

CORROSÃO POR PITE DE AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 (SAF 2205) APÓS RÁPIDO ENVELHECIMENTO A 850°C¹

Rodrigo Magnabosco²
Maurício Magalhães³

Resumo

O presente trabalho teve o objetivo de verificar a resistência a corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) com pequenas frações volumétricas de fase sigma, determinando a máxima fração volumétrica de fase sigma admissível para que não se comprometa a resistência à corrosão por pite. O material em estudo foi adquirido como chapa laminada a quente e solubilizada com 3 mm de espessura. Foram produzidas cinco séries de amostras, envelhecidas por tempos de 1 a 10 minutos em banho de alumínio fundido a 850°C, visando o rápido aquecimento. Observou-se que frações volumétricas de fase sigma inferiores a 2% (obtidas com aproximadamente 8 minutos de envelhecimento a 850°C) não reduzem o potencial de pite em solução 3,5% NaCl, e portanto não reduzem a capacidade do material resistir à nucleação destes. No entanto, o potencial de proteção sofre redução mesmo com frações volumétricas de sigma de 0,2% (obtidas com 1 minuto de envelhecimento a 850°C), prejudicando a capacidade de repassivação após a nucleação de pites. A ocorrência de pequenos máximos de densidade de corrente anódica ao longo do trecho passivo das curvas de polarização das amostras envelhecidas por 5 e 8 minutos a 850°C, com frações volumétricas de fase sigma de até 2%, levam à tendência de quebra da película passiva e nucleação de pites instáveis nas regiões empobrecidas em cromo e molibdênio adjacentes à fase sigma.

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex; UNS S31803; Corrosão por pite; Fase sigma.

¹ Apresentado no 60° Congresso Anual da ABM – Internacional – Belo Horizonte, 25 a 28 de julho de 2005.

² Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrimagn@fei.edu.br

³ Aluno do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, maumagalhaes@yahoo.com.br

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex são freqüentemente utilizados em aplicações onde é necessária grande resistência mecânica combinada a resistência à corrosão^[1-4]. O UNS S31803 (ou SAF 2205), apresentando composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N - 0,02% C^[2], tem limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316^[2]) aliada a resistência à corrosão superior a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono. O elevado teor de nitrogênio, que em sua maioria se encontra em solução sólida intersticial na austenita, e de elementos substitucionais, como cromo, níquel e molibdênio, levam às propriedades citadas^[2,5,6]. A estrutura típica é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco^[6].

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, ou determinadas seqüências de tratamento térmico ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a formação de fase sigma, ou como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando também austenita secundária, ou através da precipitação a partir da austenita e ferrita presentes^[6,7].

De modo geral, afirma-se^[8] que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$ ^[9]. Quando da precipitação de fases ricas em cromo (como sigma), a presença de regiões pobres neste elemento é fator preponderante na perda de resistência à formação de pites.

Em estudo^[10] de determinação de potencial de pite em dois aços inoxidáveis dúplex (UNS S31500 e UNS S32404, ambos sem adição de nitrogênio), foi constatado que se o potencial de pite estiver acima de 800 mV_{ECS}[#], o mecanismo de nucleação de pite envolve tanto a ação de íons cloreto quanto à presença de bolhas de oxigênio. Os pites, quando da evolução de oxigênio, nucleariam na interface tripla metal-solução-gás. De fato, polarização cíclica em solução 3,5% (0,6 M) NaCl de aços inoxidáveis dúplex levam a valores de potencial de pite (E_{pite}) entre 1000 mV_{ECS} e 1200 mV_{ECS}^[11,12]. Por vezes, os pites formados nestes aços apresentam morfologia “rendilhada”, explicada através de processo de passivação e corrosão interna ao pite, próxima da “boca” dos mesmos^[12,13].

A austenita secundária formada nas diversas transformações de fase ocorridas na zona termicamente afetada de aços dúplex soldados é mais suscetível ao ataque por pite que as fases ferrita e austenita originais devido ao seu baixo teor de nitrogênio^[14], cromo e molibdênio^[15].

Polarização cíclica em solução 3,5% NaCl de aço UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 850°C por tempos entre 10 minutos e 100 horas mostra que a presença de fase sigma após envelhecimento a 850°C reduziu o potencial de pite de 1050 mV_{ECS} na condição solubilizada para valores em torno de -220 mV_{ECS} nas amostras envelhecidas. Além disso, constatou-se que os pites observados ocorreram através de corrosão seletiva de fases ou regiões empobrecidas em cromo

[#] neste trabalho, os potenciais relativos ao eletrodo de calomelano saturado são indicados pela sigla “ECS”.

e molibdênio, como as interfaces entre fase sigma e matriz, que contém ferrita e austenita secundárias.^[16]

O presente trabalho tem o objetivo de verificar a resistência a corrosão por pite do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) com pequenas frações volumétricas de fase sigma, determinando a máxima fração volumétrica de fase sigma admissível para que não se comprometa a resistência à corrosão por pite.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A partir do material solubilizado, fornecido na forma de chapas de 3 mm de espessura, com composição química dada pela Tabela 1, cinco séries de amostras foram produzidas através de envelhecimento isotérmico 850°C por tempos de 1, 3, 5, 8 e 10 minutos e posterior resfriamento em água. Os tratamentos foram conduzidos em amostras de tamanho reduzido imersas em banho de alumínio fundido, acondicionado em cadinho refratário, num forno *Carbolite* BFL 18/8; tal procedimento foi necessário para garantir o rápido aquecimento das amostras até a temperatura de tratamento.

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

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V	N	C	P	S	Fe
22,2	5,7	2,98	1,60	0,44	0,07	0,16	0,016	0,02	0,001	balanço

O material solubilizado e os cinco grupos de material envelhecido foram embutidos em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos onde a superfície de observação corresponde à seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação.

Para a revelação da microestrutura utilizou-se o reativo de *Behara* modificado, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfato de potássio; a esta solução de estoque são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido, durante um minuto de imersão. As amostras assim preparadas foram observadas num microscópio LEICA DMLM, identificando as fases presentes.

A fração volumétrica de fase sigma ($\% \sigma$) foi determinada por estereologia quantitativa: as amostras polidas, após o ataque eletrolítico em solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 V de diferença de potencial em corrente contínua, durante um minuto, foram submetidas a análise de imagens através do *software* QMetals, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM anteriormente citado. Foram analisados 144 campos por amostra, colhidos sequencialmente por toda a espessura da chapa, em sua seção longitudinal, equivalente à seção utilizada nos ensaios de polarização cíclica, a seguir descritos

Os ensaios de polarização cíclica foram conduzidos em solução 3,5 % em massa de cloreto de sódio, preparada com reagente padrão analítico e água destilada e deionizada, sendo utilizadas na condição naturalmente aerada. Após no máximo cinco ensaios a solução era descartada, para evitar contaminações.

Com o auxílio de um potenciostato, pôde-se realizar a polarização cíclica das amostras. Imediatamente após o polimento até obter-se superfície com o acabamento propiciado por diamante de 1 μm de granulometria, as amostras

(idênticas às utilizadas na caracterização microestrutural) foram lavadas com água destilada e deionizada e secas com álcool etílico absoluto e jato de ar quente; em seguida, foram imersas na solução 3,5% de cloreto de sódio, naturalmente aerada, iniciando a polarização após 5 minutos de imersão a partir do potencial de circuito aberto (ou de corrosão), realizando varredura contínua e ascendente do potencial, ocorrendo a reversão do sentido de varredura quando a densidade de corrente anódica atingia 10^{-3} A/cm²; o ensaio era encerrado quando se atingia novamente o potencial de circuito aberto inicial. Ao final dos ensaios de polarização, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada e deionizada, sendo então secos com álcool etílico absoluto e jato de ar quente para posterior observação por microscopia óptica (MO). Os ensaios foram conduzidos com uma velocidade de varredura de 1 mV/s e repetidos no mínimo 5 vezes por condição de tratamento térmico, para garantir reprodutibilidade estatística dos resultados. A temperatura de ensaio foi mantida em $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$. Destes ensaios foi possível a determinação do potencial de corrosão (E_{corr} , assumido como o potencial de circuito aberto após 5 minutos de imersão, ou o potencial de início da polarização), o potencial de pite (E_{pite} , onde ocorre drástico aumento de densidade de corrente) e potencial de proteção (E_{prot} , determinado quando a densidade de corrente passa de valores anódicos para catódicos, após a reversão do sentido de varredura).

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Figura 1(a) traz a microestrutura da amostra na condição solubilizada (como recebida), apresentando bandas alternadas de ferrita e austenita; análise em ferritoscópio indicou $39,8 \pm 0,8\%$ de fração volumétrica de ferrita (α , apresentada como fase escura na micrografia) e portanto de $60,2 \pm 0,8\%$ de austenita (γ). Após o envelhecimento a 850°C nota-se a formação de fase sigma (σ) como mostrado nas Figuras 1(b), (c) e (d), sempre nas interfaces α / α ou α / γ , com crescimento sobre a fase ferrita; esta ocorrência foi comum a todas as condições estudadas.

Os valores de fração volumétrica de fase sigma em função do tempo de envelhecimento a 850°C , obtidos por estereologia quantitativa após ataque eletrolítico em solução 10% de hidróxido de potássio, são mostrados na Figura 2. Também na Figura 2 podem ser encontrados os valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}), pite (E_{pite}) e proteção (E_{prot}), determinados em curvas de polarização cíclica como as mostradas nas Figuras 3 e 4.

Na Figura 5 tem-se o aspecto típico das superfícies dos corpos-de-prova após a polarização cíclica, com a formação de pequenos e esparsos pites em toda a superfície. Tal comportamento é típico para todas as amostras em estudo.

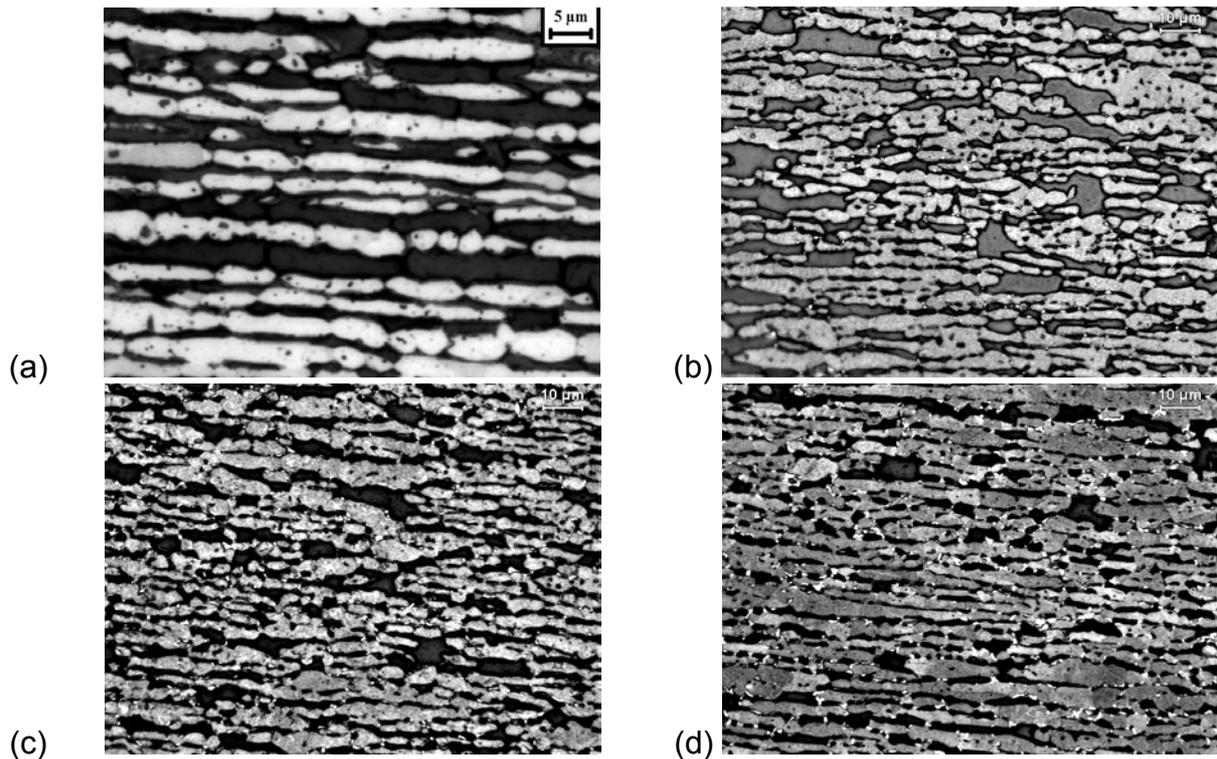


Figura 1. Microscopia óptica das amostras após ataque metalográfico com reativo de *Behara* modificado: (a) amostra solubilizada, com □ (escura) e □ (cinza); amostra envelhecida a 850°C por (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) 10 minutos, com □ (escura), □ (cinza) e □ (branca).

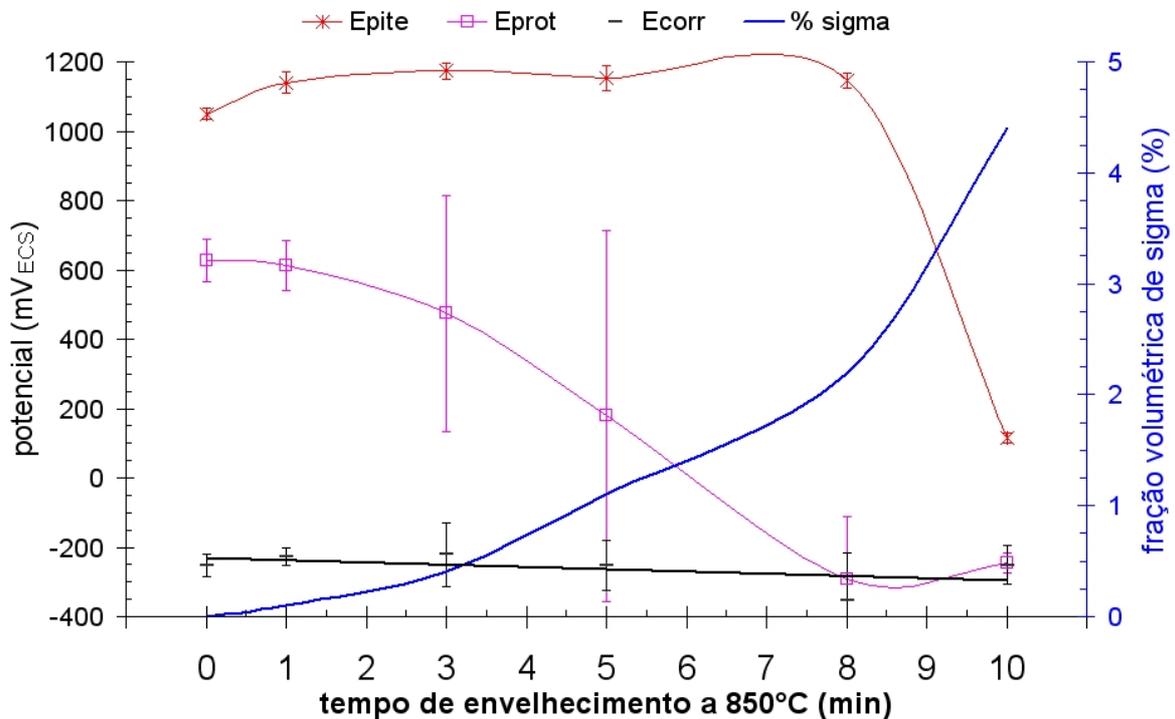


Figura 2. Valores de fração volumétrica de fase sigma e dos potenciais de corrosão (E_{corr}), pite (E_{pite}) e proteção (E_{prot}) em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

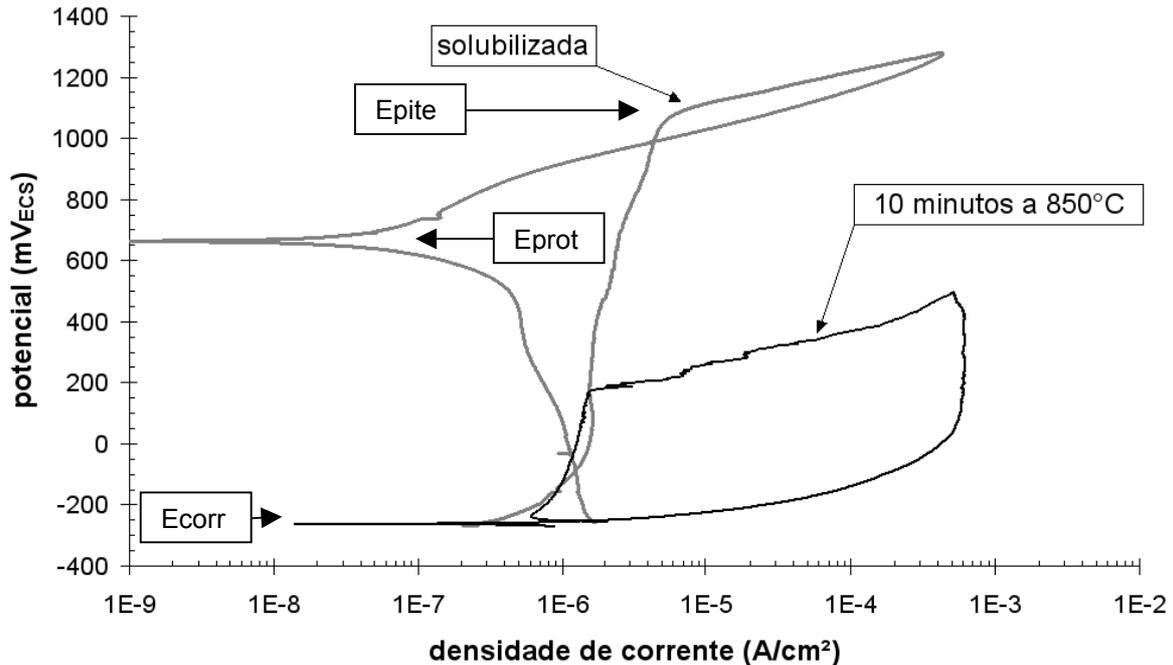


Figura 3. Curvas de polarização cíclicas em 3,5% NaCl típicas do aço UNS S31803 nas condições solubilizada e envelhecida a 850°C por 10 minutos. Para a condição solubilizada, são indicadas as definições dos potenciais de corrosão (E_{corr}), pite (E_{pite}) e proteção (E_{prot}).

4 DISCUSSÃO

Na Figura 2 é possível perceber que frações volumétricas de fase sigma inferiores a 2% (obtidas com aproximadamente 8 minutos de envelhecimento a 850°C) não reduzem o potencial de pite do material em estudo. Contudo, o potencial de proteção das amostras sofre redução mesmo com frações volumétricas de sigma de 0,2% (obtidas com 1 minuto de envelhecimento a 850°C). Assim, nota-se que frações volumétricas de sigma de até 2% não reduzem a capacidade do material resistir à nucleação de pites, mas no entanto prejudicam sua capacidade de repassivação após a nucleação de pites.

A análise das curvas de polarização mostradas na Figura 4 indica que a presença de fase sigma em frações volumétricas de até 2% não afeta os potenciais de pite e de corrosão obtidos para o aço em estudo. No entanto, a ocorrência de pequenos máximos de densidade de corrente anódica ao longo do trecho passivo das curvas de polarização das amostras envelhecidas por 5 e 8 minutos (Figuras 4(c) e 4(d)) indicam a existência de vários pontos susceptíveis a corrosão por pite, provavelmente devido a maior fração volumétrica de fase sigma, e de regiões empobrecidas em cromo e molibdênio próximas à fase sigma. Nestas amostras há tendência de quebra da película passiva, sem crescimento estável dos pites formados, antes do potencial de pite observado. Após 10 minutos de envelhecimento a 850°C, quando se atinge 4,4% de fração volumétrica de fase sigma, ocorre grande redução do potencial de pite (Figura 2), indicando a perda da resistência a corrosão por pite do material.

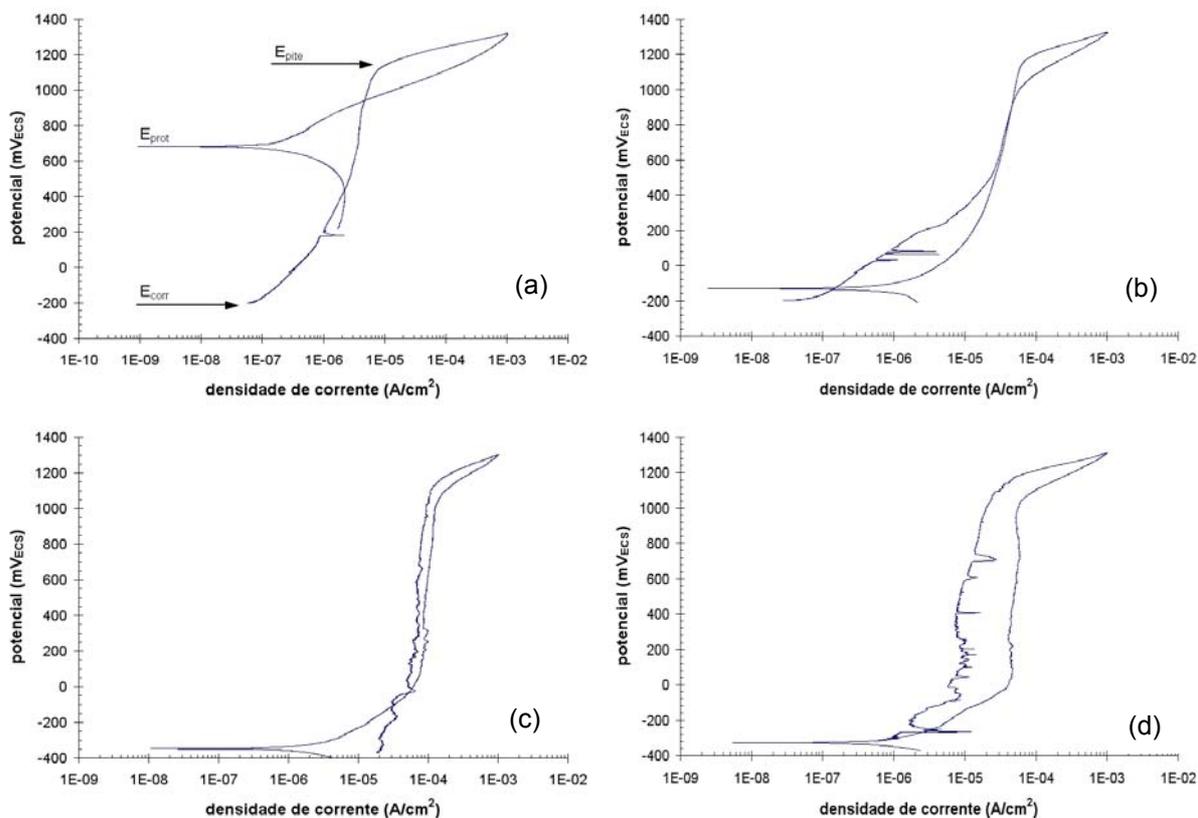


Figura 4. Curvas de polarização cíclicas em 3,5% NaCl típicas do aço UNS S31803 envelhecido a 850°C por (a) 1 minuto, (b) 3 minutos, (c) 5 minutos e (d) 8 minutos. Em (a) tem-se a definição dos potenciais de corrosão (E_{corr}), pite (E_{pite}) e proteção (E_{prot}).

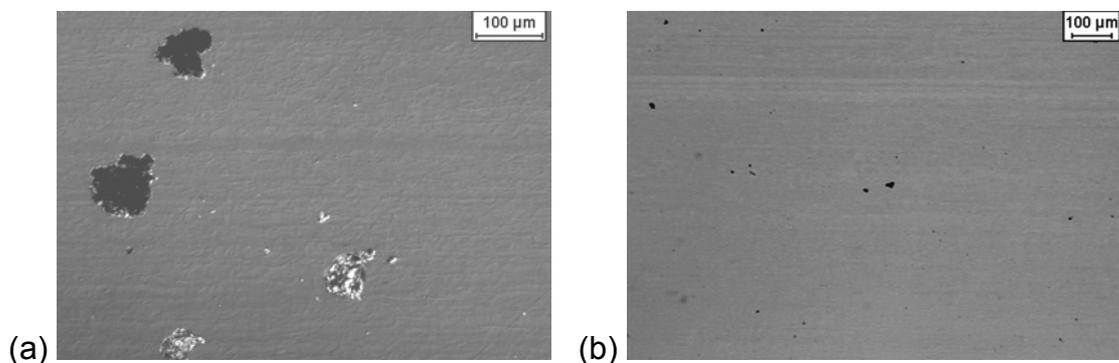


Figura 5. Superfície dos corpos-de-prova observadas em MO após polarização cíclica em 3,5% NaCl. Amostras envelhecidas a 850°C por (a) 5 minutos e (b) 8 minutos, com pites característicos formados (regiões escuras).

5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- Frações volumétricas de fase sigma inferiores a 2% (obtidas com aproximadamente 8 minutos de envelhecimento a 850°C) não reduzem o potencial de pite do aço UNS S31803 em solução 3,5% NaCl, e portanto não reduzem a capacidade do material resistir à nucleação de pites.
- O potencial de proteção do aço UNS S31803 em solução 3,5% NaCl sofre redução mesmo com frações volumétricas de sigma de 0,2% (obtidas com 1

minuto de envelhecimento a 850°C), prejudicando a capacidade de repassivação após a nucleação de pites.

- A ocorrência de pequenos máximos de densidade de corrente anódica ao longo do trecho passivo das curvas de polarização das amostras envelhecidas por 5 e 8 minutos a 850°C, com frações volumétricas de fase sigma de até 2% sugere a nucleação de pites instáveis, provavelmente nas regiões empobrecidas em cromo e molibdênio adjacentes à fase sigma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ERBING M. L.; GROTH H. L, L'acciaio inossidabile, 2 10-3, 1993.
2. ECKENROD J. J.; PINNOW K. E., "Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel", New developments in stainless steel technology, Detroit, 77-87, 1984.
3. NORDSTRÖM J.; RUNG B., L'acciaio inossidabile, 2 7-12, 1995.
4. LEFFLER B., Materials performance, 4(1990): p. 60.
5. AGARWAL D. C., Key Eng. Mater., 2, v. 20-28, 1677-92, 1988.
6. NILSSON J. O., Materials science and technology, 8(1992): p. 685-700.
7. MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N.; MONTAGNA, L. S.; BENEDUCE-NETO, F.; KOBAYASHI-RANZINI, D. Y. , "Transformações de fase durante o envelhecimento a 850°C do aço inoxidável UNS S31803", 57° Congresso Internacional Anual da ABM – 22 a 25 de julho de 2002 – São Paulo (anais em mídia eletrônica, "CD-ROM").
8. SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. "Duplex stainless steels – a tale of two phases." In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio 1982 p. 693-756.
9. SEDRIKS, A. J. Corrosion, 42, 7(1986): p. 376.
10. ALONSO-FALLEIROS, N.; HAKIM, A.; WOLYNEC, S.; Corrosion, 55, 5 (1999): p. 443
11. POTGIETER, J. H.; British corrosion journal, 27, 3 (1992): p. 219.
12. NEWMAN R. C., Corrosion, 57, 12 (2001): p.1030.
13. MEGUID, E. A. A. El; Corrosion, 53, 8 (1997): p. 623.
14. NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J.-O., L'acciaio inossidabile, 1(1994): p. 18.
15. NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J.-O., Materials science and technology, 11, 3(1995): p. 276.
16. MAGNABOSCO, R., ALONSO-FALLEIROS, N., Morfologia de pite em aço UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 850°C e relação com microestrutura. 58° Congresso Internacional Anual da ABM – 21 a 24 de julho de 2003 – Rio de Janeiro p.324-332

PITTING CORROSION OF UNS S31803 DUPLEX STAINLESS STEEL AFTER FAST AGING AT 850°C¹.

Rodrigo Magnabosco²
Maurício Magalhães³

Abstract

This work studied the pitting corrosion resistance of UNS S31803 (SAF 2205) duplex stainless steel with small amounts of sigma phase, determining the maximum admissible volume fraction of sigma phase that cannot reduce pitting corrosion resistance. The studied material was received as solution-treated 3 mm thick sheet. Five samples were isothermally aged 1 to 10 minutes at 850°C in a liquid aluminum bath, to ensure fast heating. It was found that volume fractions of sigma phase up to 2% did not reduced the pitting potential in 3.5% NaCl aqueous solution, maintaining the pit nucleation resistance of the studied material. However, protection potential was reduced with volume fractions of sigma phase lower than 0.2%, reducing the repassivation ability after pitting nucleation. Small current density peaks were observed in the passive range of the polarization curves of samples aged for 5 or 8 minutes at 850°C (with volume fraction of sigma phase up to 2%), suggesting the nucleation of instable pits in the chromium and molybdenum impoverished regions near sigma phase.

Key-words: Duplex stainless steel; UNS S31803; Pitting corrosion; Sigma phase.

¹ Paper presented at 60th Annual International Congress of ABM – São Paulo, July 25th to 28th, 2005.

² Assistant Professor, Mechanical Engineering Department – FEI, rodrimagn@fei.edu.br

³ Student, Mechanical Engineering Department – FEI, maumagalhaes@yahoo.com.br