=1, j \neq Cr}^n e_{N_{Fe20Cr}}^j \cdot (\%j) \right]_{T, P_{N_2}} \quad (11),$$

onde o estado de referência é a liga Fe20%Cr.

Com essas duas equações e os dados da tabela 01 é possível calcular a solubilidade do nitrogênio em ligas contendo Cr, Ni, Mo, Mn e até carbono. Isso constitui uma importante ferramenta para prever a solubilidade do nitrogênio nos aços inoxidáveis duplex e super duplex, variando-se os teores dos elementos tabulados de acordo com as composições de interesse.

O sucesso para obtenção de um aço inox duplex ou super duplex, isentos de porosidades, está no entendimento dessas equações, bem como no manuseio das mesmas durante o processo de aciaria.

Por outro lado, quando o aço já se encontra no estado sólido, o entendimento da metalurgia física desses materiais é de fundamental importância para seu desempenho mecânico e químico, nas mais variadas aplicações a que se destinam. O nitrogênio, como elemento de liga, é de fundamental importância como reforçador da matriz ferrítica e da austenita precipitada, através do mecanismo de endurecimento por solução sólida intersticial, além de estabilizar a austenita em altas temperaturas e contribuir de forma significativa para o aumento do PRE_N .

Os aços inoxidáveis duplex e super duplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N, contendo até 0,3% em peso de nitrogênio na forma atômica, que apresentam uma resistência à corrosão similar das ligas de cobre e com uma resistência mecânica superior [2].

As principais propriedades dos aços inoxidáveis duplex e super duplex estão relacionadas à união do que se tem de melhor entre suas duas fases, onde a austenita contribui com a tenacidade ao impacto e a ferrita, mais resistente, melhora as características mecânicas e a soldabilidade. Esses aços apresentam vantagens sobre os aços inox austeníticos: possuem maior resistência à corrosão sob tensão e maior resistência à corrosão intercrystalina, além de propriedades mecânicas superiores. As propriedades mecânicas dependem do teor de ferrita na microestrutura, cuja concentração normal situa-se entre 60% e 40% em volume. Teores maiores de ferrita (δ) aumentam a resistência mecânica; porém, favorecem a precipitação de fase sigma durante o resfriamento de solidificação, através de uma reação eutetóide do tipo:

$$\delta = \sigma + \gamma \quad (12)$$

Essa reação é desbalanceada para o lado direito, isto é, no sentido de formação da fase sigma, à medida que se aumenta a concentração de elementos estabilizadores da ferrita, principalmente cromo e molibdênio [2].

É praticamente impossível evitar-se a formação de fase sigma durante o resfriamento de solidificação, porque as faixas composicionais favorecem sua precipitação; porém, é possível minimizar a fração volumétrica dessa fase, adequando-se a composição química e o resfriamento durante o processo de solidificação.

Além da fase sigma, aparecem também na microestrutura desses materiais, carbonetos complexos de cromo e molibdênio, fase R, fase G, fase ε (para os aços que contêm cobre) e nitretos de cromo, entre outros.

Devido a forte tendência à precipitação de fases secundárias, que esses aços apresentam, é de fundamental importância conhecer as temperaturas nas quais esses materiais tornam-se sensíveis.

O tempo de “incubação” para precipitação da fase σ é de 5 minutos entre 850°C e 900°C. A ductilidade do material é fortemente reduzida pela precipitação da fase σ. O efeito deste fenômeno aumenta com o aumento da fração volumétrica da fase σ. O mecanismo de formação da fase σ dá-se através de nucleação controlada e subsequente crescimento relativamente rápido. A fase σ é a mais estudada de todas as fases intermetálicas que aparecem na microestrutura desses aços, pois além de aparecer em maior proporção, afeta drasticamente a tenacidade ao impacto e a resistência à corrosão do material. Assim sendo, o presente trabalho procurou investigar as influências de algumas temperaturas de tratamentos térmicos, na microestrutura e na resistência à corrosão por pite, através do levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas, em água do mar sintética.

Procedimento Experimental.

Os corpos de prova foram fundidos em forno de indução a vácuo, com frequência de rede (60 Hz) e potência máxima de 400KW.

A primeira etapa constituiu do projeto de fundição dos corpos de prova, de 25mm de diâmetro por 300mm de comprimento, em AUTOCAD 2000, equipado com o software MECHANICAL DESKTOP, seguido da simulação do processo de solidificação em um software específico denominado SOLSTAR.

A composição química do material foi obtida por meio de análise via espectrometria de emissão óptica. Com os dados da composição química, os valores do $Cr_{equivalente}$ e do $Ni_{equivalente}$ foram calculados conforme expressões abaixo [5]:

$$Cr_{eq.} = (\%)Cr + [(1,5). (\%)Si] + [(1,4). (\%)Mo] + (\%)Nb - 4,99 \dots\dots\dots (13)$$

$$Ni_{eq.} = (\%)Ni + [(30). (\%)C] + [(0,5). (\%)Mn] + 26[(\%)N - 0,02] + 2,77 \dots\dots (14)$$

Os tratamentos térmicos de solubilização recomendados para estes materiais foram realizados em um forno elétrico, com capacidade para atingir até 1300°C.

O tratamento térmico de solubilização a 1130°C, foi realizado com o intuito de obter-se a dissolução completa de todos os precipitados presentes na matriz ferrítica e nas interfaces ferrita/austenita, formando-se uma solução sólida saturada.

Após o tratamento térmico de solubilização, seguido por resfriamento em água, as amostras foram mantidas em diversos patamares de temperaturas, desde 520°C até 1060°C, com a finalidade de verificar a influência dessas temperaturas nas microestruturas.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura e as micrografias obtidas por intermédio de elétrons secundários, foram tomadas de forma digital. Esse equipamento dispunha de um detector EDS (Energy Dispersive Spectrometer).

Após tratamento térmico, as amostras foram submetidas a ensaios de dureza, que tiveram como objetivo a verificação da influência das quantidades de fases nessa propriedade do material.

As amostras solubilizadas a 1130°C e as amostras solubilizadas a mesma temperatura, seguida por tratamento a 520°C, foram submetidas ao ensaio de corrosão por pite em água do mar sintética, em três temperaturas diferentes: 5°C, 25°C e 60°C numa concentração de 20000 ppm de íons Cl⁻.

Os ensaios de corrosão foram executados em meios aerados e saturados em CO₂ após 45 minutos de borbulhamento do gás na solução contendo Cl⁻. As amostras foram embutidas em resina acrílica para confecção de corpos de prova de corrosão. Foi utilizada taxa de varredura de 1mV/s e tempo de imersão em circuito aberto de 1h antes de iniciar a varredura. Todas as varreduras foram iniciadas a partir do potencial de corrosão estabelecido na primeira hora de imersão e foram finalizadas quando atingiram densidade de corrente de 1x10⁻²A/cm². Adotou-se a técnica de polarização cíclica com o intuito de determinar a susceptibilidade ao pite. A cela eletroquímica utilizada trata-se de um contra eletrodo de platina e um eletrodo de calomelano saturado como referência (SCE). O equipamento disponibilizado para a obtenção das curvas de polarização anódica foi uma interface eletroquímica Solartron 1287, com o intuito de determinar os potenciais de pite.

Resultados e Discussão.

As composições químicas das amostras estudadas são exibidas na tabela 02. A razão Cr_{eq}/Ni_{eq} , obtida por intermédio das equações (13) e (14), resultou em 1,71, correspondendo a um percentual teórico médio de ferrita da ordem de 48,0% e conseqüentemente 52,0% de austenita, conforme norma ASTM A800/A800M [referência 5].

C (%)	Cr(%)	Mo(%)	Ni(%)	Si(%)	Mn(%)	Cu(%)	W(%)
0,016	25,69	3,80	7,18	0,74	0,52	0,716	0,736
N(%)	P(%)	Nb(%)	Ti(%)	Al(%)	V(%)	Zr(%)	Fe
0,22	0,027	0,014	0,005	0,016	0,049	0,065	Rest.

Tabela 02: Concentração dos elementos químicos (percentagem em peso).

O teor de ferrita delta, obtido por meio de metalografia quantitativa, utilizando-se a técnica da rede de pontos, foi de 43% em volume. Isso representa uma variação de 10,4% para menos, em relação ao valor previsto teoricamente. O teor de ferrita delta na microestrutura, depende da temperatura de tratamento térmico, pois à medida que se aumenta essa variável, aumenta-se também a concentração volumétrica de ferrita. A fração volumétrica de ferrita delta na microestrutura depende também da relação entre os elementos estabilizadores da própria ferrita e da austenita. As figuras seguintes ilustram as microestruturas do material em diferentes condições de tratamento térmico, após solubilização a 1130°C, seguido por resfriamento em água.

A amostra solubilizada a 1130°C, resfriada em água e tratada posteriormente a 520°C por duas horas, apresentou uma microestrutura composta apenas por duas fases: a matriz ferrítica e a austenita precipitada na forma de "ilhas", conforme ilustrado na figura 01. Não existem fases intermetálicas precipitadas nas interfaces δ/γ e nem nos contornos de grãos da ferrita.

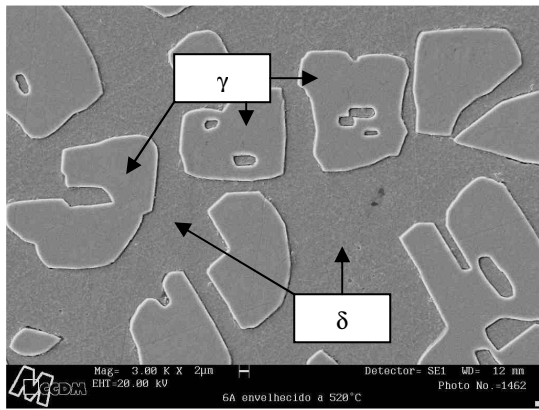


Figura 01: Micrografia eletrônica de varredura da amostra tratada a 520°C por 2H.

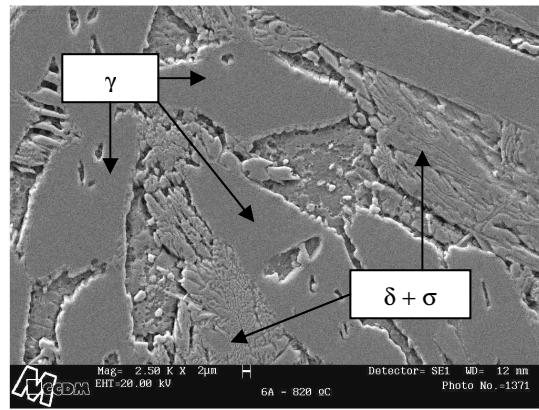


Figura 02: Micrografia eletrônica de varredura da amostra tratada a 820°C por 2H.

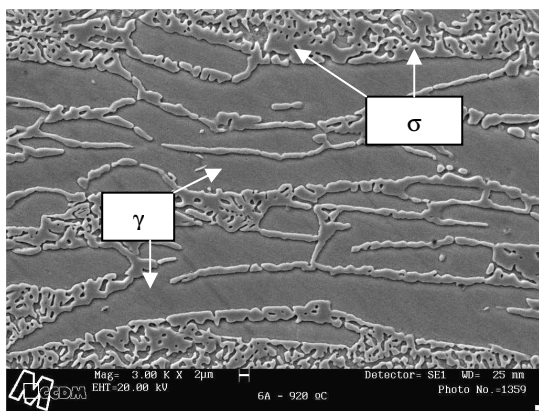


Figura 03: Micrografia eletrônica de varredura da amostra tratada a 920°C por 2H.

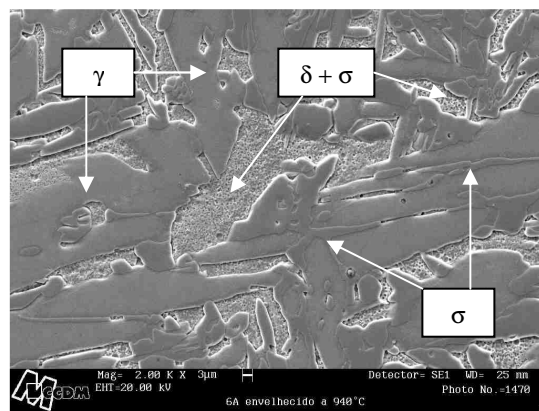


Figura 04: Micrografia eletrônica de varredura da amostra tratada a 940°C por 2H.

Para a amostra solubilizada a 1130°C e tratada a 820°C por 2H, verifica-se a presença de austenita, fase sigma e ferrita dispersa entre a fase sigma. A ferrita é de difícil identificação, porque nessa temperatura sua concentração volumétrica é muito pequena, cerca de 3,0%. Porém, pode-se notar que a ferrita aparece num plano inferior ao plano da fase sigma. Isso ocorre porque esta última é mais dura que a ferrita e durante o polimento mecânico ela fica em relevo, por desgastar-se menos.

Para o caso da amostra tratada a 920°C, a fase sigma aparece bem delineada e em relevo, pelo mesmo motivo citado anteriormente. Fica evidente, que nessa temperatura, a precipitação dessa fase dá-se na forma de rede contínua. Essa morfologia favorece a propagação de trincas nas interfaces entre as fases.

O tratamento a 940°C promoveu dois tipos de morfologias para a fase sigma: uma alongada, em relevo e com contornos bem definidos e a outra rendilhada englobando a ferrita delta, que forneceu cromo e molibdênio para sua precipitação.

A fase sigma é totalmente dissolvida na microestrutura somente em temperaturas de solubilização acima de 1060°C, onde os átomos de soluto que constituem esse intermetálico, são postos em solução sólida e o resfriamento rápido os mantém nas posições substitucionais no reticulado cristalino a temperatura ambiente.

A figura 05 ilustra a microestrutura da amostra tratada a 1060°C, seguida de resfriamento em água. Como pode ser visto, a microestrutura apresenta-se isenta de fase sigma nas interfaces ferrita/austenita e nos contornos de grãos da ferrita.

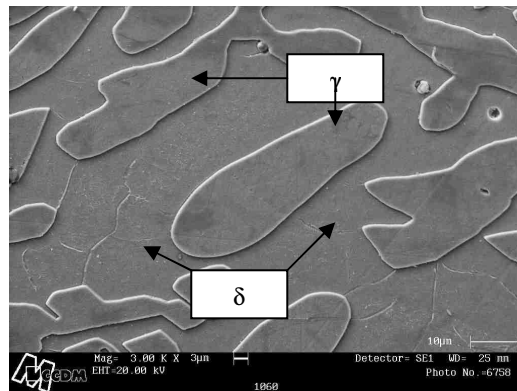


Figura 05: Micrografia eletrônica de varredura da amostra tratada a 1060° C, seguida por resfriamento em água.

Segundo HARA, P.L.T. [6], tratamentos térmicos abaixo de 1060°C promovem precipitações de fase sigma na microestrutura. Esse fenômeno não foi detectado para temperaturas abaixo de 720°C, porém a energia absorvida no teste de impacto com entalhe em “vê” diminuiu abruptamente.

Um comportamento similar também foi observado na dureza do material em função da temperatura de tratamento térmico. Por volta de 720°C a dureza começa a aumentar devido à precipitação da fase sigma, atinge um pico entre 800°C e 820°C, começa a diminuir e atinge valores típicos para os aços super duplex (entre 250 Brinell e 280 Brinell) somente em temperaturas acima de 1060°C.

O fato da energia absorvida diminuir com a temperatura na faixa de 560°C a 700°C não se deve a precipitação de fase sigma, uma vez que isso começou a ocorrer somente a partir de 720°C. Provavelmente, deve ter ocorrido a precipitação de algum tipo de partícula sub microscópica, tal qual a fase ϵ , uma vez que esse aço possui cobre em torno de 0,7% em peso na sua composição química.

A seqüência de figuras ilustra as curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas para o material no estado solubilizado a 1130°C, seguido por resfriamento em água, bem como para o material solubilizado nas mesmas condições, seguido por tratamento a 520°C durante 2H.

Os ensaios foram realizados em três temperaturas diferentes e com concentrações de íons cloreto da ordem de 20000ppm, na condição aerada e saturada com CO₂. A solução básica utilizada foi água do mar sintética, preparada conforme a norma ASTM D1141 [7].

Observa-se que para os dois casos, isto é, meio aerado e meio saturado com CO₂, bem como para as amostras solubilizada e tratada a 520°C, o potencial de pite é da ordem de 1020mV. Portanto, nem o meio nem o tratamento térmico a 520°C alteraram o potencial de formação de pite do material nessa concentração de íons cloreto.

O significado físico do potencial de pite é o potencial eletroquímico a partir do qual o filme de Cr₂O₃ é quebrado localmente e o material fica exposto ao meio corrosivo. Quanto maior for esse valor, mais difícil será a perfuração local do filme protetor, e conseqüentemente maior a resistência à formação do pite.

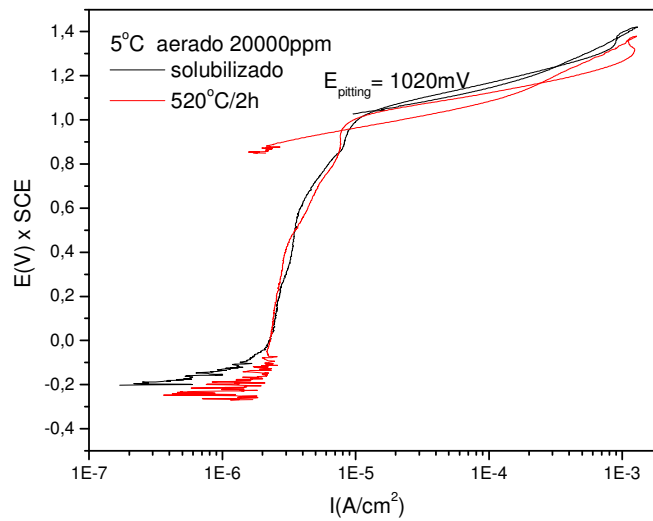


Figura 06- Curvas de polarização cíclica para amostras em duas condições de tratamento térmico, ensaiadas a 5°C, meio aerado e 20000ppm de Cl⁻ (Água do mar sintética; v=1mV/s).

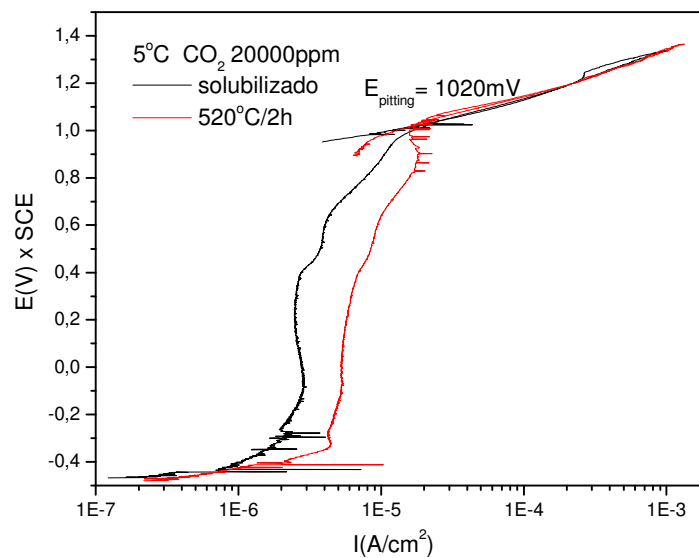


Figura 07- Curvas de polarização cíclica para amostras em duas condições de tratamento térmico, ensaiadas a temperatura de 5°C, meio saturado em CO₂ e 20000ppm de Cl⁻ (Água do mar sintética; v=1mV/s).

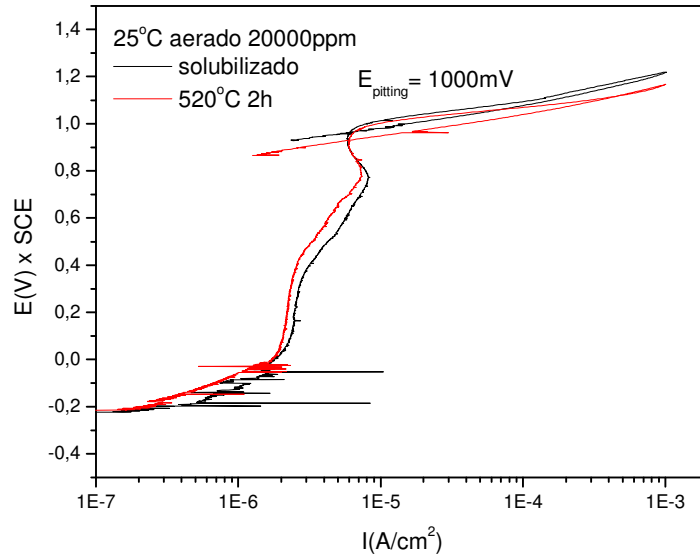


Figura 08- Curvas de polarização cíclica para amostras em duas condições de tratamento térmico, ensaiadas a temperatura de 25°C, meio aerado e 20000ppm de Cl⁻ (Água do mar sintética; v=1mV/s).

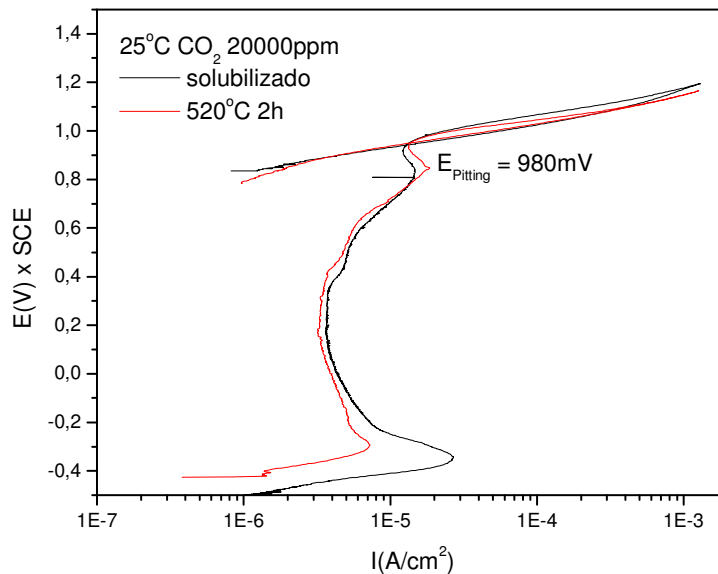


Figura 09- Curvas de polarização cíclica para amostras em duas condições de tratamento térmico, ensaiadas a temperatura de 25°C, meio saturado com CO₂ e 20000ppm de Cl⁻ (Água do mar sintética; v=1mV/s).

Para o caso do ensaio com a solução aerada a temperatura ambiente (25°C), o potencial de pite foi determinado em torno de 1000mV tanto para a amostra solubilizada, quanto para a amostra solubilizada e tratada a 520°C por duas horas. Isso significa que o tratamento a 520°C não alterou o potencial de formação de pites no material.

No caso da amostra ensaiada com a solução saturada de CO₂, também a 25°C, o potencial de pite foi o mesmo – da ordem de 980mV - para ambas condições

de tratamento térmico. Porém, comparando-se os potenciais de formação de pite para as duas soluções, a condição aerada, exibiu um potencial de pite maior que para a condição saturada com CO_2 .

Finalmente, para uma temperatura de 60°C da solução contendo 20000ppm de íons Cloreto, as curvas de polarização são exibidas nas figuras 10 e 11.

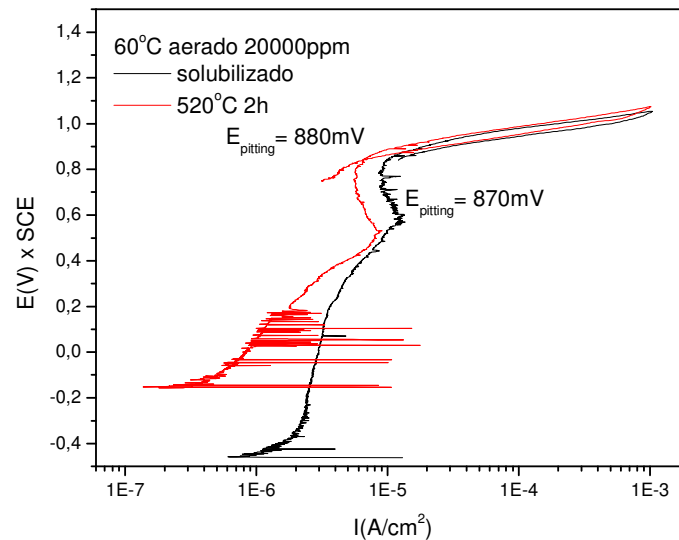


Figura 10- Curvas de polarização cíclica para amostras em duas condições de tratamento térmico, ensaiadas a temperatura de 60°C , meio aerado e 20000ppm de Cl^- (Água do mar sintética; $v=1\text{mV/s}$).

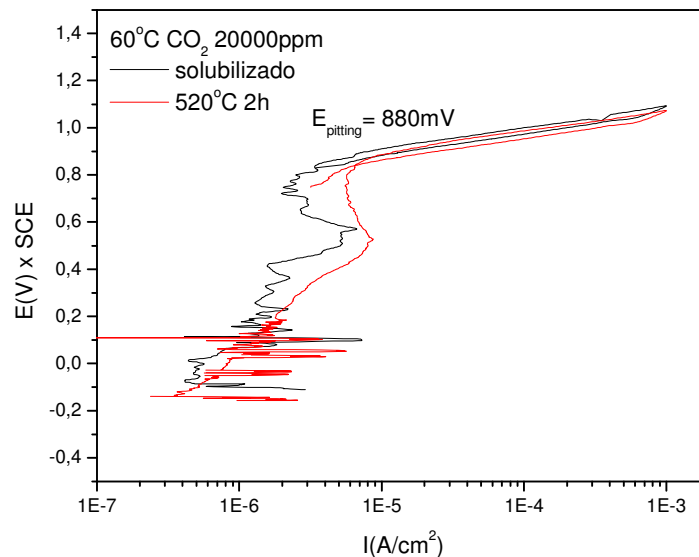


Figura 11- Curvas de polarização cíclica para amostras em duas condições de tratamento térmico, ensaiadas a temperatura de 60°C , meio saturado com CO_2 e 20000ppm de Cl^- (Água do mar sintética; $v=1\text{mV/s}$).

Para o caso da amostra ensaiada a 60°C em meio aerado, os potenciais de pite foram da ordem de 880mV para a amostra solubilizada e tratada a 520°C e da ordem de 870mV para a amostra solubilizada. Uma variação de 10mV para esse ensaio pode ser considerada desprezível.

Para a temperatura de ensaio de 60°C, em ambas situações: solução aerada e solução saturada com gás carbônico, as regiões de passivação das curvas potencial versus densidade de corrente, apresentaram uma leve variação nesta última (densidade de corrente).

A saturação com CO₂ não alterou o potencial de pite do material com relação à condição aerada, pois em ambas condições o potencial de pite foi praticamente o mesmo.

O potencial de pite em função da temperatura da solução de ensaio (água do mar sintética) pode ser visto na figura 12.

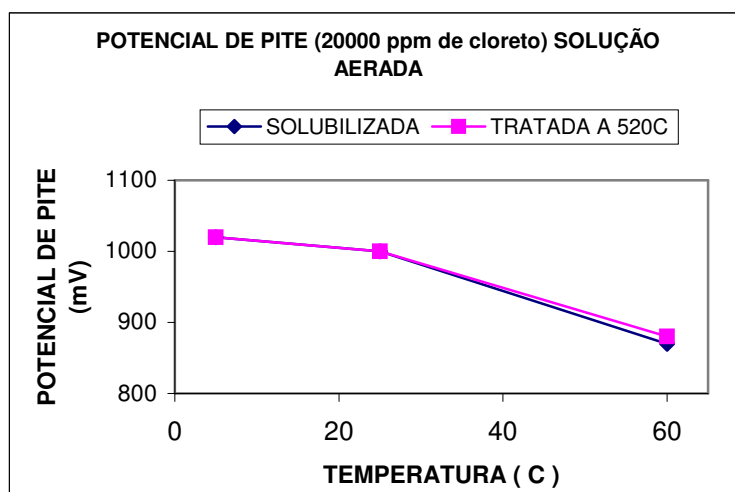


Figura 12: Potencial de Pite versus temperatura da solução (aerada).

O comportamento do potencial de pite em função da temperatura da solução (água do mar sintética), saturada com gás carbônico e contendo 20000ppm de íons cloreto é mostrado na figura 13.

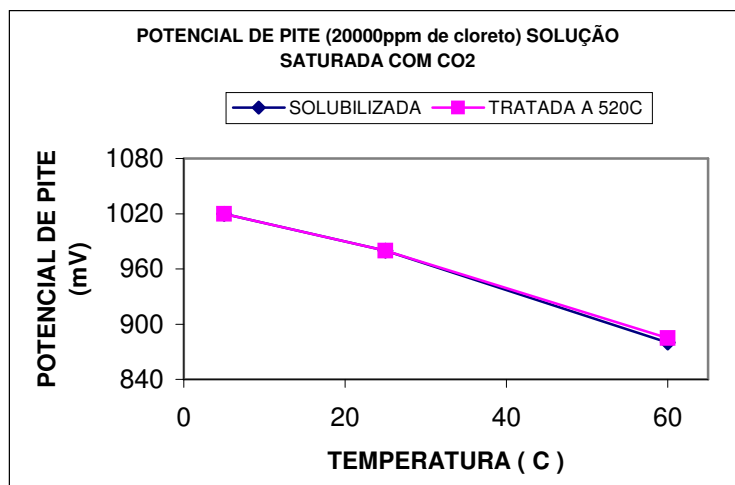


Figura 13: Variação do potencial de pite com a temperatura da solução (saturada com CO₂).

Para o ensaio em solução aerada observa-se, que o potencial de formação de pite diminuiu com o aumento da temperatura da solução. Isso significa que conforme a temperatura aumenta, o material fica mais susceptível à corrosão e a taxa de nucleação dos pites começa em potenciais eletroquímicos menores. Do ponto de vista químico, o material apresentou menor resistência à corrosão à medida que a temperatura da solução aumentou. Além disso, não se observa diferenças significativas entre os potenciais de pite para o material solubilizado e para o material tratado a 520°C por 2H.

O potencial de pite diminuiu com o aumento da temperatura de ensaio de maneira similar ao ocorrido na solução aerada. Também verifica-se que o tratamento a 520°C por duas horas não promoveu alteração nessa grandeza, quando comparado com o tratamento de solubilização.

A susceptibilidade à corrosão por pite, definida como sendo a área do “laço” formado na curva de polarização potenciodinâmica cíclica, aumentou com o aumento da temperatura da solução. Esse comportamento pode ser observado nas figuras 14 e 15, onde os valores dos eixos y devem ser multiplicados por 10^{-5} .

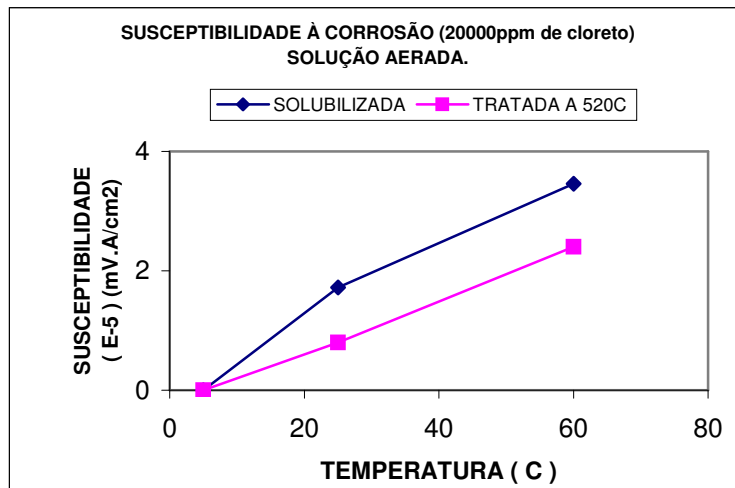


Figura 14: Valores da susceptibilidade à corrosão por pite em função da temperatura (solução aerada).

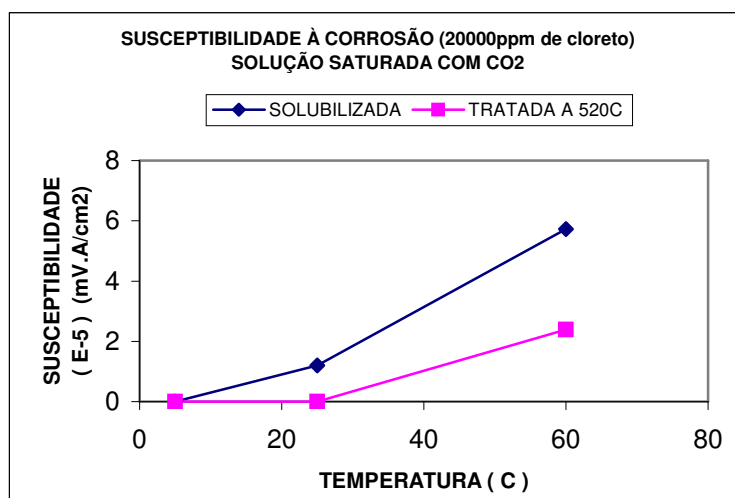


Figura 15: Susceptibilidade à corrosão em função da temperatura, para a solução saturada com CO₂.

A susceptibilidade à corrosão por pite da amostra solubilizada e tratada a 520°C foi menor que da amostra somente solubilizada, nas temperaturas de ensaio de 25°C e 60°C, para a solução aerada.

De forma similar, o tratamento térmico a 520°C promoveu ao material uma menor susceptibilidade à corrosão por pite, também nas temperaturas de 25°C e 60°C, para o caso da solução saturada com gás carbônico.

O potencial de proteção, definido como sendo o potencial abaixo do qual não se tem mais nem nucleação e nem crescimento de pites, diminuiu conforme a temperatura da solução aumentou. O significado dessa grandeza é definido como sendo o potencial de repassivação do material, ou o potencial abaixo do qual os pites tornam-se inativos. A figura 16 mostra o comportamento do potencial de proteção em função da temperatura de ensaio.

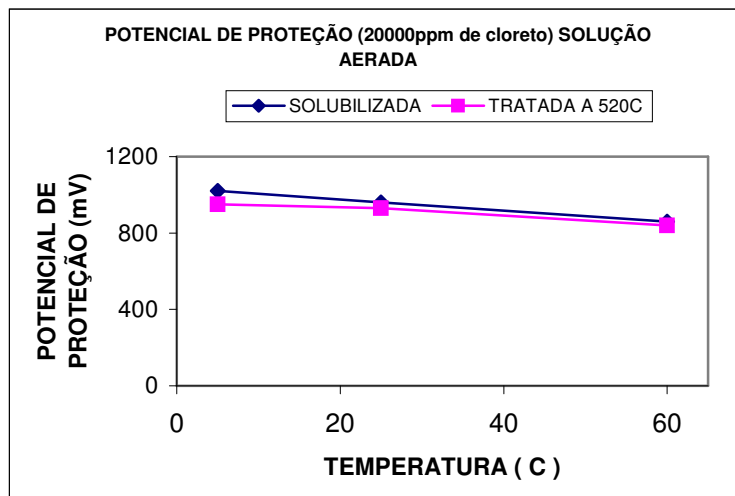


Figura 16: Variação do potencial de proteção com a temperatura. Solução aerada.

Da mesma forma que para o potencial de pite, o potencial de proteção não apresentou diferenças significativas entre a amostra solubilizada e a amostra solubilizada e tratada a 520°C, para a solução aerada.

A figura 17 ilustra o comportamento do potencial de proteção com a temperatura de ensaio, para a solução saturada com gás carbônico.

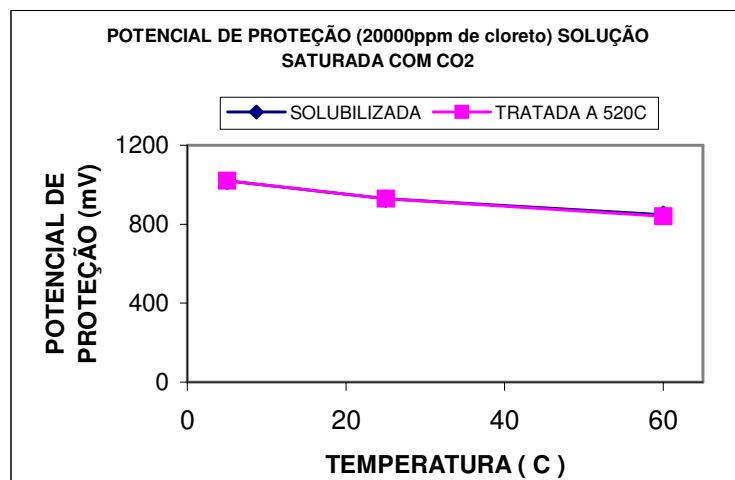


Figura 17: Variação do potencial de proteção com a temperatura de ensaio, para a solução saturada com CO₂.

Também para este caso, o tratamento térmico a 520°C não provocou alterações no comportamento do potencial de proteção com a temperatura de ensaio, pois as curvas são praticamente coincidentes.

Pode-se notar que o tratamento térmico a 520°C por 2H não promoveu, de uma maneira geral, mudanças significativas nos potenciais de pite e nem de proteção. Somente a susceptibilidade à corrosão por pite tornou-se menor quando comparada com a condição solubilizada.

Conclusões.

O tratamento térmico a 520°C por duas horas, no material previamente solubilizado, não promoveu a precipitação de fase sigma nem nas interfaces ferrita/austenita e nem nos contornos de grãos da ferrita.

Para a amostra tratada a 820°C a fase sigma apresentou-se intercalada a ferrita, tornando difícil sua identificação via microscopia óptica.

O tratamento térmico por 2H a temperatura de 920°C proporcionou uma precipitação de fase sigma com morfologias rendilhadas e contínuas, diferentes da forma apresentada por essa mesma fase após o tratamento a 820°C, também por 2H.

A fase sigma, presente na microestrutura do material, para a amostra tratada a 940°C por 2H, precipitou com duas morfologias diferentes, sendo uma delas alongada e a outra englobando a ferrita delta.

A temperatura da solução de ensaio, água do mar sintética contendo 20000ppm de íons cloreto, influenciou o potencial de pite para ambas condições: solução aerada e saturada com CO₂, pois à medida que se aumentou a temperatura o potencial de pite diminuiu.

A susceptibilidade à corrosão por pite aumentou com o aumento da temperatura da solução. Esse comportamento está condizente com o comportamento do potencial de pite.

O potencial eletroquímico de proteção, também diminuiu de maneira acentuada, à medida que a temperatura da solução aumentou. Essa grandeza apresentou um comportamento similar ao potencial de pite.

O tratamento térmico a 520°C por duas horas não alterou os potenciais de pite e de proteção, quando comparado ao tratamento de solubilização a 1130°C.

Referências Bibliográficas.

- [1] CHARLES J.; BERNHARDSSON, S. (1991). In: DUPLEX STAINLESS STEELS'91, Beaune, Proceedings. Ed: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions of physique, v. 1, p.3 – 48, 1991.
- [2] ANSON, D. R.; POMFRET, R. J.; HENDRY, A. Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel, ISIJ International, Vol. 36, No. 7, p. 750 – 758, 1996.
- [3] WAGNER, C.; Z. Electrochemie, vol. 65, p. 44 – 50, 1961. apud ANSON, Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, vol. 36, No. 7, pp.750 – 758.

- [4] LUPIS, C.H.P. & ELLIOTT, J.F.; Acta Metallurgica, Vol.14, p.529, 1966, apud ANSON, Solubility of Nitrogen in Molten Duplex Stainless Steel. ISIJ International, vol. 36, No. 7, pp.750 – 758.
- [5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999). ASTM A800/A800M – 91. Standards Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof. *Annual book of ASTM standards*. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p. 458-463.
- [6] HARA, P.L.T.; Relatório de Estágio do Projeto de Integração Escola Empresa Governo (PIEEG), realizado nas dependências da SULZER BRASIL S/A – DIVISÃO FUNDINOX.
- [7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1991) ASTM D 1141 – Standard Specification for Substitute Ocean Water, vol. 11.01, p.423-424.
- [8] WEBER, J. Materials for seawater pumps and related systems. *SULZER Brothers Limited; Winterthur; Switzerland*, p. 1-11.
- [9] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999) ASTM A890/A890M – 91. Standard Practice for Castings, Iron-Chromium-Nickel-Molybdenum Corrosion Resistant, Duplex (Austenitic/ferritic) for General Application. *Annual book of ASTM standards*. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p. 556-569.
- [10] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999). ASTM A781/A781M – 91. Standard practice for casting, steel and alloy, common requirements, for general industrial use. *Annual book of ASTM standards*. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p. 440-443.
- [11] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2001). ASTM A370 – 97a. Standard test methods and definitions for mechanical testing of steel products. *Annual book of ASTM standards*. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p. 148-200.
- [12] WEBER, J.; SCHLAPFER, H. W. Austenitic-Ferritic Duplex Steels. *SULZER Brothers Limited; Winterthur; Switzerland*, p. 1-10.
- [13] MAEHARA, Y.; OHMORI, Y.; MURAYAMA, J.; FUJINO, N.; KUNITAKE, T. Effects of Alloying Elements on σ Phase Precipitation in δ - γ Duplex Stainless Steels, *Metal Science* vol. 17 November 1983, p. 541-547.
- [14] JIANCHUN LI; TIYAN WU; YVES RIQUIER. σ Phase Precipitation and Its Effect on the Mechanical Properties of a Super Duplex Stainless Steel, General Metallurgy Department, Faculte Polytechnique de Mons, Mons (Belgium), Received April 13, 1993, in revised form June 18, 1993, p. 149-156.
- [15] ROSSITTI, S.M.; Efeito do Níobio na Microestrutura e nas Propriedades Mecânicas do Aço Inoxidável Super duplex Fundido SEW 410 W. Nr. 1.4517, Tese de Doutorado, *Universidade de São Paulo, Interunidade EESC-IFSC-IQSC, 2000*, p. 49-53.
- [16] WEISS, B.; STICKLER, R. Phase Instabilities High Temperature Exposure of 316 Austenitic. *Metallurgical Transaction* v.3, p 851-864, april 1972.
- [17] POHL, M. The Ferrite/Austenite Ratio of Duplex Stainless Steels. *Z.Metallkd.* 86, 2, p. 97-101, may, 1995.
- [18] SIEWERT, T.A.; McCOWAN, C.N.; OLSON, D.L. Ferrite Number Prediction to 100 FN in Stainless Steel Weld Metal. *Welding Research Supplement*, p. 289-s – 297-s, december 1988.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND CORROSION BEHAVIOUR OF THE ASTM A890 GR 6A SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL.

Marcelo Martins⁽¹⁾

Luiz Carlos Casteletti⁽²⁾

Patrícia Lumi Takahama Hara⁽³⁾

Abstract:

Duplex and super duplex stainless steels are Fe-Cr-Ni-Mo-N alloys with tensile strength around 860MPa, yield strength around 490MPa, elongation next to 30% and showing very high corrosion resistance, mainly in chloride and bromide containing environments.

The use of these materials in offshore platforms, like structural components and injection pumps is a very good option from economical and technical point of view.

Microstructural design of the duplex and super duplex stainless steels involves steel making, physical metallurgy, heat treatment and welding knowledges.

The proposal of this work was to characterize the ASTM A890/A890M Grade 6A, super duplex stainless steel according to the microstructure as well as the corrosion behaviour in synthetic sea water, using cyclic potentiodynamic polarization technique.

It was studied two different heat treatment conditions as well as: solution anneal at 1130°C followed by water quenching and solution anneal at 1130°C, water quenching and stress relieved at 520°C for 2 hours.

Stress relief heat treatment at 520°C for 2 hours improved a little bite the pitting corrosion resistance in synthetic seawater with 20000 ppm of the chloride ions at 5°C, 25°C and 60°C with unsaturated and CO₂ saturated solutions.

Key Words: Sigma Phase, Super Duplex and Corrosion.

59th ABM CONGRESS, from July 19th up to 22th of 2004, São Paulo – SP.

(1) Industrial Manager of the SULZER BRASIL S/A – FUNDINOX DIVISION and Professor of the Centro Universitário Salesiano de São Paulo (UNISAL) – Americana Division.

(2) Associated Professor from Materials, Aeronautic and automobilist Engineering Department of the São Carlos Engineering School from São Paulo University - USP.

(3) Trainer Apprentice From Materials Engineering of the São Carlos Federal University (UFSCar).