

Copyright 2022, ABINOX, ABRACO, IPT

Trabalho apresentado durante o INOXCORR 2022 - Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis como Solução Contra Corrosão, realizado presencialmente no dia 23 de novembro de 2022.

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

Otimização da Técnica de Voltametria Linear para a Quantificação de Fase Sigma no Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32750

Marcelo T. G. de Sampaio¹, Anderson B. Furtado², Marcelo D. C. Ignácio³, Sergio S. M. Tavares⁴, Juan M. Pardal⁵, André R. Pimenta⁶ e Eduardo A. Ponzio⁷

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a otimização da técnica de voltametria linear em KOH de forma a se obter uma alternativa de ensaio eletroquímico mais preciso e com melhor limite de detecção para análise em campo de fase sigma em aços inoxidáveis superduplex UNS S32750. Para a otimização foi aplicado um planejamento experimental multivariado. Foram utilizadas 4 amostras com frações diferentes de fase sigma que foram aferidas por microscopia ótica, a otimização visou alcançar a melhor linearidade entre as frações de fase sigma e a resposta eletroquímica, criando-se assim uma curva de calibração. Após a otimização, além das 4 amostras originais, mais 11 amostras do aço inoxidável foram adicionadas a curva de calibração obtendo-se um coeficiente de regressão linear de 0,95. Além da análise quantitativa de fase sigma o ensaio de voltametria linear em meio de KOH permitiu uma análise qualitativa da morfologia da fase sigma presente nas amostras. Dependendo do estágio de precipitação foi observada mudanças no comportamento dos voltamogramas permitindo assim tal análise.

Palavras-chave: Aço Inoxidável Super Duplex, Fase Sigma, Voltametria linear, Planejamento experimental multivariado

Introdução

Os aços inoxidáveis superduplex são aços conhecidos por possuírem uma estrutura bifásica composta aproximadamente de 50% ferrita e 50% austenita (1). Esses materiais podem ser tornar suscetíveis ao processo de corrosão quando expostos a temperaturas inapropriadas (2). Essa exposição pode causar a precipitação de fases deletérias que são fases ricas em cromo e molibdênio como por exemplo a fase sigma e chi, esse processo gera regiões pobres nesses elementos processo esse conhecido como sensitização (3). Na indústria é de grande importância que as fases deletérias possam ser monitoradas quantificadas de forma não destrutiva com precisão, assim se evitando os possíveis transtornos envolvendo a corrosão. Uma das formas de se medir o grau de sensitização de um aço é através do ensaio de DL-EPR (4,5), porém esse ensaio possui limitações em relação a quantidade mínima detectada e precisão nos resultados.

¹ Mestre, Químico Industrial, UFF

² Mestre, Químico Industrial, UFF

³ Graduando, Químico Industrial, UFF

⁴ Doutor e Professor, Engenheiro mecânico, UFF

⁵ Doutor e Professor, Engenheiro Metalúrgico, UFF

⁶ Doutor e Professor, Engenheiro Mecânico, IFRJ

⁷ Doutor e Professor, Químico, UFF

Soluções de KOH são reveladores de fase sigma amplamente utilizados em ensaios de metalografia (6). O motivo disso se dá pela dissolução transpassiva de Cr preferencialmente na fase sigma (7). Desta forma soluções de KOH poderiam se tornar alternativas como soluções eletrolíticas para ensaios eletroquímicos em campo para a avaliação de fases deletérias em especial a fase sigma. Para sua aplicação torna-se necessária a otimização tanto da concentração de KOH quanto de outros parâmetros eletroquímicos como potencial inicial e velocidade de varredura, de forma a ter-se uma quantificação precisa. Sendo assim o uso de planejamentos experimentais multivariados torna o processo de otimização mais fácil e rápido. Um planejamento experimental bastante efetivo e prático é a matriz Doehlert (8).

O presente trabalho tem como objetivo otimizar uma nova proposta de técnica eletroquímica, voltametria linear em KOH, para análise de aços inoxidáveis superduplex frente a presença de fase sigma. Para este fim foi aplicada um planejamento experimental multivariado conhecido como matriz Doehlert.

Metodologia

Com base nos resultados obtidos em um trabalho anterior, um aço inoxidável superduplex (SDSS) UNS S32750 com duas granulometrias diferentes (SDA – grão fino e SDB – Grão Grosseiro) foi escolhido para este estudo. A Tabela 1 apresenta os tratamentos térmicos que foram realizados nas amostras com o intuito de gerar diferentes frações de fase sigma nas amostras.

Tabela 1 - Diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico aplicado nas amostras

| Amostra | Temperatura (°C) | Tempo (min.) | Amostra | Temperatura (°C) | Tempo (min.) |
|------------|------------------|--------------|-------------|------------------|--------------|
| SDA 800/45 | 800 | 45 | SDB 800/60 | 800 | 60 |
| SDA 800/60 | 800 | 60 | SDB 850/30* | 850 | 30 |
| SDA 850/30 | 850 | 30 | SDB 850/45* | 850 | 45 |
| SDA 850/45 | 850 | 45 | SDB 900/15* | 900 | 15 |
| SDA 850/60 | 850 | 60 | SDB 900/30 | 900 | 30 |
| SDA 900/15 | 900 | 15 | SDB 900/45* | 900 | 45 |
| SDA 950/5 | 950 | 5 | SDB 950/15 | 950 | 15 |

*amostras utilizadas para a otimização com o planejamento Doehlert

Em seguida foi realizada a quantificação das fases deletérias presentes. Essa análise da microestrutura foi feita por metalografia quantitativa utilizando microscopia óptica. As amostras foram polidas e sofreram um ataque eletroquímico. Um ataque eletroquímico com solução de KOH a 15% aplicando 3 V por 12 segundos.

Após a quantificação, 4 amostras do material de grão mais grosseiro foram selecionadas para a realização do planejamento Doehlert, as demais amostras foram utilizadas grupo controle da

otimização. O processo de otimização consistiu em 16 ensaios com diversas combinações de valores dos três fatores que foram escolhidos: concentração de KOH, potencial inicial e velocidade de varredura. Combinações essas geradas pelo planejamento Doehlert. A variável analítica a ser otimizada foi o coeficiente de regressão linear obtido a partir da plotagem da densidade de carga do pico referente a dissolução de cromo.

Resultados e Discussão

Após a realização dos ensaios referentes ao planejamento experimental, foram gerados, a partir do modelo matemático obtido utilizando uma versão de teste do programa *statistica 10.0*, os valores críticos para os três fatores estudados. Valores esses em que se espera obter a melhor linearidade dos resultados de densidade de carga frente a porcentagem de fase sigma. A Tabela 2 bem como o valor de R^2 previsto ao se utilizar esses valores na análise de fase sigma.

Tabela 2 - Valores críticos obtidos e R^2 previsto

| Fator | Q |
|-------------------------|--------|
| E_i | -0,818 |
| Velocidade de Varredura | 3,426 |
| Eletrólito | 3,556 |
| R^2 Previsto | 0,995 |

Como podemos observar, foi obtido um valor de R^2 previsto bastante significativo, o próximo passo então foi utilizar esses valores críticos nas 4 amostras utilizadas no planejamento e em seguida nas amostras controle.

A Figura 1a nos mostra os voltamogramas obtidos utilizando-se os valores críticos. Nela é possível observar um aumento do pico referente a dissolução de cromo (indicado pela seta) de acordo com o aumento da fase sigma presente. Já a Figura 1b apresenta o resultado da regressão linear ao se utilizar tanto as 4 amostras utilizadas no planejamento experimental e as demais amostras. Podemos observar que mesmo utilizando 14 amostras no total ainda sim obtemos um ótimo coeficiente de regressão linear (0,95).

Essa curva obtida pode então ser utilizada como curva de calibração para análises de amostras desconhecidas, tanto em laboratório quanto em campo utilizando uma célula eletroquímica portátil. O ensaio otimizado se mostrou mais eficaz na quantificação de fase sigma presente nas amostras do que o já conhecido DL-EPR (9). Um dos principais motivos para esse desempenho superior se da pelo fato do ensaio de Voltametria linear agir diretamente sobre a fase sigma, enquanto o DL-EPR age nas regiões sensitizadas, ou seja pobres em cromo nos contornos de fase sigma (9).

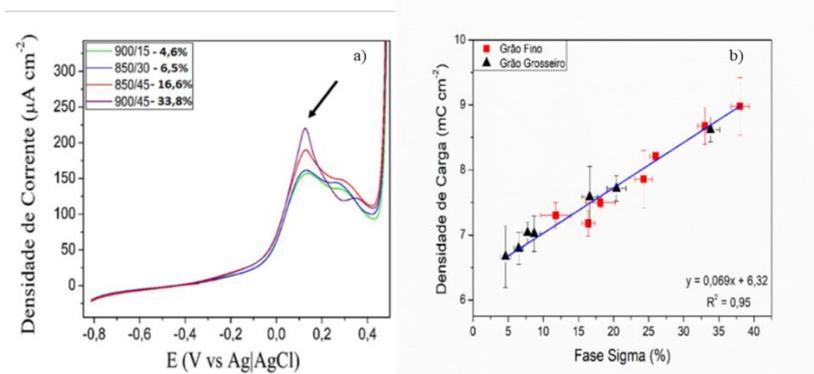


Figura 1 - a) Voltamogramas das 4 amostras SDB utilizadas para a otimização; b) Regressão linear com as demais amostras SDA e SDB.

Outra característica interessante do ensaio de voltametria linear em KOH é que a forma do voltamograma aparentemente se altera de acordo com a morfologia da fase sigma. Na figura 2 podemos observar que quando a precipitação de sigma ocorre apenas nos contornos dos grãos, estágio inicial, o voltamograma apresenta apenas dois picos, um como já mostrado referente ao Cr, o segundo está relacionado a presença de Ni (10) em concentrações maiores como ocorre nas regiões empobrecidas em cromo nos contornos de sigma. Quando a precipitação começa a ocorrer para dentro do grão obtemos dois picos referentes ao Ni. Isto pode estar relacionado a diferentes composições de contorno de fase sigma uma vez que em estágios iniciais de precipitação a partição dos elementos ocorre de forma mais abrupta gerando um gradiente de concentração maior (6).

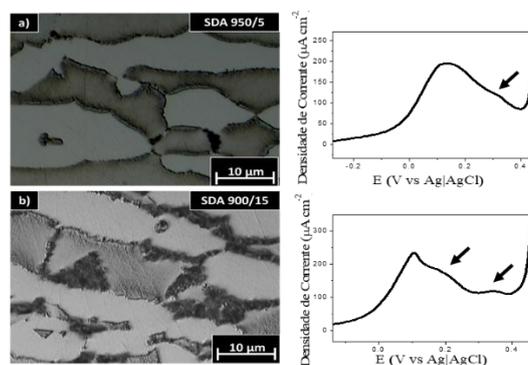


Figura 2 - a) Microestrutura e voltamograma referente a amostra SDA 950/5; b) Microestrutura e voltamograma referente a amostra SDA 900/15.

Como já mostrado, dependendo do estágio da precipitação a fase sigma pode deteriorar mais as propriedades mecânicas ou resistência a corrosão do material (11), desta forma é bastante interessante também obter essa informação a partir dos voltamogramas.

Conclusões

O planejamento Doehlert mostrou-se eficaz para a otimização de análises eletroquímicas e pode ser uma boa ferramenta para estudar os efeitos das variáveis envolvidas na otimização com outros processos. O teste otimizado é capaz de quantificar com rapidez e precisão a fase sigma presente nas amostras estudadas. As condições do teste de voltametria linear são KOH 3,55 mol L⁻¹, velocidade de varredura de 3,42 mV s⁻¹ e potencial inicial de -0,818 V.

Referências Bibliográficas

- (1) DAVISON, R. M.; REDMOND, J. D. A guide to using duplex stainless steels. **Materials & Design**, 12, n. 4, p. 187-192, 1991.
- (2) ZHANG, Z.; WANG, Z.; JIANG, Y.; TAN, H. *et al.* Effect of post-weld heat treatment on microstructure evolution and pitting corrosion behavior of UNS S31803 duplex stainless steel welds. **Corrosion Science**, 62, p. 42-50, 2012.
- (3) PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; CINDRA FONSECA, M. P.; DA SILVA, M. R. *et al.* Study of deleterious phase precipitation under continuous cooling of superduplex stainless steel UNS S32750. **Materials Science and Technology**, 28, n. 3, p. 295-302, 2013.
- (4) ČÍHAL, V. r.; ŠTEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. **Electrochimica Acta**, 46, n. 24-25, p. 3867-3877, 2001.
- (5) International Organization for Standardization. Corrosion of Metals and Alloys Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Measurement Using the Double Loop Method (Based on Cihal's Method); ISO 12732:2006; Geneva, Switzerland, 2009.
- (6) MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, 56, n. 4-5, p. 355-362, 2006.
- (7) DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A.; NEWMAN, R. C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in alkaline solution. **Corrosion Science**, 48, n. 9, p. 2560-2576, 2006.
- (8) BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S. *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, 76, n. 5, p. 965-977, Sep 15 2008.
- (9) DE SAMPAIO, M. T. G.; FURTADO, A. B.; IGNÁCIO, M. D. C.; TAVARES, S. S. M. *et al.* DL-EPR vs. LSV-KOH: from simple detection of deleterious phases to analysis of morphology and high accuracy on determination of sigma phase in UNS S32750 stainless steel. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, p. 1-11, 2022.
- (10) FREIRE, L.; CARMEZIM, M. J.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study. **Electrochimica Acta**, 55, n. 21, p. 6174-6181, 2010.
- (11) HOSSEINI, V. A.; KARLSSON, L.; WESSMAN, S.; FUERTES, N. Effect of Sigma Phase Morphology on the Degradation of Properties in a Super Duplex Stainless Steel. **Materials (Basel)**, 11, n. 6, Jun 1 2018.