

UTILIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO DE ENSAIO EPR-DL DE CAMPO NA DETECÇÃO DE FASE SIGMA

*Abraão Danilo Gomes Barreto*¹

*Tathiane Caminha Andrade*²

*Cleiton Carvalho Silva*³

*Hélio Cordeiro de Miranda*³

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. As amostras tratadas e aquela como recebida foram submetidas 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.

USE OF-EPR-DL FIELD TEST EQUIPMENT FOR DETECTION OF SIGMA PHASE

Abstract

This work has objective to correlate the intergranular corrosion susceptibility test named EPR-DL (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation of Double Loop) with the sigma phase formation and other phases. It has been used samples from a UNS S32760 steel pipe for conducting various aging heat treatments. Held isothermal heat treatment at 850°C for 1 min, 10 min, 30 min, 1 h, 1h30min and 10 h. Each heat treated sample and as received were tested using the electrochemical polarization reactivation of double loop technique (EPR-DL). It was possible the detection of deleterious phases with DL-EPR portable cell. The EPR-DL test of some samples showed a second peak of reactivation in which the results showed that this peak might be associated with ferrite or be related to the presence of chi phase.

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

I INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex combinam características como excelente resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, alta resistência e boa tenacidade, sendo bastante empregados nas indústrias químicas, petrolíferas, de geração de energia e também de papel e celulose, entre outras [1].

Uma das principais aplicações dos aços inoxidáveis duplex está relacionada à fabricação de equipamentos empregados nas unidades de destilação e de processa-

mento do petróleo [2]. Nestas unidades são processados petróleos pesados que apresentam um elevado grau de corrosividade, devido à presença de diversas impurezas, tais como: compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos, água, sais minerais e areia [3].

Devido à necessidade de aumentar a resistência à corrosão destes aços, foi introduzida uma maior quantidade de elementos de liga na composição química dos

¹Engenheiro Metalurgista, Mestrando em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, CE, Brasil.

E-mail: abraoadanilo@hotmail.com

²Graduando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, CE, Brasil.

E-mail: tathianecaminha@hotmail.com

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

E-mail: cleiton@metalmat.ufc.br; hmiranda@ufc.br

mesmos, surgindo assim os chamados aços inoxidáveis superduplex (AISD) [1]. Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) têm como principais características boas propriedades mecânicas e excelente resistência à corrosão em razão do balanço entre microestrutura composta por ferrita e austenita [4]. 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, a fase σ [5].

A formação da fase σ depende da composição química e das condições de resfriamento. A 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 [5]. 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 [6]. A fase intermetálica χ é rica em Mo, sendo frequentemente encontrada nos AID quando estes são expostos à temperaturas na faixa de 700°C-900°C [7].

Existem ensaios eletroquímicos capazes de detectar a quebra da camada passiva, dessa forma, avalia-se a susceptibilidade à corrosão intergranular. Neste contexto, foi empregada, a técnica de reativação potenciocinética (EPR – eletrochemical potentiokinetic reactivation) que se baseia no princípio de varrer um potencial reverso aplicado ao material, a partir de uma condição na qual este se apresenta completamente passivado, podendo ocorrer a quebra da película passiva preferencialmente nas zonas empobrecidas em cromo e molibdênio [8], denotado pelo surgimento de um pico de corrente de reativação correspondente à precipitação de carbonetos de cromo ou presença de fase σ .

O objetivo deste trabalho é mostrar a capacidade de utilização do equipamento de ensaio EPR-DL de campo na detecção de diferentes teores de fases deletérias. Dessa forma, é possível realiza o ensaio no próprio equipamento, sem a necessidade de remoção de uma amostra para o ensaio em laboratório.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Tratamentos Térmicos

Foram retiradas sete amostras de um tubo de aço inoxidável superduplex UNS S32760, cuja composição química foi obtida por espectroscopia de emissão ótica (Tabela 1), sendo uma amostra mantida na condição de recebimento e as outras submetidas ao envelhecimento isotérmico a 850°C por períodos de 1 min, 10 min, 30 min, 1 h, 1 h 30 min e 10 h. As amostras envelhecidas por 1 min, 10 min e 30 min foram resfriadas em água, aquelas mantidas por 1 h e 1 h 30 min foram resfriadas em óleo, pois o resfriamento em água provocou o aparecimento de pequenas trincas na primeira tentativa, e a de 10 h foi resfriada ao ar evitando o aparecimento de trincas.

2.2 Ensaio EPR-DL

Para os ensaios de corrosão foi utilizado o equipamento de ensaio EPR-DL de campo desenvolvida pelo Laboratório de Engenharia de Soldagem da Universidade Federal do Ceará (UFC).

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

Foram realizados três ensaios em locais diferentes de cada amostra para verificar a repetibilidade dos ensaios. A área de contato da solução de trabalho com a peça é referente a um círculo de 1 mm de diâmetro.

2.3 Caracterização Microestrutural e Quantificação de Fases

A preparação de todas as amostras seguiu os padrões usuais de metalografia. Todas as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura em que as mesmas não foram atacadas e foi utilizado o modo de imagem por elétrons retroespalhados. O contraste obtido ocorreu em função do número atômico dos elementos ou fases presentes na amostra (Contraste Z).

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

Composição química, peso %											
Ni	C	Cr	Mo	Mn	Si	Cu	P	S	W	N	Fe
7,00	0,03	26,30	3,90	0,46	0,65	0,5	0,02	0,003	1,00	0,25	Bal.

Tabela 2. Parâmetros dos ensaios EPR-DL

Parâmetros	Ensaio
Potencial de Estabilização	-0,05V
Potencial de retorno	0,35V
Velocidade de varredura	1,5 mV/s e 3 mV-s

Na amostra como recebida foi utilizado ataque eletrolítico com solução de 30% em volume de HNO_3 para revelação de ferrita e austenita [4]. Nas amostras envelhecidas foi utilizado um reagente que possibilitou o ataque apenas de fase σ . Utilizou-se o no ataque eletrolítico a solução de 10% KOH [9] com ajuste de fonte para 0.03V durante 20 s para todas as amostras.

Foi utilizado o programa de quantificação de fases SVRNA que tem o objetivo de realizar tarefas de metalografia quantitativa, empregando técnicas de processamento digital de imagens por meio de Redes Neurais Artificiais (RNA) [10].

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Microestrutural e Quantificação de fases

A Figura 1 apresenta a microestrutura da seção transversal do AISD UNS S32760 no estado como recebido. É identificada a microestrutura composta por ferrita e austenita, sem qualquer evidência de formação de fases deletérias.

As Figuras 2 a 4 mostram as microestruturas das amostras envelhecidas isotermicamente a 850°C . A Tabela 3 mostra o percentual de fases deletérias obtidas através da quantificação das micrografias das amostras atacadas com a solução de 10% de KOH.

Na Figura 5 é apresentada uma micrografia obtida por MEV operando no modo BSE, na qual é possível observar por contraste de número atômico (Z-contrast) a presença das fases deletérias. Nesta técnica de microscopia, é possível a diferenciação de fases que apresentam diferenças significativas de composição química, especialmente em termos de concentração de elementos pesados, os quais apresentam maior capacidade de produzir

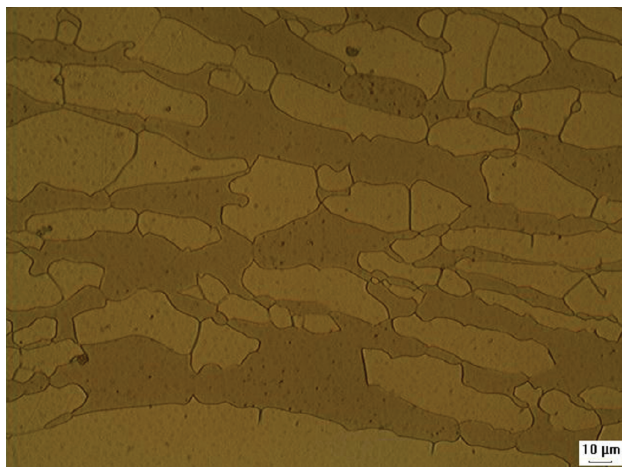


Figura 1. Microestrutura da amostra como recebida. Ferrita (fase escura) e Austenita (fase clara). Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 30%vol HNO_3 . Aumento de 1.000X.

elétrons retroespalhados (*Backscattered electron – BSE*). Sendo, portanto, possível diferenciar as diversas fases por suas diferenças em termos de tons de cinza.

Esta micrografia corresponde à amostra que foi submetida ao tratamento de envelhecimento de 1 min. Foi possível observar que mesmo para esta condição de curto período de exposição, já houve a formação provavelmente de fase sigma, pontualmente localizada no interior de um grão ferrítico, estando confinada entre grãos de austenita. As Figuras 6 e 7 mostram diferentes fases presentes na microestrutura do AISD para a condição tratada por 1 h. Novamente as fases foram evidenciadas pelo contraste de número atômico.

3.2 Ensaio EPR-DL

A Figura 8 mostra os ensaios de EPR-DL (a) na amostra como recebida e (b) na amostra de maior tempo de envelhecimento (10 h, 850°C). A velocidade de varredura dos ensaios foi de 1,5 mV/s.

As Figuras 9 a 12 mostram os resultados dos ensaios de EPR-DL bem como as respectivas microestruturas das amostras envelhecidas isotermicamente a 850°C . A Figura 13 mostra a variação do pico de reativação com o aumento do tempo de envelhecimento. É possível perceber claramente a ausência de pico de reativação para a condição sem tratamento e o contínuo crescimento do pico com a evolução do tratamento.

4 DISCUSSÃO

Conforme esperado, o teor de fase σ e outras fases deletérias como fase chi e austenita secundária aumentaram com o tempo de exposição a 850°C (Tabela 3). Houve a confirmação da presença de pequenos teores de fase sigma formadas nas amostras tratadas por 1 min (Figura 5), por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura utilizado o modo de imagem por elétrons retroespalhados. Conforme comentário anterior, a intensidade do brilho e contraste na imagem produzida com detector BSE foi ajustada para maximizar o contraste por número atômico, permitindo a identificação das diferentes fases. Quando o percentual em peso de elementos, tais como Cr, Ni, Mo é mais elevado, a fase aparece mais brilhante. Como consequência, a identificação de ferrita, austenita, fase sigma e fase chi é possível, a partir das diferenças em tons de cinza que cada fase apresenta, do mais escuro para o mais claro na ordem mencionada [11]. Nas amostras tratadas termicamente por 1 h foram observados diversos microconstituintes em que o contraste em tons de cinzas é formado por diferenças de composição em termos de fração de elementos químicos de número atômico alto, por exemplo, a fase chi (20%-28% Cr, 3%-5,5% Ni e 9%-22% Mo) [11] que apresenta alto teor de molibdênio, um elemento de número atômico alto, com grande capacidade emissão de elétrons BSE, resultando em

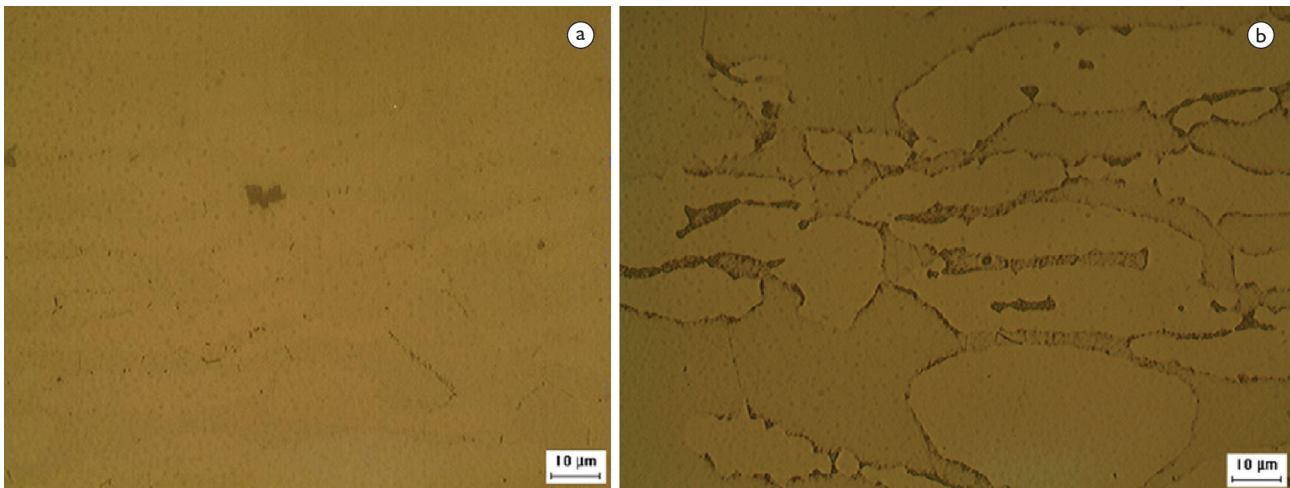


Figura 2. Amostra envelhecida a 850°C durante 1 min (a) e 10 min (b). Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 10% de KOH. Aumento de 1.000X.

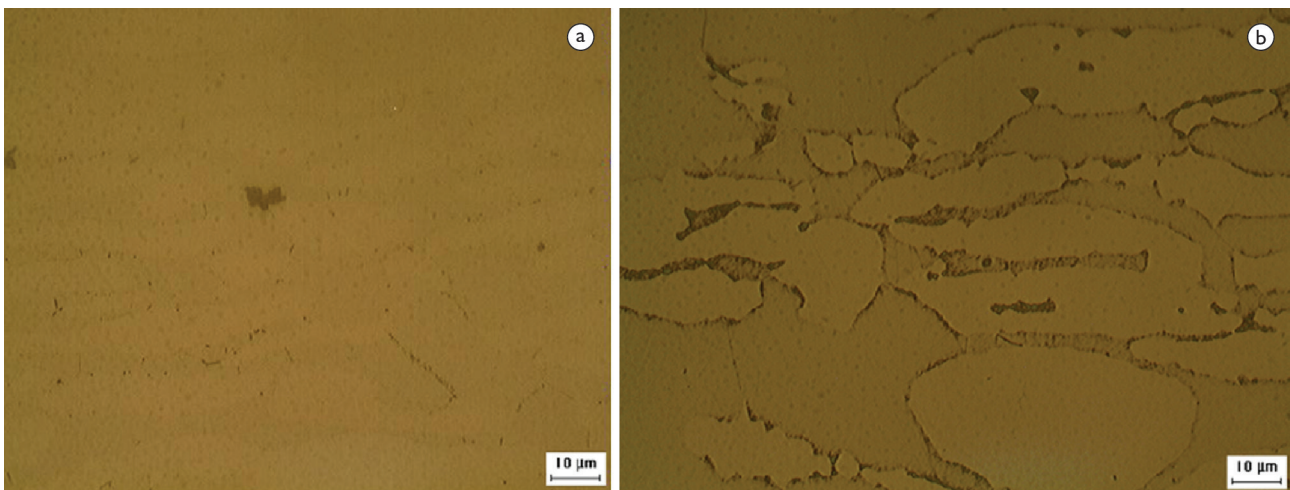


Figura 3. Amostra envelhecida a 850°C durante 30 min (a) e 1 h (b). Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 10% de KOH. Aumento de 1.000X.

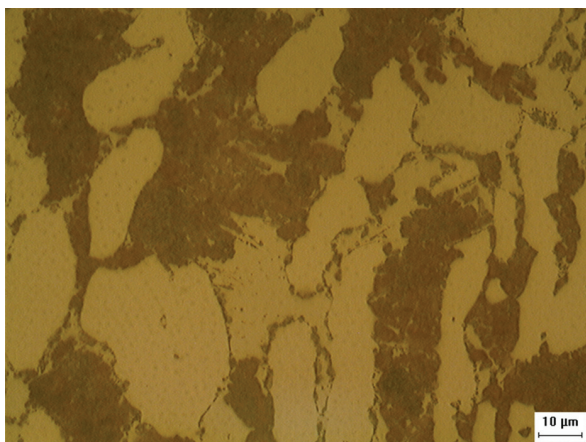


Figura 4. Amostra envelhecida a 850°C durante 1 h 30 min. Microscopia ótica, ataque eletrolítico com solução de 10% de KOH. Aumento de 1.000X.

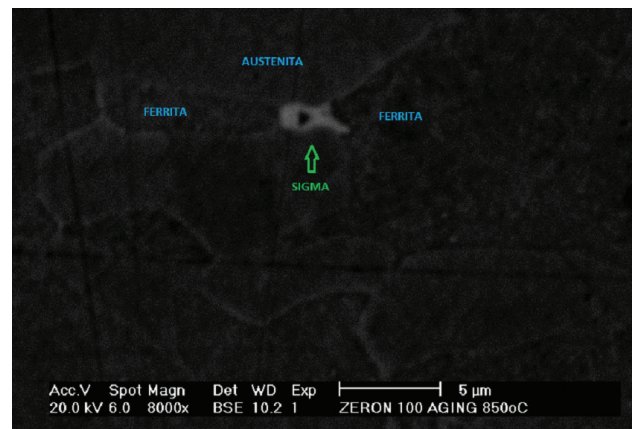


Figura 5. Imagem destacando a fase sigma para o envelhecimento de 1 min. Aumento de 8000x. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.

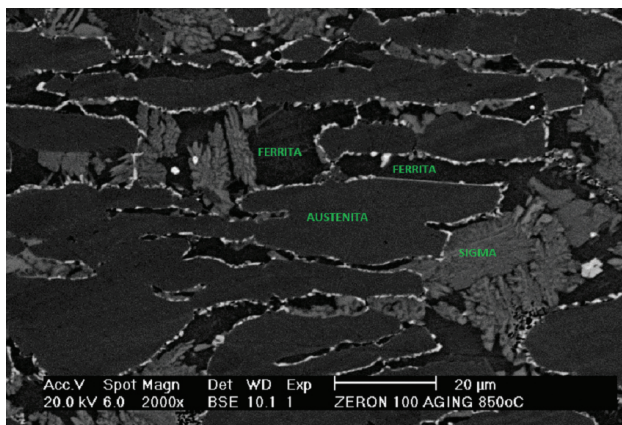


Figura 6. Imagem destacando a fase sigma, austenita e ferrita na amostra envelhecida por 1 h. Aumento de 2.000X. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.

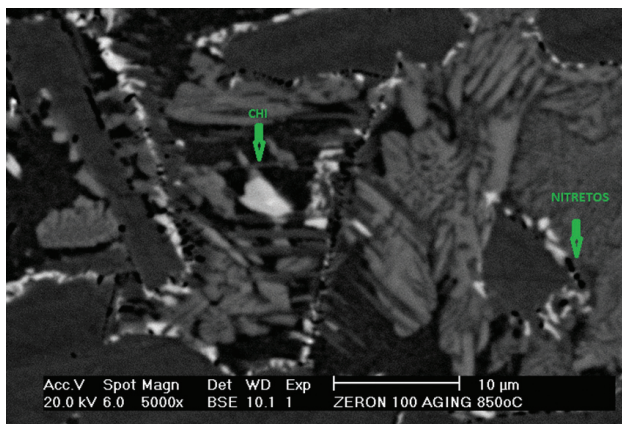
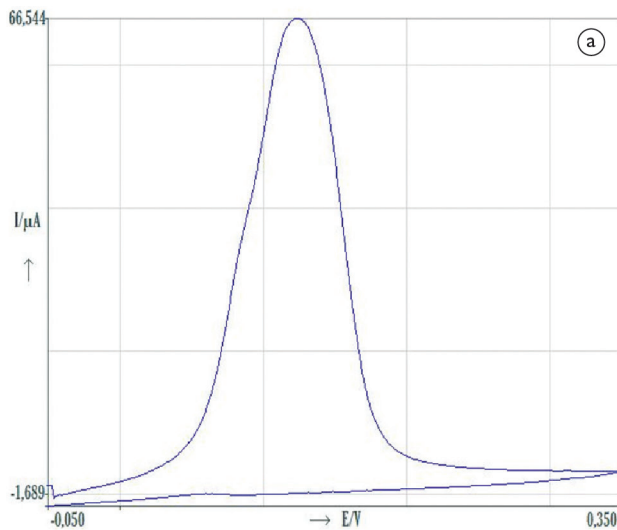


Figura 7. Imagem destacando a fase chi e nitretos de Cr na amostra envelhecida por 1 h. Aumento de 5.000X. Imagem de MEV por elétrons retroespalhados.



maior brilho da fase se comparada às demais (Figura 6). Em seguida, na escala de brilho decrescente, 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) [12], seguida da austenita e ferrita. A ferrita apresenta uma tonalidade de cinza mais escura devido à perda de elementos como cromo e molibdênio para a formação das fases deletérias. Em trabalho recente sobre a microestrutura de aços inoxidáveis superduplex sujeitos ao fenômeno de envelhecimento confirmaram através de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X a presença de fase sigma, fase chi e austenita secundária, além das fases ferrita e austenita, em amostra tratadas a 850°C [13].

Em relação aos ensaios de corrosão, a amostra que não sofreu envelhecimento, não houve a formação do pico de reativação (Figura 8a), confirmando o baixo ou até mesmo inexistente 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, isso está relacionado com a diminuição do teor de cromo em regiões adjacentes a fase sigma (Figuras 10, 11 e 12). O ensaio EPR-DL não foi capaz de distinguir teores de fases deletérias abaixo de 8% (Figura 9).

A partir do envelhecimento de 30 min de duração pode-se observar a formação do pico de reativação inclusive a ocorrência de dois picos de reativação conforme já relatados em trabalhos recentes.

Para a amostra envelhecida a 850°C por 10 h (maior envelhecimento) houve a ocorrência de um único pico de reativação com I_r/I_a de 1,17 para o ensaio de velocidade de varredura de 1,5 mV/s (Figura 8b).

A microscopia eletrônica de varredura indicou a presença de microestruturas como fase sigma, fase chi, austenita secundária e também nitretos de cromo

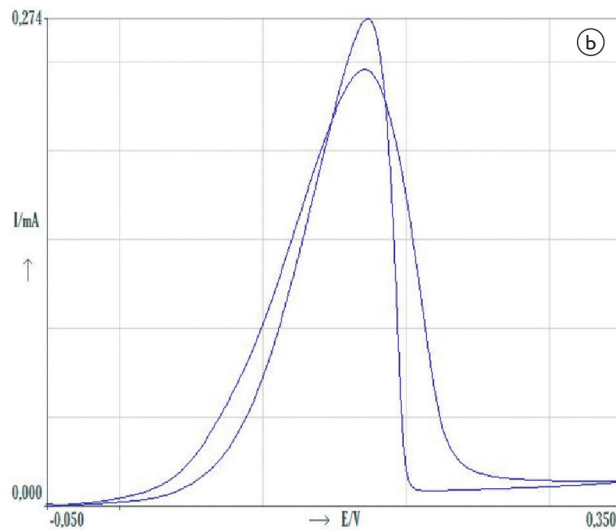


Figura 8. (a) Ensaio EPR-DL na amostra como recebida ($I_r/I_a = 0,01$) e (b) amostra envelhecida 10 h a 850°C ($I_r/I_a = 1,17$). Velocidade de varredura de 1,5 mV/s.

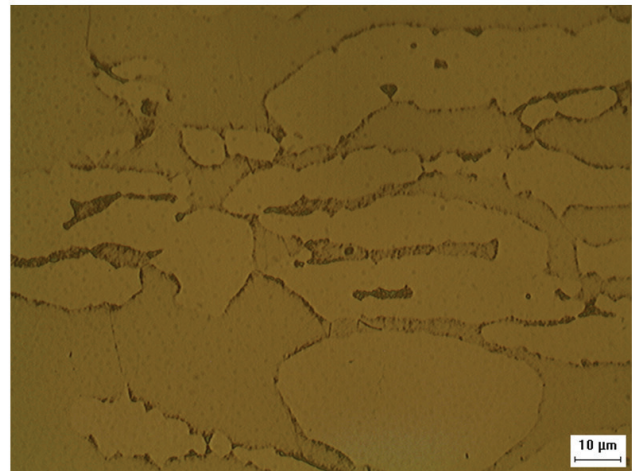
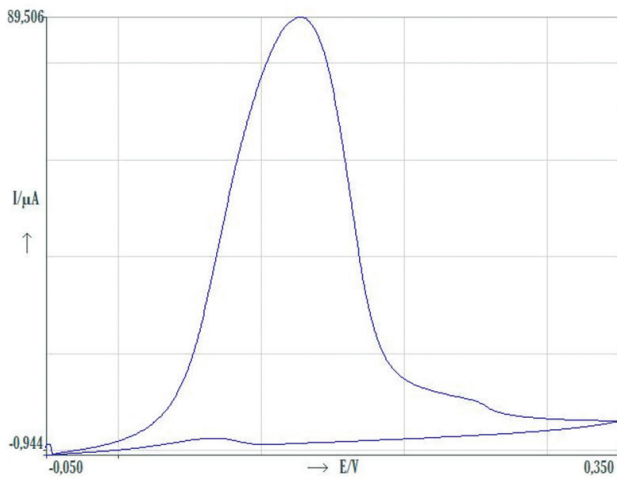


Figura 9. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase deletéria para amostra envelhecida por 10 min a 850°C. Aumento 1.000X. Velocidade de varredura de 1,5 mV/s ($I_r/I_a = 0,016$).

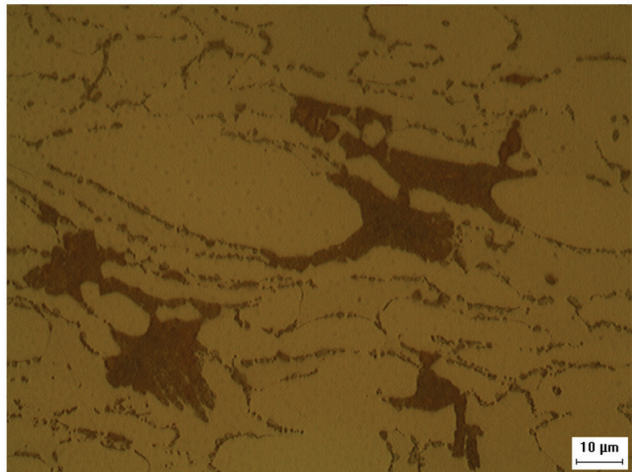
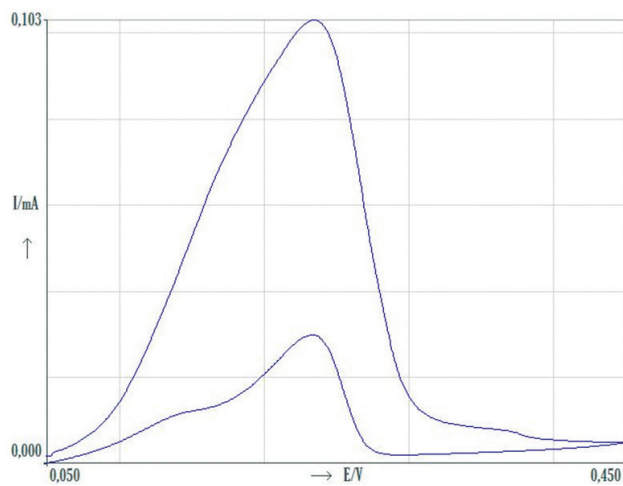


Figura 10. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase deletéria para amostra envelhecida por 30 min a 850°C. Aumento 1.000X. Velocidade de varredura de 1,5 mV/s ($I_r/I_a = 0,287$).

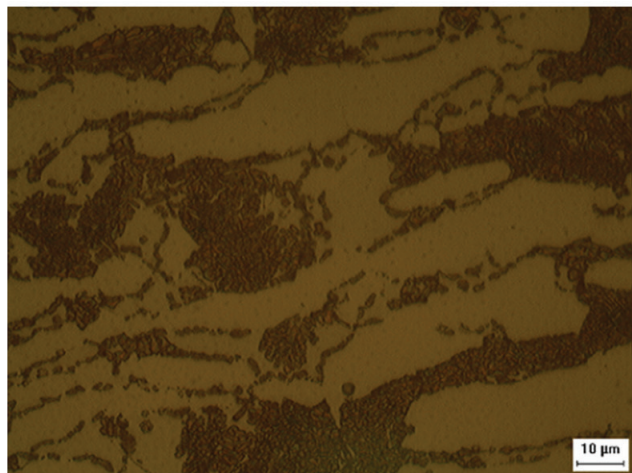
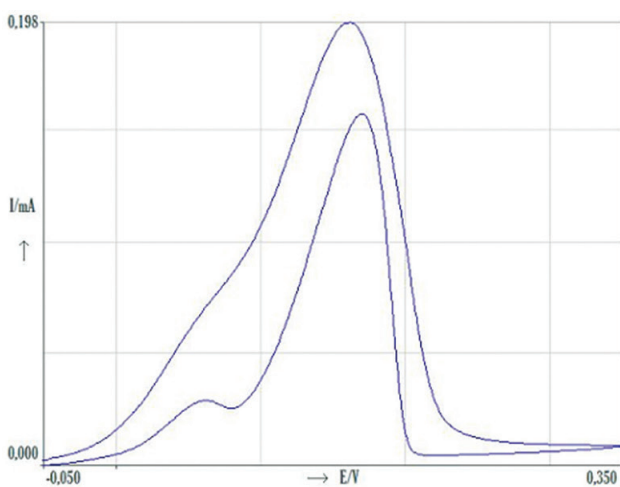


Figura 11. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase deletéria para amostra envelhecida por 1 h a 850°C. Aumento 1.000X. Velocidade de varredura de 1,5 mV/s ($I_r/I_a = 0,793$).

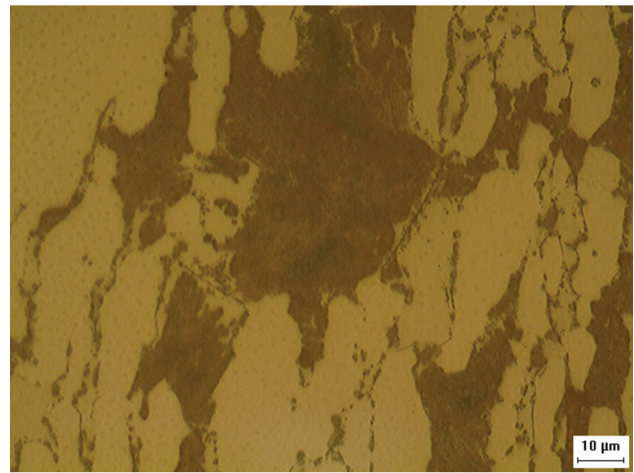
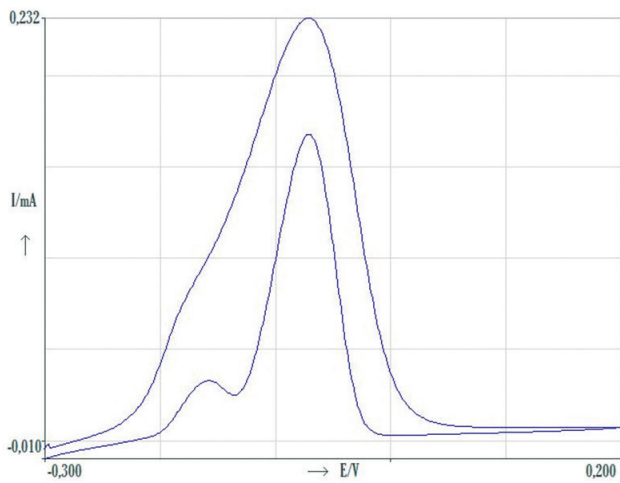


Figura 12. Correlação do ensaio EPR-DL com a formação de fase deletéria para amostra envelhecida por 1 h 30 min a 850°C. Aumento 1.000X. Velocidade de varredura de 1,5 mV/s ($I_r/I_a = 0,732$).

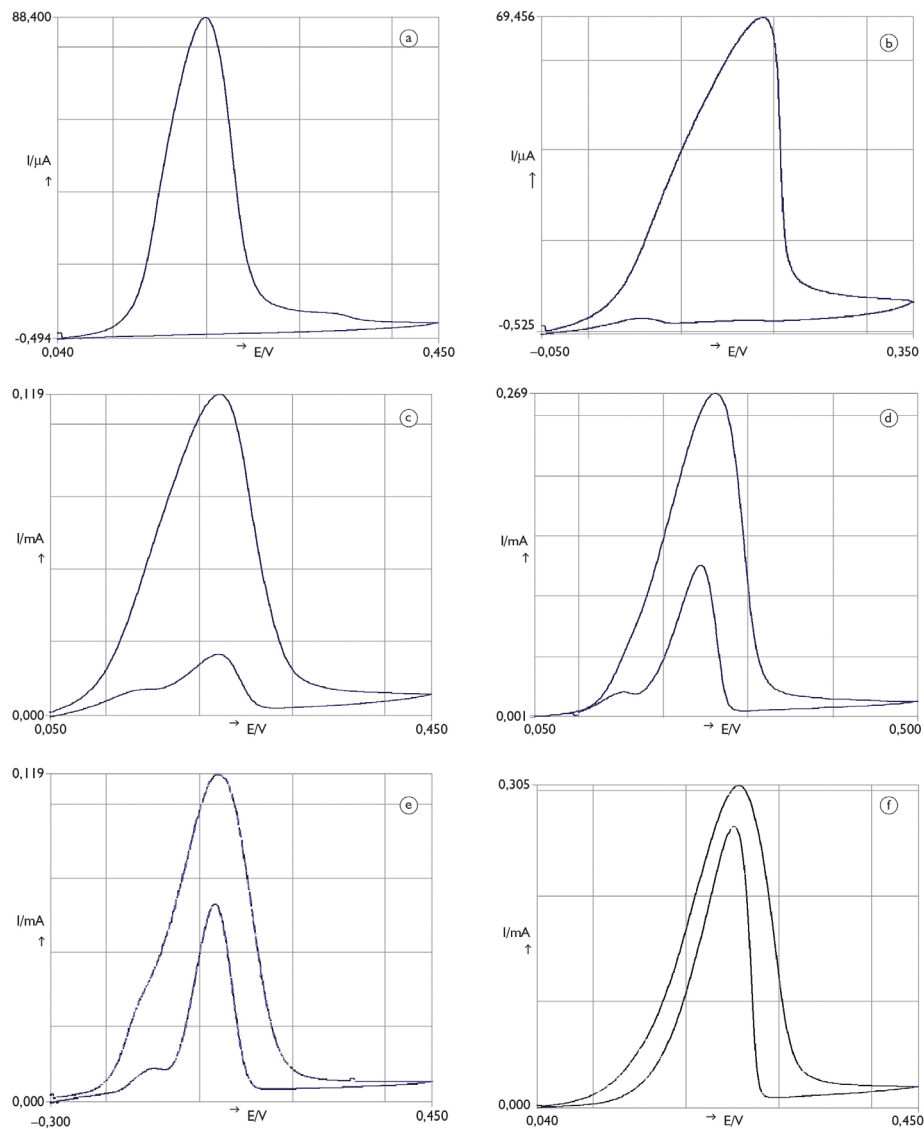


Figura 13. Evolução das curvas de reativação dos envelhecimentos de (a) 1 min (b) 10 min (c) 30 min (d) 1 h (e) 1,5 (f) 10 h, respectivamente, com velocidade de varredura do ensaio de 3,0 mV/s (gráficos agrupados).

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 7). 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 30 min, 1 h e 1 h 30 min ou poderíamos associar o segundo pico com a fase chi, embora ela tenha sido verificada na amostra envelhecida por 10 h, 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. Tais hipóteses deverão ser investigadas futuramente.

5 CONCLUSÃO

Os ensaios EPR-DL foram capazes de identificar pequenos teores de fase sigma e outras fases deletérias de

forma não destrutiva, devido ao 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 a Petrobras pelo projeto de pesquisa, ao CNPQ pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Engenharia de Soldagem da Universidade Federal do Ceará pela realização dos experimentos.

REFERÊNCIAS

- 1 Nilsson JO. Super duplex stainless steel. *Materials Science and Technology*. 1992;8(8):685-700. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685>
- 2 Nunes EB, Miranda HC, Farias JP, Abreu HFG, Silva CC, Motta MF, et al. Efeito da energia de soldagem sobre a microestrutura e propriedades mecânicas da zona afetada pelo calor de juntas de aço inoxidável duplex. *Soldagem e Inspeção*. 2011;16(3):223-231. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-92242011000300004>
- 3 Silva CC, Farias JP, Sant'Ana HB. Evaluation of AISI 316L stainless steel welded plates in heavy petroleum environment. *Materials and Design*. 2009;30(5):1581-1587. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2008.07.050>
- 4 Nilsson JO, Chai G, Kivisäkk U. Recent development of duplex stainless steels. Estocolmo: R&D Centre:Sandvik Materials Technology; 2007.
- 5 Magnabosco R, Santos DC dos. Intermetallic phases formation during short aging between 850°C and 950°C of a superduplex stainless steel. *Journal of Materials Research and Technology*. 2012;1(2):71-74. [http://dx.doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70013-3](http://dx.doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70013-3)
- 6 Silva CC. Revestimentos de ligas de nível depositados pelo processo TIG com alimentação de arame frio: aspectos operacionais e metalúrgicos [tese de doutorado]. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará; 2010.
- 7 Escriba DM, Materna-Morris E, Plaut RL, Padilha AF. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization*. 2009;60(11):1214-1219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2009.04.013>
- 8 Herculano LFG. Desenvolvimento de uma metodologia de ensaio eletroquímico não destrutivo para avaliação da sensibilização nos aços inoxidáveis austeníticos [dissertação de mestrado]. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará; 2004. PMID:15259494
- 9 American Society for Testing Materials. ASTM A923: practice A application to identify intermetallic phases in a UNS S32750 superduplex weld joint. West Conshohocken: ASTM; 2010.
- 10 Albuquerque VHC, Cortez PC, Alexandria AR, Aguiar WM, Silva EM. Sistema de segmentação de imagens para quantificação de microestruturas em metais utilizando redes neurais artificiais. *Revista Matéria*. 2007;12(2):394-407. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-70762007000200018>
- 11 Gama RS, Sousa FVV, Assis KS, Mattos ICPM, Mattos OR. Fase deletéria em aço inoxidável superduplex: comparação entre os métodos de detecção. In: Associação Brasileira de Corrosão. INTERCORR 2012; 2012; Salvador, Brasil. Rio de Janeiro: ABRACO; 2012.

- 12 Calliari I, Bassani P, Brunelli K, Breda M, Ramous E. Effect of continuous cooling on secondary phase precipitation in the super duplex stainless steel ZERON-100. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2013;22(12):3860-3866. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-013-0689-6>
- 13 Oliveira CG. Avaliação da susceptibilidade à corrosão dos aços inoxidáveis super duplex UNS S32750 (SAF 2507) e UNS S32760 (ZERON100) utilizando uma célula de EPR portátil [dissertação de mestrado]. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará; 2014.

Recebido em: 25/11/2013

Aceito em: 07/04/2014