



ANÁLISE COMPORTAMENTAL EM CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX, COM E SEM MOLIBDÊNIO, EM MEIOS CONTENDO CLORETOS¹

Esther de Magalhães Correia²
 José Carlos de Lacerda³
 Leonardo Barbosa Godefroid⁴
 Luiz Cláudio Cândido⁴

Resumo

Avaliaram-se as características comportamentais em corrosão de dois aços inoxidáveis duplex: UNS S31803 (SAF 2205), com molibdênio e UNS S32304 (SAF 2304) sem molibdênio. Para o estudo dessas características, realizaram-se ensaios de polarização potenciodinâmica e cíclica em solução aquosa contendo cloretos (3,5% em massa de NaCl à temperatura ambiente), além de ensaios de corrosão sob tensão em condições de deformação constante, em soluções com 42% MgCl₂ (143°C). Nos ensaios de polarização, foram utilizadas amostras não tratadas termicamente e amostras envelhecidas isotermicamente à 280°C, 350°C e 500°C, pelos tempos de 12, 24 e 144 horas. Observou-se que o desempenho do aço UNS S31803 foi superior nos ensaios de polarização. Notou-se ainda que a variação dos parâmetros tempo e temperatura de envelhecimento não alterou de modo significativo o valor do potencial de corrosão das amostras. Já em relação à resistência à corrosão por pites, apenas a amostra tratada a 500°C por 144 horas apresentou redução no potencial de pite, devido à precipitação da fase α' . Constatou-se, ainda, que os dois aços sofreram corrosão sob tensão.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis duplex; Pites; Ensaios de polarização; Fase α' .

ANALYSIS OF CORROSION BEHAVIOR OF DUPLEX STAINLESS STEELS WITH AND WITHOUT MOLIBDENIUM IN CHLORIDE ENVIRONMENT

Abstract

The corrosion behavior of duplex stainless steels UNS S31803 (SAF2205), with molybdenum, and UNS S32304 (SAF 2304), without molybdenum, was studied. Both steels were evaluated by applying potentiodynamic polarization in a 3.5wt.% NaCl solution and stress cracking corrosion resistance was evaluated for constant deformation conditions in 42% MgCl₂ solutions at 143°C. In the polarization experiments samples aged at 280, 350 and 500°C for 12, 24 and 144h, as well as untreated samples, were used. The UNS S31803 steel exhibited superior performance in the cyclic and potentiodynamic polarization experiments. It was observed that variations in aging time and temperature did not alter the corrosion potential. However, the sample treated at 500°C for 144h exhibited a decrease in the pitting corrosion resistance due to precipitation of α' phase. Stress corrosion cracking was observed in both steels.

Key words: Duplex stainless steels; Pitting; Polarization experiments; α' phase.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Aluna de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Metalúrgica; UFOP; tetecorreia@gmail.com
³ Doutorando da REDEMAT; Prof. Universidade Federal de Itajubá, Campus Itabira, MG, Brazil; jlacerda.cem@gmail.com

⁴ Membro da ABM; Prof. Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais/Escola de Minas/UFOP; leonardo@demet.em.ufop.br; candido@em.ufop.br

1 INTRODUÇÃO

A resistência à corrosão em aços inoxidáveis se deve à formação de uma fina camada passiva de óxido de cromo, que atua como uma barreira contra a difusão de íons metálicos para o ambiente corrosivo, impedindo a deterioração da liga metálica.⁽¹⁻⁴⁾

Dentre os diferentes tipos de aços inoxidáveis, os aços duplex, que possuem microestrutura bifásica formada por ferrita e austenita, têm visto crescente aplicação nas indústrias marítima, química e petroquímica.⁽⁵⁻⁶⁾ Isso se deve à sua boa resistência à corrosão sob tensão, alta resistência mecânica e custo reduzido devido à menor presença de elementos de liga em comparação com outros aços inoxidáveis.^(2,7,8) Devido ao seu baixo teor de carbono, (inferior a 0,03%) os aços inoxidáveis duplex não são suscetíveis à sensitização (a precipitação de carbonetos de cromo em contornos de grão é praticamente eliminada) e, portanto, possuem alta resistência à corrosão intergranular.

Um dos elementos de liga de destaque usados em aços inoxidáveis duplex é o molibdênio que, em conjunto com cromo, aumenta a resistência contra a formação de pites de corrosão, especialmente em aços com teor de cromo superior a 18%, e promove a estabilidade e homogeneidade da camada passiva.⁽⁹⁻¹⁰⁾ A quantidade de molibdênio em aços inoxidáveis duplex é usualmente limitada a aproximadamente 4% pois sua presença favorece a formação de fases terciárias indesejáveis (α' ou σ) em altas temperaturas, com impacto negativo na resistência à corrosão da liga.^(9,11-14)

Os aços inoxidáveis duplex são suscetíveis à corrosão localizada em meios contendo halogenetos (cloretos, iodetos, brometos etc).⁽¹⁵⁾ Os mecanismos de corrosão mais comuns em aços inoxidáveis duplex são corrosão por pites e corrosão sob tensão.⁽¹⁶⁾ A corrosão por pites se caracteriza pelo rompimento localizado da camada passiva e, na ausência de repassivação (restabelecimento da integridade da camada passiva), pode levar à degradação do material.⁽¹⁷⁾ A resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis cresce com o teor de cromo e molibdênio no aço.^(9,18)

A Corrosão Sob Tensão (CST) ocorre em materiais resistentes à corrosão uniforme, como os aços inoxidáveis e ligas de alumínio. Entretanto, não basta apenas a suscetibilidade do material. É necessário que ele esteja em meio corrosivo específico, sob tensões (residuais ou aplicadas) e ainda que haja tempo suficiente para que a corrosão ocorra no material.⁽¹⁵⁾ Os principais meios corrosivos onde a CST ocorre, são: soluções aquecidas neutras ou ácidas contendo cloreto, ácido poliftônico, ambientes cáusticos e meios contendo H_2S ⁽³⁾. A falha por CST pode ser acelerada pela presença de heterogeneidades na superfície do material, as quais levam à formação localizada de pites de corrosão que atuam como concentradores de tensão, além de aumentarem a concentração de íons corrosivos como o Cl^- .⁽¹⁹⁾

Diante da importância do estudo da corrosão e da abrangente utilização dos aços inoxidáveis duplex, desenvolveu-se este trabalho que teve como principal objetivo avaliar (utilizando-se ensaios de polarização) a influência do teor de molibdênio na resistência à corrosão por pites de aços inoxidáveis duplex em meios contendo cloretos. Um dos aços inoxidáveis ensaiados contém quantidade significativa de molibdênio em sua composição UNS S31803 (SAF 2205), enquanto o outro UNS S32304 (SAF 2304) possui uma quantidade menor deste elemento. Além disso, como forma de avaliar o impacto da formação de fases terciárias na resistência à corrosão dos aços, foram realizados ensaios em amostras de aço UNS S31803

submetidas a tratamento de envelhecimento isotérmico. A escolha do meio utilizado foi feita por saber-se que os íons cloreto são responsáveis por um tipo de corrosão localizada (a corrosão por pites) a que estão sujeitos os aços inoxidáveis estudados. Foram realizados, por fim, ensaios de CST em condições de deformação constante com amostras não tratadas termicamente de ambos os aços. O objetivo foi avaliar a suscetibilidade dos materiais estudados a CST em meios contendo cloretos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas chapas de aços inoxidáveis do tipo UNS S31803 e UNS S32304 para os ensaios de polarização potenciodinâmica e de polarização cíclica. A Tabela 1 apresenta a composição química nominal dos aços citados. No caso das chapas de aço do tipo UNS S31803, foram ensaiadas 10 amostras. Uma delas não foi submetida a tratamento térmico. Das outras 9 amostras, cada 3 delas foram submetidas a tratamentos de envelhecimento isotérmico nas temperaturas de 280°C, 350°C e 500 °C, respectivamente por 12, 24 e 144 horas, sendo todas resfriadas ao ar.

Tabela 1 – Composição química nominal (%massa) dos aços inoxidáveis analisados⁽²⁾

AÇOS	C _{máx}	Cr	Mn	Mo	Ni	N ₂	P	S	Si _{máx}
UNS S32304 (2304)	0,03	21,5-24,5	2,50	0,05-0,60	3,0-5,5	0,05-0,2	0,04	0,04	1,00
UNS S31803 (2205)	0,03	21,0-23,0	2,00	2,50-3,50	4,5-6,5	0,08-0,20	0,03	0,02	1,00

As chapas inicialmente foram lixadas até a lixa de granulometria 600 e desengraxadas com acetona e álcool. Para os ensaios eletroquímicos de polarização utilizou-se um potenciostato PAR (*Princeton Applied Research*) -modelo 273A e uma célula eletroquímica plana com três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS); contra-eletrodo de platina e eletrodo de trabalho (corpo de prova). O eletrólito utilizado foi solução aquosa de NaCl 3,5% (massa). Os sistemas metal/meio foram mantidos por 3600s para que o potencial de corrosão fosse estabilizado (E_{corr}).

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica, de um modo geral, iniciou-se a varredura a 250 mV abaixo do potencial estabilizado atingindo-se 1600mV em uma taxa de varredura igual a 0,167mV/s. Já nos ensaios de polarização cíclica, a varredura também se iniciou abaixo do potencial de corrosão, mas evoluiu até que a densidade de corrente atingisse cerca de 10^{-3} A/cm². A partir daí, o potencial foi revertido e voltou a diminuir até atingir o potencial de corrosão do material. Neste caso, utilizou-se taxa e varredura igual a 1,67mV/s.

Foram utilizados, ainda, corpos de prova (CPs) dobrados “em U” dos aços UNS S31803 e UNS S32304, para os ensaios de corrosão sob tensão em condições de deformação constante. Os corpos de prova foram deformados de uma só vez, em formato de “U” (Norma ASTM G30/79). Após desengraxados, os CPs foram colocados em uma célula eletroquímica acoplada a condensador e a uma resistência elétrica para ensaio a quente (aproximadamente 140°C). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa contendo MgCl₂ 42% (massa).

3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica com os aços UNS S31803 e UNS S32304.

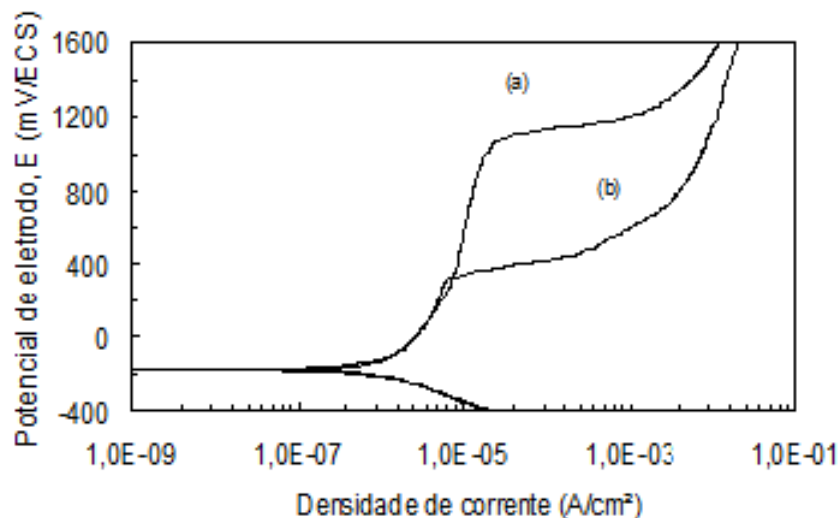


Figura 1 - Curvas de polarização potenciodinâmica; aços inoxidáveis (a) UNS S31803 e (b) UNS S32304; solução aquosa 3,5% (massa) NaCl; 0,167mV/s; temperatura ambiente.

As Figuras de 2 a 4 mostram as curvas obtidas a partir de ensaios com as amostras que foram submetidas a tratamentos de envelhecimento isotérmico nas temperaturas de 280°C, 350°C e 500°C, respectivamente, por 12 horas, 24 horas e 144 horas.

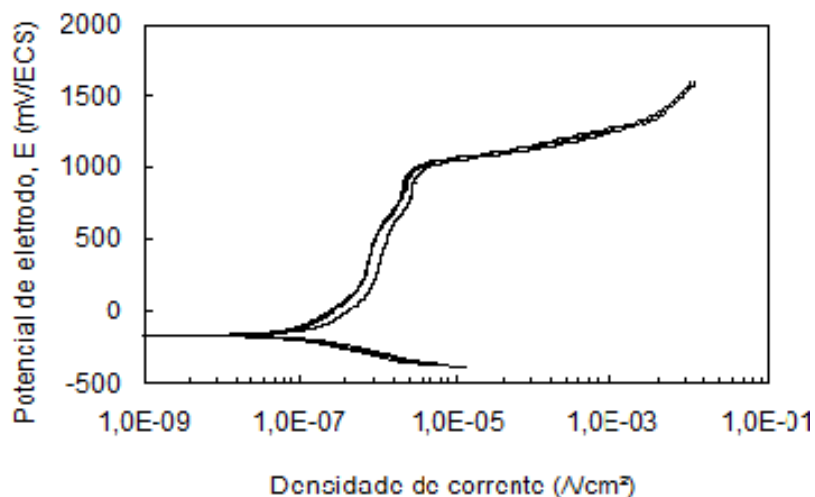


Figura 2 – Curvas de polarização potenciodinâmica; aço inoxidável UNS S31803; tratamento de envelhecimento isotérmico a 280°C; solução aquosa 3,5% (massa) NaCl; 0,167 mV/s; temperatura ambiente.

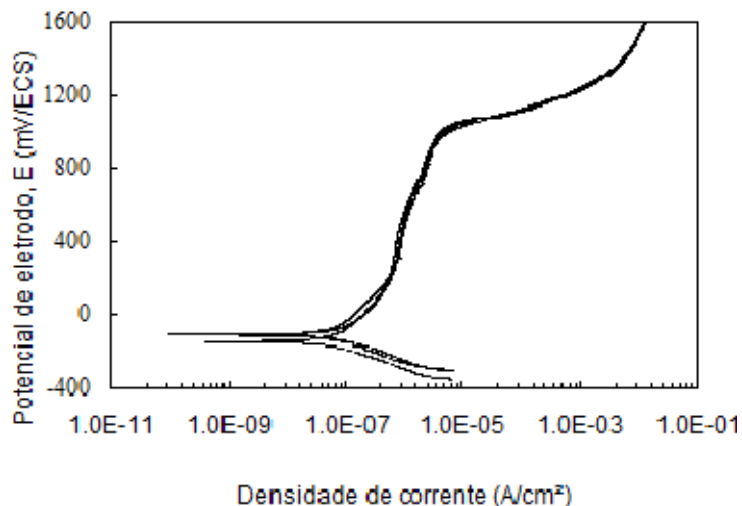


Figura 3 – Curvas de polarização potenciodinâmica; aço inoxidável UNS S31803; tratamento de envelhecimento isotérmico a 350°C; solução aquosa 3,5% (massa) NaCl; 0,167 mV/s; temperatura ambiente.

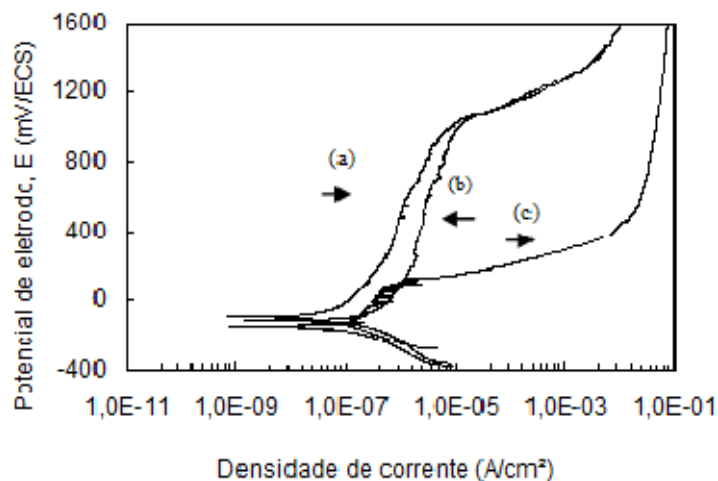


Figura 4 – Curvas de polarização potenciodinâmica; aço inoxidável UNS S31803; tratamento de envelhecimento isotérmico a 500°C; (a) 12 horas, (b) 24 horas e (c) 144 horas; solução aquosa 3,5% (massa) NaCl; 0,167 mV/s; temperatura ambiente.

As Figuras 5 e 6 apresentam, respectivamente, os resultados dos ensaios de polarização cíclica das amostras de aço UNS S31803 e UNS S32304 sem tratamento de envelhecimento isotérmico, em meios contendo cloretos.

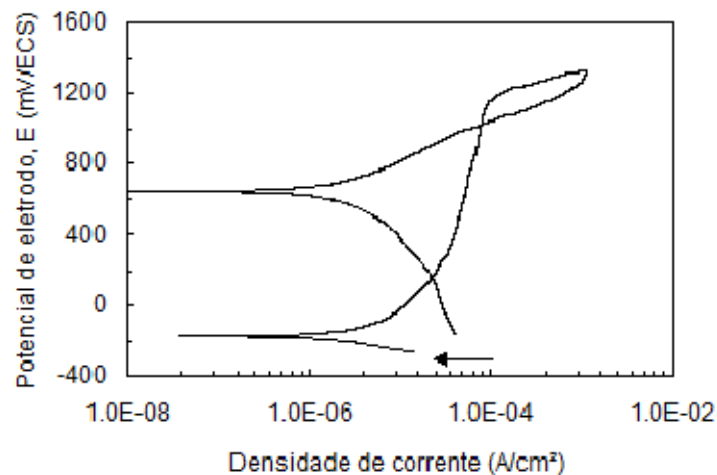


Figura 5 – Curva de polarização cíclica; aço inoxidável UNS S31803; solução aquosa 3,5% (massa) NaCl; 1,67 mV/s; temperatura ambiente.

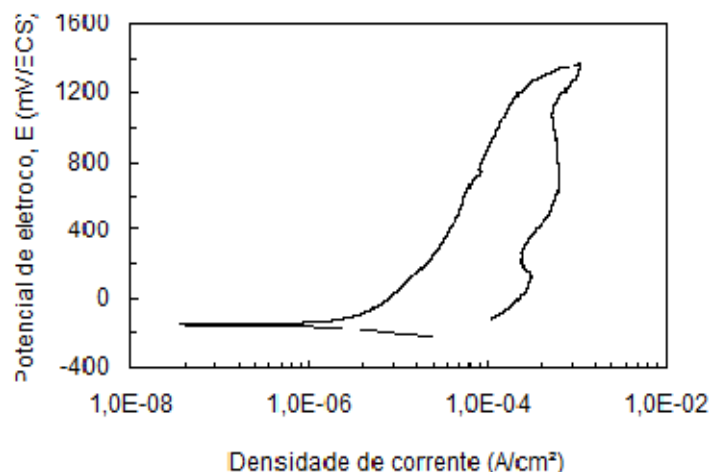


Figura 6 - Curva de polarização cíclica; aço inoxidável UNS S32304; solução aquosa 3,5% (massa) NaCl; 1,67 mV/s; temperatura ambiente.

As Figuras 7 e 8 mostram os CPs fraturados, resultantes dos ensaios corrosão sob tensão em condição de deformação constante.

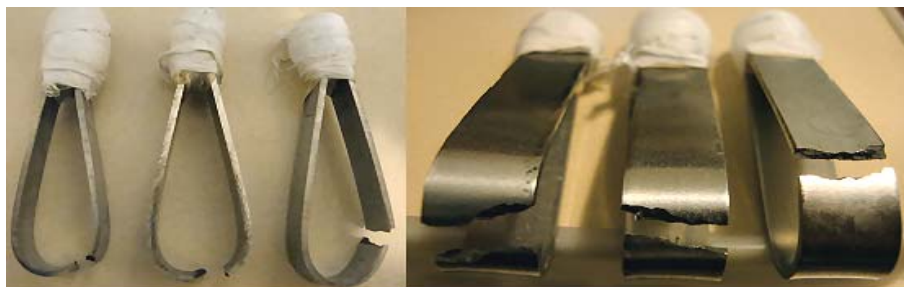


Figura 7 - Fratura por corrosão sob tensão em CPs em U; aço UNS S31803, deformação constante; 42% (massa) MgCl₂ (143°C).



Figura 8 - Fratura por corrosão sob tensão em CPs em U; aço UNS S32304, deformação constante; 42% (massa) $MgCl_2$ ($143^\circ C$).

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Pela observação da Figura 1 pode-se dizer que ambos os aços ensaiados sofreram passivação nas condições a que foram submetidos. Isso pode ser notado pelo patamar vertical que as duas curvas apresentaram em uma densidade de corrente de aproximadamente $10^{-5} A/cm^2$ ($10 \mu A/cm^2$). Nota-se ainda que o potencial de pite do aço inoxidável duplex UNS S31803 foi mais elevado (cerca de $1.000 mV_{ecs}$) do que o do aço UNS S32304 (cerca de $300 mV_{ecs}$), o que demonstra sua maior resistência à corrosão por pites. Este resultado se justifica pela presença de significativa quantidade de molibdênio presente no aço UNS S31803, visto que este elemento químico está diretamente ligado à homogeneidade e estabilidade da camada passiva.⁽¹⁰⁾

Nas Figuras 2 a 4 encontram-se os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica para amostras envelhecidas. Notou-se que as alterações dos parâmetros de tratamento térmico avaliados (temperatura e tempo) pouco afetaram o potencial de corrosão, resultado também encontrado por Magnabosco.⁽²⁰⁾

Não se constatou diferença significativa em relação ao potencial de pite, que se manteve em aproximadamente $1.100 mV_{ecs}$, para as amostras de aço UNS S31803, envelhecidas a $280^\circ C$ e $350^\circ C$ por 12 horas, 24 horas e 144 horas (Figuras 2 e 3), assim como para a amostra envelhecida a $500^\circ C$ pelos tempos de 12 e 24 horas (Figura 4). Entretanto, um comportamento diferente foi observado para a amostra envelhecida a $500^\circ C$ por 144 horas cujo potencial de pite foi de aproximadamente $100 mV_{ecs}$ (Figura 4). Isso pode ter ocorrido devido à precipitação de fases terciárias (que têm como causa a instabilidade da ferrita) comum entre $300^\circ C$ e $1.000^\circ C$.⁽²¹⁾

Sabe-se que entre $280^\circ C$ e $500^\circ C$ pode ocorrer o fenômeno conhecido por “fragilização a $475^\circ C$ ”, assim denominado por ser mais acentuado nesta temperatura. O fenômeno resulta da separação da ferrita em uma fase α , rica em ferro, e em uma fase α' , rica em cromo. A associação de fases ricas no elemento cromo a fases empobrecidas neste elemento pode alterar de modo significativo a resistência à corrosão dos aços duplex. Experimentos que avaliaram a resistência à corrosão por pites de diversos aços duplex (envelhecidos a 475° por 100 horas) atestaram que a precipitação de fase α' diminui sensivelmente a resistência à corrosão por pite dos aços estudados (UR35N, UR45N, UR50, AV2205 e 3RE60).^(20,22,23)

A observação da Figura 9, diagrama tempo-temperatura-precipitação que pode ser utilizado para o aço UNS S31803,^(3,24) permite notar que a $500^\circ C$, está presente a fase α' . Portanto, pode-se afirmar que a precipitação da fase α' foi a causa do baixo potencial de pite observado na amostra envelhecida a $500^\circ C$ a 144h.

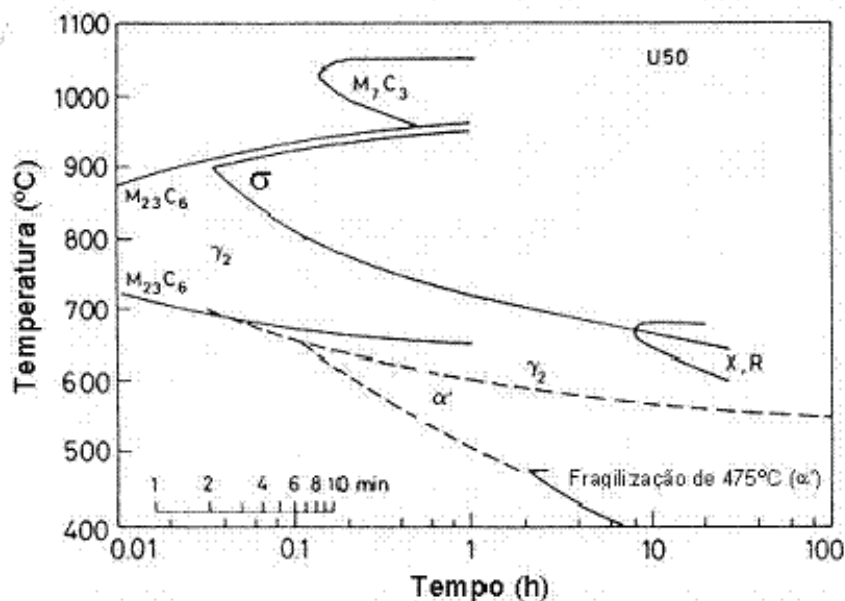


Figura 9 - Diagrama temperatura-tempo-precipitação para o aço U50.⁽²⁴⁾

Nos ensaios de polarização cíclica pôde-se observar que o aço UNS S31803 foi capaz de reconstituir o filme passivo (Figura 5), pois houve o cruzamento da curva reversa com a curva inicial, em um potencial superior ao potencial de corrosão (E_{corr}), na região de passivação.⁽²⁵⁾ Os elevados potenciais de pite e também a pequena energia para a repassivação dos pites formados, mostraram que o material tem grande resistência a este tipo de corrosão. Resultado semelhante foi encontrado por Magnabosco.⁽²⁰⁾ Já na Figura 6, curva de polarização cíclica do aço inoxidável UNS S32304, não se notou a repassivação do material, uma vez que a curva reversa não cortou a zona de passivação.

Nos ensaios de corrosão sob tensão com amostras não tratadas termicamente (Figuras 7 e 8) percebeu-se que após aproximadamente 120 horas todos os corpos de prova dos aços UNS S31803 e UNS S32304 estavam trincados e/ou fraturados. Resultado semelhante foi obtido por Dias, Oliveira e Cândido⁽¹⁵⁾ para o aço UNS S31803, ensaiado nas mesmas condições. Não se pôde chegar à conclusão de que há uma superioridade de resistência à corrosão de um aço ensaiado sobre o outro, pois durante o ensaio houve trincamento simultâneo de amostras de ambos os aços.

5 CONCLUSÕES

- Nos ensaios de polarização, pôde-se verificar que os materiais analisados sofreram corrosão por pites em meio contendo cloretos;
- Observou-se que o desempenho do aço UNS S31803 foi melhor do que o desempenho do aço UNS S32304 em ensaios de polarização potenciodinâmica e cíclica;
- Os ensaios de polarização cíclica indicaram que o aço UNS S31803 sofre repassivação, o que não ocorre com o aço UNS S32304;
- Nos ensaios de corrosão sob tensão em condições de deformação constante (corpo de prova em U), notou-se trincamento dos dois aços inoxidáveis do tipo duplex após 120h;



- As análises macrofratográficas dos corpos de provas “em U” indicaram fraturas frágeis.
- Não se notou diferença em relação ao potencial de corrosão das amostras de aço UNS S31803 submetidas a tratamento isotérmico no meio contendo cloretos. Todas as amostras, com exceção da amostra envelhecida a 500°C por 144 horas, apresentaram potencial de pite equivalente (cerca de 1.100 mV_{ecs}). A amostra correspondente ao aço UNS S31803 tratada termicamente por 144 horas 500°C apresentou redução no potencial de pite para aproximadamente 100mV_{ecs}, em decorrência da precipitação de fase α' .

REFERÊNCIAS

- 1 CHAWLA, S. L.; GUPTA, R. K. Materials selection for corrosion control. Editora ASM International, 1993.
- 2 DAVIS, J. R. Stainless Steels Handbook. The Materials Information Society (ASM), 1996.
- 3 SEDRIKS, A.J. Corrosion of stainless steels. Lavoisier, 1996.
- 4 GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.
- 5 NEESSEN, F.; BANDSMA, P.; SMITWELD, L.; Tankers-a composition in duplex stainless steels. Weld Innov, v.18, p. 3–8, 2001.
- 6 HORVARTH, W.; PRANTL, W.; STUWE, H.P.; WERNER, E. Influence of thermal cycling on the microstructure of a ferritic–austenitic duplex stainless steel. Materials Characterization, v. 34, p. 277–85, 1995.
- 7 OLSSON, J.; SNIS, M. Duplex – A new generation of stainless steels for desalination plants. Desalination v. 205, p.104–113, 2005.
- 8 HUSSAIN, E.A.M.; ROBINSON, M.J. Erosion–corrosion of 2205 duplex stainless steel in flowing seawater containing sand particles. Corrosion Science v.49, p.1737-1754, 2007.
- 9 IMO. Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel. London: International molybdenum association, 2009.
- 10 DIAS, F. M. S., CÂNDIDO, L. C. Efeito da acidez na estabilidade da camada passiva de aços inoxidáveis em soluções contendo íons cloretos. Tecnologia em metalurgia e materiais, v. 4, n. 4, p. 43-46, abril-junho 2008.
- 11 MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. Materials Characterization, v. 56, p. 355–362.
- 12 SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. Materials Science and Engineering A, v. 444, p. 271–276, 2007.
- 13 MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. Materials Research, v. 12, n. 3, p. 321-327, 2009.
- 14 MAGNABOSCO, R.; BRUNO, D. Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205). In: 62º Congresso Internacional Anual da ABM, 2007 Vitória. São Paulo: ABM, 2007.
- 15 DIAS, F.M.S.; OLIVEIRA, A.S.; CÂNDIDO, L.C. Estudo da corrosão localizada em aços inoxidáveis em soluções aquosas cloretadas. In: 63º Congresso Anual da ABM, 2008, Santos, São Paulo: ABM, 2008. p. 465-472.
- 16 SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 60(1), p. 175-181, janeiro-março. 2007.
- 17 CARBÓ, H. M., Aços Inoxidáveis, Aplicação e Especificações, Acesita, 2001.
- 18 BERNHARDSSON, S. The corrosion resistance of duplex stainless steels. In: Proceedings of the Conference Duplex Stainless Steels'91, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, Beaune, França, 1991.
- 19 MAKHLOUF, K.; SIDHOM, H.; TRIGUIA, I.; BRAHAM, C. Corrosion fatigue crack propagation of a duplex stainless steel X6 Cr Ni Mo Cu 25-6 in air and in artificial sea water. International Journal of Fatigue. v. 25, p.167–179, 2003.



- 20 MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF2205). Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- 21 PINTO, T. B. Comportamento mecânico de um aço inoxidável duplex do tipo 2205 sob a influência da temperatura e da precipitação de fases frágeis. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2001.
- 22 SAHU, J. K.; KRUPP, U.; GHOSH, R. N.; CHRIST, H.-J. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. v. 508, p.1-14, 2009.
- 23 SOLOMON, H. D., DEVINE, T. M., Duplex Stainless Steels – A tale of two phases. IN: *Proceedings of the Conference Duplex Stainless Steels'82*, ed. Lula, R. A. , ASM, Materials Park, EUA, 1984, p. 693-756.
- 24 SAUCEDO, J.; GURAYA, T.; URCOLA, J. J. Mechanical properties of bimetallic tubes of duplex 2205 bonded to a low alloy steel. *Practical metallography* n. 30, v. 9, p.452-68, 1993.
- 25 ARAÚJO, C. R. Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304, com filme de interferência, em NaCl 3,5% e FeCl₃.6H₂O 6% p/v. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.