

DETECÇÃO DE FASES DELETÉRIAS NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32760 (ZERON 100) UTILIZANDO EQUIPAMENTO DE ENSAIO EPR-DL DE CAMPO¹

*Abraão Danilo Gomes Barreto²
 Tathiane Caminha Andrade³
 Cleiton Carvalho Silva⁴
 Hélio Cordeiro de Miranda⁴*

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo a correlação do ensaio de susceptibilidade à corrosão intergranular denominado de técnica de reativação potenciocinética cíclica (EPR-DL) com a formação de fase sigma e outras fases deletérias. A partir de amostras retiradas de um tubo de aço AISD UNS S32760 foram realizados diferentes tratamentos isotérmicos de envelhecimento, a 850°C durante os tempos de 1 min, 10 min, 30 min, 1 h, 1,5 h e 10 h. Cada amostra tratada e como recebida foi submetida ao ensaio de corrosão utilizando a técnica polarização eletroquímica de reativação cíclica com ciclo duplo (EPR-DL). Foi possível a detecção de fases deletérias com o equipamento de ensaio EPR-DL de campo. O ensaio EPR-DL de algumas amostras apresentou um segundo pico de reativação em que os resultados mostraram que esse pico pode estar associado com a ferrita ou ter relação com os percentuais de fase chi.

Palavras-chave: Aço inoxidável superduplex; Ensaio EPR-DL; Fase sigma.

DELETERIOUS PHASES DETECTION IN THE SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32760 (ZERON 100) USING EQUIPMENT TEST DL-EPR OF FIELD Abstract

This work has objective to correlate the intergranular corrosion susceptibility test named EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) with the sigma phase formation and other phases. It has been used samples from a steel pipe UNS 32760 for conducting various aging heat treatments. Held isothermal treatment at 850°C for 1 min, 10 min, 30 min, 1 h, 1h 30 min and 10 h. Each treated sample as received were tested using technique of the double loop electrochemical polarization reactivation (DL-EPR). It was possible the deleterious phase detection with field DL-EPR test. The DL-EPR test of some samples showed a second peak of reactivation in which the results showed that this peak may be associated with ferrite or be related to the presence of chi phase.

Key words: Duplex stainless steels; DL-EPR test; Sigma phase.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Mestrando em Engenharia e Ciências dos Materiais, UFC, CE, Brasil.

³ Graduando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC, CE, Brasil.

⁴ Professor Doutor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC, CE, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex combinam características como excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, alta resistência e boa tenacidade, sendo bastante empregados em indústrias de ponta, como indústrias químicas, petrolíferas, de geração de energia e também de papel e celulose, entre outras.

Uma das principais aplicações dos aços inoxidáveis duplex está relacionada à fabricação de equipamentos empregados nas unidades de destilação e de processamento do petróleo. Nestas unidades são processados petróleos pesados que apresentem um elevado grau de corrosividade, devido à presença de diversas impurezas, tais como: compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos, água, sais minerais e areia. Devido à necessidade de aumentar a resistência à corrosão destes aços, foi introduzida uma maior quantidade de elementos de liga na composição química dos mesmos, surgindo assim os chamados aços inoxidáveis superduplex (AISD). Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) têm como principal característica boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão em razão do balanço entre microestrutura composta por ferrita e austenita.⁽¹⁾ Entretanto processos de fabricação e o histórico térmico das peças podem levar a diminuição da resistência à corrosão pela precipitação de fases secundárias, por exemplo, fase σ .

A fase σ é formada dependendo da composição química e das condições de resfriamentos. Exposição isotérmica no intervalo de 600°C a 1.000°C pode causar a precipitação da fase σ , ocorrendo mais rapidamente em faixas de temperaturas próximas a 800°C.⁽²⁾ Sua estrutura cristalina é tetragonal tendo composição química variável e forma intermetálicos do tipo FeCr, FeCrMo, FeCrMoNi, CrNiMo, CoCrNi, CoCrMo, por esse motivo, causa uma heterogeneidade local de composição química resultando na diminuição da resistência a corrosão.⁽³⁾

A fase intermetálica χ é rica em Mo, sendo frequentemente encontrada nos AID quando estes são expostos à temperaturas na faixa de 700-900°C, o que é o caso do presente trabalho.

Neste contexto, foi empregada, a técnica de reativação potenciocinética (EPR – eletrochemical potentiokinetic reactivation) que se baseia no princípio de varrer um potencial aplicado ao material, a partir de uma condição onde este se apresenta completamente passivado, haverá a quebra da película passiva preferencialmente nas zonas empobrecidas em cromo e molibdênio, para a detecção de percentuais de fase σ .⁽²⁾ O trabalho objetiva a correlação desse ensaio com a formação de fase sigma e outras fases deletérias.

A utilização de equipamento de ensaio EPR-DL de campo no qual utiliza uma célula eletroquímica em que existe um bico de contato entre a peça e a solução de trabalho tornou num ensaio não destrutivo ou mesmo aperfeiçoou a técnica. O emprego dessa célula têm vantagens em relação ao ensaio convencional, algumas delas são: torna o ensaio não destrutivo, uma maior resolução, possibilidade de ensaio pontual (por exemplo, uma varredura no cordão de solda), praticidade, entre outras vantagens.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Tratamentos Térmicos

Foram retiradas sete amostras de um tubo de aço inoxidável superduplex UNS S32760 (Tabela 1), sendo que uma permaneceu como recebida e as outras seis foram submetidas ao envelhecimento isotérmico a 850°C em 1min, 10min, 30min, 1h, 1h30min e 10h a 800°C. As amostras de 1min, 10min e 30min foram resfriadas em água, 1h e 1h30min foram resfriadas em óleo, pois o resfriamento em água provocou o aparecimento de pequenas trincas, e a de 10h foi resfriada ao ar evitando o aparecimento de trincas.

Tabela 1. Composição química típica do aço inoxidável superduplex UNS S32760 (ZERON 100)

Composição química, peso %										
Ni	C	Cr	Mo	Mn	Si	P	S	W	N	Fe
6,0 - 8,0	< 0,03	24 - 26	3 - 4	< 1,00	< 1,00	< 0,03	< 0,01	0,5 - 1,0	0,2 - 0,3	Bal.

Fonte: Site Indimart

2.2 Ensaio EPR-DL

Para os ensaios EPR-DLs foi utilizado equipamento de ensaio EPR de campo na qual a célula foi desenvolvida pelo ENGESOLDA (Laboratório de Engenharia de Soldagem – UFC) (Figura 1).

A célula é constituída de eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo de platina. A solução de trabalho utilizada é a solução 0,01M KSCN + 2M H₂SO₄ + 1M NaCl. Os parâmetros de ensaios estão mostrados na Tabela 2.



Figura 1. Célula de ensaio EPR de campo.

Para cada amostra foram realizados três ensaios em locais diferentes da amostra para verificar a repetibilidade dos ensaios. A área de contato do bico da célula é referente a um círculo de 1mm de diâmetro. A Figura 2 mostra regiões distintas do ensaio DL-EPR nas amostras de dimensão 10x10x10mm.

Tabela 2. Parâmetros dos ensaios EPRs

Parâmetros	Ensaio
Potencial de Estabilização	-0.05V
Potencial de retorno	0.35V
Velocidade de varredura	1,5mV/s e 3 mV-s

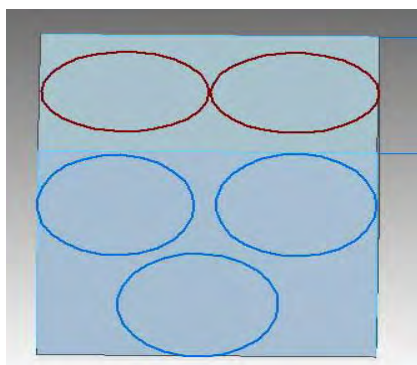


Figura 2. Célula de ensaio EPR de campo.

2.3 Caracterização Microestrutural e Quantificação de Fases

A preparação de todas as amostras seguiram os padrões usuais de metalografia, mas as amostras analisadas no MEV não foram atacadas e foi utilizado o modo BSE no qual o contraste ocorre em função do número atômico dos elementos ou fases presentes na amostra.

Na amostra como recebida foi utilizado ataque eletrolítico com solução de 30% em volume de HNO₃ para revelação de ferrita e austenita. Nas amostras envelhecidas foi utilizado um reagente que possibilitou o ataque apenas de fase σ , utilizou-se o ataque eletrolítico com solução de 10% KOH,⁽⁴⁾ com ajuste de fonte para 0.03V durante 20s para todas as amostras.

Foi utilizado o programa de quantificação de fases SVRNA que tem o objetivo realizar tarefas da metalografia quantitativa, mas empregando técnicas de processamento digital de imagens e inteligência artificial, especificamente Redes Neurais Artificiais (RNA).⁽⁵⁾ A Figura 3 é um exemplo de quantificação destacando como preto a fase sigma e branco as outras fases.

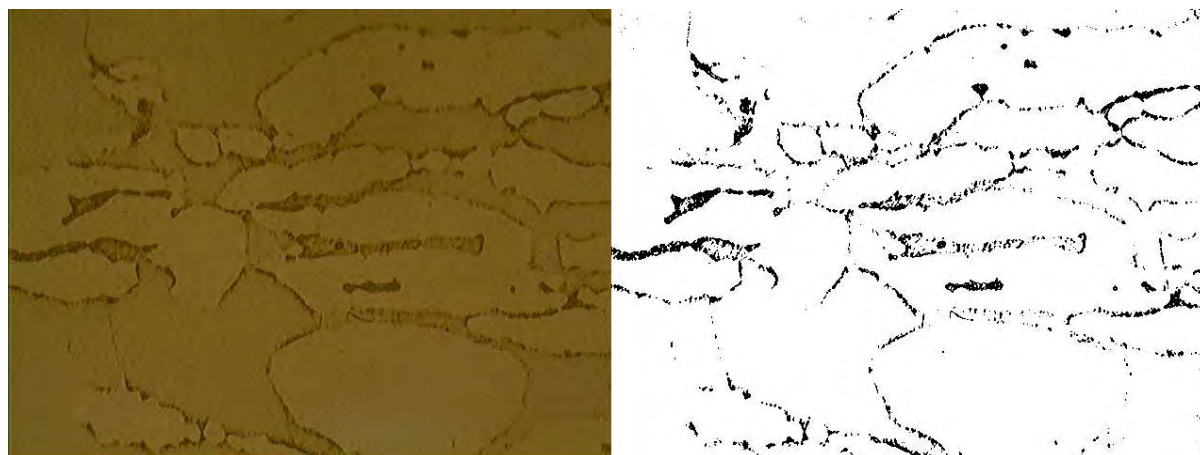


Figura 3. (a) Amostra atacada com KOH 10%. (b) Tratamento de imagens com o programa SVRNA.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Microestrutural e Quantificação de fases

A Figura 4 mostra a microestrutura da seção transversal do tubo do AISD UNS S32760 no estado como recebido.

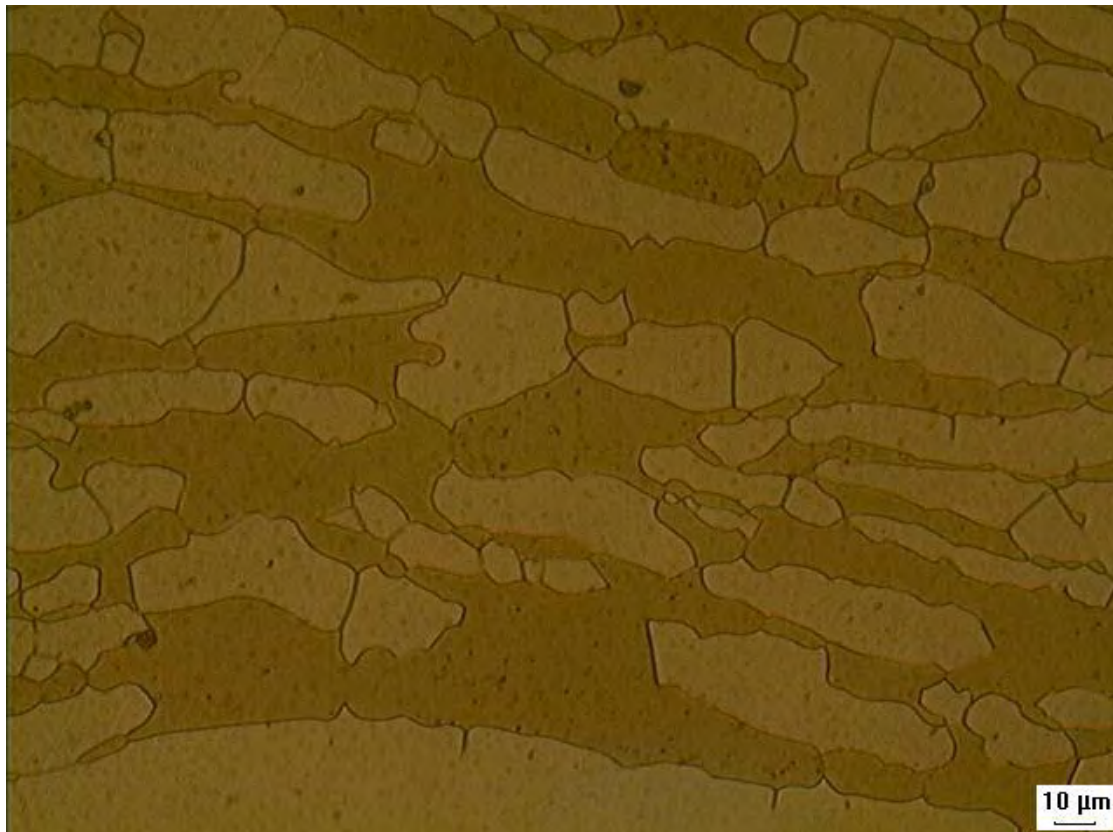


Figura 4. Microestrutura da amostra como recebida. Ferrita (fase escura) e Austenita (fase clara). Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 30%vol HNO₃. Aumento de 1000X.

As Figuras em seqüências mostram as microestruturas das amostras envelhecidas isotermicamente a 850°C nos diversos tempos de tratamentos.

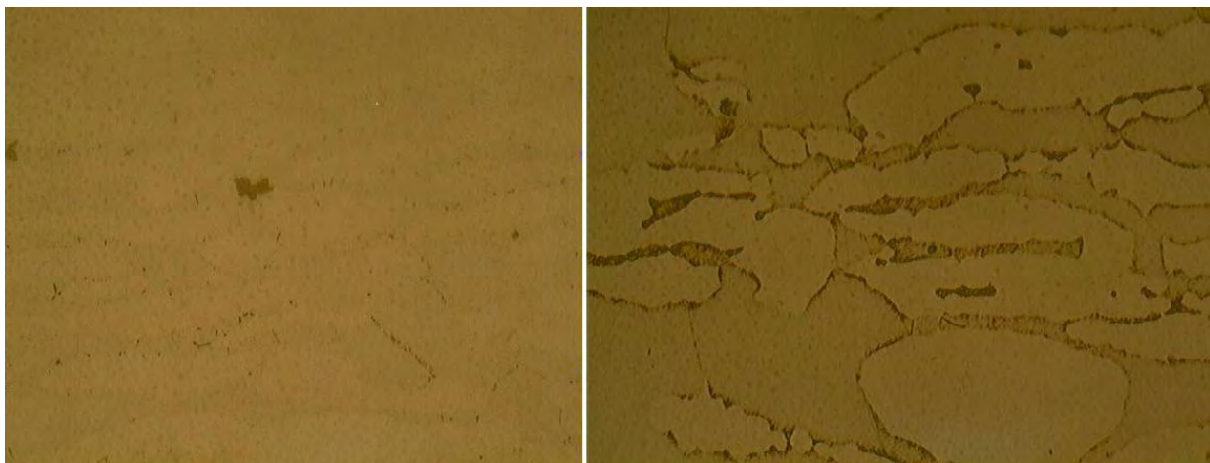


Figura 5. Amostra envelhecida a 850°C durante 1min (esquerda) e 10min (direita). Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 10% de KOH. Aumento de 1000X.

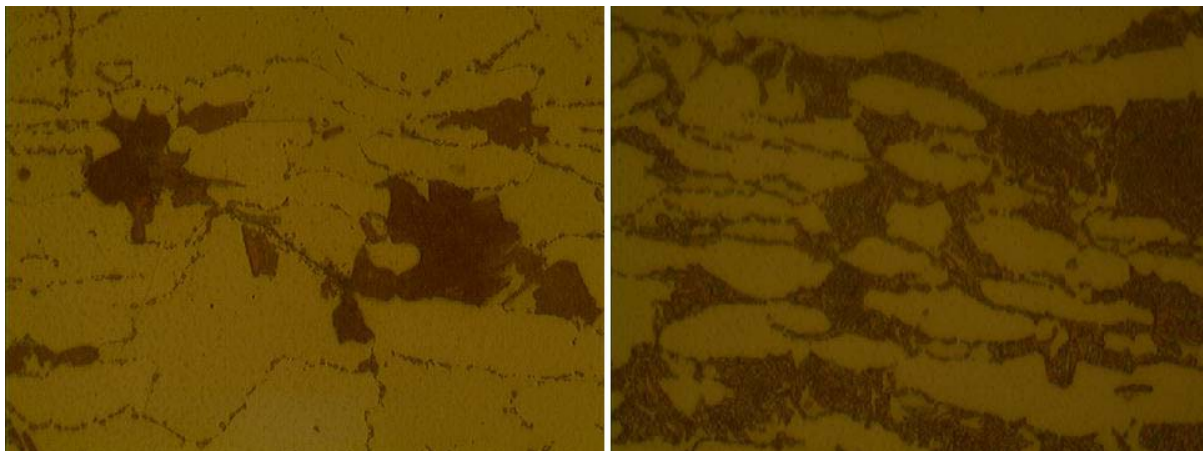


Figura 6. Amostra envelhecida a 850°C durante 30min (esquerda) e 1h (direita). Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 10% de KOH. Aumento de 1000X.



Figura 7. Amostra envelhecida a 850°C durante 1h30min. Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 10% de KOH. Aumento de 1000X.

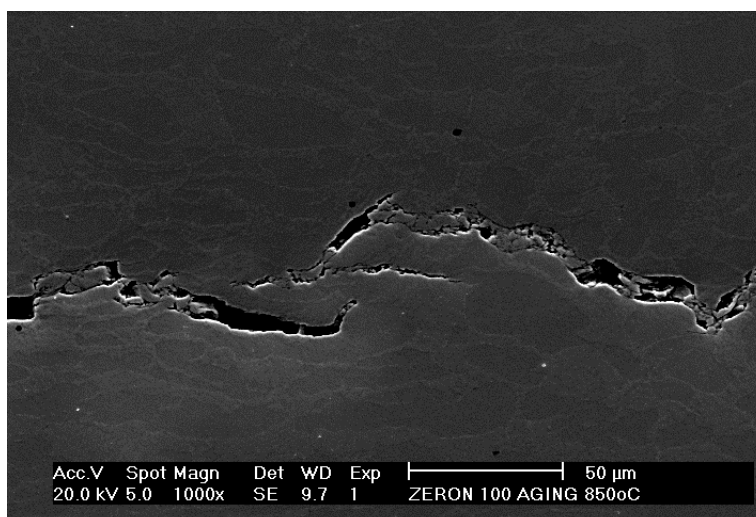


Figura 8. Ilustração da trinca gerada após resfriamento em água da amostra envelhecida 850°C por 10h. Aumento de 1000X. Imagem de MEV de elétrons secundários.

Tabela 3. Percentuais de fases deletérias

Tratamento térmico de envelhecimento a 850°C por (min)	Fração volumétrica das fases deletérias ($\sigma + \chi + \gamma_2$) (%)
1	3,1 ± 0,8
10	7,8 ± 1,5
30	12,1 ± 2,6
60	37,1 ± 5,4
90	40,7 ± 5,1

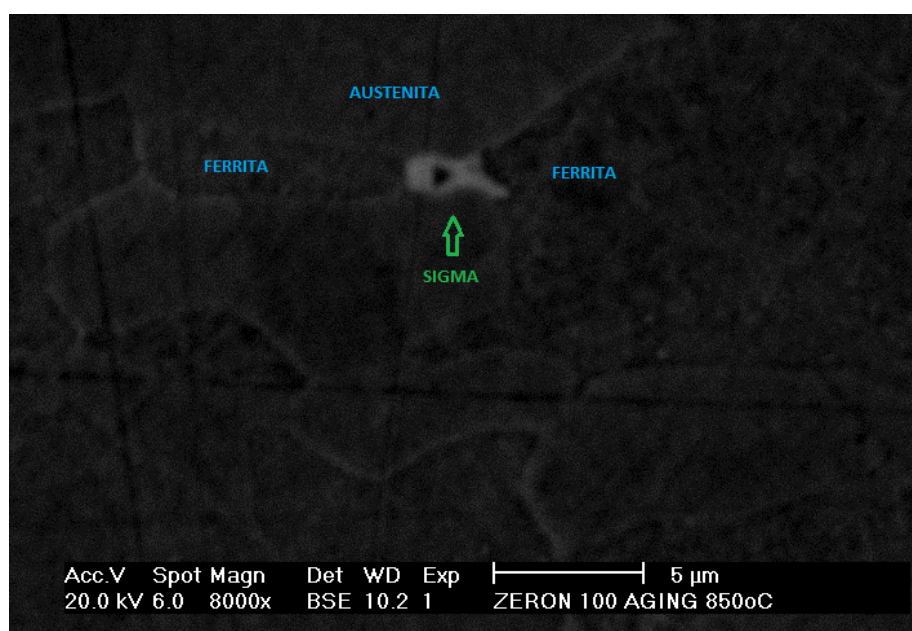


Figura 8. Imagem destacando a fase sigma para o envelhecimento de 1min. Aumento de 8000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.

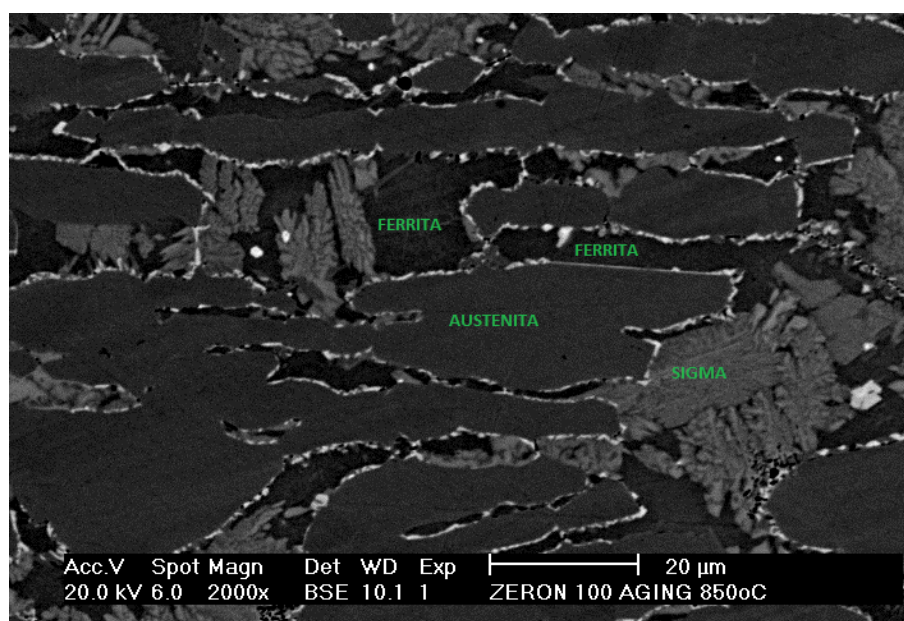


Figura 9. Imagem destacando a fase sigma, austenita e ferrita na amostra envelhecida por 1h. Aumento de 2000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.

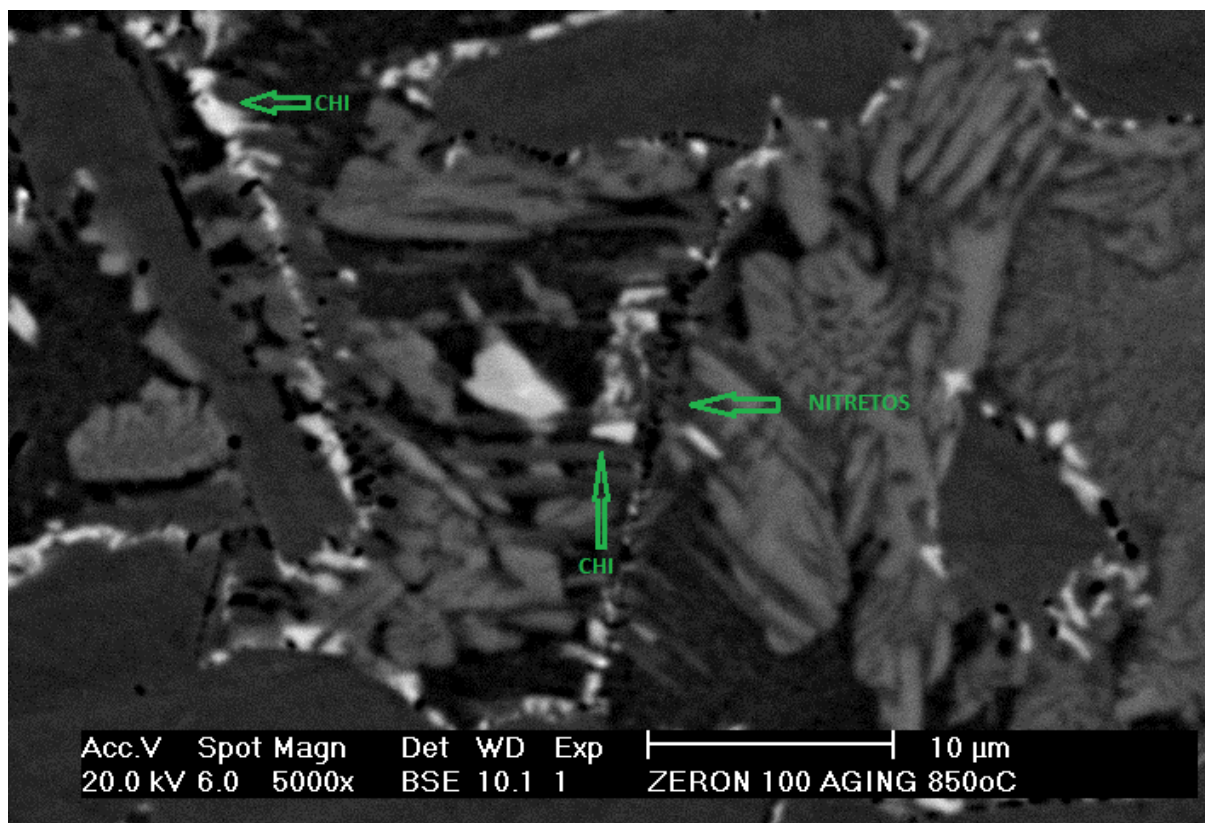


Figura 10. Imagem destacando a fase chi e nitretos de Cr na amostra envelhecida por 1h. Aumento de 5000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.

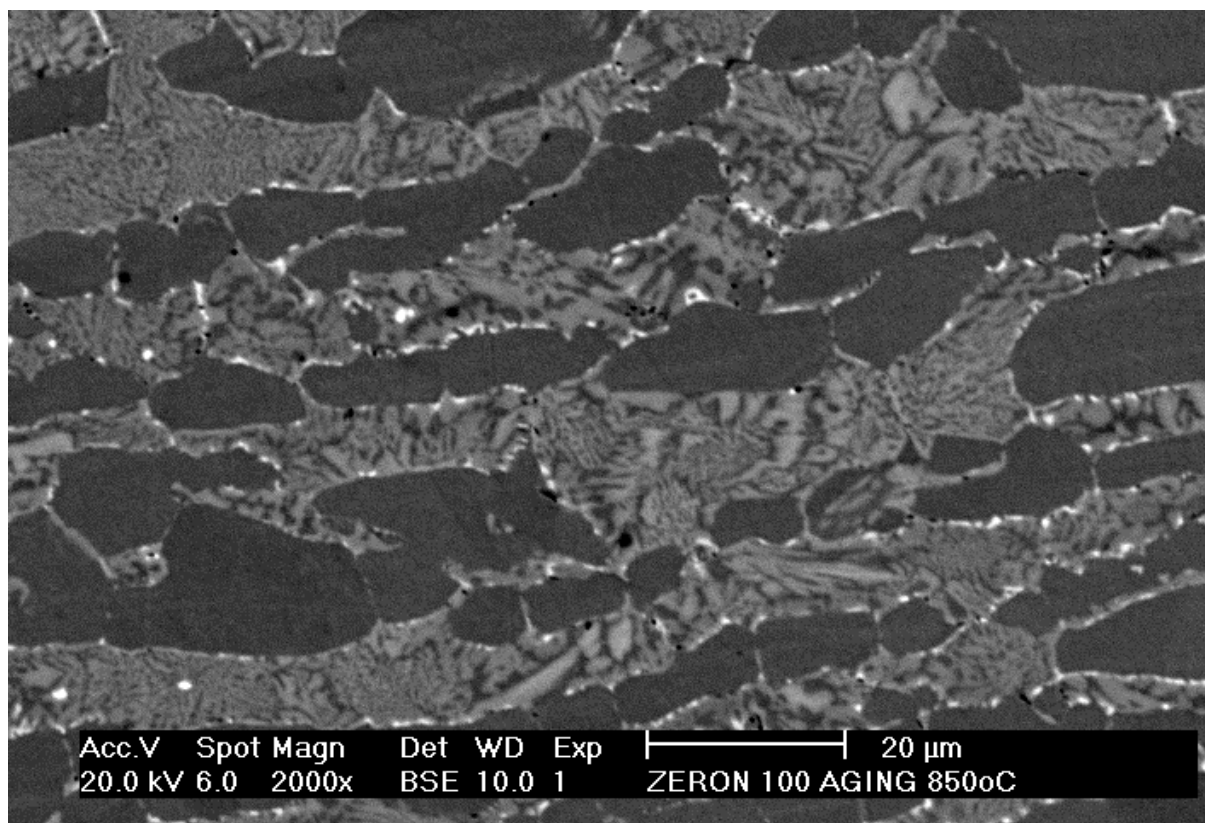


Figura 11. Imagem mostrando a microestrutura resultante na amostra envelhecida por 10h. Aumento de 2000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.

3.2 Ensaio EPR-DL

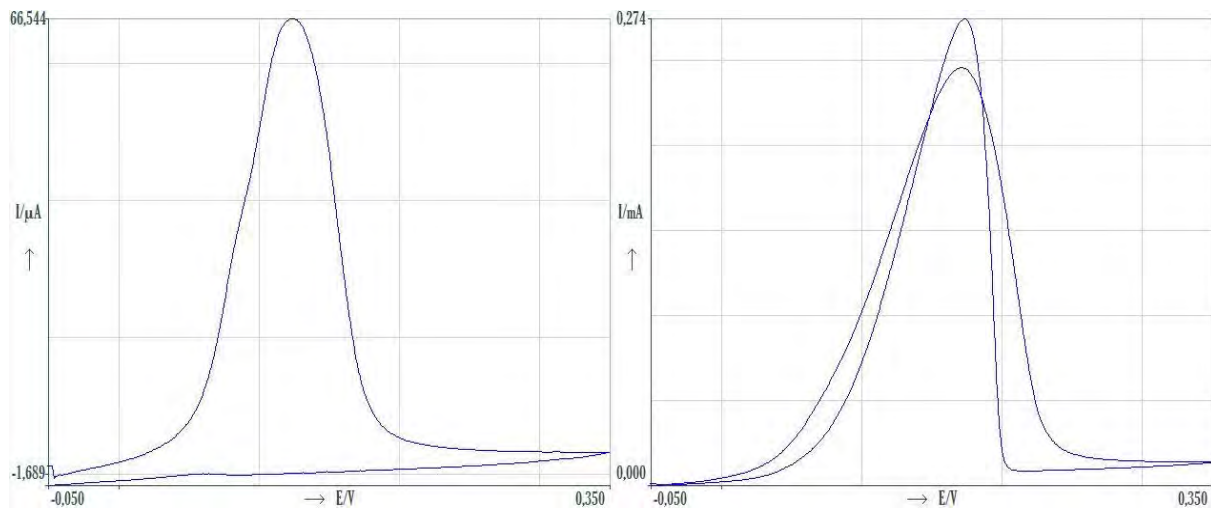


Figura 12. (a) Ensaio EPR-DL na amostra como recebida ($I_r/I_a = 0,01$) e (b) amostra envelhecida 10h a 850°C ($I_r/I_a = 1,17$). Velocidade de varredura de 1,5mV/s.

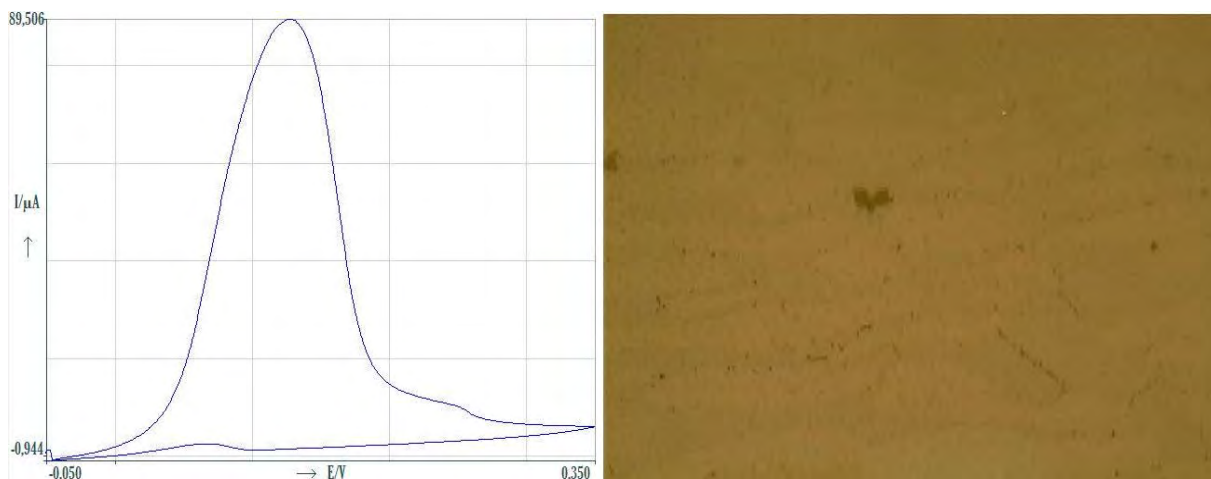


Figura 13. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase deletéria para amostra envelhecida por 1min a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s ($I_r/I_a = 0,018$).

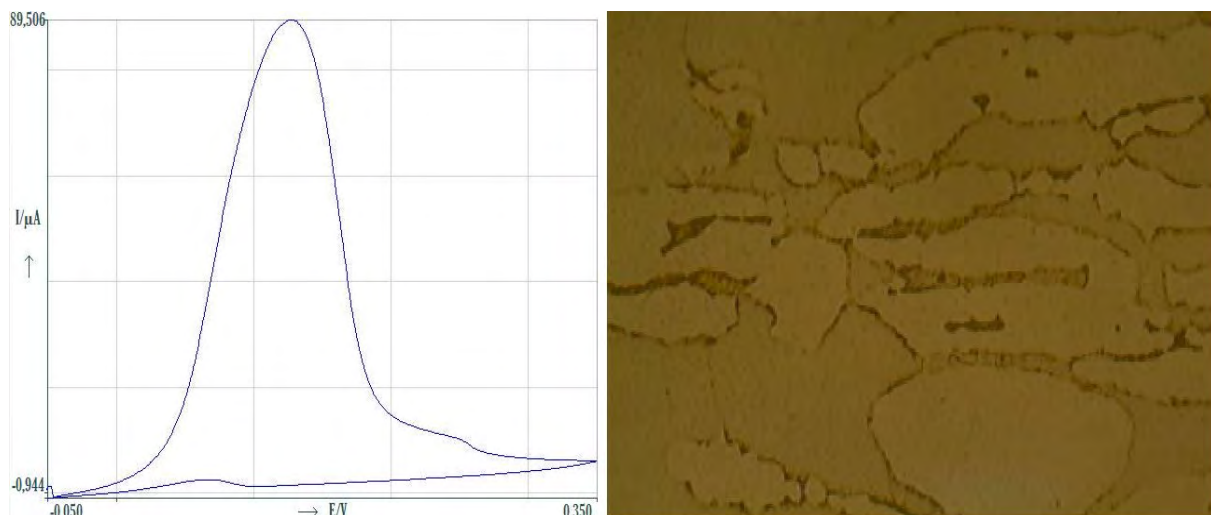


Figura 14. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase deletéria para amostra envelhecida por 10min a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s ($I_r/I_a = 0,016$).

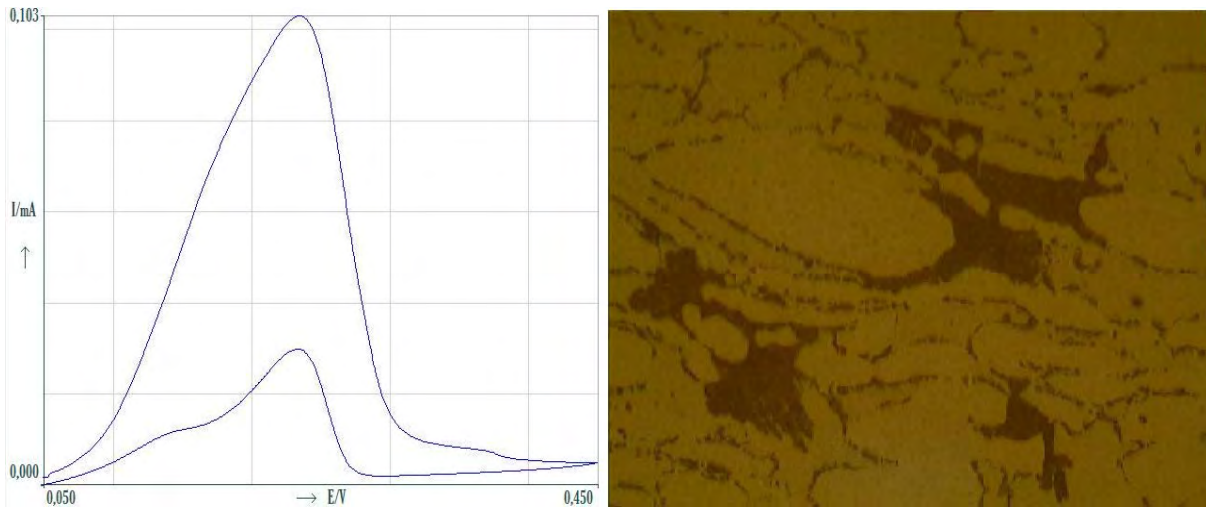


Figura 15. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase deletéria para amostra envelhecida por 30min a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s ($I_r/I_a = 0,287$).

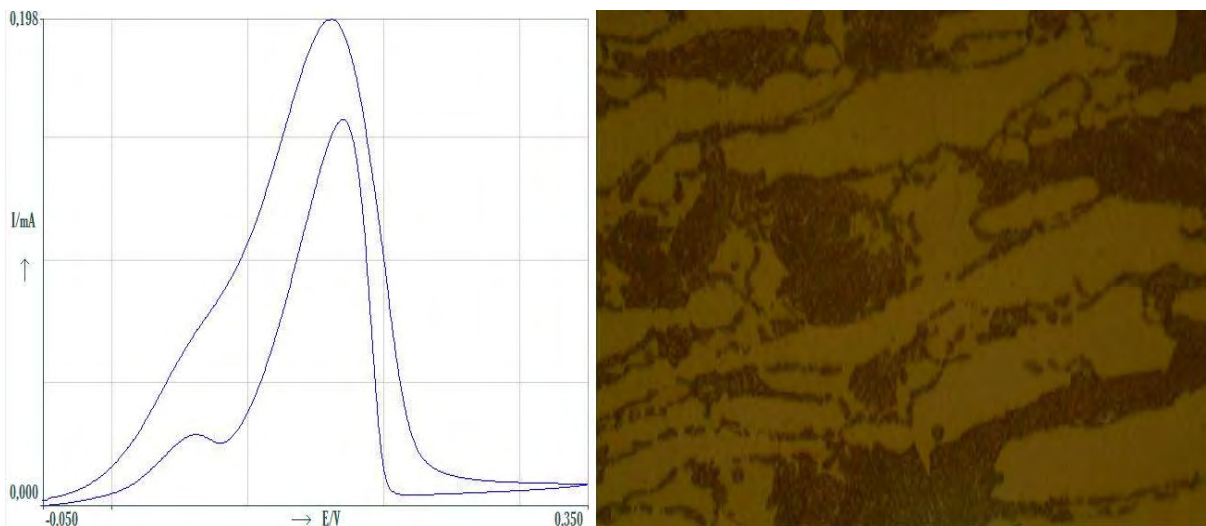


Figura 16. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase deletéria para amostra envelhecida por 1h a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s ($I_r/I_a = 0,793$).

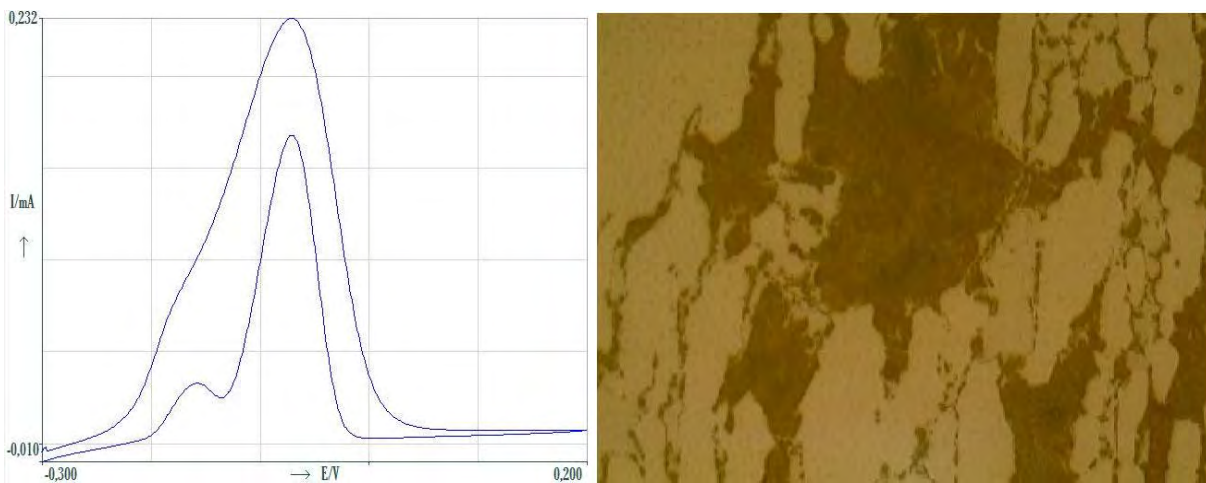


Figura 17. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase deletéria para amostra envelhecida por 1h30min a 850°C. Aumento 1000x. Velocidade de varredura de 1,5mV/s ($I_r/I_a = 0,732$).

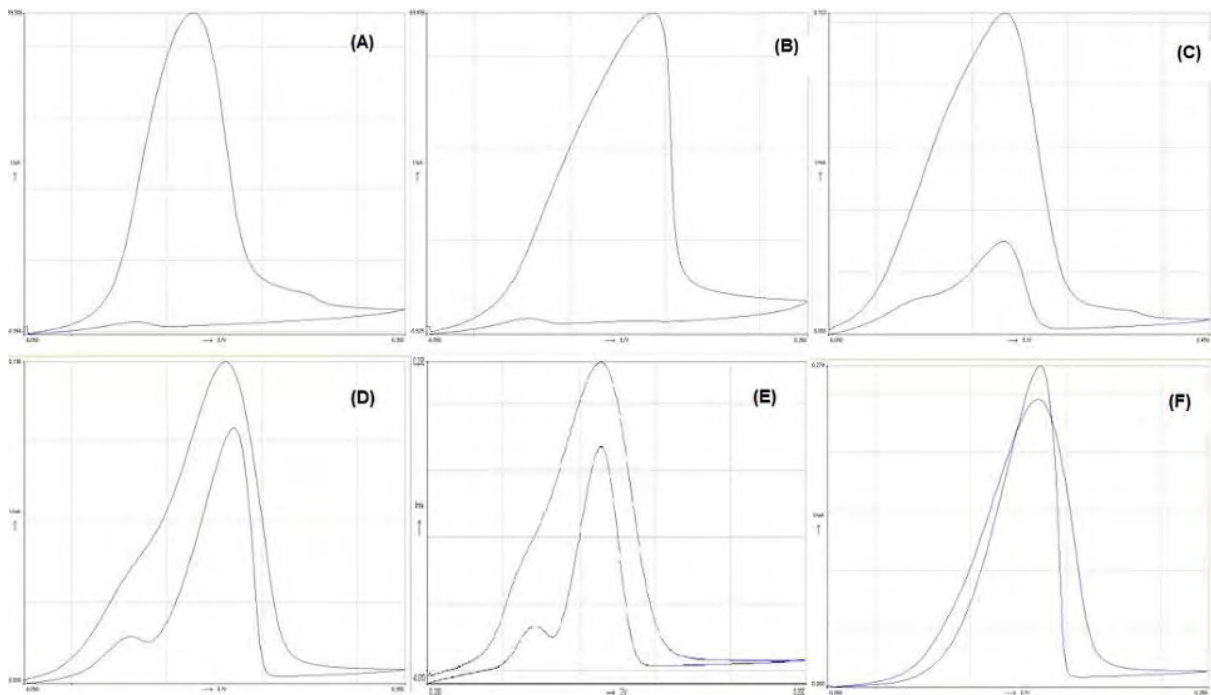


Figura 18. Evolução das curvas de reativação dos envelhecimentos de (a) 1min (b) 10min (c) 30min (d) 1h (e) 1,5 (f) 10h, respectivamente, com velocidade de varredura do ensaio de 1,5mV/s (gráficos agrupados).

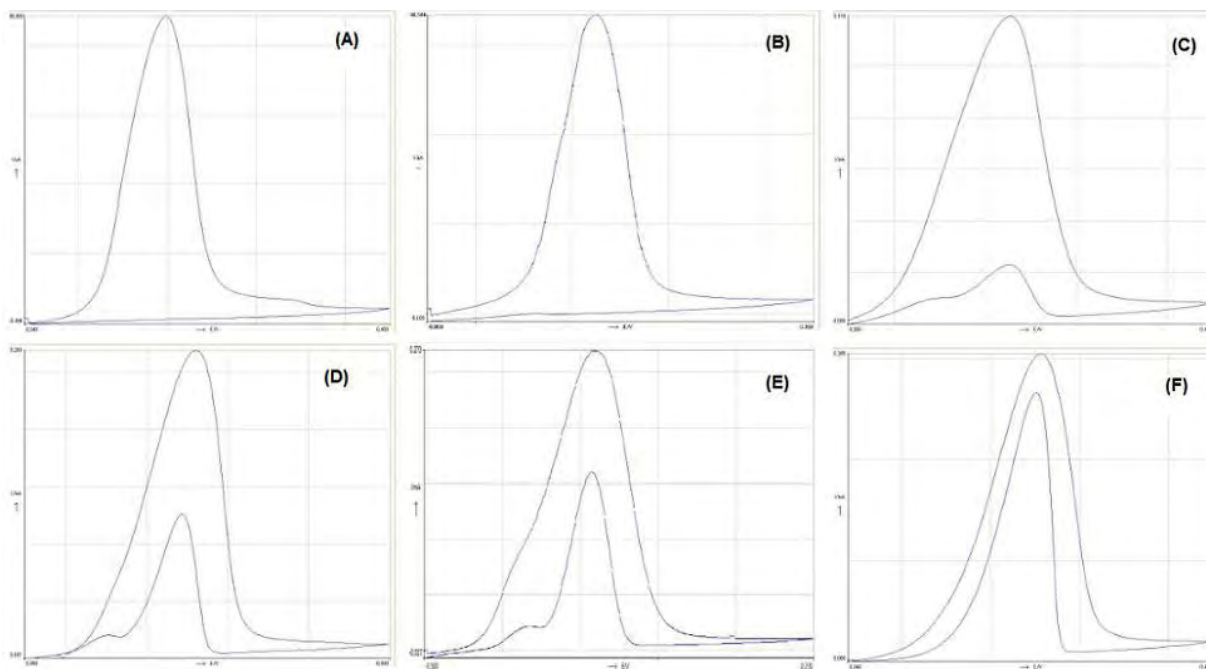


Figura 19. Evolução das curvas de reativação dos envelhecimentos de (a) 1min (b) 10min (c) 30min (d) 1h (e) 1,5 (f) 10h, respectivamente, com velocidade de varredura do ensaio de 3,0mV/s (gráficos agrupados).

4 DISCUSSÃO

Conforme esperado, o teor de fase σ e outras fases deletérias como fase χ e austenita secundária aumentaram com o tempo de exposição a 850°C (Tabela 3). Houve a confirmação através do MEV no modo de elétrons retroespalhados do pequeno teor de fase sigma formada nas amostras tratadas por 1min (Figura 8). Nas

amostras de tratamento térmico de 1h podemos observar diversas microestruturas na microscopia eletrônica de varredura no modo BSE por elétrons retroespalhados (backscattering elétron) em que o contraste em tons de cinzas é formado por diferenças de números atômicos, por exemplo, a fase chi (20-28% Cr, 3-5,5% Ni e 9-22% Mo) que apresenta alto teor de molibdênio, um metal de número atômico pesado, apresenta o maior brilho (Figura 9). Em seguida, na escala de brilho, temos a fase sigma com composição típicas nos AIDs na faixa de 29-34% Cr, 3-5% Ni, 3-9% Mo e 0-7% W.

Em relação aos ensaios de corrosão, a amostra que não sofreu envelhecimento, não houve a formação do pico de reativação (Figura 12a), confirmando o baixo ou praticamente nenhum teor de fase sigma.

Para as amostras envelhecidas, foram verificados picos de reativação no gráfico corrente versus potencial apenas para amostras que apresentaram os maiores índices de fase sigma encontrados, isso está relacionado com a diminuição do teor de cromo em regiões adjacentes a fase sigma. O ensaio EPR-DL não foi capaz de distinguir teores de fases deletérias abaixo de 8% (Figura 14).

A partir do envelhecimento de 30min de durante pode-se observar a formação do pico de reativação inclusive a ocorrência de dois picos de reativação como já observados em outros trabalhos recentes.⁽⁶⁾

Para a amostra envelhecida de 850°C por 10h (maior envelhecimento) houve a ocorrência de um único pico de reativação com Ir/Ia de 1,17 para o ensaio de velocidade de varredura de 1,5mV/s.

A microscopia eletrônica de varredura comprovou as microestruturas esperadas identificando fase sigma, fase chi, austenita secundária e também nitretos de cromo (Figura 10). Na identificação do segundo pico de reativação a microscopia eletrônica nos levou a duas hipóteses para explicar esse fenômeno, o segundo pico pode estar relacionado com a ferrita restante nas amostras envelhecidas por 30min, 1h e 1h30min ou poderíamos associar o segundo pico com a fase chi, embora ela tenha sido verificada na amostra envelhecida por 10h, a relação entre o teor de fase chi e fase sigma pode ter sido tão baixa que ocasionou o não surgimento do segundo pico de reativação. Trabalhos futuros seriam necessários para comprovar tais hipóteses.

5 CONCLUSÃO

Os ensaios EPR-DL foram capazes de identificar pequenos teores de fase sigma e outras fases deletérias de forma não destrutiva, devido o desenvolvimento da célula eletroquímica de campo. O uso do ensaio EPR-DL como forma de detecção da formação de fase σ é, portanto, bastante prático.

A célula utilizada foi capaz de identificar diferentes percentuais de fases deletérias com praticidade e confiabilidade.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Engenharia de Soldagem da Universidade Federal do Ceará pela realização dos experimentos.

REFERÊNCIAS

- 1 NILSSON, J.-O.; CHAI, G.; KIVISÄKK, U.; Recent development of duplex stainless steels. R&D Centre, Sandvik Materials Technology. Suécia, 2007.

- 2 SILVA, C. C. Revestimentos de Ligas de Nível Depositados pelo Processo TIG com Alimentação de Arame Frio – Aspectos Operacionais e Metalúrgicos. Tese (doutorado em engenharia), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, abril, 2010.
- 3 HERCULANO, L. F. G. Desenvolvimento de uma metodologia de ensaio eletroquímico não destrutivo para avaliação da sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos. Fortaleza - CE, 2004. Dissertação (Mestrado) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará.
- 4 ASTM A923 – Practice A application to identify intermetallic phases in a UNS S32750 superduplex weld joint, 2010
- 5 ALBUQUERQUEI, V. H. C. D. et al. Sistema de segmentação de imagens para quantificação de microestruturas em metais utilizando redes neurais artificiais. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 12, n. 2, mar. 2007. ISSN 1517-7076.
- 6 GAMA, R. S., G. C.; SOUSA, F. V. V.; ASSIS, K. S.; MATTOS, I. C. P. M.; MATTOS, O. R. Fase deletéria em aço inoxidável superduplex: comparação entre os métodos de detecção. Salvador, 2012. INTERCORR 2012.