

## AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UR 52N+ ENVELHECIDO À 475°C

T.F.Fontes<sup>(1)</sup>, R. Magnabosco<sup>(2)</sup>, A.F. Padilha<sup>(3)</sup>, I.Costa<sup>(1)</sup>.

Endereço: Avenida Professor Lineu Prestes, 2242 –Cidade Universitária – IPEN/CCTM  
– CEP: 05508-000

talitafilier@terra.com.br

(1) Ipen; (2) FEI; (3) Escola Politécnica/USP

### RESUMO

*A precipitação da fase alfa linha provoca uma queda na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Este trabalho avaliou a resistência à corrosão do aço inoxidável UR 52N+ envelhecido a 475 °C por vários tempos, correlacionando-a com a precipitação de alfa linha. Os ensaios de polarização cíclica mostraram que o potencial de pite diminui a partir de 4h de envelhecimento e foram apoiados pelos obtidos por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados indicaram que a queda da resistência à corrosão é causada pelo empobrecimento em cromo na matriz ferrítica devido à formação de alfa linha e que, quanto maior o teor dessa fase no material, menor sua resistência à corrosão.*

**Palavras-chave:** Alfa linha, envelhecimento a 475°C, aços inoxidáveis dúplex, espectroscopia de impedância eletroquímica, corrosão.

### INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex são constituídos normalmente por frações volumétricas similares de austenita e ferrita, através do correto balanço entre os elementos de liga<sup>(1)</sup>. Esses aços são produzidos através do processo de descarburização por sopro combinado de oxigênio e argônio (AOD) e, portanto, apresentam baixo teor de carbono<sup>(2)</sup>. Devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, especialmente em ambientes agressivos, esses aços têm sido amplamente utilizados nas indústrias nucleares, químicas e petroquímicas. Contudo, quando esses aços são expostos a temperaturas entre 300°C e 550°C, ocorre a formação da fase alfa linha<sup>(3,4,5)</sup>. A formação dessa fase, enriquecida em cromo, tem seu efeito mais pronunciado a 475°C<sup>(6,7)</sup> o que provoca uma diminuição brusca da resistência à

corrosão desses materiais. Essa fase possui estrutura CCC, coerente com a matriz ferrítica e elevada resistência ao coalescimento, mesmo para longos tempos de envelhecimento, devido à baixa energia de interface entre a ferrita e a alfa linha ( $\alpha'$ ).

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

- decomposição espinodal, que ocorre a temperaturas de 280 a 475 °C e onde a quantidade de cromo presente na ferrita é maior que 23%<sup>(8,9)</sup>, e,
- nucleação e crescimento que, freqüentemente, ocorrem a temperaturas em torno de 500 °C, devido à necessidade de difusão e criação de interfaces<sup>(8)</sup>.

Segundo Iacoviello, Casari e Gialanella<sup>[10]</sup>, a formação da fase  $\alpha'$  em aços inoxidáveis dúplex semelhantes ao UNS S31803 (UR 52N+), e envelhecidos a 475 °C por 1000h, se dá por decomposição espinodal da ferrita. Devido a essa decomposição espinodal, que gera flutuações do teor de cromo no interior dos grãos de ferrita, o material apresenta alta susceptibilidade à corrosão localizada. No entanto, Newell<sup>(11)</sup> propõe que a remoção da fase alfa linha pode ser feita através de tratamento térmico a 582 °C durante 5 horas.

O objetivo deste trabalho é avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável UR 52N+ envelhecido a 475 °C por diversos períodos, procurando correlacioná-la com a precipitação de alfa linha.

## MATERIAIS E MÉTODOS

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

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

Cr	Ni	Mo	N	C	Si	Mn	S	P	Cu
24,90	6,50	4,04	0,218	0,0236	0,295	0,867	0,0004	0,0464	1,399

Foram realizados tratamentos térmicos de solubilização a 1200°C por 1 hora utilizando água para resfriamento e, em seguida, foi realizado o envelhecimento isotérmico a 475 °C no aço inoxidável superdúplex UR 52N+, para formação da fase alfa linha por tempos de até 1032h.

As amostras solubilizadas e envelhecidas foram cortadas e lixadas manualmente até 600 *mesh* antes do embutimento em resina termofixa de cura a quente(baquelite) para permitir uma melhor fixação da peça na resina e para evitar também corrosão por fresta durante os ensaios eletroquímicos. Após o embutimento, foram feitos furos roscados M3, a fim de proporcionar contato elétrico necessário para os ensaios eletroquímicos através de uma haste de aço inoxidável M3 roscada.

Os corpos-de-prova foram então lixados e polidos com pasta de diamante até 1  $\mu\text{m}$ .

Todos os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em solução naturalmente aerada de concentração 0,6M de NaCl, à temperatura de 20°C±2, utilizando um fio de platina em espiral como contra eletrodo e eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados antes dos de polarização cíclica adotando a faixa de varredura de frequência de 100 kHz a 0,01 Hz e uma taxa de aquisição de dados correspondente a 10 pontos por década de frequência. Os ensaios de EIE só foram realizados após 96h de imersão, quando a estabilização do potencial de circuito tinha sido atingida para todas as amostras, a fim de garantir que o sistema se encontrava na condição de estabilidade.

Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos logo após o término dos ensaios de EIE, partindo do potencial de circuito aberto, e realizando uma varredura contínua deste potencial até se atingir uma densidade de corrente de 1 mA/cm<sup>2</sup>, com taxa de varredura de 1 mV/s. Após ser atingida densidade de corrente de 1mA/cm<sup>2</sup> foi realizada a reversão do sentido de varredura.

## RESULTADOS

Os gráficos de Nyquist e de ângulo de fase de Bode obtidos no ensaio de EIE das amostras solubilizadas e envelhecidas por 4h, 48h e 768h estão apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente, e as curvas de polarização cíclica são apresentadas na Figura 3.

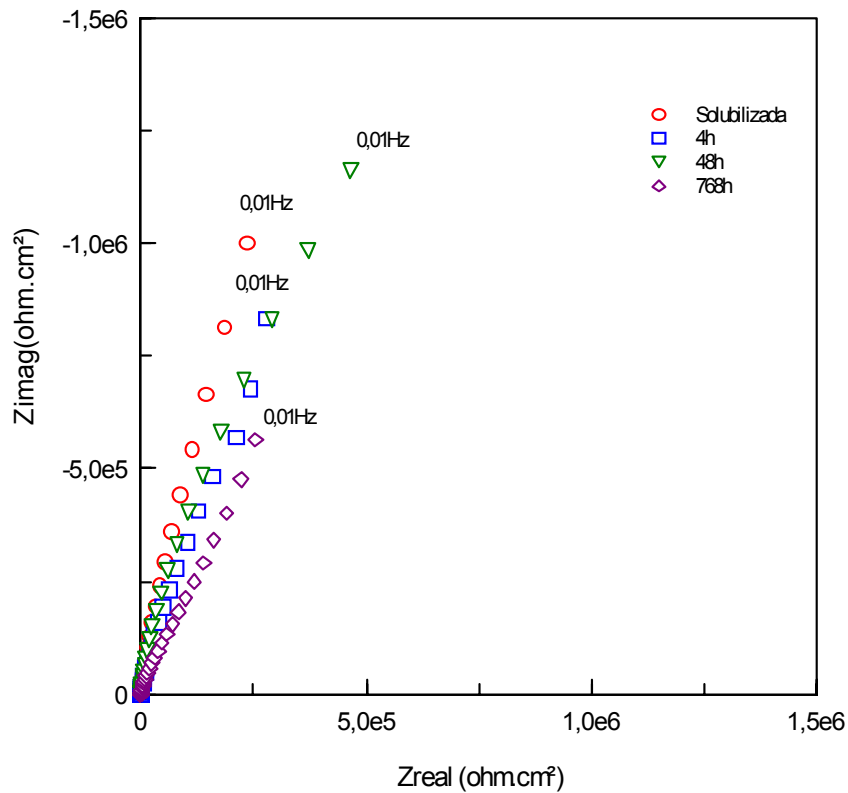


Figura1: Diagrama de Nyquist para as amostras solubilizada e envelhecidas até 768h.



Figura2: Diagramas de ângulo de fase de Bode para as amostras solubilizada e envelhecidas até 768h.

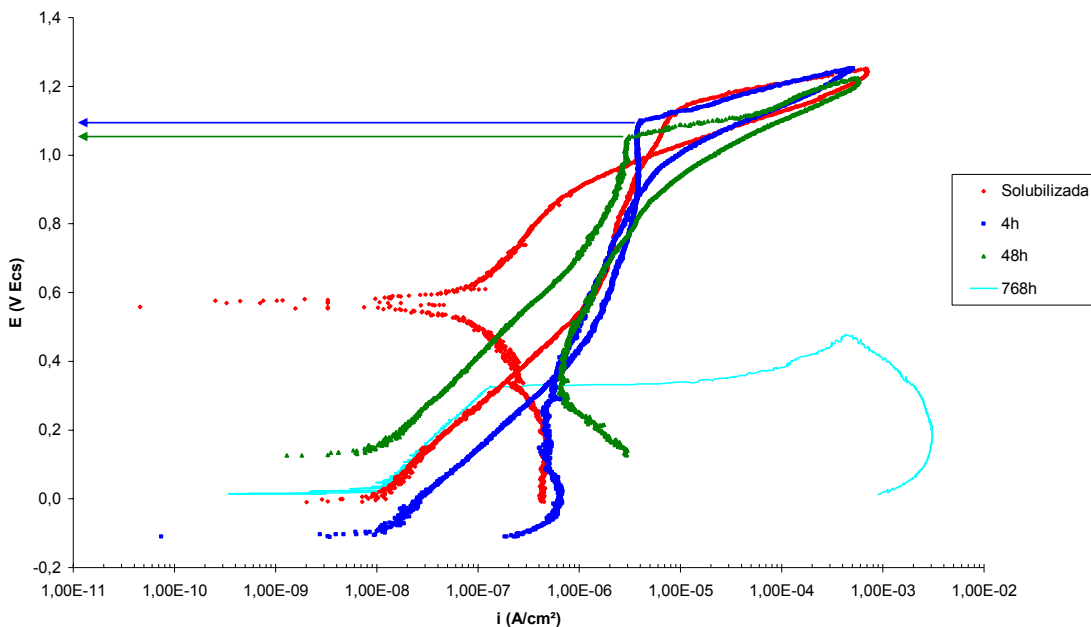


Figura 3: Curvas de polarização potenciodinâmica cíclica para as amostras solubilizada e envelhecidas até 768h.

Os diagramas de Nyquist mostram a diminuição da impedância com o tempo de tratamento térmico, no entanto, mesmo para a amostra envelhecida por 768h o material apresenta ainda um alto valor de impedância típico de materiais passivos.

Já na Figura 2, pode-se notar a presença de elevados valores de ângulo de fase de Bode, próximos a  $90^{\circ}$ , na região de baixa frequência, para todas as amostras ensaiadas, destacando-se o maior ângulo de fase para a amostra na condição solubilizada, o que evidencia um comportamento altamente capacitivo, típico de materiais altamente passivos. Também é observado um platô correspondente a altos ângulos de fase na faixa de frequências entre 100 Hz e 0,01 Hz, que pode ser indicativo da interação de várias constantes de tempo. Nota-se o deslocamento do início do platô na região de altas frequências (AF) dos diagramas para frequências maiores e a diminuição dos ângulos de fase nas baixas frequências com o aumento do tempo de tratamento térmico, indicando a deterioração das características protetoras do óxido com o tempo de tratamento a 475 °C.

As curvas de polarização cíclica mostram um alto valor de potencial de pite para a amostra solubilizada, da ordem de 1,16  $V_{ECS}$ , e elevada capacidade de repassivação dos pites formados, indicado pela área do laço na curva de polarização cíclica. Esse

elevado potencial de pite encontrado poderia também ser associado à reação de evolução de oxigênio, a qual aumenta a densidade total de corrente medida e gera bolhas de oxigênio na superfície das amostras, fazendo com que o processo de quebra do filme passivo seja facilitado<sup>(12)</sup>. Portanto, para elucidar esta questão, ou seja, se ocorreu a formação de pite ou o aumento de corrente se deveu à evolução de oxigênio na superfície, todas as amostras polarizadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura após o ensaio de polarização. A Figura 4 mostra duas micrografias correspondentes à superfície das amostras solubilizada e envelhecida por 768h após o ensaio de polarização.

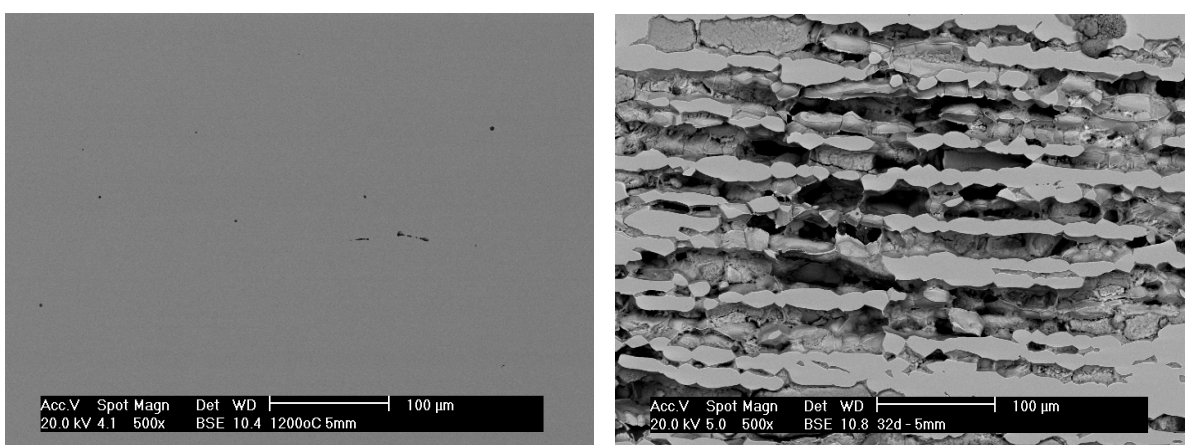


Figura 4: MEV da amostra solubilizada ( a esquerda) e envelhecida (a direita) por 768h a 475°C do aço UR 52N+ após polarização cíclica em NaCl.

A observação da superfície das amostras polarizadas permite notar a presença de pites em todas as condições ensaiadas, e, portanto o potencial no qual ocorre aumento significativo de corrente está associado à quebra do filme passivo com formação de pite. Embora as amostras envelhecidas por 4h e 48h tenham apresentado potencial de pite próximo ao da amostra solubilizada, nota-se uma diminuição drástica na capacidade de repassivação dos pites formados e esse fenômeno pode ser visualizado na Figura 3 onde não mais se visualiza na curva a ocorrência de potencial de proteção.

Analisando os resultados obtidos por EIE e pela polarização cíclica em conjunto nota-se que as amostras solubilizadas e envelhecidas por até 48h apresentaram uma

melhor resistência à corrosão em comparação com a amostra envelhecida por 768h. Resultados de polarização com amostras do aço dúplex envelhecido a 475 °C por vários períodos, resultados que não constam do presente trabalho, indicaram que para tempos de envelhecimento isotérmico até 96h o potencial de pite continua próximo ao potencial de pite da amostra solubilizada, porém não ocorre a repassivação dos pites formados a partir de 48h de envelhecimento. No entanto, a partir de 576h observou-se uma redução drástica no potencial de pite, bem como nos valores de impedância e no ângulo de fase nas regiões de baixa frequência do diagrama de Bode. Essa tendência de comportamento eletroquímico foi observada para amostras envelhecidas até 1032h. Os dois métodos eletroquímicos utilizados neste trabalho corroboraram a indicação de degradação das propriedades de resistência à corrosão do filme passivo com o tempo de tratamento de envelhecimento.

Os resultados de EIE foram ajustados por um modelo de circuito equivalente apresentado na Figura 5, o qual tem sido adotado na literatura <sup>(13,14,15,16)</sup> para ajuste dos dados de impedância para aços inoxidáveis passivos.

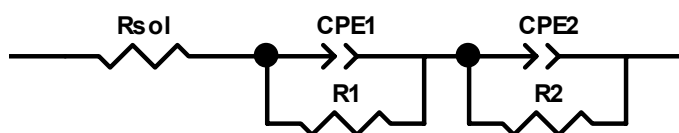


Figura 5: Modelo de circuito equivalente utilizado para ajuste dos dados experimentais de EIE obtidos neste trabalho.

Este modelo de circuito considera um caráter dúplex para o óxido passivo nos aços inoxidáveis. O caráter dúplex neste modelo é apresentado por uma camada externa, rica em ferro e níquel e uma camada interna, rica em cromo <sup>(13,14)</sup>. Os valores de resistência e dos elementos de fase constante (CPE) referentes a cada componente do circuito equivalente proposto são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores das resistências e dos CPEs das camadas externas e internas do filme de óxido sobre o aço inoxidável superdúplex UR 52N+ obtidos através do ajuste de circuito equivalente dos resultados dos ensaios de EIE .

	Solubilizada	Envelhecida por 4h	Envelhecida por 48h	Envelhecida por 768h
$R_{sol}$ ( $\Omega.cm^2$ )	17,50	12,80	11,57	11,46
$CPE_{ext}$ ( $cm^{-2}s^{-n}\Omega$ )	$1,14 \times 10^{-4}$	$2,62 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
$n_{ext}$	0,72	0,88	0,87	0,87
$R_{ext}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$6,40 \times 10^5$	$1,22 \times 10^5$	$2,57 \times 10^5$	$9,84 \times 10^4$
$CPE_{int}$ ( $cm^{-2}s^{-n}\Omega$ )	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,71 \times 10^{-5}$	$1,29 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$
$n_{int}$	0,92	0,97	0,99	0,90
$R_{int}$ ( $\Omega.cm^2$ )	$7,64 \times 10^6$	$4,25 \times 10^6$	$4,67 \times 10^6$	$3,63 \times 10^6$

## DISCUSSÃO

A provável presença da fase alfa linha em consequência do envelhecimento a 475°C pôde ser verificada indiretamente através da mudança do comportamento eletroquímico das amostras estudadas no presente trabalho.

Na amostra solubilizada e envelhecida por 4h verificou-se um alto valor de ângulo de fase nas regiões de baixa frequência, apresentando um comportamento altamente capacitivo, típico de material passivo. Este comportamento indica a presença de um filme de óxido protetor de elevada resistência à corrosão.

Os resultados obtidos através do ajuste dos dados experimentais de impedância pelo modelo proposto de circuito equivalente mostram que, tanto para a amostra solubilizada quanto para as amostras envelhecidas, os valores de resistência da

camada interna do óxido ( $R_{int}$ ) são pelo menos uma ordem de grandeza superior aos da externa, o que indica que a resistência da camada interna é a principal responsável pela resistência à corrosão do material. Os valores de  $CPE_{int}$  para todas as condições de envelhecimento ensaiadas são mais baixos que os  $CPE_{ext}$  obtidos para a amostra solubilizada. A camada interna é geralmente associada com a camada de óxido de cromo, enquanto a externa é relacionada com a de ferro e de níquel, sendo a camada interna a principal responsável pela resistência à corrosão. A diferença observada pode ser causada pela maior concentração de defeitos na camada de óxido externa, ou maior espessura da mesma. Nota-se também a tendência de aumento da capacitância da camada interna com o aumento do tempo de envelhecimento, devido provavelmente ao empobrecimento em cromo da matriz causado por este tratamento e, aumento no número de defeitos nesta camada. Nota-se também que os expoentes  $n_{ext}$  mostram valores mais distantes de 1 para a camada externa em todas as condições ensaiadas do que os associados à camada interna, mostrando que de fato a camada externa é mais heterogênea e se distancia de um capacitor ideal.

Outro aspecto que foi verificado é que embora o potencial de pite para tempos de 4h e 48h de envelhecimento isotérmico sofra apenas uma pequena redução comparada ao potencial de pite da amostra solubilizada, a capacidade de repassivação das amostras envelhecidas é prejudicada pela formação da fase alfa linha. Isto pode ser explicado pela dificuldade na redistribuição do cromo na matriz ferrítica devido à formação da fase alfa linha que consome grande parte deste elemento.

Para a amostra envelhecida a 768h, notou-se além de uma queda drástica no potencial de pite, uma queda acentuada nos valores de ângulo de fase nas baixas frequências e menor impedância em relação às demais amostras. Além disso, as curvas de polarização mostram a perda total da capacidade de repassivação dos pites formados. Apesar disso, os resultados de densidade de corrente no potencial de corrosão para este último tipo de amostra, mostraram valores típicos de materiais passivos, o que indica que há ainda uma camada de óxido passivante sobre a superfície da liga, porém esta camada deve apresentar uma elevada concentração de defeitos, ocasionando a redução na resistência à corrosão por pite. Esta hipótese deverá ser investigada futuramente através de ensaios de Mott-Schottky.

## CONCLUSÕES

Do presente trabalho conclui-se que a presença da fase alfa linha pode ser verificada indiretamente através da mudança do comportamento eletroquímico do material e para tal verificação foram utilizadas duas técnicas eletroquímicas, a espectroscopia de impedância eletroquímica e os ensaios de polarização cíclica.

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que tanto a diminuição da resistência da camada passiva, avaliada pela técnica de EIE e por ajuste de circuitos equivalentes, quanto a redução de potencial de pite, investigada por curvas de polarização, são causadas pelo empobrecimento em cromo na matriz ferrítica. Este empobrecimento é devido à formação de fase alfa linha e, quanto maior o teor de alfa linha contida no material, maior a deterioração de suas propriedades de resistência à corrosão por pite.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à CNEN, pelo auxílio financeiro concedido, à FEI pelo uso das instalações e equipamentos do laboratório de materiais LABMAT e ao IPEN pelo uso dos equipamentos e instalações do laboratório de corrosão.

## REFERÊNCIAS

1. MAGNABOSCO, R., ***Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)***. 1995 181 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo.
2. SEDRIKS, A.J. ***Corrosion of stainless steels***, John Wiley: NY 1996. 2ª edição, p.6-7, 13-53, 102-108.
3. SOLOMON, H.D. LEVINSON, L.M. ***Acta Metall.*** 26 (1978), p. 429-436.
4. GROBNER, P.J. ***Metall. Trans.*** 4 (1973), p.251.
5. CHUNG, H.M. CHOPRA, O.K. Proc. ***2nd Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems –Water Reactors*** (1986), p.287.
6. FISHER, R.M. DULIS, E.J. CARROLL, D.G. ***Trans.AIME.*** 197 (1953), p.690
7. WILLIAMS, R.O. PAXTON, H.W. ***J.I.S.I.*** 185 (1957), p.358.
8. LACOMBE, P. BAROUX, B. BERANGER, G. ***Stainless steels***, les éditions de physique 1993, p.615-629.

9. SHIAO, J.J. TSAI, C.H. Kai, J.J. HUANG, J.H. *Journal of Nuclear Materials*.217 (1994), p. 269-278.
10. IACOVIELLO,F. CASARI,F. GIALANELLA,S. *Corrosion Science*. 47 (2005), p.909-922
11. NEWELL, H. D. Properties and characteristics of 27% chromium-iron. *Metal Progress*. 50 (1946), p. 997-1035.
12. MAGNABOSCO,R; ALONSO-FALLEIROS,N. *Corrosion*. 61 (2005), p. 130-136.
13. DA CUNHA BELO, M., Walls, M., Hakiki, N. E., Corset, J., Picquenard, E., Sagon, G., Noël, D. *Corrosion Science*. 40 (1998), p. 447-463.
14. HAKIKI, N. E., DA CUNHA BELO, M. *Journal of Electrochemical Society*.145 (1998), p. 3821-3829.
15. AZUMI, K. OHTSUKA, T., SATO, N. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 27 (1986),p. 382-392.
16. GE, H. ZHOU, G., WU, W. *Applied Surface Science*. 211(2001),p. 321-334.

## **EVALUATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL UR 52N+ AGED AT 475°C**

### **ABSTRACT**

Alpha prime precipitation leads to decreased corrosion resistance of stainless steels. This work evaluated the corrosion resistance of the duplex stainless steel UR 52N+ aged at 475°C for various periods. A correlation was proposed between its corrosion resistance and the alpha prime formation. The cyclic polarization results supported the EIS results obtained and also showed that pitting resistance decreases from 4h of aging. The results of this work show that the corrosion resistance deterioration is due to chromium depletion in the ferritic matrix due to alpha prime formation and the corrosion resistance decreases with the amount of alpha prime in the stainless steel.

**Key-words:** Alpha prime, aging at 475°C, duplex stainless steels, eletrochemical impedance spectroscopy, corrosion.