Artigos técnicos

Efeito do tempo de envelhecimento na resistência à corrosão de aço inoxidável duplex UNS S32205

Effect of aging time on the corrosion resistance of duplex stainless steel UNS S32205

Henrique Boschetti Pereira[a], Fabiana Yamasaki Martins Vieira[b], Celia A. L. dos Santos[b*], Zehbour Panossian[b]

[a] Fundação de Apoio ao IPT, São Paulo-SP, Brasil
[b] Laboratório de Corrosão e Proteção, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A., São Paulo-SP, Brasil

*E-mail: clsantos@ipt.br

Resumo

Aços inoxidáveis duplex são comumente utilizados nas indústrias petroquímicas e de papel e celulose devido à sua alta resistência à corrosão em meios contendo haletos em conjunto com ótimas propriedades mecânicas. No entanto, possui uma fase deletéria denominada sigma, originada pela difusão do cromo, que fragiliza localmente a camada passiva gerando corrosão localizada. A fase sigma é formada pela decomposição da ferrita em temperaturas entre 800 °C e 1000 °C, dependendo do tempo de permanência para que ocorra a difusão. Uma das formas de avaliar a influencia da fase sigma é por meio da curva de polarização que mede a densidade de corrente em diferentes potenciais, revelando a faixa em que o material está ativo ou passivo. Este artigo tem como objetivo a determinação da mudança de comportamento da curva de polarização anódica do aço inoxidável UNS S32205 em relação ao tempo de tratamento térmico de envelhecimento a temperaturas de 850 °C.

Palavras-chave:
aço inoxidável duplex; aço inoxidável dúplex; UNS S32205; fase sigma; curva de polarização; corrosão.

Abstract

Duplex stainless steels are commonly used in petrochemical industries due to their good mechanical properties and high corrosion resistance in environments containing halides. However, it may present a deleterious phase called sigma, caused by chromium diffusion which weakens locally the passive layer generating localized corrosion. The sigma phase is formed by the decomposition of ferrite at temperatures between 800 °C and 1000 °C, depending on the diffusion-process time. A way to evaluate the influence of the sigma phase is through a polarization curve which measures the current density at different voltages, showing the range that the material is active or passive. This article aims at determining changes of anodic polarization curves of this steel as a function of time of aging at 850 °C.

Keywords:
duplex stainless steel; UNS S32205; sigma phase; polarization curve; corrosion.

1 Introdução

Os aços inoxidáveis duplex, característicos por possuir fases austenita e ferrita, são amplamente utilizados nas indústrias petroquímicas e de papel e celulose devido à alta resistência à corrosão em ambientes agressivos contendo íons haletos em solução aquosa (GUNN, 1997).

O aquecimento desses aços inoxidáveis, durante o processo de soldagem, pode gerar fases deletérias como carbonetos, chi e sigma, devido à grande quantidade de elementos de liga como cromo, níquel e molibdênio. Ao redor das fases precipitadas, ocorre empobrecimento desses elementos (sensitização) formando áreas susceptíveis ao ataque corrosivo (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009).

O empobrecimento das regiões adjacentes das fases precipitadas é decorrente da baixa difusividade dos elementos de liga (principalmente do cromo), pois esses são substitucionais, e, portanto, há dependência de componentes difusionais para ocorrer a transformação de fase. Com a sensitização, o potencial de eletrodo nas regiões adjacentes às fases precipitadas cai, causando corrosão galvânica localizada no seu entorno (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009).

A fase que apresenta maior problema é a fase sigma, fato reportado pela primeira vez por Bain e Griffiths (1927) que citam a descoberta de uma fase frágil no sistema Fe-Cr, sendo considerada uma das fases mais estudadas devido à degeneração das propriedades mecânicas mesmo com pouca porcentagem precipitada (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009). A determinação da cristalografia dessa fase foi realizada por Bergman e Shoemaker (1951) que concluiu que se tratava de um intermetálico com 30 átomos por célula unitária com composição aproximada de 52 % Cr e 48 % Fe. Sua precipitação ocorre principalmente no contorno de grão e o crescimento ocorre consumindo a ferrita em regime competitivo segundo $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ (JOUBERT, 2008).

Os processos de soldagem são rigidamente controlados e determinados em normas AWS e ASME para que essa fase apareça o mínimo possível, tentando evitar a deterioração estrutural dos equipamentos construídos.

Para maior compreensão da cinética de transformação da fase sigma, Sieurin e Sandström (2007) determinaram sua curva de precipitação TTT[a] nos aços inoxidáveis duplex UNS S32205, conforme ilustrado na **Figura 1**.

[a] Transformação Tempo Temperatura

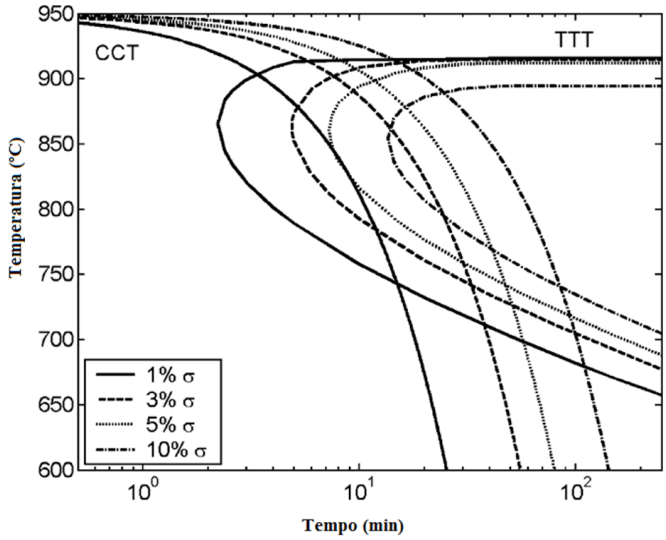

Figura 1 – Curva TTT da precipitação da fase sigma do aço inoxidável duplex UNS S32205.
Fonte: Adaptado de Sieurin e Sandström (2007).

A resistência à corrosão pode ser avaliada a partir das curvas de polarização características de cada material em um determinado meio. Para tanto um potenciostato aplica diferentes potenciais e tem como resposta valores de corrente. A curva de polarização anódica é a que revela a susceptibilidade de oxidação do material, que varia conforme a temperatura, composição química e agitação da solução (FRANKEL, 2003).

A curva de polarização para materiais que possuem tendência à formação de camada passiva, formação de óxidos superficiais estáveis e aderentes, possui comportamento distinto, semelhante ao ilustrado na **Figura 2** (BARDAL, 2004). A reação anódica confere a materiais, como aços inoxidáveis, uma faixa de passivação na qual a corrente diminui (WOLYNEC, 2003).

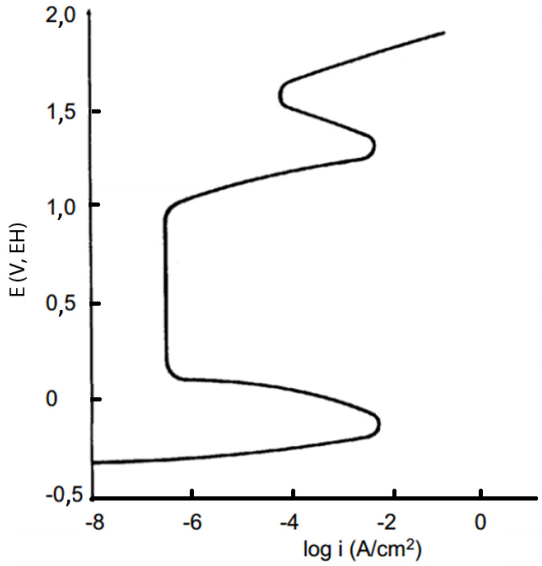

Figura 2 – Representação esquemática de curva de polarização anódica de materiais com capacidade de passivação em condições aeradas.
Fonte: Adaptado de Bardal (2004).

Essas características dependem principalmente do meio, da aeração da solução e da temperatura de ensaio. Bhattacharya e Singh (2011) determinaram que, nas mesmas condições, o patamar de passivação pode variar conforme a temperatura para aços inoxidáveis duplex UNS S32205.

Elevadas concentrações de íons cloreto presentes em solução salina desestabilizam a camada passiva de aços inoxidáveis aumentando a densidade de corrente (WAGNER, 1965). Estudos das alterações na curva de polarização reveladas com a variação de concentração de NaCl no eletrólito para aços inoxidáveis duplex UNS S32205 mostram que quanto maior a concentração salina, maior a semelhança com a curva determinada pela equação de Butler-Volmer (KOCIJAN; DONIK; JENKO, 2009).

Apesar de ter sido estabelecido que a precipitação de fase sigma deteriora o desempenho quanto à corrosão dos aços inoxidáveis duplex UNS S32205, não há relatos de comportamento da curva de polarização anódica em função do tempo de envelhecimento. Assim sendo, este artigo tem como objetivo principal estudar a relação do tempo de envelhecimento do aço inoxidável duplex UNS S32205 na sua resistência à corrosão por meio das curvas de polarização.

2 Procedimento metodológico

Foi utilizado aço inoxidável duplex UNS S32205 laminado com espessura de 12,7 mm e composição química descrita na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Composição química do aço inoxidável duplex UNS S32205.

Elementos	Massa (%)
Carbono	0,0170 ± 0,0020
Silício	0,380 ± 0,010
Manganês	1,440 ± 0,020
Fósforo	0,0260 ± 0,0020
Enxofre	< 0,002
Cromo	22,3 ± 0,3
Níquel	5,79 ± 0,07
Molibdênio	3,08 ± 0,03

A microestrutura do aço inoxidável duplex está descrita na **Figura 3.** Nota-se o bandeamento da ferrita e da austenita na direção de laminação. O ataque eletrolítico em solução de KOH foi utilizado para a diferenciação das fases α/γ. Esse ataque escurece a ferrita.

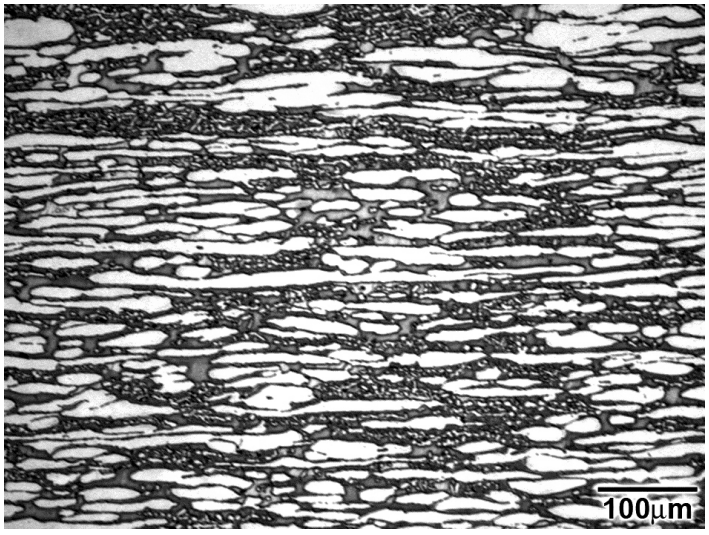

Figura 3 – Micrografia da seção transversal à laminação do aço inoxidável duplex UNS S32205 utilizado no experimento. Ataque eletrolítico em solução de KOH.

O tratamento térmico de envelhecimento dos corpos de prova foi realizado em um forno de indução a 850 °C, mantidos por 10 min e 20 min e resfriados em água com agitação. Os tempos de exposição à energia térmica foram estabelecidos para que fosse possível ocorrer as transformações isotérmicas descritas na **Figura 1**.

As curvas de polarização anódica foram obtidas com o uso do equipamento Solartron com eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e eletrodo auxiliar de tela de platina com dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm. Os eletrodos de trabalho foram obtidos com amostras de aço inoxidável UNS S32205 embutidos em baquelite, lixados e polidos com acabamento de 1 µm. A faixa de potencial foi de 0,25 V, ECS a 1,6 V, ECS com velocidade de varredura de 1 mV/s. O eletrólito utilizado foi água do mar sintética tipo II com pH de 8,2, cuja composição atendeu as normas ASTM D1141 e ASTM D1193 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001; 2003).

Após cada ensaio de polarização, os eletrodos de trabalho foram limpos no ultrassom por 10 min, secados com ar quente e analisados no microscópio óptico modelo Olympus BX51M sem ataque metalográfico para avaliação do tipo de corrosão. No caso de não se observar nenhum tipo de ataque, o mesmo exame foi feito em microscópio eletrônico de varredura (MEV/FIB) modelo Quanta 3D FEG da FEI Company, para confirmação da ausência de ataque.

Para a identificação de alguma possível fase no interior do material, as seções transversais dos eletrodos de trabalho foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura, utilizando detector de elétrons retroespalhados que diferencia a composição química pelo contraste de tons de cinza da imagem obtida. Essa característica revela a maior concentração de elementos pesados nas regiões mais claras da imagem.

3 Resultados e discussão

As curvas de polarização anódica do aço inoxidável duplex UNS S32205 com diferentes tempos de envelhecimento estão apresentadas na **Figura 4**. Nota-se que há diferenças entre as curvas do material sem envelhecimento e do material com envelhecimento a tempos diferentes.

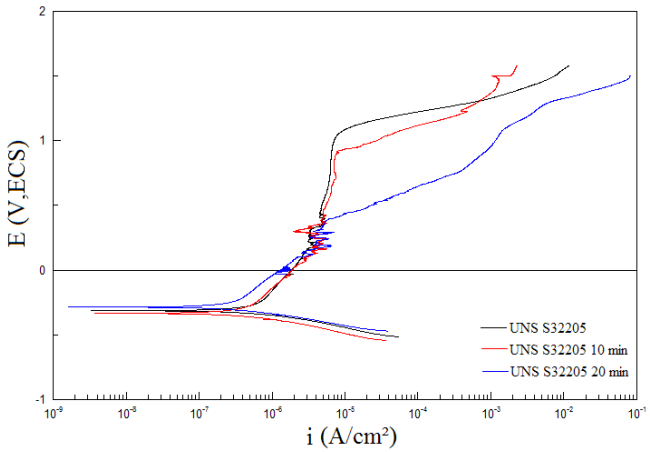

Figura 4 – Curvas de polarização anódica do aço inoxidável duplex UNS S32205 sem envelhecimento (curva preta), envelhecido por 10 min (curva vermelha) e por 20 min (curva azul) a 850 °C em solução de água do mar sintética a temperatura ambiente.

Pela **Figura 4**, pode-se observar que a curva de polarização do UNS S32205 sem envelhecimento, indicado em coloração preta, apresenta tendência de passivação em uma ampla faixa de potencial. O potencial de quebra, caracterizado pelo aumento da densidade de corrente, ocorre num valor da ordem de 1,05 V (ECS). Esse potencial é superior ao potencial de equilíbrio a partir do qual ocorre a decomposição da água ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$). De fato, para as condições do ensaio (água do mar sintética com pH 8,2, naturalmente aerado (pressão parcial de oxigênio igual a 0,2 atm)), o potencial de equilíbrio EO_2/H_2O pode ser calculada pela equação de Nernst, a saber:

$$E_{O_2/H_2O} = 1{,}228 + 0{,}0147\ p_{O_2} - 0{,}0591\ pH \qquad (1)$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1{,}228 + 0{,}0147.0{,}2 - 0{,}0591\ x\ 8{,}2 \qquad (2)$$

$$\boxed{E_{O_2/H_2O} = 0{,}747\ V\ (EH) = 0{,}506\ V\ (ECS)} \qquad (3)$$

Confirma-se assim, que de fato o potencial de quebra é de 0,54 V acima do potencial esperado para a ocorrência da decomposição da água.

Observando-se a superfície do eletrodo de trabalho sem envelhecimento após a polarização anódica no microscópio ótico, não se observou ataque. Por essa razão, foi feita exame em MEV/FIB que confirmou a ausência de ataque conforme mostra a **Figura 5**. Com esse resultado, pode-se afirmar que o aumento de corrente foi decorrente da reação de decomposição de água. Muito provavelmente, ao se atingir o potencial de equilíbrio EO_2/H_2O, a decomposição da água começou

a ocorrer, porém com velocidade muito baixa e aumentou com o aumento da polarização anódica até ser detectada pela curva. Essa baixa corrente deve ser decorrente da alta resistência à corrosão do aço duplex: a camada passiva formada sobre a liga deve ter polarizado a reação da decomposição da água.

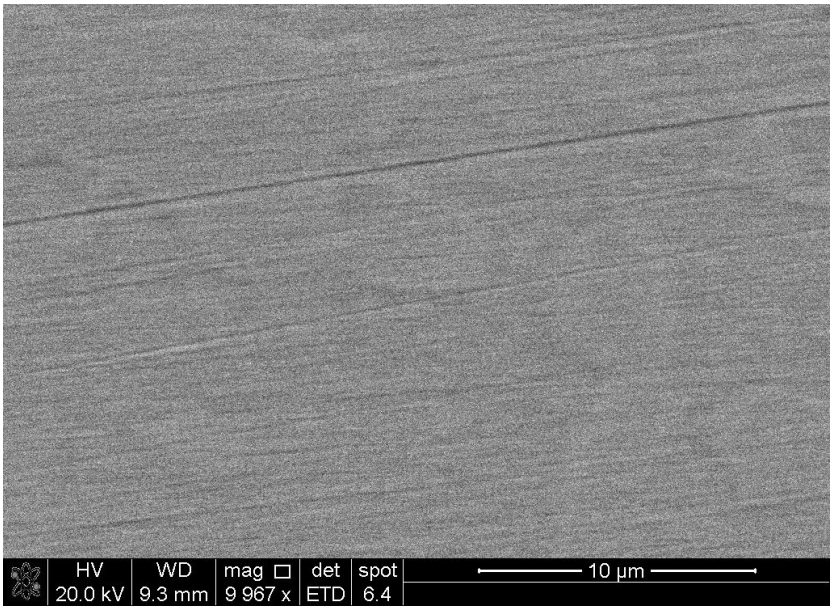

Figura 5 – Imagem de MEV/FIB do eletrodo de trabalho sem envelhecimento após a polarização anódica. Não se verifica ataque.

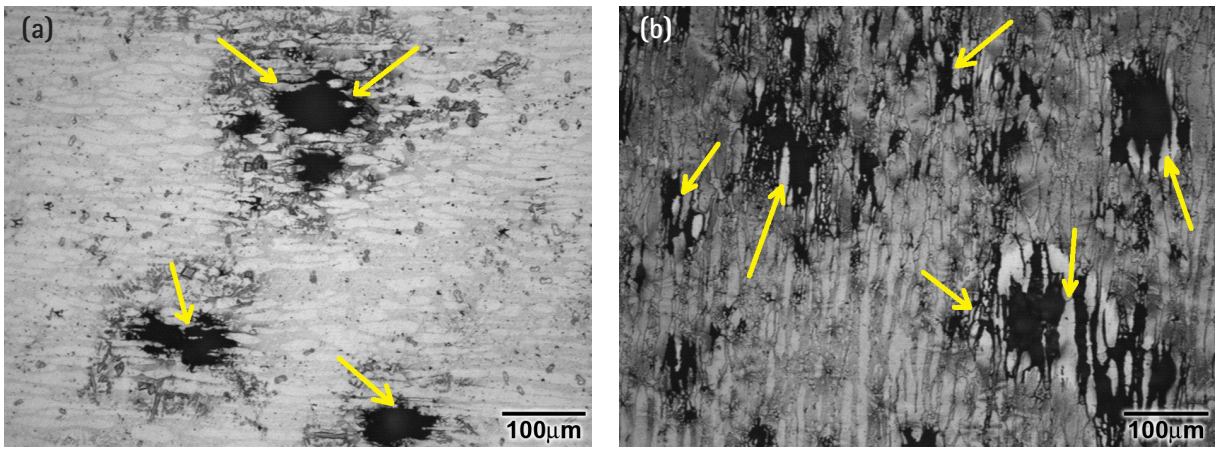

Figura 6 – Imagens de microscopia óptica do material envelhecido por 10 min (a) e por 20 min (b) logo após a polarização anódica. Sem ataque metalográfico.

A curva do eletrodo de trabalho envelhecido por 10 min, representado pela curva vermelha da **Figura 4**, também apresenta passivação, porém com uma faixa um pouco inferior ao do material sem envelhecimento. Nesse caso, o potencial de quebra ocorreu em 0,94 V (ECS), valor esse um pouco menor do que o potencial de quebra da liga sem envelhecimento, porém ainda superior ao potencial de equilíbrio EO_2/H_2O. A observação da superfície desse eletrodo de trabalho após a polarização mostrou ataque localizado (ver **Figura 6a**). No entanto, nada se pode afirmar sobre

qual foi a razão do aumento de corrente em 0,94 V (ECS): se foi a reação de decomposição da água ou se foi a quebra localizada da camada passiva. Para isso, dever-se-ia parar a polarização imediatamente após o potencial de quebra e manter esse potencial por um tempo e, depois, observar a superfície do eletrodo de trabalho. Como nesse estudo, o objetivo era somente verificar a influência do envelhecimento na curva de polarização, esse procedimento não foi adotado.

Para a curva do eletrodo envelhecido por 20 min (curva azul da **Figura 4**), o potencial de quebra ocorreu em 0,42 V (ECS). Esse potencial é um pouco inferior ao potencial EO_2/H_2O. Isso sugere que a quebra da camada passiva ocorreu já nas proximidades do potencial de quebra. O exame da superfície desse eletrodo de trabalho por microscopia óptica (**Figura 6b**) mostrou também ataque localizado com maior intensidade do que aquela observada no material envelhecido por 10 min.

Observando a **Figura 6**, verifica-se que o ataque localizado ocorreu na ferrita, podendo ser observado, nas bordas do local de ataque, ainda grãos de austenita (destacadas com setas que indicam os grãos de coloração branca, com a mesma morfologia dos grãos de austenita das regiões não atacadas). Isso mostra que os grãos de austenita resistem mais à corrosão. Além disso, é possível observar nas regiões sem ataque localizado que os contornos da ferrita/austenita ficaram evidenciados, sugerindo que pode ter ocorrido corrosão preferencial nessa região.

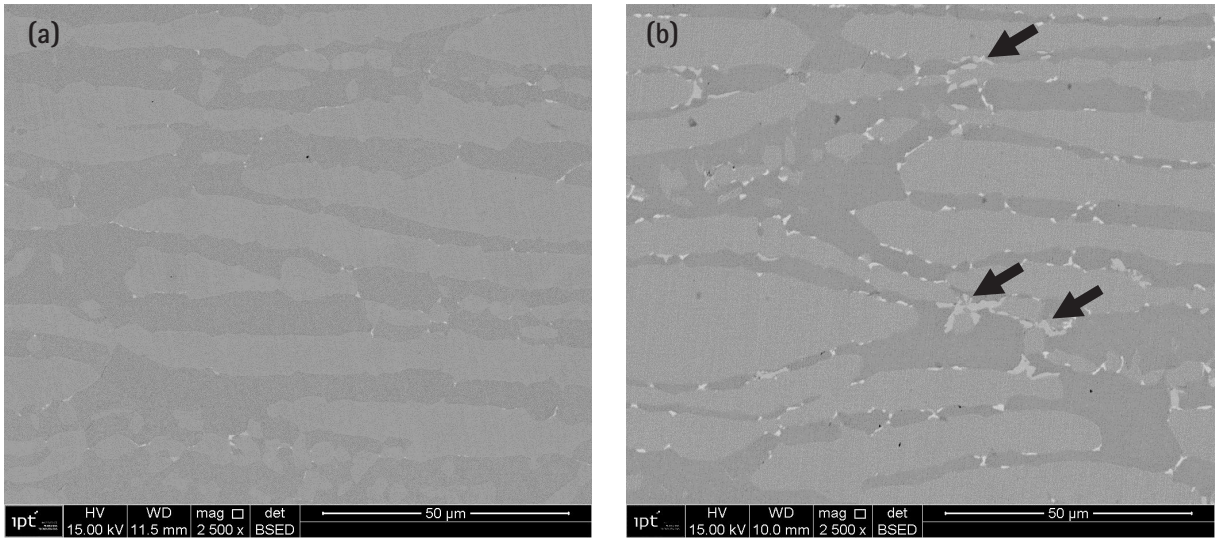

Figura 7 – Imagens de MEV/FIB utilizando feixe de elétrons retroespalhados nas seções transversais dos aços inoxidáveis duplex UNS S32205 com 10 min (a) e 20 min (b) de envelhecimento, antes da polarização.

Esses resultados mostram claramente que a liga tornou-se mais susceptível à corrosão após o envelhecimento, sendo essa susceptibilidade tanto maior quanto maior o tempo de envelhecimento. Para verificar a ocorrência de alterações microestruturais do material e a possível correlação delas com o ataque observado após a polarização, foram obtidas imagens de MEV/FIB das amostras

envelhecidas antes da polarização. A **Figura 7** mostra os resultados obtidos. Pode-se verificar a presença de uma fase mais clara nucleada nos contornos de grão ferrita/austenita (**Figuras 7a e 7b**), mais evidenciada na **Figura 7b**, que representa o material com maior tempo de envelhecimento. A coloração mais clara revela a presença de maiores concentrações de elementos pesados como o cromo e molibdênio, típicas de fase sigma. Chama-se a atenção da presença de algumas regiões com concentração maior de fase sigma. Esses resultados mostram que o envelhecimento causou a precipitação da fase sigma sendo a quantidade precipitada tanto maior quanto maior o tempo de envelhecimento.

Com as evidencias coletadas a partir das imagens de MEV/FIB e das micrografias da **Figura 6**, pode-se concluir que a polarização causou o ataque preferencial da fase sigma, tanto nos contornos de grão ferrita/austenita como de forma localizada que ocorreu em regiões de concentração de formação dessa fase.

Finalmente, cabe mencionar que a nucleação da fase sigma ocorreu de maneira relatada na literatura, porém, com menor cinética do que a observada no diagrama TTT, apresentado na **Figura 1**, pois segundo a isoterma de 850 °C, em 20 min seriam formados 10 % de fase sigma a partir da ferrita. Os resultados mostraram que a quantidade da fase sigma não passou dos 5 %, portanto possui menor taxa de transformação do que a indicada na literatura.

4 Conclusão

Esse trabalho mostrou que as curvas de polarização potenciodinâmicas associadas à observação da superfície do material após polarização é uma ferramenta adequada para avaliar a intensidade da conhecida ação deletéria da fase sigma no desempenho dos aços inoxidáveis duplex UNS S32205, podendo ser uma ferramenta útil para verificar a susceptibilidade à corrosão desse tipo de material submetido a tratamentos térmicos capazes de provocar a formação da fase sigma.

5 Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Corrosão e Proteção por proporcionar a realização dos ensaios de metalografia e polarização. Agradecemos também ao Laboratório de Processos Metalúrgicos, principalmente à Alzira Vicente de O. Correa, por auxiliar na operação do forno de tratamento térmico.

6 Referências

ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. London: John Wiley & Sons, Inc., 2009. p. 115–135.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1193**: standard specification for reagent water. West Conshohocken: ASTM International, 2001. p. 1-6.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1141**: standard practice for the preparation of substitute ocean water. West Conshohocken: ASTM International, 2003. p. 1-3.

BAIN, E. C.; GRIFFITHS, E. Introduction to the iron-chromium-nickel alloys. **Trans. AIME**, v. 75, p. 166–213, 1927.

BARDAL, E. **Corrosion and Protection**. Manchester: Springer, 2004. p. 53–65.

BERGMAN, B. G.; SHOEMAKER, D. P. The Space Group of the σ-FeCr Crystal Structure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 4, p. 515, 1951.

BHATTACHARYA, A.; SINGH, P. M. Electrochemical behaviour of duplex stainless steels in caustic environment. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 71–81, 2011.

FRANKEL, G. S. **Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection**. Material Park: ASM International, 2003. v. 13A, p. 42–60.

GUNN, R. N. **Duplex stainless steels**: microstructure, properties and applications. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 1997. p. 1–49.

JOUBERT, J. M. Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 3, p. 528–583, 2008.

KOCIJAN, A; DONIK, C.; JENKO, M. The Corrosion Behaviour of Duplex Stainless Steel in Chloride Solutions Studied by Xps. **Materiali in Tehnologije**, v. 43, n. 4, p. 195–199, 2009.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering** A, v. 444, n. 1–2, p. 271–276, 2007.

WAGNER, C. Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures. **Corrosion Science**, v. 5, n. 11, p. 751–764, 1965.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003. p. 38–94.