

EFEITO DO TEMPO DE RECOZIMENTO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32205*

Jéssica Caetano Fortes Monteiro¹
Raphael França Assumpção²
Grazielle Gianini Braga Maria³
Dagoberto Brandão Santos⁴
Dalila Chaves Sicupira⁵

Resumo

O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito do tempo de recozimento na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S32205 laminado a frio. Quando o aço duplex é submetido a deformações intensas, a austenita transforma-se parcialmente em martensita, elevando a resistência mecânica do aço. Já quando é feito o recozimento essa transformação é revertida, ou seja, a martensita se transforma em austenita. Porém, esses aços apresentam forte tendência à formação de fases secundárias quando expostos a determinadas temperaturas por certo intervalo de tempo, que levam à deterioração das propriedades mecânicas e corrosivas dos mesmos. O aço estudado foi submetido à laminação a frio até 60% de redução da espessura, e posteriormente recozido a 850°C, temperatura na qual a cinética de precipitação de fases é máxima, nos tempos de 300, 600, 1800 e 86400 segundos. Para a análise microestrutural foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios-X. A resistência à corrosão foi estudada por meio da técnica de impedância eletroquímica (EIE), utilizando solução de NaCl 3,5% à temperatura ambiente. O aumento do tempo de recozimento aumentou a precipitação das fases secundárias, o que leva ao aumento de regiões empobrecidas em Cr e Mo. Com o aumento do tempo de recozimento, essas regiões são parcialmente recuperadas pela difusão desses elementos, melhorando a resistência à corrosão.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Recozimento; Corrosão.

EFFECT OF ANNEALING TIME ON CORROSION RESISTANCE OF DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32205

Abstract

The aim of this study was to evaluate the effect of the annealing time in the corrosion resistance of a cold-rolled UNS S32205 DSS. When duplex stainless steel is subjected to heavy deformations austenite partially transformed to martensite, increasing the strength of steel. After annealing this transformation is reversed, that is, the martensite is transformed into austenite. However, these steels have a strong tendency to form secondary phases when exposed to determined temperatures for an interval of time, that lead to deterioration of the mechanical and corrosive properties of them. The studied steel was cold-rolled up to 60% reduction in thickness, and then annealed at 850°C, temperature which the kinetics of secondary phases precipitation is maximum, for 300, 600, 1800 e 86400 seconds. For microstructural analysis was used optical and electron microscopy, and X-ray diffraction. The corrosion resistance was studied by electrochemical impedance technique, using 3,5% NaCl solution. The increase of annealing time increased precipitation of secondary phases which leads to formation of regions depleted in Cr and Mo. With the increase of annealing time, the depletion is partially recovered by the diffusion of these elements, improving the corrosion resistance.

Keywords: Duplex stainless steel; Annealing; Corrosion.

¹ Engenharia Metalúrgica, Graduanda, Estudante, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, MG, Brasil.

² Engenharia Metalúrgica, Mestrando, Estudante, Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

³ Engenharia de Materiais, Doutora, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁴ Engenheiro Metalurgista, Doutor, Professor Titular, Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

⁵ Química, Doutora, Professora, Departamento de Química, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis foram desenvolvidos no início do século XX com o objetivo de resistir à corrosão. O consumo mundial desses aços aumenta cerca de 6% ao ano desde meados do século XX. Com o rápido aumento do número de aplicações fez-se necessário o conhecimento das propriedades de cada uma das classes de aços inoxidáveis [1,2].

O Cr é o principal elemento que confere resistência à corrosão nos aços inoxidáveis. Outros elementos, como o Mo, Ni, N, também podem ser adicionados para a estabilização das fases e, com isso, uma melhor combinação entre resistência à corrosão e a resistência mecânica da liga. Os aços inoxidáveis podem ser divididos em ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecidos por precipitação e os aços duplex (AID), que são alvo deste estudo [3].

Durante a deformação, a transformação martensítica induzida por meio da deformação (SIM) pode ser observada nos AID. Esse efeito possibilita o aumento da resistência mecânica do material sem que ocorra grande queda na ductilidade. Essa transformação possui grande importância tecnológica, uma vez que um recozimento posterior à etapa de deformação leva ao refino do grão. A laminação a frio, a tração, a fadiga de baixo ciclo são alguns dos tipos de deformação que podem propiciar a transformação martensítica induzida por deformação nos aços duplex [4].

Os aços duplex apresentam forte tendência à formação de fases secundárias quando expostos a determinadas temperaturas por tempos longos. Essa tendência é dependente dos elementos de liga presentes, bem como sua quantidade, e pode variar entre os aços pertencentes à mesma [5]. A precipitação dessas fases é mais susceptível entre 300°C e 1000°C [6].

As fases secundárias que podem se precipitar podem ser classificadas em seis grandes grupos, martensitas, intermetálicas, carbonetos, nitretos, borretos e sulfetos. As fases intermetálicas encontradas com mais frequência são a sigma (σ), chi (χ), fase de Laves e carbonetos dos tipos MC, M_6C , $M_{23}C_6$ e M_7C_3 [7].

Em virtude da importância tecnológica da transformação martensítica induzida por deformação e das temperaturas de recozimento nos aços duplex, o objetivo desse trabalho é estudar o efeito deste tratamento termomecânico no comportamento eletroquímico do aço duplex UNS32205.

2 MATERIAS E MÉTODOS

O aço inoxidável duplex UNS S32205 laminado a quente e homogeneizado à 1050°C por 300s foi fornecido pela Aperam South America na forma de chapas com espessura nominal de 4,08mm. A Tabela 1 mostra a composição química do aço.

Tabela 1. Composição química do aço UNS S32205

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo	Cu
% em massa	0,013	1,81	0,38	22,45	5,31	0,02	0,0005	2,628	0,2412

Posteriormente, o material foi laminado a frio em um laminador de laboratório da marca FRÖHLING, a uma velocidade de 6,25 m/min e redução de 60% de espessura. A quantidade de deformação foi determinada a partir de estudos anteriores e de testes preliminares de forma a potencializar a SIM. Uma redução na

espessura maior do que 60% possibilitaria que a transformação martensítica induzida por deformação ocorresse de forma mais pronunciada, porém devido a limitações do equipamento não foi possível a realização de mais passes. Posteriormente, as amostras foram recozidas a 850°C nos tempos de 300, 600, 1800 e 86400 segundos.

A caracterização microestrutural do material recozido nos respectivos tempos foi conduzida por meio de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura por feixe de elétrons (MEV). Após as etapas de corte, embutimento, lixamento e polimento, o ataque químico foi realizado utilizando os reativos Behara e Kallings. O microscópio metalográfico, assim como o *software* utilizado para aquisição das imagens, é da marca Leica. O MEV utilizado é da marca FEI modelo Inspect 550. A difração de raios-X foi utilizada para complementar a identificação das fases e para a quantização das fases presentes. A preparação das amostras seguiu os mesmos passos da MO, salvo a etapa de ataque químico. A identificação das fases foi feita por meio da comparação dos picos de maior intensidade com a ficha padrão de cada fase, obtidas através da base de dados ICSD. A quantificação das fases foi obtida por meio do software OriginPro™ 8.1 pelo método de integração dos picos.

Para confecção dos eletrodos de trabalho, chapas de AID foram cortadas em amostras de dimensões 10x10mm e embutidas a frio em resina acrílica. O contato elétrico foi feito soldando um fio metálico na superfície da amostra, por meio de soldagem por resistência elétrica.

Antes de cada experimento, os eletrodos de trabalho foram lixados utilizando as lixas de 100, 240, 320, 400, 600 mesh, desengordurados com detergente, álcool e lavados em água. A região de contato entre a amostra e a resina foi selada com araldite, a fim de evitar ocorrência de corrosão por fresta.

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, sendo utilizado um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina. Os experimentos foram feitos em triplicata utilizando um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT302N.

Utilizou-se uma amplitude de perturbação no potencial de 10 mV e 10 pontos por década de frequência no intervalo de 100 kHz a 5 mHz. As medidas foram iniciadas após 1h de imersão para estabilização do potencial de circuito aberto (OCP). Os dados de impedância foram analisados utilizando circuitos elétricos equivalentes e ajustados usando o programa ZView (Scribner Assoc.). Os ensaios foram realizados segundo a Norma ASTM G 106 [8] em solução de NaCl 3,5% a temperatura ambiente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise Microestrutural

As micrografias foram feitas no plano da espessura dos aços UNS S32205 no estado inicial e laminado a frio com redução de 60% na espessura e estão apresentadas na Figura 1(a,b) e 1(c,d) respectivamente. Por meio da MO e do MEV pode-se observar a presença da ferrita (fase escura - seta branca) e da austenita (fase clara - seta preta). Nas imagens obtidas pelo MEV o contraste entre as fases não é tão pronunciado, logo a identificação das fases pode ser feita através do relevo. O reativo utilizado ataca preferencialmente a fase δ salientando a γ .

A laminação a quente (Fig. 1(a,b)) resultou em uma microestrutura parcialmente encruada com grãos alongados ao longo da direção de laminação. Ambas as fases

desenvolveram uma estrutura típica dos AID, consistindo em uma matriz ferrítica e ilhas de austenita. Após a laminação a frio (Fig. 1(c,d)), foi observado o refino de grãos com considerável redução no espaçamento entre fases e espessura das lamelas.

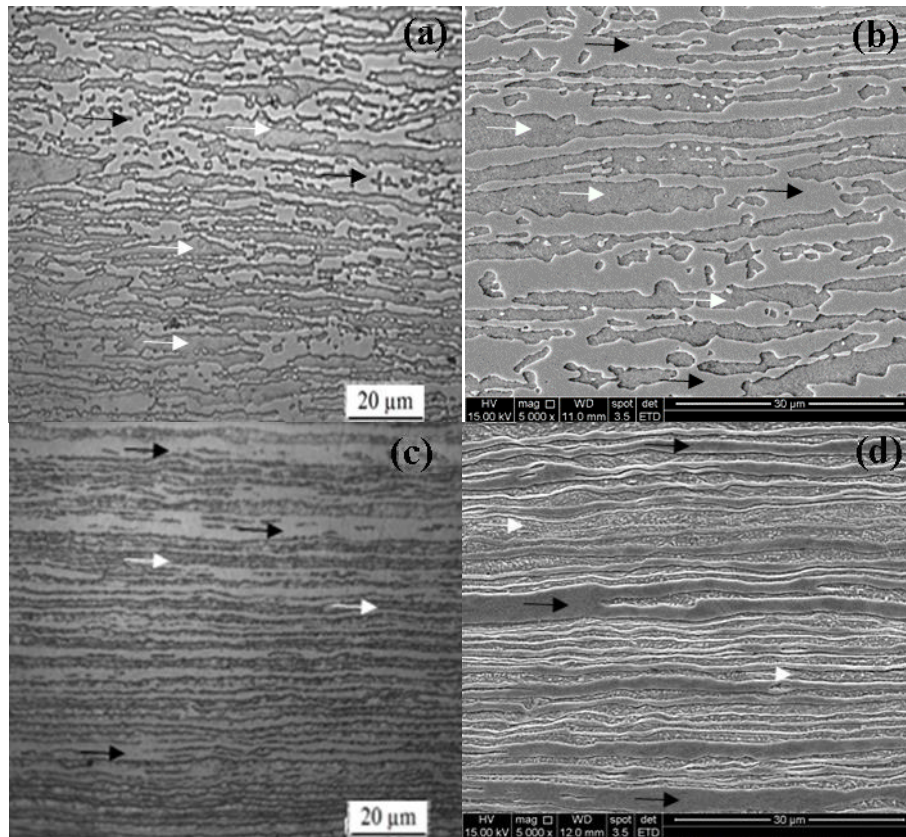


Figura 1 - Estado inicial UNS S32205 (a) MO, (b) MEV e laminado a frio com 60% de deformação (c) MO, (d) MEV

A Figura 2 apresenta as micrografias das amostras recozidas a 850°C por 300, 600, 1800 e 86400 segundos. São verificadas algumas estruturas alongadas e em forma de esfera (círculo) na ferrita em todos os tempos de recozimento. Essas estruturas são características da fase sigma [7,9]. Além disso, nota-se diminuição da fração volumétrica de ferrita com o aumento do tempo de recozimento. O fato se deve à decomposição da ferrita ocorrer em uma reação eutetóide, que tem como produtos a fase sigma e a austenita secundária [7,10].

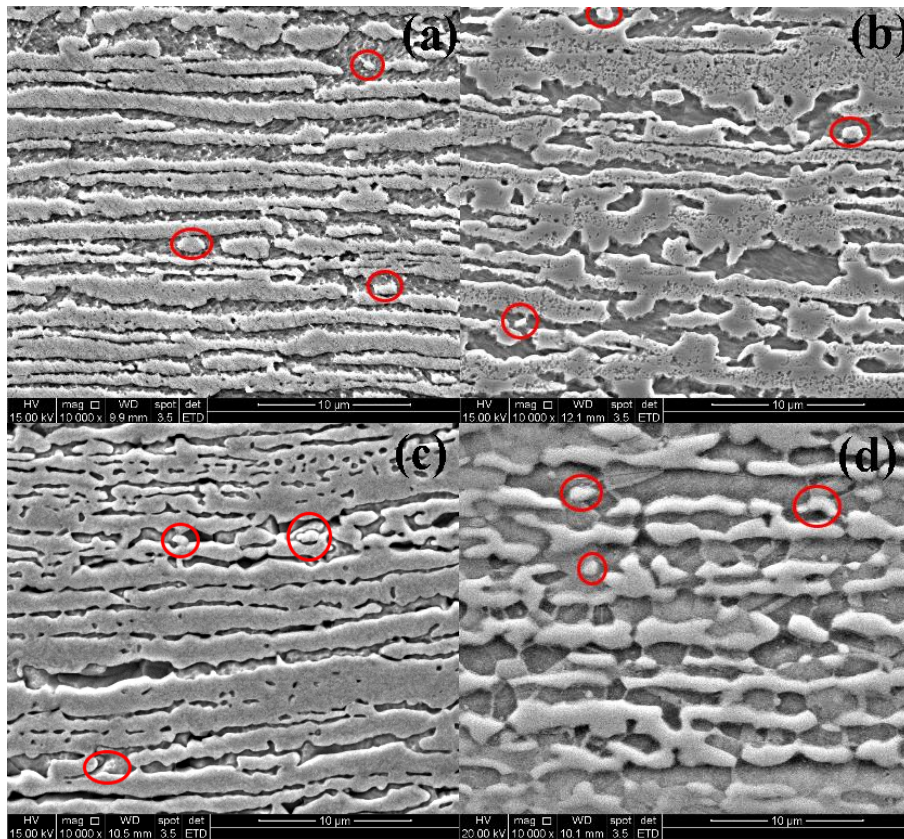


Figura 2 - Aço UNS S32205 recozido à 850°C por (a) 300s, (b) 600s, (c) 1800s e (d) 86400s, destaca-se em círculos vermelhos presença de fase sigma.

A quantificação de fases calculada pelo software Origin™, com base nos dados obtidos na difração de raios-X, pode ser visualizada na Tabela 2. Nas difrações de raios-X das amostras na condição como fornecida (CF), 300 s e 600 s foram observados picos relativos à martensita α' coincidentes com os picos da ferrita, isso acontece em razão de ambos apresentarem estrutura cristalina CCC [11,12], indicando a presença de martensita induzida por deformação (SIM) nessas condições.

Tabela 2. Quantificação de fases presentes no aço UNS S32205

Temperatura (°C)		850				
Tempo (s)	CF	300	600	1800	86400	
σ		5	12	17	21	
γ	37	52	59	62	60	
α	63	40	27	16	14	
$M_{23}C_6$		0,5	1	4	4	
X		2,3	1	1	2	

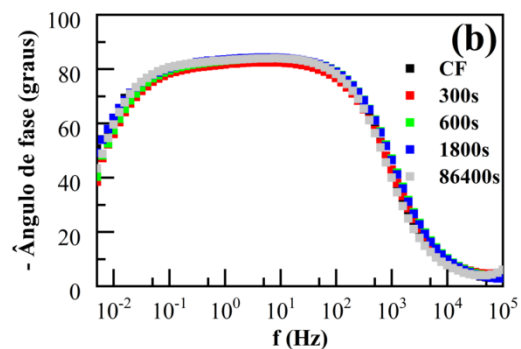
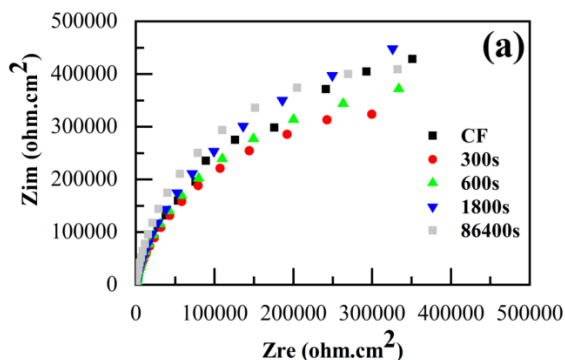
O aumento da fração de austenita após o recozimento é atribuído à reversão da transformação martensítica e precipitação de austenita secundária. A reversão da transformação martensítica induzida por deformação (SIMRT) não é evidente após o recozimento devido à reversão acontecer em conjunto com decomposição da ferrita em fases secundárias.

O aumento do tempo de recozimento levou a uma maior precipitação da fase sigma e carbonetos. A Tabela 2 comprova o que foi observado na Figura 2: o aumento da fase sigma (σ) devido à decomposição da ferrita (α) com o tempo de recozimento.

Após o recozimento foi identificado a presença da fase intermetálica chi (χ). A fase apresenta maior velocidade de precipitação, sendo nucleada nos primeiros minutos do recozimento. Tempos de encharque prolongados levam a transformação de chi em sigma [13,14]. Embora a formação de carbonetos dos tipos $M_{23}C_6$, M_7C_3 e M_3C seja possível em aços duplex, apenas os carbonetos $M_{23}C_6$ são geralmente observados [15]. A formação de $M_{23}C_6$ foi verificada conforme mostra a Tabela 2 e a porcentagem dessa fase aumentou até 4% e manteve-se até 86400 s de recozimento.

3.2 Técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 3 (a-c) exibe o diagrama de Nyquist (a) e Bode (b e c) para as amostras recozidas e para o aço como fornecido. No diagrama de Nyquist (Fig. 3(a)) é apresentada a relação entre a impedância real e impedância imaginária em cada frequência para as amostras estudadas. Observa-se diferença no diâmetro do semicírculo obtido para os aços, sendo os menores diâmetros obtidos no recozimento de 300s e 600s. A Figura 3(b) mostra altos valores de ângulo de fase ao longo de uma larga faixa de frequência, sendo um comportamento típico dos aços inoxidáveis, materiais com capacidade de passivação devido à formação de uma camada passiva na superfície [16].



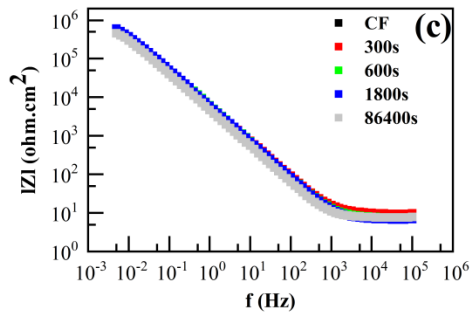


Figura 3 - Resultados de EIE: a) Diagrama de Nyquist e Diagrama de Bode: b) Ângulo de fase c) Módulo de Z.

Como pode ser observado na Figura 3(b), o diagrama de Bode apresenta apenas uma constante de tempo (somente um máximo no ângulo de fase na região de frequência média). Além disso, os valores de ângulo de fase próximos de -80 graus indicam a formação e o crescimento de uma camada passiva. Comportamento similar foi obtido por outros autores em aços inoxidáveis ferríticos em solução $0,1$ mol/L HNO_3 [17].

Neste trabalho utilizou-se para a análise dos dados o circuito equivalente constituído pelo arranjo $([R_s \text{ (CPE)} \mid R_{ct}])$ (Fig. 4), em que o elemento R_s é a resistência da solução, CPE é o elemento de fase constante e R_{ct} é a resistência à transferência de carga na interface metal/eletrólito.

A modelagem de dados de impedância mais complexos, como no caso de semicírculos imperfeitos, requer o uso de circuitos com elemento de fase constante (CPE) para representar a dispersão da capacitância e este é caracterizado pelos parâmetros n e Q . O parâmetro n descreve o desvio do comportamento capacitivo ideal e Q ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$) é equivalente à capacitância do filme. Quando o valor de n se aproxima da unidade, o comportamento de um capacitor ideal é observado [17].

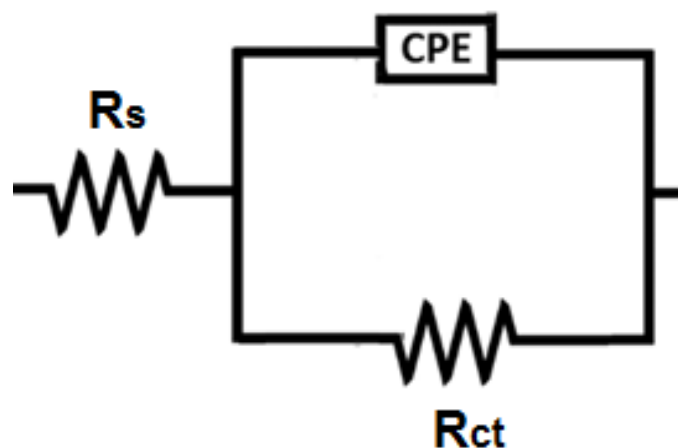


Figura 4 - Circuito equivalente usado para modelagem dos dados de impedância.

Os elementos que compõem o circuito elétrico correspondem às propriedades eletroquímicas do sistema corrosivo. Para obter essas propriedades, os dados experimentais foram ajustados utilizando-se o software Zview e os parâmetros resultantes estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros do ajuste dos dados de EIE

Amostra	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$		$R_{ct} (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$		$Q (\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$		n	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio	Valor	Desvio	Valor	Desvio
CF	9,836	1,617	9,39E+05	2,64E+04	3,06E-05	1,31E-06	0,924	0,004
300s	6,164	1,133	5,30E+05	2,36E+04	3,69E-05	1,88E-06	0,902	0,031
600s	8,315	0,920	8,83E+05	8,79E+04	2,99E-05	4,46E-07	0,927	0,005
1800s	7,259	0,544	1,04E+06	6,64E+04	3,05E-05	6,99E-07	0,930	0,001
86400s	8,523	1,236	9,26E+05	3,49E+04	2,88E-05	1,38E-06	0,921	0,018

Observa-se que o recozimento por 300 s levou à diminuição de R_{ct} indicando que a laminação a frio, a precipitação de fases e presença de martensita induzida por deformação levam a diminuição da resistência da camada passiva formada quando comparado com o estado como fornecido. O maior valor de R_{ct} foi encontrado no recozimento durante 1800 s, sendo que nessa temperatura o pico relativo α' não foi encontrado.

O aumento do tempo de recozimento levou ao aumento da precipitação da fase sigma (Tab. 2). A precipitação dessa fase provoca, ao seu redor, o aparecimento de zonas pobres em Cr e/ou Mo, isto pode resultar em uma diminuição da resistência à corrosão do aço inoxidável duplex 2205 [18]. Na temperatura de 850°C, essas regiões também são formadas, porém devido à alta temperatura, essas regiões são parcialmente recuperadas pela difusão de Cr e Mo de zonas não afetadas, tornando essas regiões menos exauridas nesses elementos e, conseqüentemente, mais resistentes à corrosão. Logo, o aumento de R_{ct} pode estar relacionado ao aumento da difusão desses elementos com o tempo de recozimento [19].

Foi observado aproximadamente 2% da fase chi no recozimento por 300 s e 86400 s (24h) e 1% da mesma nos tempos de 600 s e 1800 s. A fase χ precipita de forma finamente dispersa na microestrutura do aço, principalmente em contornos triplos de grão. O teor de Mo é maior na fase χ do que na fase σ [9,20]. Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram diminuição de R_{ct} quando a fração volumétrica da fase é aumentada, o que sugere que a precipitação dificulta a recuperação do filme passivo, diminuindo a resistência do filme formado.

Pesquisas mostram aumento de R_{ct} com o aumento do tempo de recozimento quando o mesmo é feito acima de 750°C para o aço inoxidável duplex 2205 [19]. Já para temperaturas abaixo de 650°C observa-se diminuição de R_{ct} com o aumento do tempo [18].

A formação e quebra dos filmes passivos nos aços inoxidáveis são, em parte, controladas pelas propriedades eletrônicas do filme de óxido. Portanto, além das propriedades eletrônicas dos filmes passivos outras características como composição, estrutura e defeitos da camada influenciam na corrosão localizada do aço [21].

3 CONCLUSÃO

- O aumento do tempo de recozimento levou à diminuição da fração de ferrita com conseqüente aumento na precipitação de fases secundárias.

- As frações volumétricas da fase sigma e carboneto do tipo $M_{23}C_6$ aumentaram com o tempo de recozimento. Não se averiguou relação entre o tempo de recozimento e a porcentagem de fase chi precipitada.
- A SIM foi observada após laminação a frio do aço com deformação de 60% na espessura do aço inoxidável duplex. A temperatura de recozimento de 850°C proporcionou a reversão martensítica para os tempos de 600 s e 1800 s.
- A temperatura de 850°C e o aumento do tempo favoreceram os processos difusionais de elementos formadores da camada passiva como Cr e Mo.
- Os resultados do ensaio EIE em solução de 3,5%NaCl evidenciaram que a laminação a frio, precipitação de fases secundárias e martensita induzida por deformação diminuíram a resistência à troca de cargas na interface metal/eletrólito (R_{ct}) nos tempos de 300 s e 600 s de recozimento. As amostras recozidas a 1800 s e 86400 s apresentaram R_{ct} similares ao da amostra como fornecida.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Aperam South America pelo fornecimento do material e suporte ao estudo. Também agradecem a FAPEMIG e UFOP pela concessão de bolsas de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS

- 1 Krauss G. Steels: Processing, Structure, and Performance. Second ed. Ohio: ASM international, Materials Park; 2005.
- 2 Outokumpu. Handbook of Stainless Steel. Espoo, Finland: Outokumpu Oyj; 2013.
- 3 Lo KH, Shek CH, Lai JKL. Recent developments in stainless steels. Materials Science and Engineering R: Reports, 2009; 65(4–6): 39–104.
- 4 Cahn RW, Haasen P. Physical Metallurgy. In: Physical Metallurgy. 4th. ed. Amsterdam; New York: North-Holland, 1996.
- 5 Chan KW, Tjong SC. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. Materials. 2014; 7(7): 5268–5304.
- 6 Nilson JO. Super duplex stainless steel. Materials Science and Technology. 1992; 8: 685–700.
- 7 Villanueva DME, Junior FCP, Plaut RL, Padilha AF. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. Materials Science and Technology. 2006; 22(9): 1098–1104.
- 8 American society for testing and materials. ASTM G108-94 : Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2015.
- 9 Llorca-Isern N, López-Luque H, López-Jiménez I, Biezma M. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. Materials Characterization. 2016; 112: 20–29.
- 10 Hsieh C, Wu W. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. Internatinal Scholary Research Network. 2012; 2012(4): 16.
- 11 Olaseinde OA, Merwe JVD, Cornish L. Characterization and Corrosion Behaviour of Selected Duplex Stainless Steels in Acidic and Acidic-Chloride Solution. Advances in Chemical Engineering and Science. 2014; 4: 89–93.
- 12 Wang Y, Li N. Province A. Effect of Ferrite on the Precipitation of σ Phase in Cast Austenitic Stainless Steel Used for Primary Coolant Pipes of Nuclear Power Plants 2 . Experimental Materials and Methods. Materials Research. 2017; 20(6): 1690–1696.
- 13 Magnabosco R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço

- inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). Tese - Universidade de São Paulo, 2001.
- 14 Sherif EM. Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Alloy Cathodically Modified with Minor Ruthenium Additions in Concentrated Sulfuric Acid Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*. 2011; 6: 2284–2298.
 - 15 Knyazeva M, Pohl M. Duplex Steels Part II: Carbides and Nitrides. *Metallography, Microstructure and Analysis*. 2013; 2(5): 343–351.
 - 16 Brytan Z, Niagaj J, Reiman, Ł. Corrosion studies using potentiodynamic and EIS electrochemical techniques of welded lean duplex stainless steel UNS S82441. *Applied Surface Science*. 2016; 388: 160–168.
 - 17 Bensalah M, Sabot R, Triki E, Dhouibi L, Refait P, Jeannin M. Passivity of Sanicro28 (UNS N-08028) stainless steel in polluted phosphoric. *Corrosion Science*. 2014; 86: 61–70.
 - 18 Jinlong L, Tongxiang L, Chen W, Limin D. Influence of sensitization on microstructure and passive property of AISI 2205 duplex stainless steel. *Corrosion Science*. 2016; 104: 144–151.
 - 19 Chaves R, Costa I, Melo HGD, Wolyneć S. Evaluation of selective corrosion in UNS S31803 duplex stainless steel with electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2006; 51: 1842–1846.
 - 20 Jeon SH, Kim HJ, Park YS. Effects of inclusions on the precipitation of chi phases and intergranular corrosion resistance of hyper duplex stainless steel. *Corrosion Science*. 2014; 87: 1–5.
 - 21 Sicupira DC, Junior RC, Bracarense AQ, Frankel GS, Lins VDFCL. Electrochemical study of passive films formed on welded lean duplex stainless steel. *Materials and Corrosion*. 2016; 68: 604–612.