



Copyright 2019, ABINOX, ABRACO, IPT

Trabalho apresentado durante o INOXCORR 2019 - Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis como Solução Contra Corrosão, em São Paulo no mês de agosto de 2019.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Caracterização Microestrutural e Corrosão Eletroquímica de Aço Superduplex Modificados com Boro Produzidos por Conformação por Spray**

Ricardo M. Halak<sup>1</sup>, Guilherme Y. Koga<sup>2</sup>, Guilherme Zepon<sup>3</sup>, Lucas B. Otani<sup>4</sup>, Claudio S. Kiminami<sup>5</sup>, Walter J. Botta<sup>6</sup>, Claudemiro Bolfarini<sup>7</sup>

### **Resumo**

O objetivo do trabalho foi a caracterização microestrutural e a avaliação da corrosão eletroquímica em água do mar sintética do aço inoxidável superduplex modificado com boro. A rota de processamento utilizada foi a conformação por spray, a qual permite microestrutura refinada e dispersão homogênea de intermetálicos. Foi investigada a presença de boretos dispersos em uma matriz superduplex, bem como a possibilidade de projetar uma microestrutura de elevada resistência a corrosão em meios contendo cloretos. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios potenciodinâmicos. A microestrutura resultante apresentou matriz ferrítica reforçada, homoganeamente, por boretos duros que resistem ao desgaste. Os ensaios de corrosão demonstraram que a resistência à corrosão em meios cloretos é elevada. Logo, a liga produzida se apresenta como alternativa a ser empregada em condições agressivas onde o desgaste e a corrosão por pites são as principais causas de deterioração, tais como o ambiente severo encontrado no setor petroquímico.

**Palavras-chave:** aço inoxidável, deposição por spray, corrosão.

### **Introdução**

No setor petroquímico são frequentes as aplicações em que os materiais são expostos a condições que exigem boas propriedades mecânicas, e, associadamente, elevada resistência a corrosão. Dessa forma, aços inoxidáveis mostram-se adequados para tais aplicações. Porém, na indústria petroquímica existem situações em que a resistência ao desgaste é fundamental, propriedade que é deficiente nos aços inoxidáveis convencionais.

<sup>1</sup> Aluno de Graduação em Engenharia de Materiais - UFSCar

<sup>2</sup> Professor Adjunto no Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar

<sup>3</sup> Professor Adjunto no Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar

<sup>4</sup> Aluno de Doutorado, PPGCEM - UFSCar

<sup>5</sup> Professor Titular no Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar

<sup>6</sup> Professor Titular no Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar

<sup>7</sup> Professor Titular no Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar



Trabalhos realizados no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar, como os de Zepon, G. (1) e Beraldo, L.G. (2), indicaram que adição de boro é eficiente no aumento da resistência ao desgaste de diferentes aços, pela a formação de uma rede de boretos interconectados em meio a uma matriz metálica com propriedades anticorrosivas. Soyama, J. (3) (4) também avaliou a resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis duplex conformados por spray, pelos ensaios de areia seca e roda de borracha e de pino sobre disco, tendo constatado um aumento significativo da dureza e principalmente da resistência ao desgaste das ligas que continham boro em detrimento das mesmas ligas sem as adições desse elemento. Zepon, G. (5) estudou os efeitos da adição de boro na resistência à corrosão em aços inox supermartensíticos modificados com boro e conformados por spray por meio de técnicas eletroquímicas, concluindo que a quantidade de cromo na matriz martensítica é uma característica determinante na resistência à corrosão nessas ligas. Foi observado que adições acima de 14 %p. de cromo permitia o balanceamento do consumo desse elemento devido a formação dos boretos, fazendo com que a resistência à corrosão das ligas com boro fosse mantida nos mesmos níveis que a observada em ligas sem adição desse último (5). Por fim, a conformação por spray foi escolhida para produção desses materiais, uma vez que ela permite a produção de aços inoxidáveis com boro de microestrutura refinada, homogênea e densa. (6)

## Metodologia

O primeiro passo foi a definição de suas respectivas composições químicas, que foram definidas conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1 - Composições químicas teóricas dos aços superduplex modificados com boro estudados.**

Liga	%C	%N	%Cr	%Ni	%Mo	%B	%Fe
AISD-0,8B	0,03	0,05	24	4	2	0,8	Bal (69,12)
AISD-1,4B	0,03	0,05	27	4	2	1,4	Bal (65,52)

Duas composições foram escolhidas, uma contendo 0,8 %p. de boro e outra 1,4 %p. Simulações com o *Thermo-Calc* foram feitas para cada uma delas, gerando diagramas de frações de fases em equilíbrio em função da temperatura, possibilitando o entendimento dos seus caminhos de solidificação, segundo banco de dados TCFE7. Assim, dois depósitos foram produzidos. O distribuidor utilizado foi de carbeto de silício revestido com tinta refratária de zirconita e pré-aquecido por um forno de resistência até a temperatura de 900 °C, e o gás de atomização foi o N<sub>2</sub>. Amostras dos depósitos seguiram para metalografia, com a caracterização feita por Microscopia Óptica, Difratomia de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para os ensaios potenciodinâmicos, preparou-se uma solução substituta da água do mar, segundo a norma ASTM “Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water”. O pH da solução final, medido por pHmetro Gehaka PG1800 a 25 °C, foi de 7,9. Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, um potenciostato Gamry Reference 600+, solução substituta da água do mar, eletrodo de referência de calomelano, e um contra elétrodo de platina. O potencial do eletrodo de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é de +0,242 V a 25 °C. Antes de cada ensaio, a solução foi submetida a borbulhamento por 30 min para saturação de oxigênio dissolvido no eletrólito. Após 60 min de estabilização no potencial de



circuito aberto iniciava-se os ensaios potenciodinâmicos com varredura de 1 mV/s, potencial inicial de 300 mV abaixo do potencial de repouso até uma corrente limitada de 10 mA/cm<sup>2</sup>. Os testes foram repetidos no mínimo 3 vezes para cada amostra metálica para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Como software foi utilizado o Gamry Instruments Framework, Gamry Echem Analyst e EC-Lab. Todos os ensaios aconteceram em temperaturas próximas de 25 °C.

## Resultados e Discussão

Os diagramas do *Thermo-Calc* para as ligas contendo 0,8 %p. e 1,4 %p. de Boro e seus caminhos de solidificação em equilíbrio, mostram que em 950 °C as fases ferrita e austenita estão em iguais proporções. Abaixo dessa temperatura ocorre a formação da fase sigma, em maior quantidade na liga com 1,4 %p. de boro que em relação liga contendo 0,8 %p. Segundo o software, a liga com maior quantidade de boro deverá apresentar, ao final da solidificação, uma maior fração de boretos que quando comparada a liga com menor quantidade do elemento.

A Figura 1 traz os espectros de DRX dos depósitos em relação a amostra de aço inox duplex, onde se observa a ausência de picos pronunciados da austenita nas ligas produzidas, mas com picos característicos da ferrita facilmente identificáveis. Além disso, picos característicos dos boretos M<sub>2</sub>B e M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> também são vistos.

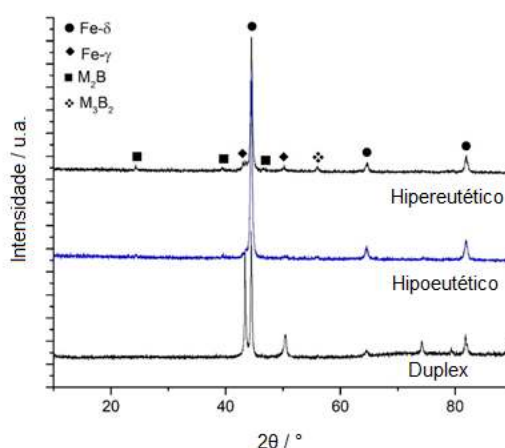
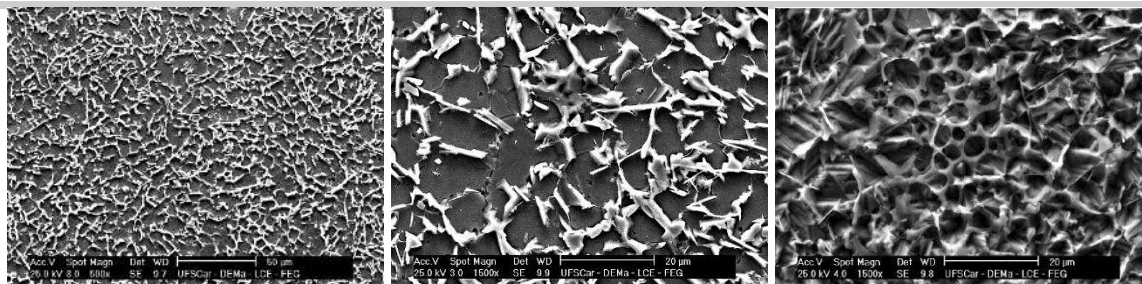


Figura 1 - Superposição dos espectros de raio-X.

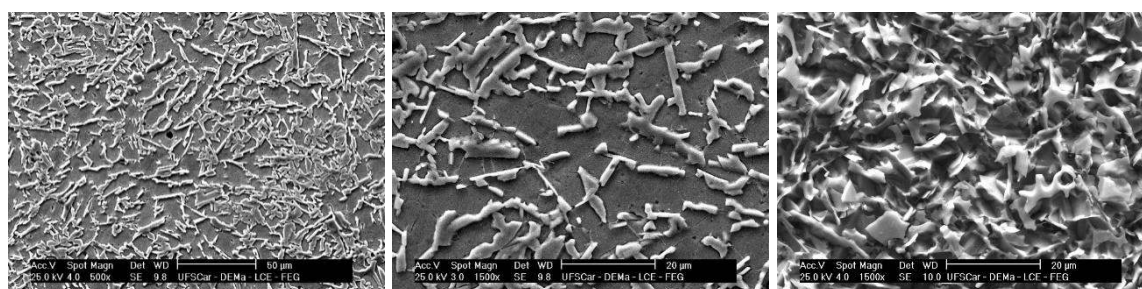
As Figuras 2 a), b) e c) foram obtidas ao se analisar com o MEV uma amostra com 0,8 %p. de boro. Em a) e b) não se verifica a microestrutura duplex na matriz, mesmo assim houve a formação da rede de boretos duros e resistentes ao desgaste, presentes em grandes frações, como mostrado em c). Essa rede foi evidenciada graças ao ataque profundo que retirou toda fração metálica que até então preenchia toda a rede.





**Figura 2 - a) e b) matriz com 0,8 %p. de Boro, aumentos de, respectivamente, 500x e (b) e 1500x. c) rede de boretos, aumento de 1500x.**

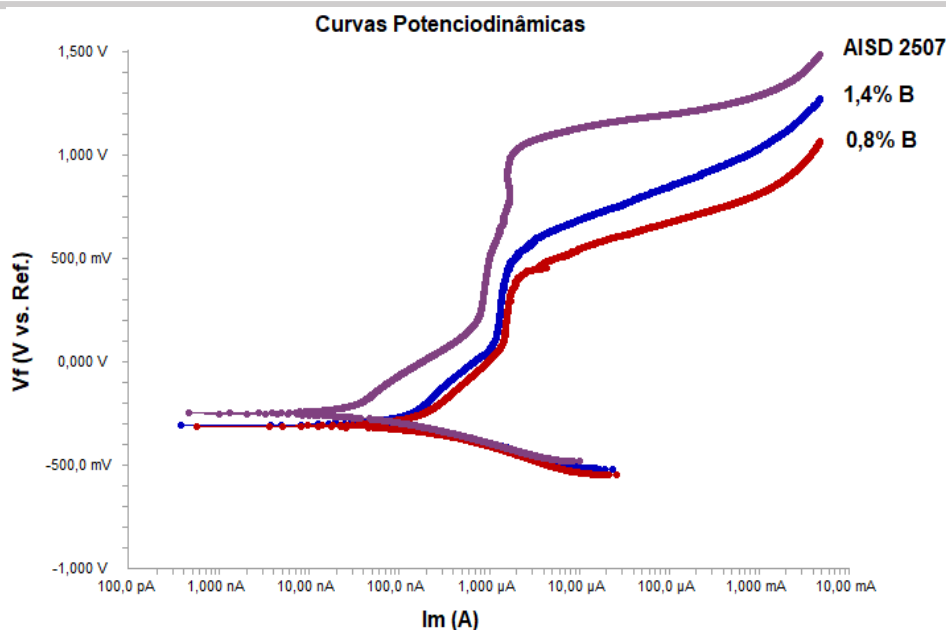
Na liga com 1,4 %p. de Boro, observada na Figura 3 a) e b), os resultados se repetem, com ausência de microestrutura duplex, mas sucesso na formação da rede dos boretos de interesse. Em c) observa-se a rede de boretos que tem morfologia diferente da observada na liga com 0,8 %p. de Boro, devido a morfologia facetada típica da fase primária  $(M=Fe,Cr)_2B$ . (6)



**Figura 3 - a) e b) matriz com 1,4 %p. de Boro, aumentos de, respectivamente, 500x e (b) e 1500x. c) rede de boretos, aumento de 1500x.**

A microestrutura duplex não ter sido obtida pode ser atribuída a formação da rede de boretos  $M_2B$  ( $M = Fe, Cr, Mo, Ni$ ), que retira elementos de liga da matriz e altera sua composição química e sua microestrutura final. A taxa de resfriamento deve ser levada em conta, pois caso ela tenha sido muito alta durante a conformação por spray, mais próxima a microestrutura final estaria da predita pelo *Thermo-Calc* para temperaturas próximas de 1300 °C, em que a ferrita predomina em relação a austenita. Foram feitos tratamentos térmicos por 2 e 4 horas e em temperaturas da ordem de 1050 °C, almejando-se obter microestrutura duplex. Inicialmente por 2 e 4 horas e em atmosfera inerte de Argônio as amostras ainda não chegaram na microestrutura duplex. Novos tratamentos já estão sendo estudados, apontando para temperaturas mais altas e com maiores durações.

A Figura 4 traz três curvas obtidas por ensaio potenciodinâmico para cada uma das três amostras, todas conformadas por spray.



**Figura 4 - Sobreposição de três curvas de polarização potenciodinâmica.**

A Tabela 3 fornece os valores médios de  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  calculados pela extrapolação de *Tafel*, e também de  $E_{trans}$  e  $i_{pass}$ , todos obtidos com base em três diferentes curvas de polarização potenciodinâmica para cada uma das amostras.

**Tabela 3 - Principais parâmetros utilizados durante processo de conformação por spray.**

Medidas	AISD-0,8B	AISD-1,4B	AISD 2507
$E_{corr}$ (mV)	$-271 \pm 22$	$-290 \pm 7$	$-220 \pm 6$
$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$0,2 \pm 0,1$	$0,30 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,01$
$i_{pass}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$3 \pm 1$	$3,0 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,4$
$E_{trans}$ (mV)	$367 \pm 70$	$474 \pm 31$	$979 \pm 28$

Dos valores encontrados é possível observar que a corrosão nas ligas produzidas acontece mais pronunciadamente que no aço AISD 2507, o que é aceitável já que este último tem microestrutura equilibrada entre ferrita e austenita e é livre de porosidade. As ligas com boro apresentam microestrutura com regiões mais susceptíveis a corrosão localizada devido a porosidade e alterações microestruturais causadas pela rede de boretos interconectados. Além disso, a formação dos boretos ricos em elementos de liga é um dos fatores que tornam a mais susceptível à corrosão, diferentemente do que acontece na microestrutura do aço AISD 2507 que não apresenta essas fases. Mesmo assim, as ligas produzidas apresentaram boas propriedades anticorrosivas e baixas taxas de corrosão, com patamares de passivação bem definidos e em baixos níveis de corrente, com domínio de estabilidade relativamente elevado, tudo isso evidenciado pelos valores de  $i_{corr}$ ,  $i_{pass}$ ,  $E_{trans}$  e  $E_{corr}$ , respectivamente.

## Conclusões

Os métodos utilizados para caracterização das ligas estudadas, como DRX e MEV, demonstraram-se ferramentas úteis nos estudos das ligas produzidas, já que foram concordantes



com os dados fornecidos, nos direcionando no sentido de que as ligas possuíam microestrutura ferrítica e não duplex. As análises de corrosão foram aptas em fornecer com praticidade e precisão informações de interesse, com curvas de polarização de alta reprodutibilidade, sendo que pequenos desvios provavelmente aconteceram em decorrência da presença de porosidade, característica inerente a esses aços pela sua rota de processamento. De forma geral, as informações encontradas no decorrer do trabalho foram pertinentes para o design dos aços inoxidáveis modificados com boro, principalmente por corroborar a formação da rede de boretos duros e resistentes ao desgaste, já prevista pelo *Thermo-Calc*, e também por investigar a formação da microestrutura duplex nesses aços, bem como o processamento adequado para atingi-la.

### **Referências Bibliográficas**

- (1) ZEPON, G. **Resistência ao Desgaste do Aço Inoxidável Supermartensítico Modificado com Boro Conformado por Spray. Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- (2) BERALDO, L.G. **Avaliação da Resistência ao Desgaste de Aços Inoxidáveis Conformados por Spray. Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- (3) SOYAMA, J.; LOPES, T.P.; ZEPON, G.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C.; **Wear Resistant Duplex Stainless Steels Produced By Spray Forming. Metals and Materials Internacional**, 2018.
- (4) SOYAMA, J.; SIGOLO, E.; ZEPON, G.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C.; **Wear Resistant Coating of Boron-Modified Stainless Steels Deposited by Plasma Transferred Arc. Elsevier**, 2016.
- (5) ZEPON, G.; NOGUEIRA, R.P.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C.; **Electrochemical Corrosion Behavior of Spray-Formed Boron-Modified Supermartensitic Stainless Steel. Metallurgical and Materials Transactions**, 2017.
- (6) Lopes, T.P. **Utilização de Simulação para Desenvolvimento de Aços Inoxidáveis Modificados com Boro Conformados por Spray: Aplicações e Limitações. Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.