

Dados do Projeto de Pesquisa	
Título do Projeto de Pesquisa:	Estudo da resistência à corrosão, caracterização microestrutural e mecânica de aços inoxidáveis superduplex ASTM A890/890M grau 5A e 6A
Grande área/área segundo o CNPq (https://goo.gl/JB3tAs):	Engenharia de Materiais e Metalúrgica/Metalurgia física
Grupo de Pesquisa vinculado ao projeto:	Grupo de Tecnologias químicas aplicadas - GTQA
Linha de pesquisa do grupo de pesquisa vinculado ao projeto:	Desenvolvimento de metodologias de análise com proposta para uso no setor produtivo
Categoria do projeto:	() projeto em andamento, já cadastrado na PRPI () projeto não iniciado, mas aprovado previamente (x) projeto novo, ainda não avaliado
Palavras-chave:	Corrosão, Aços inoxidáveis, Tratamento térmico

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis superduplex (AISD) são caracterizados por uma microestrutura bifásica com fração volumétrica aproximadamente igual de ferrita (α) e austenita (γ). Suas propriedades, portanto, combinam alta resistência mecânica e boa soldabilidade da austenita com excelente resistência à corrosão localizada e sob tensão da ferrita (PARK, 2005; 2002). Justificando assim, sua crescente utilização em aplicações nas quais elevada resistência mecânica e excelente resistência à corrosão são necessárias.

Os AISD da norma ASTM A 890/A 890M grau 5A e 6A são utilizados na parte estrutural de plataformas *offshore* e constituem componentes fundidos de partes de bombas centrífugas, bombas de injeção, bombas *boosters*, válvulas reguladoras de fluxo e tubos sem costura (que trabalham pressurizados a cerca de 280 Bar), transportando água do mar com concentrações de íons cloreto de até 120.000 ppm (MARTINS, 2005; 2006). A disponibilização de informações metalúrgicas a respeito dessa categoria de material é de extrema importância para sua utilização em campo, visando sempre a durabilidade dos equipamentos, a integridade física dos mesmos durante o uso e a ampliação do campo de aplicação dessas ligas.

Por constituírem sistemas termodinamicamente metaestáveis no estado solubilizado, os AISD são passíveis de mudanças microestruturais quando submetidos à exposição ao calor. Dessa forma, o desempenho dessas ligas pode ser severamente afetado quando utilizadas na faixa de temperatura entre 300 e 1050 °C. A tendência de se alcançar uma condição termodinamicamente estável nesses aços, significa a precipitação de fases intermetálicas e/ou carbonetos ricos em cromo e molibdênio que prejudicam seriamente as propriedades termomecânicas e de resistência à corrosão do material (ZANOTO *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015; 2009; ROVERE *et al.*, 2013; CHANDRA *et al.*, 2010; CRISTINI *et al.*, 2010; DENG *et al.*, 2009; OLSSON, 2007).

A exposição a temperaturas na faixa de 270 - 550 °C leva à formação da fase

deletéria α' . Esse efeito é mais pronunciado a 475 °C e caracteriza o fenômeno da fragilização a 475 °C nessas ligas. Nessa faixa de temperatura ocorre a decomposição da fase ferrita em uma fase rica em cromo (alfa linha - α') e uma fase rica em ferro (α) (PARK, 2005; 2006; SILVA *et al.*, 2001; CORTIE, 1995). Como resultado da formação dessa fase, ocorrem flutuações do teor de cromo no interior dos grãos de ferrita, afetando a passivação desses aços. Além da decomposição espinodal, outros processos de precipitação podem ocorrer dependendo da composição química do aço, sendo os principais a precipitação de fases ricas em Cu (fase ϵ) Ni, Si, Mo e fase G (DANOIX; AUGER, 2000; PARK; KNOW, 2002; IACOVIELLO; CASARI; GIANELLA, 2005).

A literatura mostra que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis é primariamente atribuída à formação do filme passivo de óxido (Cr_2O_3) em sua superfície (ZHENG *et al.*, 2014; FERNANDEZ-DOMENE *et al.*, 2013). Portanto, mudanças e falhas nesse filme afetam diretamente a resistência à corrosão localizada resultando em corrosão por pites, corrosão por *crevice*, corrosão intergranular ou corrosão sob tensão (OLSSON *et al.*, 2007; OLEFJORD, 1996). Dessa forma, embora o efeito da precipitação da alfa linha seja conhecido, é importante caracterizar o grau de fragilização do material com diferentes tempos de envelhecimento, por meio de um estudo eletroquímico, microestrutural e mecânico, obtendo assim, os parâmetros que irão restringir suas aplicações.

Neste trabalho, os aços inoxidáveis superduplex segundo a norma ASTM A890/A 890M de grau 5A e 6A, envelhecidos a 475°C serão investigados em meios contendo cloreto. O tempo de envelhecimento foi variado em: 2, 10, 50 e 100 horas. A principal diferença entre os aços estudados é o maior teor de Cu (0,99 %p.) e a presença de W (0,70 %p.) no aço 6A, enquanto que para o aço 5A o teor de Cu é menor (0,30 %p.) e não foi detectada a presença de W. O comportamento eletroquímico das ligas será avaliado por meio das técnicas de polarização potenciodinâmica, temperatura crítica de pite e espectroscopia de impedância eletroquímica. O efeito do envelhecimento nas propriedades das ligas investigadas será analisado utilizando uma amostra na condição solubilizada como referência. A caracterização microestrutural será realizada por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura. Por fim, o estudo das propriedades mecânicas será feito por medidas de dureza.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigação da susceptibilidade à corrosão, caracterização microestrutural e mecânica dos aços inoxidáveis duplex ASTM A 890/A 890M graus 5A e 6A submetidos a diferentes tempos de envelhecimento a 475°C.

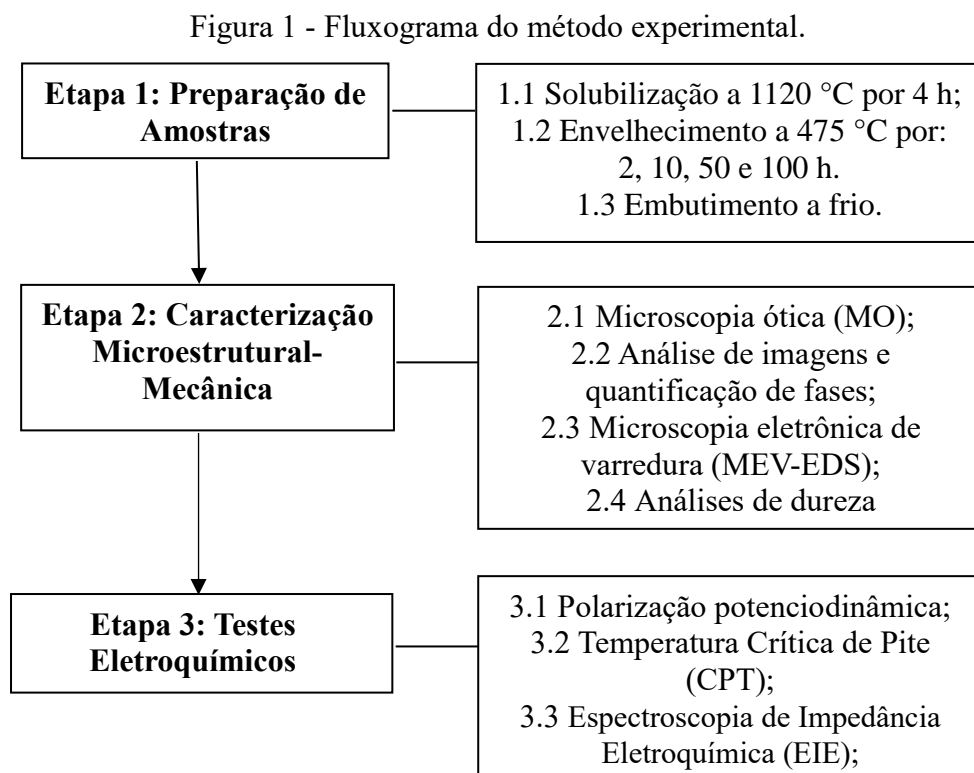
2.2 Objetivos Específicos

- Investigar o efeito do envelhecimento a 475°C nas propriedades de resistência à corrosão e mecânica das ligas estudadas.
- Caracterizar a microestrutura do material por microscopia ótica e eletrônica de varredura;

- Analisar a dureza dos materiais a fim de determinar de forma indireta a cinética de precipitação da fase alfa linha esperada nessa faixa de temperatura.
- Realizar um estudo da passividade dos aços em estudo por meio da técnica de polarização potenciodinâmica anódica.
- Descrever o comportamento do sistema metal/filme/solução e suas transformações por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Determinar as temperaturas críticas de pite dos materiais nas diferentes condições de tratamento térmico.

3. METODOLOGIA

O fluxograma apresentado na Figura 1, ilustra a metodologia adotada nesse trabalho. A seguir, cada técnica é detalhada nos tópicos correspondentes.



Fonte: própria da autora, 2019.

3.1 Caracterização – Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura

As técnicas de microscopia permitem a caracterização dos materiais, descrevendo os aspectos de composição e estrutura (incluindo defeitos) dos materiais, dentro de um contexto de relevância para um processo, produto ou propriedade em particular.

A microscopia ótica consiste em uma técnica de observação de objetos e sistemas com ampliações de algumas dezenas até milhares de vezes das dimensões físicas, tipicamente 10X a 1500X, a qual será aplicada para caracterização metalográfica dos

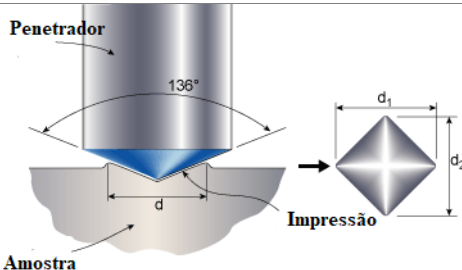
materiais (estudo de sua microestrutura e quantificação das principais fases presentes), bem como a análise superficial antes e depois dos ensaios de corrosão.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) consistem na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra. Elas serão utilizadas para uma caracterização mais detalhada da microestrutura dos materiais, fornecendo dados de composição química.

3.2 Análises de dureza

A técnica de ensaio de dureza será a Vickers. As medidas são feitas utilizando um equipamento chamado durômetro. Para cada medida, um penetrador de diamante muito pequeno, com geometria piramidal, é forçado contra a superfície do corpo de prova. As cargas aplicadas variam de 0.1 a 10 kgf para medidas de microdureza e dureza, respectivamente. A impressão resultante é observada sob um microscópio e medida; essa medição é então convertida em um número índice de dureza. Os números de dureza Vickers são designados por HV. A tabela 1 resume os principais conceitos da técnica.

Tabela 1. Técnica de ensaio de dureza Vickers.

Penetrador	Forma da impressão	Carga	Fórmula para o número índice de dureza
Pirâmide de diamante		P	$HV = 1,854P/d_1^2$

Fonte: CALLISTER JR., 2002.

3.3 Polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização podem fornecer informações importantes sobre a intensidade e morfologia dos processos que ocorrem na interface metal / solução. O potencial aplicado corresponde a uma energia de ativação e a resposta em corrente indica a velocidade dos processos eletroquímicos que podem ser anódicos ou catódicos.

De acordo com Wolynech (2003), a polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato, permite o levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. Se o potencial aplicado for igual ao potencial de corrosão E_{corr} , nenhuma corrente será detectada, pois, neste potencial a

corrente anódica i_a será totalmente neutralizada pela corrente catódica i_c . Entretanto num potencial E_a maior que E_{corr} , i_a supera em magnitude o valor de i_c e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

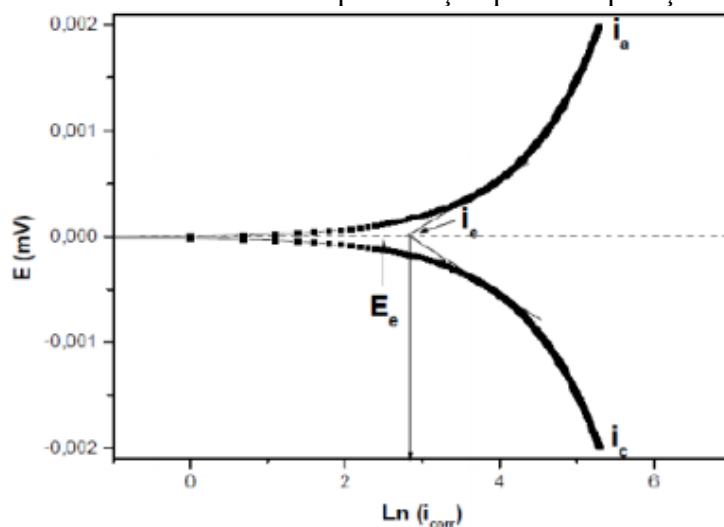
$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad (1)$$

De forma análoga, num potencial E_c menor que E_{corr} , i_c supera em magnitude o valor de i_a e, neste caso, o potenciostato supre e registra a diferença:

$$\Delta i_c = i_a - |i_c| < 0 \quad (2)$$

Verifica-se, assim, que as curvas de polarização experimentais constituem uma importante técnica para investigação de processos de corrosivos. Além disso, podem fornecer meios para a medida quantitativa de diversos parâmetros eletroquímicos, tais como taxa de corrosão, declives de Tafel (Tafel β_a (beta anódico), β_c (beta catódico)), bem como o E_{corr} e i_{corr} , através de uma única curva de polarização (WOLYNEC, 2003). No método de polarização linear com extrapolação da reta de Tafel a polarização do metal é conseguida por meio do potenciostato, em que se aplica uma corrente ao eletrodo de trabalho. Esta corrente é conduzida por meio de um eletrodo auxiliar em que o potencial entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência é monitorado (ou fixado) com valor constante, conforme o teste que se deseja realizar. Os cálculos que avaliam a eficiência de inibição consistem na apreciação do método de extrapolação da reta de Tafel e leva em consideração a determinação das inclinações de (PERES, 2004), conforme mostrado na figura 2.

Figura 2. Modelo da curva de polarização por extrapolação de Tafel.



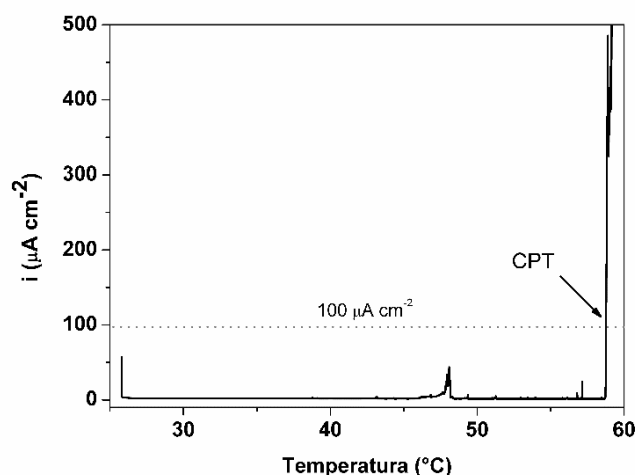
Fonte: BARBOSA, 2004.

3.4 Temperatura Crítica de Pite

O procedimento para a avaliação da resistência de aços inoxidáveis à corrosão por pites é baseada no conceito de determinação de uma temperatura crítica de pite que independe do potencial. O teste é realizado de acordo com a norma ASTM G150 em um potenciostato e consiste em imergir a amostra estudada em uma solução de NaCl 1 mol/L, inicialmente a 0°C. Após o período inicial de estabilização da temperatura, a solução é aquecida a uma taxa de 1°C/min. Cerca de 60 s antes que a varredura da temperatura seja iniciada, a amostra é polarizada anodicamente acima da faixa de potencial de pite. Este potencial é mantido constante durante toda a varredura de temperatura. O potencial de

700 mV vs. SCE (25°C) foi considerado constante para a maioria dos aços inoxidáveis. A corrente é monitorada durante a varredura de temperatura, e a temperatura crítica de pite é definida como a temperatura na qual a corrente aumenta rapidamente, o que por razões práticas é definido como a temperatura na qual a densidade de corrente excede 100 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ por 60 s, como mostra a figura 3. A presença de pites na amostra é confirmado visualmente após o teste.

Figura 3 – Determinação da Temperatura Crítica de Pite segundo a norma ASTM G150.



Fonte: própria da autora, 2019.

3.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica fundamentada na aplicação de um estímulo elétrico (contínuo) fixo (uma voltagem ou corrente conhecida) ao eletrodo de trabalho, onde adicionalmente é sobreposto outro estímulo elétrico (alternado) de amplitude fixa e frequência variante com o tempo. Esta abordagem permite se observar a impedância (resposta) frente à perturbação alternada realizada num extenso intervalo de frequência. É assumido nos estudos de EIE que as propriedades do sistema eletródico são invariantes com o tempo (SILVA, 2013).

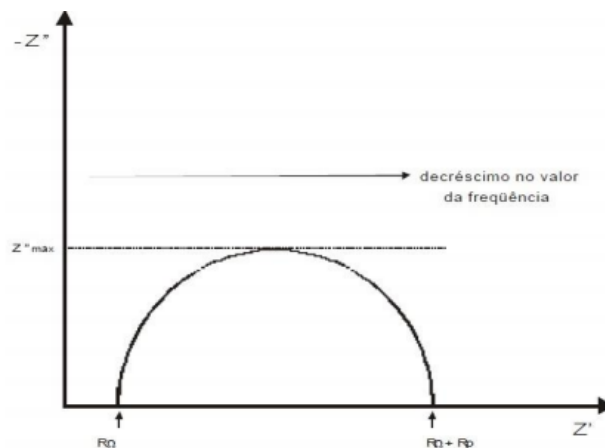
O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes (WOLYNEC, 2003):

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo.
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

Existem diferentes formas de representar graficamente a impedância determinada experimentalmente (SCULLY, 1993). Cada uma delas oferece vantagens específicas em determinar certos parâmetros do sistema. O objetivo dessas representações é fornecer os valores individuais de cada um dos componentes do sistema. As duas formas mais usuais são o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode. O diagrama de Nyquist apresenta a componente imaginária da impedância (Z'') representada em função da componente real (Z') para cada frequência de excitação. Normalmente, para sistemas simples, um

semicírculo é obtido e os pontos de sua intersecção com o eixo real fornecem os valores de resistência ôhmica ($R\Omega$) e da resistência de polarização (R_p). Na região de frequências intermediárias, desenvolve-se um arco capacitivo cujo máximo valor do eixo imaginário permite o cálculo da capacitância da dupla camada (CDL). A grande vantagem do gráfico de Nyquist é a fácil avaliação de R_p e $R\Omega$, contudo, o fato de que a dependência da impedância em relação à frequência não ser explicitamente mostrada no gráfico a maior desvantagem do método.

Figura 4 - Diagrama de Nyquist esquemático para um sistema eletroquímico simples.



Fonte: Adaptado de SCULLY, 1993.

4. PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS, TECNOLÓGICAS OU DE INOVAÇÃO DO PROJETO

A disponibilização de informações metalúrgicas a respeito dessa categoria de material é de extrema importância para sua utilização em campo, visando sempre a durabilidade dos equipamentos, a integridade física dos mesmos durante o uso e a ampliação do campo de aplicação dessas ligas. Dessa forma, o presente projeto de pesquisa espera obter como resultados:

- Caracterização metalográfica dos aços inoxidáveis superduplex 5A e 6A, a saber, identificação das fases presentes bem como uma estimativa da fração volumétrica dessas fases;
- Evolução dos valores de dureza dos materiais em função do aumento do tempo de envelhecimento e seu efeito na resistência mecânica dos mesmos;
- Análise do grau de fragilização dos materiais na faixa de temperatura estudada em função do tempo de envelhecimento, e sua influência na resistência à corrosão dessas ligas;
- Avaliação do comportamento eletroquímico dos materiais em meios contendo cloreto, visando a integridade física dos mesmos em aplicações nesses ambientes;
- Determinação das temperaturas críticas de pite dos materiais, restringindo as faixas de temperatura de suas aplicações.

5. CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO DO PROJETO

ETAPA	ATIVIDADE	DURAÇÃO PREVISTA	
		INÍCIO/MÊS	TÉRMINO/MÊS
Preparação das amostras	Solubilização a 1120 °C por 4 h;	Agosto/2019	Setembro/2019
	Corte		
	Envelhecimento a 475 °C por: 2, 10, 50 e 100 h		
	Embutimento a frio.		
Caracterização microestrutural-mecânica	Microscopia ótica (MO);	Outubro/2019	Agosto/2020
	Análise de imagens e quantificação de fases;		
	Microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS);		
	Análises de dureza		
Ensaio eletroquímicos	Polarização potenciodinâmica;	Setembro/2020	Agosto/2021
	Temperatura Crítica de Pite (CPT);		
	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE);		

Fonte: própria da autora, 2019.

REFERÊNCIAS

ASTM G150 – **Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steels**. West Conshohocken, USA: ASTM, 2013.

BARBOSA, A. F. F. Estudo da eficiência da tiouréia, molibdato de sódio e álcool propargílico como inibidores de corrosão em solução de HCl. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

CALLISTER JR., W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5.ed. São Paulo: LTC, 2002.

CHANDRA, K., *et al.* Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: correlation between mechanical and electrochemical behavior, **Materials Science and Engineering A**, v. 527, p. 3904–3912, 2010.

CORTIE, M.B.; POLLAK, A. H. Embrittlement and aging at 475 °C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium. **Materials Science and Engineering**, v. 199, p. 153-163, 1995.

CRISTINI S. I., *et al.* Detection of sigma phase in 22% Cr duplex stainless steel by electrochemical methods, **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 46, p. 1094–1100, 2010.

DANOIX, F.; AUGER, P. Atom probe studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature: a review. **Materials Characterization**, v. 44, p. 177-201, 2000.

DENG, B., *et al.* Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 1, p. 2969–2975, 2009.

FERNANDEZ-DOMENE, R. M., *et al.* Passive and transpassive behaviour of Alloy 31 in a heavy brine LiBr solution. **Electrochimica Acta**, v. 95, p. 1–11, 2013.

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.

MARTINS, M. **Caracterização Microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A 890 GRAU 6A**. 2006. 260f. Tese (Doutorado em engenharia de ciência de materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2006.

MARTINS, M. CASTELETTI, L. C. Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure. **Materials Characterization**, v. 55, p. 225-233, 2005.

OLSSON, J.; SNIS, M. Duplex — a new generation of stainless steels for desalination plants. **Desalination**, v. 205, p. 104–113, 2007.

PARK, C- J.; KNOW, H-S. Electrochemical noise analysis of localized corrosion of duplex stainless steel aged at 475 °C. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 355-360, 2005.

PARK, C- J.; KNOW, H-S. Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, p. 2817-2830, 2002.

PERES, N. Electrochemistry and corrosion science. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

ROVERE, C., *et al.* Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 68, p. 84–90, 2013.

SCULLY, J. R., SILVERMAN, D. C., KENDING, M. W. Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation. Frederickburg, VA, ASTM Special Technical Publication: 1188 (1993)

SILVA, M. R., *et al.* The use of thermomagnetic analysis for detection and quantification of 475°C embrittlement of duplex stainless steels. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226, p.1103-1105, 2001.

SILVA, L. M. Introdução à análise de sistemas eletroquímicos no domínio da frequência, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós Graduação em Química, 2013.

ZANOTO, F., *et al.* Effect of brief heat treatments performed between 650 and 850 °C on corrosion behaviour of a lean duplex stainless steel, **Corrosion Science**, v. 94, p. 38–47, 2015.

ZHANG, Z., *et al.* Effect of isothermal aging on the pitting corrosion resistance of UNS S82441 duplex stainless steel based on electrochemical detection. **Corrosion Science**, v. 93, p. 120–125, 2015.

ZHANG, L., *et al.* Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel, **Materials Characterization**, v. 60, p. 1522–1528, 2009.

ZHENG, Z.B., *et al.* Effect of applied potential on passivation and erosion-corrosion of a Fe-based amorphous metallic coating under slurry impingement. **Corrosion Science**, v. 82, p. 115-124, 2014.

WOLYNEC, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo - Edusp, 2003.