

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CORROSÃO SELETIVA DO AÇO UNS S31803 EM SOLUÇÃO 1M HCL¹

Marcela Nunes Colli²

Daniella Caluscio dos Santos³

Luara da Costa Moraes⁴

Resumo

O objetivo deste trabalho compreende o estudo da influência da temperatura de ensaio na corrosão seletiva do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) em solução 1M HCl. Para realização deste trabalho, amostras do aço em estudo foram solubilizadas por 4 horas a 1150°C, das quais foram preparados corpos-de-prova para a caracterização microestrutural, que foi realizada por meio de ataques metalográficos, análise por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Para análise do comportamento eletroquímico do material, foram obtidas curvas de polarização potenciodinâmica nas temperaturas de 22, 30, 40, 50 e 60°C em solução 1M HCl. Nestas foi observada a existência de dois máximos de densidade de corrente, para todas as temperaturas estudadas, associados à dissolução ferrita e austenita que foram posteriormente comprovados por ensaios potencioestáticos realizados nos potenciais de dissolução de cada uma das fases. O estudo do comportamento eletroquímico mostra que potencial de equilíbrio da dissolução de ferrita é inferior à austenita, e a energia de ativação do processo de dissolução austenita é mais elevada em relação à ferrita indicando maior resistência à corrosão da austenita em relação à ferrita no meio em estudo.

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex; Corrosão Seletiva; Temperatura de ensaio.

STUDY OF TEMPERATURE INFLUENCE ON SELECTIVE CORROSION OF UNS S31803 STEEL IN SOLUTION 1M HCL

Abstract

This work comprises the study of temperature influence on selective corrosion of duplex stainless steel UNS S31803 (SAF2205) in 1M HCl. For this, samples were solution treated at 1150°C for 4 hours, which were prepared for microstructural characterization, performed by metallographic etching followed by optical microscopy and scanning electron microscopy. To analyze the electrochemical behavior of material, potentiodynamic polarization curves were raised at temperatures of 22, 30, 40, 50 and 60° C in 1M HCl. It was observed the presence of two maximum current density for all temperatures studied related to the dissolution ferrite and austenite, which were subsequently confirmed by potentiostatic tests carried out in dissolution potential of each phase. The electrochemical behavior shows that the ferrite dissolution potential is lower than austenite potential, and the activation energy of the austenite dissolution process is higher in relation to ferrite probably indicating improved corrosion resistance of the austenite to ferrite in the studied solution.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheira de Materiais. Cargo. Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, SP, Brasil. macolli@uol.com.br

³ Engenheira química. M.Sc. Profª. Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, SP, Brasil. dcaluscio@fei.edu.br

⁴ Graduanda do Curso de Engenharia de Materiais. Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, SP, Brasil. luaracmoraes@yahoo.com.br

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex apresentam duas fases diferentes em sua estrutura, austenita e ferrita. A combinação destas duas fases confere ao material propriedades mecânicas características de ambas as fases, resultando em um material com propriedades mecânicas superiores aos aços inoxidáveis constituídos de apenas uma das fases.⁽¹⁾ Estes materiais têm sido aplicados principalmente em indústrias químicas, de papel e celulose e petroquímicas, em função da combinação de suas elevadas propriedades mecânicas com a alta resistência à corrosão.⁽²⁾

Na indústria de papel e celulose, especificamente nos digestores do processo kraft de obtenção do papel, são feitas lavagens do equipamento com ácido clorídrico a aproximadamente 60°C, para remoção de compostos orgânicos formados na parede do digestor resultantes da deslignificação da madeira.^(3,4) Porém, quando os aços inoxidáveis duplex são expostos à esta solução, podem apresentar corrosão seletiva inviabilizando sua utilização para estas aplicações.⁽⁵⁾

A corrosão seletiva ocorre quando há a dissolução preferencial de uma das fases do material, devido aos efeitos galvânicos provocados pela diferença de composição química das fases. Numa curva de polarização potenciodinâmica a dissolução preferencial é verificada pela presença de um máximo de densidade de corrente observado no trecho ativo. Para um material bifásico, como os aços inoxidáveis duplex, se ambas as fases apresentam dissolução em diferentes potenciais, verificam-se dois máximos de densidade de corrente em diferentes potenciais.⁽⁶⁾

Estudos demonstram que no aço duplex SAF 2205, a ferrita é constituída por teores mais altos de cromo e molibdênio do que a austenita, em contrapartida, esta apresenta maiores frações de níquel, manganês e nitrogênio.⁽¹⁻⁸⁾ O nitrogênio favorece a estabilização da austenita, e influencia de forma benéfica na resistência à corrosão do material.

Estudos⁽⁵⁻¹⁰⁾ relatam o comportamento do aço UNS S31803 numa solução 1M HCl a 60°C, onde a ferrita é dissolvida, preferencialmente, em potenciais inferiores à austenita, respectivamente -300mVAg/AgCl e -241 mVAg/AgCl.

No estudo da resistência à corrosão dos materiais, deve-se também levar em conta a concentração e temperatura do meio, onde o aumento da temperatura leva a um aumento na densidade de corrente de passivação e redução do potencial de corrosão do material.⁽¹¹⁾ Outros trabalhos⁽¹²⁾ mostram que o aço inoxidável superduplex, de composição 24,81%Cr – 7,72%Ni – 4,01%Mo – 1,24%Mn – 0,022%C – 0,222%N, tem seu processo corrosivo acelerado de forma que até 60°C foi observado o processo de passivação, e em temperaturas mais altas não.

A cinética das reações eletroquímicas pode ser explicada pela equação de Arrhenius, representada na equação 1, onde a velocidade é representada pelo consumo ou formação de carga elétrica, portanto, expressa como densidade de corrente (i).^(13,14)

$$i = B \exp\left(\frac{-Ea^*}{RT}\right) \quad (1)$$

Com base nestes estudos e em função da prática de lavagem do digestor a 60°C, o presente trabalho estuda o comportamento do aço UNS S31803 na presença de ácido clorídrico quando submetido a diferentes temperaturas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço UNS S31803 utilizado neste trabalho, possui a composição química apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do aço UNS S 31803 em estudo.

%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%N	%C	%Si	%Cu	%Fe
22,48	5,74	3,20	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	Bal.

Com o objetivo de obter uma estrutura homogênea de ferrita e austenita, corpos de prova com dimensões de 30 x 60 mm obtidos a partir de chapa com 3 mm de espessura foram solubilizados sob vácuo a 1150°C por 4 horas no forno tubular. Em seguida, o material foi submetido a um lixamento a granulometria de 80 mesh, para retirar o óxido formado na superfície em decorrência da solubilização.

As amostras foram cortadas em dimensões aproximadas de 10 x 15 mm, e embutidas em resina termofixa de cura a quente e preparadas metalograficamente de forma que as amostras foram lixadas até a granulometria de 600 mesh e polidas até um acabamento de 1µm, utilizando álcool etílico como lubrificante.

Para a revelação da microestrutura da amostra solubilizada foi realizado um ataque de Beraha modificado, de composição 1g de metabissulfito de potássio e 2 g de bifluoreto de amônio são dissolvidos em 20 ml de ácido clorídrico e 80ml de água destilada e deionizada.. Para o registro das imagens fez-se uso de um software de análise de imagens Olympus Analysis Doku acoplado a um microscópio Olympus BX60M que permitiu a quantificação das fases com 20 imagens analisadas por amostra. Os ensaios eletroquímicos foram realizados a 22, 30, 40, 50 e 60°C, utilizando solução aquosa de HCl 1M. Para o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica foi utilizado o potenciostato Autolab PGSTAT 12 sendo a Polarização se iniciada após 5 minutos de imersão, com velocidade de varredura de 1mV/s a partir do potencial de circuito aberto. Foram realizados ensaios potencioestáticos por 1800 segundos nos máximos de dissolução registrados nos ensaios de polarização potenciodinâmica para verificação da dissolução das fases.

Após os ensaios de polarização, a superfície das amostras foi analisada com auxílio de microscópio Olympus BX60M, e de microscópio eletrônico de varredura Camscan CS3200LV que permitiu também a realização do EDS com auxílio do software Oxford-INCA para verificar a composição química localizada nas amostras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ataque de Beraha modificado revelou a microestrutura apresentada na Figura 1, sendo a região escura a ferrita, e a região clara a austenita. A quantificação fases realizadas com o software Olympus Analysis Doku demonstra que a amostra solubilizada apresenta $44,6 \pm 2,58\%$ de ferrita e $55,4 \pm 2,58\%$ de austenita. Observa-se ainda a ausência de fases intermetálicas. Sendo assim, as dissoluções exploradas neste trabalho referem-se apenas às fases ferrita e austenita.

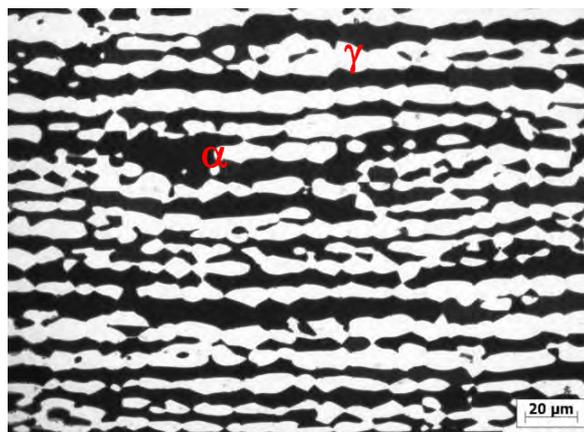


Figura 1: Micrografia obtida após ataque de Beraha modificado.

As curvas típicas de polarização cíclica estão apresentadas na Figura 2, onde foi observada a existência de dois máximos de densidade de corrente de corrosão, indicando o comportamento característico de corrosão seletiva, onde cada máximo representa a dissolução de uma fase.

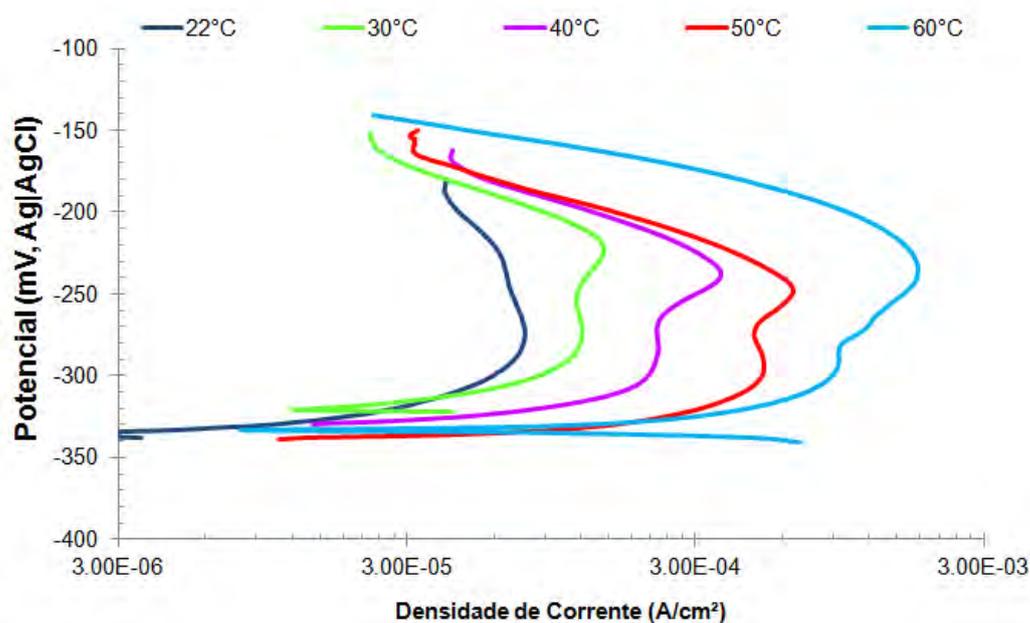


Figura 2: Curvas obtidas por meio do ensaio potenciodinâmico do aço UNS S31803 em solução 1M HCl.

As microestruturas obtidas por meio da análise no microscópio eletrônico de varredura após ensaios de polarização potenciodinâmica nas temperaturas de 22, 30, 40, 50 e 60°C são apresentadas na Figura 3. Observa-se a dissolução preferencial de uma das fases do material, e essa dissolução torna-se mais intensa com o aumento de temperatura.

As curvas de polarização potenciodinâmica permitiram a identificação dos potenciais referentes a cada máximo de densidade de corrente registrado (Tabela 2).

Tabela 2: Potenciais de realização dos ensaios de polarização potencioestática

Temperatura(°C)	Potencial 1 (mV)	Potencial 2 (mV)
22	-234 ± 6,89	-283 ± 1,70
30	-233 ± 6,22	-288 ± 3,98
40	-246 ± 8,85	-297 ± 2,88
50	-263 ± 9,60	-311 ± 7,23
60	-298 ± 8,97	-240 ± 23,97

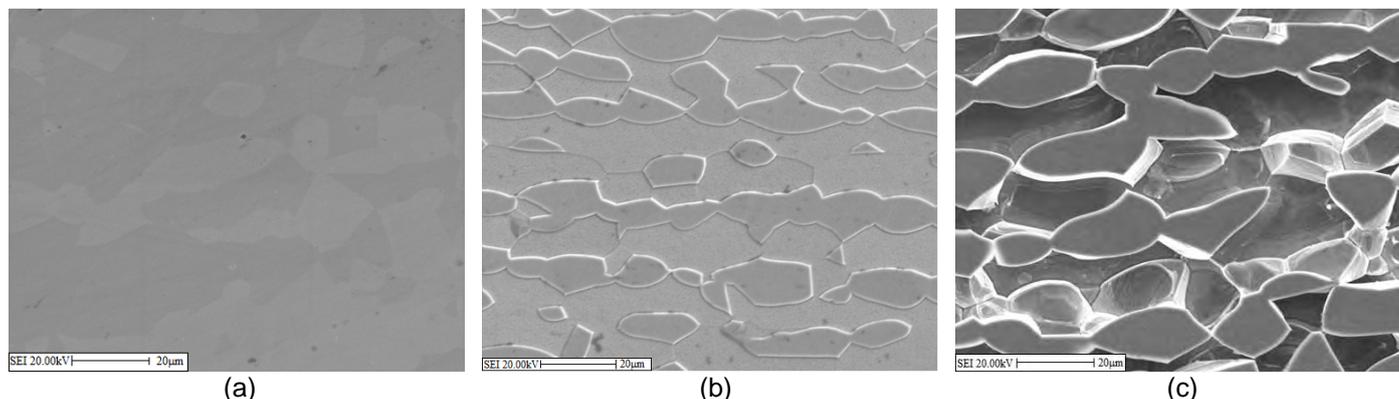
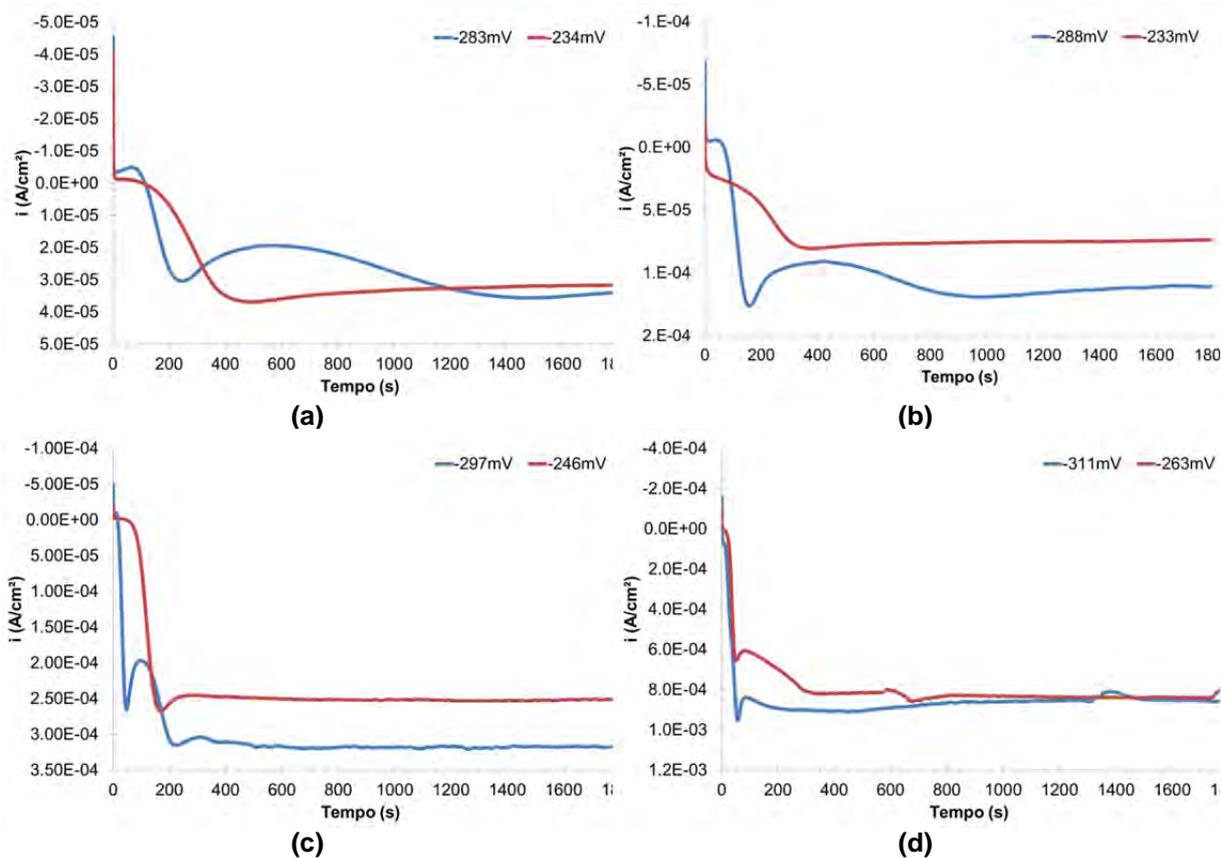


Figura 3: Imagens de elétrons secundários das amostras de aço UNS S31803 após ensaio de polarização potenciodinâmica em solução 1M HCl a (a) 22°C; (b) 40°C; (d) 60°C.

Estes potenciais foram utilizados para realização do ensaio de polarização potencioestática, visando o estudo da dissolução das fases, cujas curvas características estão apresentadas na Figura 4.



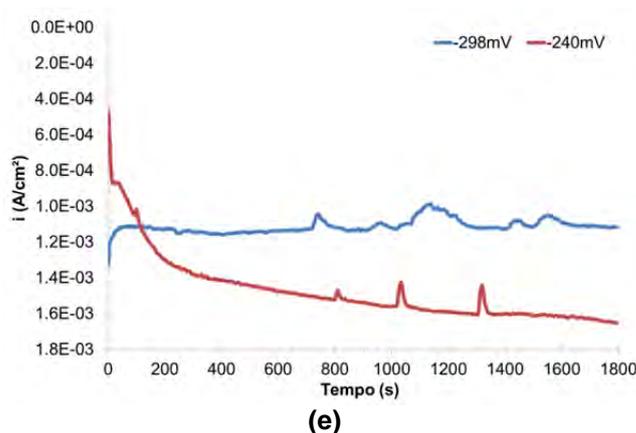


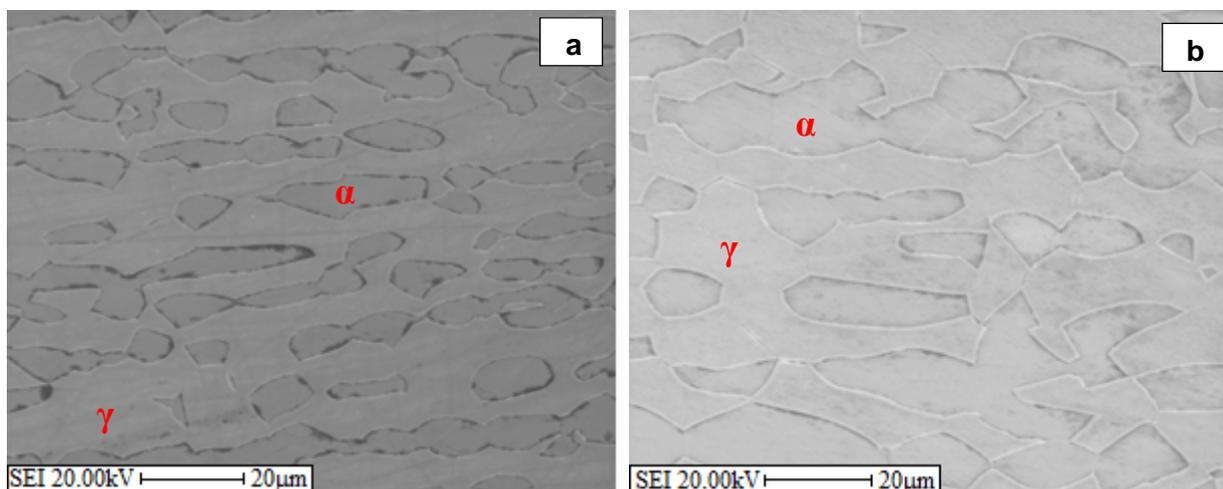
Figura 4: Curvas obtidas por meio do ensaio de polarização potencioestática do aço UNS S31803 em solução 1M HCl, em (a)22°C , (b) 30°C, (c) 40°C (d)50°C e (e) 60°C.

A microestrutura observada com o microscópio eletrônico de varredura após a realização dos ensaios potencioestáticos mostra a dissolução preferencial de uma das fases do material, como o previsto (Figura 5). Análises por EDS realizadas nas fases dissolvidas e não dissolvidas das amostras comprovam a dissolução da ferrita num potencial inferior e da austenita em potencial mais elevado para todas as temperaturas de ensaio. Desta forma, o máximo de densidade de menor potencial observado nas curvas de polarização (Figura 2) é correspondente à dissolução de ferrita e o de maior potencial referente à dissolução da austenita.

A composição química média da ferrita e da austenita realizadas por EDS segue apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Composição química média obtida por EDS das amostras de polarização cíclica a 40, 50 e 60°C

	% α	% γ
Si	0,40 ± 0,03	0,41 ± 0,03
Cr	21,87 ± 0,12	24,69 ± 0,3
Mn	1,64 ± 0,16	1,45 ± 0,08
Fe	66,49 ± 0,29	64,7 ± 0,27
Ni	6,95 ± 0,18	4,59 ± 0,16
Mo	2,72 ± 0,15	4,28 ± 0,16



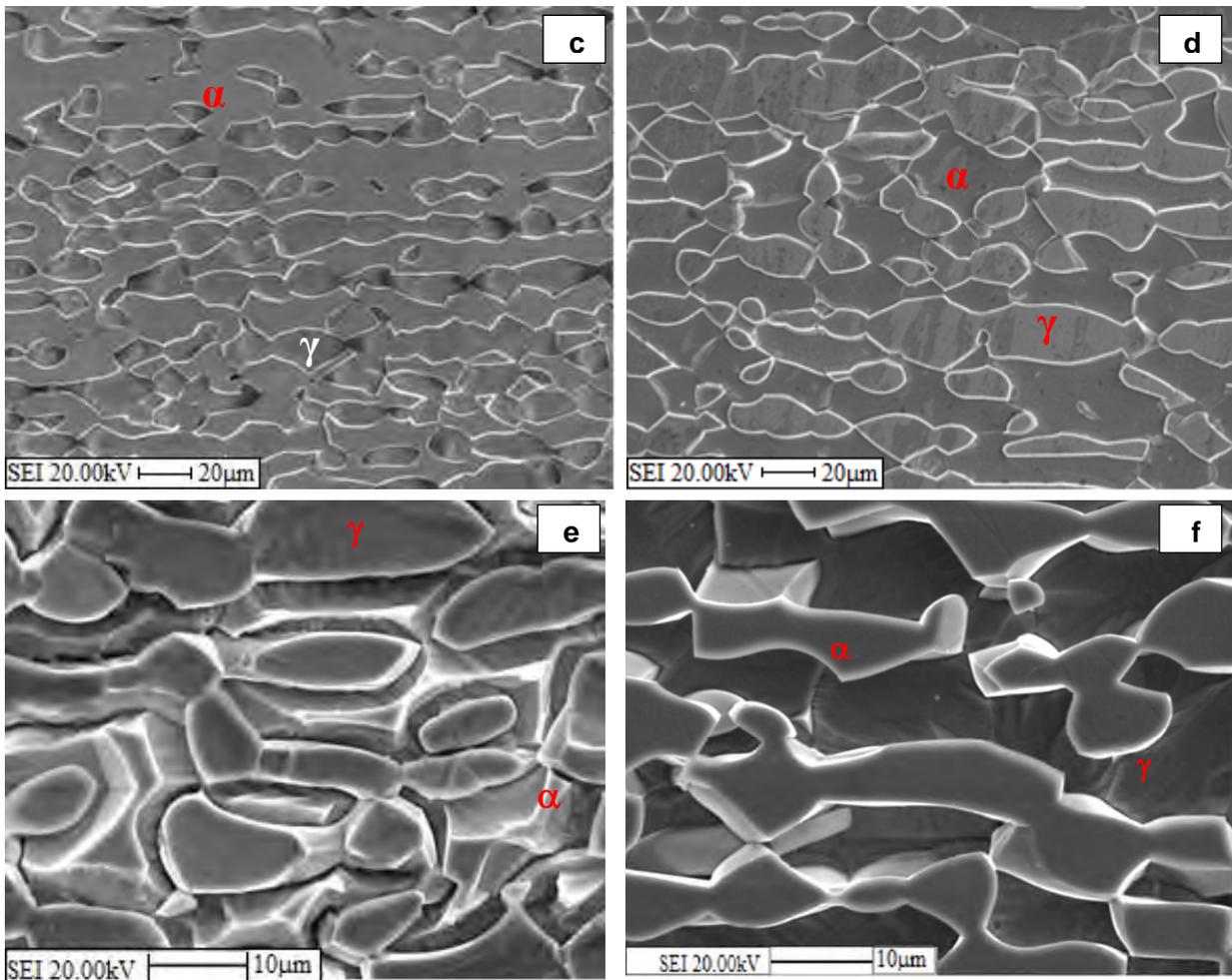


Figura 5: Micrografias do aço UNS S31803 analisadas no MEV após polarização potencioestática a 22°C, -234mV (a) e -283mV (b), a 50°C -263mV (c) e -311mV (d), e a 60°C -240mV (e) e -298mV (f).

A partir dos máximos de densidade de corrente registrados no ensaio de polarização potenciodinâmica foram obtidos os valores de densidade de corrente de dissolução da ferrita e da austenita em função da temperatura de ensaio, apresentados na Figura 6(a). Nesta nota-se que com o aumento na temperatura há um aumento significativo na densidade de corrente de dissolução das amostras. O aumento da densidade de corrente mostra que com o aumento da temperatura há um aumento na cinética da reação eletroquímica de dissolução das fases. A partir da linearização da equação de Arrhenius apresentada na equação 2, estima-se a energia de ativação da dissolução das fases do material. Esta linearização é apresentada na Figura 6(b).

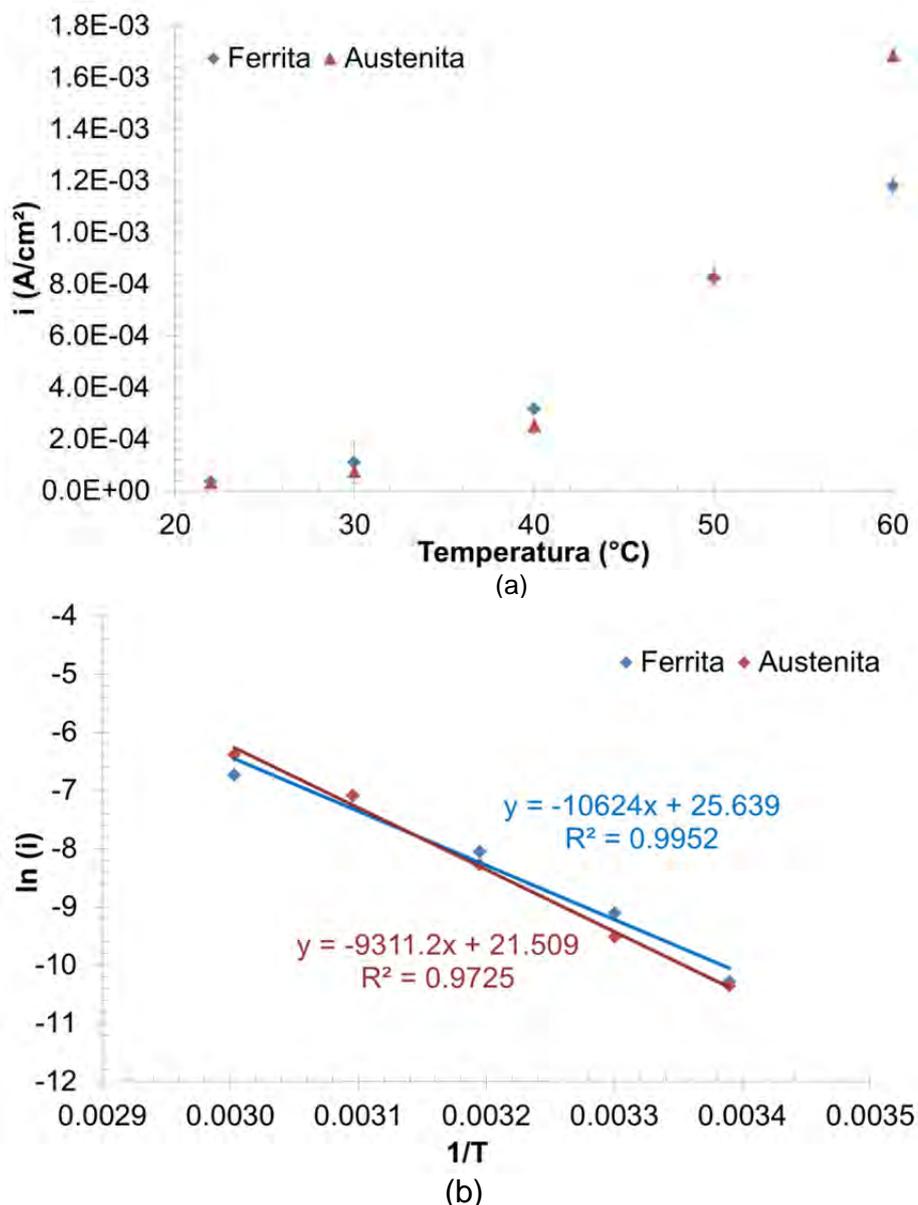


Figura 6: (a) relação da densidade de corrente de dissolução das fases em função da temperatura e (b) da linearização da densidade de corrente em função do inverso da temperatura de ensaio

$$\ln(i) = \ln(A) - \frac{\Delta G^*}{RT} \quad (2)$$

As equações apresentadas no gráfico da Figura 6(b) permitem estimar a energia de ativação para que ocorra o processo de corrosão de cada fase do material. Assim, foi determinado que a energia de ativação do processo de dissolução da ferrita é de 77,41 kJ/mol.K, e a dissolução da austenita é de 88,32 kJ/mol.K. Isto demonstra que quanto maior resistência à corrosão da austenita em relação á ferrita.

Este efeito pode estar relacionado á presença de nitrogênio dissolvido na austenita, que influencia positivamente a resistência à corrosão desta fase, uma vez que o nitrogênio é essencial na composição dos aços duplex, pois dentre outras hipóteses diminui a segregação de cromo e molibdênio para a ferrita, aumentando a resistência à corrosão da fase austenítica.⁽¹⁵⁾ Outros estudos relatam que a reação do nitrogênio do metal com o hidrogênio do meio favorece a formação de amônia que aumenta o pH da solução e promovendo repassivação do material.⁽¹⁶⁾

Embora existam desvios, a utilização da equação de Arrhenius pode levar à uma estimativa próxima da variação da densidade de corrente em função da temperatura de ensaio. Isto pode ser observado no gráfico apresentado na Figura 7 onde se compraram as densidades de corrente experimentais às calculadas com auxílio da equação de Arrhenius.

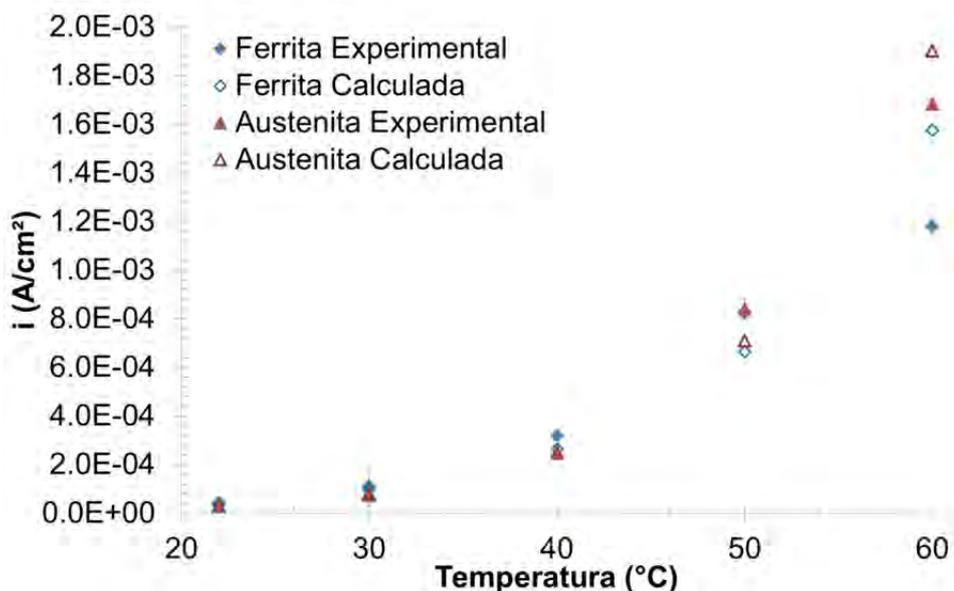


Figura 7: Gráfico da densidade de corrente em função da temperatura de ensaio para os valores experimentais e calculados da austenita e ferrita.

Nesta figura observa-se que a utilização da equação de Arrhenius para a precisão da densidade de corrente de dissolução da ferrita e austenita é válida até aproximadamente 40°C. Acima desta temperatura, particularmente a 50 e 60°C nota-se desvios entre os valores experimentais e os calculados, mesmo levando em conta o desvio padrão das medidas. Isto provavelmente se deve ao ataque intenso às amostras logo após a imersão do material nas soluções à altas temperaturas.

Cabe ressaltar ainda que não só a densidade de corrente é afetada pela temperatura, mas também a o potencial de equilíbrio das reações eletroquímicas (E_0) se alteram com a variação de temperatura. Este comportamento foi avaliado com base na equação de Nernst (equação 3). Determinando-se o coeficiente linear da equação, obtém-se o potencial de equilíbrio de cada uma das fases, onde se verificou que o potencial padrão da austenita é -70,493mV e da ferrita -128,58mV.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K \quad (3)$$

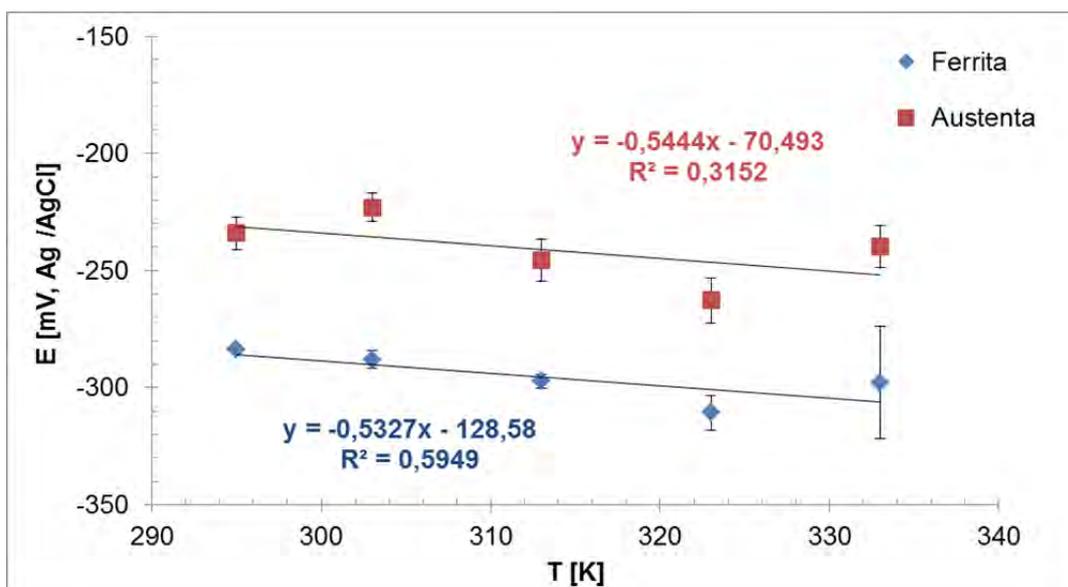


Figura 8: Potenciais de dissolução encontrados para cada fase em função da temperatura.

Entretanto o modelo não foi satisfatório, observando-se os coeficientes de correlação obtidos pelo ajuste das curvas e em comparação à determinação da densidade de corrente. Este desvio foi observado, particularmente para a temperatura de 60°C, onde a dissolução das fases é bastante intensa, tendo início logo após a imersão. Sugere-se em continuidade a este trabalho a realização de novos experimentos, a fim de verificar os motivos dos desvios para esta temperatura. Apesar erro apresentado pelas equações descritas na Figura 8, levando em conta a tendência dos valores de potencial em função da temperatura nota-se que o aumento de temperatura provoca uma diminuição no potencial de equilíbrio de dissolução das fases do material, facilitando o processo corrosivo. Além disso, este estudo confirma os menores potenciais de equilíbrio da ferrita, em relação à austenita.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu verificar o fenômeno de corrosão seletiva do aço duplex UNS S31803 em diferentes temperaturas de ensaio em uma solução de 1M HCl.

1. O fenômeno de corrosão seletiva foi observado no aço UNS S31803 em solução 1M NaCl nas diferentes temperaturas estudadas neste trabalho, sendo observado também na estrutura observada pelas micrografias após os ensaios de polarização.
2. As curvas de polarização potenciodinâmica estudadas mostram dois máximos de densidade de corrente, característicos de dissolução das fases constituintes deste material. O máximo de densidade de corrente de menor potencial é associado à dissolução da ferrita, e conseqüentemente o máximo de maior potencial é associado à dissolução da austenita.
3. Foi registrada a diminuição nos potenciais de dissolução com a elevação da temperatura de ensaios. Em contrapartida os valores dos máximos de densidade de corrente sofrem aumento em função da temperatura.
4. O estudo da cinética das reações eletroquímicas de dissolução das fases baseado na Lei de Arrhenius mostram que a energia de ativação do processo eletroquímico de dissolução da austenita é mais elevado em relação à ferrita,

o que provavelmente se relaciona à possível maior resistência à corrosão desta fase em relação à ferrita pela presença de nitrogênio.

5. Apesar de verificado que o potencial padrão da austenita é mais nobre que o da ferrita conforme esperado, os valores de energia de ativação estimados neste trabalho não são precisos devido aos desvios apresentados.

REFERÊNCIAS

- 1 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.
- 2 CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after DSS'07 held in Grado. In: La Revue de Métallurgie, v.105, p.155-171, mar.2008.
- 3 WENSLEY, Andrea. Corrosion Protection of Kraft Digesters. 2001.Canada.
- 4 SANTOS, D.C; HOGA, H.E; DIAS,L.V; MUÑOZ,P.A.R. Estudo comparativo da corrosão dos aços UNS S30400(AISI 304), UNS S31600(AISI 316) e UNS S31803 (SAF 2205) no digestor do processo de polpação kraft. 2007, f.92. Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2007.
- 5 SANTOS, D.C ; MAGNABOSCO, R. . Estudo da corrosão seletiva em aço UNS S31803 (SAF 2205) em solução 1M HCl. In: IX Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, 2008, São Paulo. INOX 2008, 2008. p. 114-119.
- 6 SYMNIOTIS-BARRDAHL, E. Selective corrosion of duplex stainless steels. In: STAINLESS STEELS'87 CONFERENCE PROCEEDINGS .The institute of metals 1988. p.176-185.
- 7 TSAI, W.T. CHEN, J.R. Galvanic Corrosion Between the Constituent Phases in Duplex Stainless Steel. 2007. Taiwan.
- 8 SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. 2. ed. New York ; Chichester ; Brisbane: JohnWiley, 1996. p. 1-53;
- 9 LOTHONGKUM G, WONGPANYA P, MORITO S, FURUHARA T, MAKI T. Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr–7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution. Corrosion Science 2006. v. 48 p137–53.
- 10 MAGNABOSCO, R. ; SANTOS, D.C ; MELO, E. B. Relation between microstructure and selective corrosion of duplex stainless steel submitted to heated hydrochloric acid. In: Eurocorr, 2009, Nice. Eurocorr 2009, 2009.
- 11 EDELEANU, C. A Potentiostat Technique for Studying the Acid Resistance of Alloy Steels. Journal of the Iron and Steel Institute. Fevereiro, 1958. p. 122 - 132.
- 12 SOUZA, E.C. ; ROSSITI S.M.; ROLLO J.M.D.A. Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel. 2009. Materials Characterization 2010. v.61 p.240-244.
- 13 WOLYNEC, Stephan. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: EDUSP, 2003. Cap 1 – 4.
- 14 PEREZ, N. Electrochemistry and Corrosion science. Kluwer Academic Publishers, 2004, Boston. 2008, p. 1 – 25.
- 15 DAVIS, J. R. (Ed.). Stainless steels. Ohio: ASM International, 1994. 577p. (ASM specialty handbook) p 3 – 6
- 16 LOTHONGKUM G, WONGPANYA P, MORITO S, FURUHARA T, MAKI T. Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr–7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution. Corrosion Science 2006. v. 48 p137–53.