

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Comportamento em Corrosão Do Aço Inoxidável Dúplex ASTM A890 Gr5A Solubilizado, Laminado A Quente E Conformado Por Spray

Silvio R. F. Batista^a, Antônio Itanajé C. Silva^b, Valdemar S. Leal^c, Gedeom S. Reis^d, Rubens S. Gonçalves^e, Raimundo N. B. Oliveira^f, Maria P. S. S. Teixeira^g

Abstract

The pitting corrosion susceptibility of a ferritic-austenitic microstructure of duplex stainless steels was studied in exposure to environments similar to synthetic seawater containing high chloride concentration. The potentiodynamic anodic polarization technique was used to determine the pitting and selective dissolution potentials as well as the susceptibility to pitting corrosion. The potentiodynamic anodic polarization curves exhibit approximately equal values of the pitting and selective dissolution potential to the solubilized, laminate and spray shaped microstructures. Scanning electron microscopy (SEM) identified that the pit nucleation and growth occurred preferably at the α/γ interfaces.

Keywords: duplex stainless steel, microstructure, environment, polarization, corrosion.

Resumo

A suscetibilidade à corrosão por pite de uma microestrutura ferrítica-austenítica de um aço inoxidável dúplex foi estudada exposta em um ambiente similar a água do mar sintética contendo altas concentrações de cloretos. A técnica de polarização anódica potenciodinâmica foi utilizada para determinar os potenciais de pite e de dissolução seletiva bem como a suscetibilidade à corrosão por pite. As curvas de polarização anódica potenciodinâmica mostraram valores aproximadamente iguais dos potenciais de pite e de dissolução seletiva das microestruturas solubilizada, laminada a quente e conformada por spray. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) identificou que a nucleação e crescimento dos pites ocorreu preferencialmente nas interfaces α/γ .

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex, microestrutura, ambiente, polarização, corrosão.

^aDSc, Engenheiro Mecânico – IFMA

^bMSc, Engenheiro Eletricista – IFMA

^cDSc, Engenheiro Mecânico – IFMA

^dDSc, Engenheiro Mecânico – IFMA

^eDSc, Engenheiro Mecânico – IFMA

^fDSc, Engenheiro Metalúrgico – IFMA

^gDSc, Engenheira Mecânica – IFMA

Introdução

A microestrutura de duas fases dos aços inoxidáveis duplex, em torno de 50% ferrita- α e 50% austenita- γ e sua composição química nominal com altos teores de cromo (Cr) e molibdênio (Mo) permite uma combinação de excelentes propriedades mecânicas e alta resistência à corrosão segundo Jimenez et al⁽¹⁾. A combinação destas propriedades rendem aos aços inoxidáveis duplex crescente interesse para sua aplicação nas indústrias de petróleo, química, produção de petróleo (offshore) e de energia elétrica para o uso deste material observando sua alta resistência e tenacidade em combinação com resistência à corrosão e corrosão sob tensão. Os aços inoxidáveis duplex são comumente usados como uma liga tratada, fundida e soldada. May et al⁽²⁾ mostraram, que quando estes materiais são envelhecidos na faixa de temperaturas intermediárias de 270°C a 520°C eles são sujeitos a perderem suas propriedades de resistência e resistência à corrosão. Um número de componentes usados nas indústrias nucleares e extração de petróleo, exemplos carcaças de bombas e de válvulas, dutos, etc., são feitas de aços inoxidáveis fundidos e neste caso a precipitação de fase sigma, ocorre durante uma taxa de resfriamento lento, afetando consideravelmente a resistência à corrosão por pite. Quando o valor do número equivalente de resistência ao pite, $[PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N)]$, é superior a 40 (promovido pelos altos teores de Cr e Mo), os aços inoxidáveis duplex apresentam alta resistência à corrosão por pite segundo Nilsson⁽³⁾. O presente trabalho discute o comportamento da corrosão localizada por pite do aço inoxidável duplex ASTM A890 Gr5A processado por solubilização, laminação a quente e conformação por spray, exposto em ambientes similares à água do mar, onde a concentração de cloreto pode ser muito alta.

Procedimento experimental

O material estudado neste trabalho é uma liga ASTM A890 Gr5A, que é um aço inoxidável super duplex com microestrutura α/γ . A composição química nominal desta liga fundida é mostrada na Tab. (1). As curvas de polarização potenciodinâmicas cíclicas foram obtidas de acordo com a norma ASTM G 61⁽⁴⁾, para medida da susceptibilidade à corrosão localizada por pite. Foram preparadas amostras do material laminado a quente a 1050 °C, solubilizado a 1100°C por 1h seguido de resfriamento rápido em água e conformado por spray em atmosfera de nitrogênio. A superfície de contato das amostras com a solução eletrolítica foi de 1cm² como recomendado pela norma ASTM G 5⁽⁵⁾. Os testes de corrosão foram conduzidos em água do mar sintética (eletrolito) com concentração de íons cloretos de 2x10⁴ mg/L, obtida de acordo com a norma ASTM D 1141⁽⁶⁾. A temperatura da solução foi de 25 °C e o pH igual a 8. O eletrodo de trabalho (amostra) foi imerso na solução de cloretos 10min antes da varredura do potencial a uma taxa de 1,0 mV/s. Apesar da norma ASTM G 61⁽⁴⁾ nos itens 6.7 e 6.9 recomendar a imersão por 1h antes da varredura do potencial os vários testes feitos mostraram resultados bastante semelhantes sem qualquer diferença significativa. Até porque, a técnica de polarização potenciodinâmica não é recomendada para a determinação do potencial de pite, porque impõe valores de potências (dE) que podem ou não ultrapassar o valor real do potencial de pite (é um processo não espontâneo, ou seja, é termodinamicamente irreversível). A técnica recomendada para a determinação do potencial de pite é a polarização potencioestática. A diferença entre estas duas técnicas pode atingir variações de potencial de até E=200mV.

Tabela 1 – Composição química do material sob estudo (% de massa)

Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Nb	C	N	Cu	Fe
24,81	7,52	0,62	0,76	4,05	0,062	0,023	0,30	0,176	61,517

Resultados e discussões

A Figura 1 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas das microestruturas solubilizada, laminada a quente e conformada por spray. Todas as curvas são semelhantes, apresentam um padrão típico de curvas de polarização de aços inoxidáveis em ambientes contendo cloretos, segundo Sedriks⁽⁷⁾. Uma região ativa onde ocorre a formação, estabilização e crescimento do filme passivo, uma região passiva onde o filme permanece intacto e uma região de transpassivação onde o filme é danificado e ocorre a corrosão da liga.

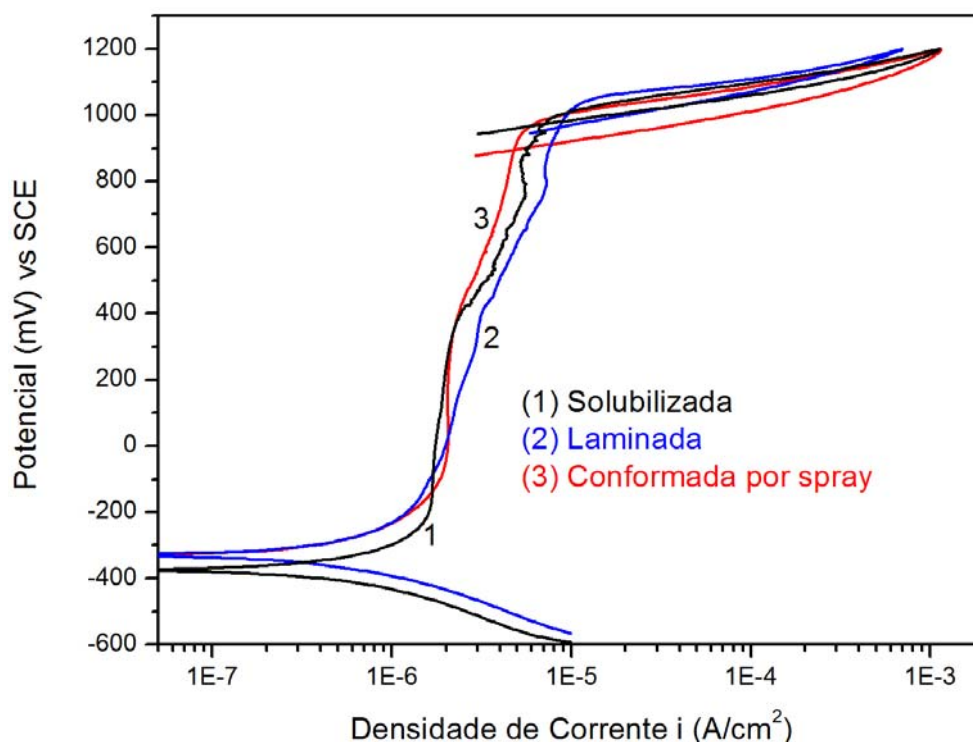


Figura 1 – Curvas de polarização das três microestruturas, obtidas em água do mar sintética a uma temperatura $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=8$.

Em todas as curvas, pode ser notado que o filme passivo formado sobre a liga ASTM A890 Gr5A é protetor a partir de um valor de potencial de aproximadamente -380 mV até 400 mV para as três microestruturas, solubilizada, laminada a quente e conformada por spray. Depois deste potencial as microestruturas permitem corrosão a uma taxa relativamente baixa, caracterizada pela pequena variação da densidade de corrente (inclinação do trecho vertical

das curvas). Acima do potencial de aproximadamente 1000 mV a transpassivação ocorre nas três curvas caracterizada pela brusca variação da densidade de corrente (trecho horizontal das curvas). Nestes aços, o aumento brusco da densidade de corrente a altos potenciais pode ocorrer devido três fatores: a) Quebra ou rompimento do filme passivo quando expostos em ambientes halogenados (cloro, flúor, iodo, bromo, etc.), de acordo com a norma ASTM G 61⁽⁴⁾, b) Dissolução do filme passivo quando exposto em ambientes sulfurosos (H_2SO_4), de acordo com a norma ASTM G 5⁽⁵⁾ e c) Evolução de oxigênio devido à decomposição da água sob potenciais superiores a 1200 mV quando o ensaio é controlado por potencial (método potenciostático) ou sob correntes superiores a 5 mA ($5 \times 10^3 \mu\text{A}$) quando o ensaio é controlado por corrente (método galvanostático). Os resultados da Figura 1 (curvas de polarização) mostram que quando as varreduras atingiram o valor do potencial de 1200mV e da correspondente corrente de 1 mA (10^{-3}A) foi feito a reversão do potencial, concordante com as normas ASTM G 61⁽⁴⁾ e ASTM G 5⁽⁵⁾. Assim, atribui-se que as três microestruturas permitem corrosão a uma taxa significativamente alta quando a varredura do potencial atinge valores superiores a aproximadamente 1000 mV. O processo de corrosão na faixa de potencial de 400 mV até aproximadamente 1000 mV, é apenas seletiva e preferencial nas interfaces α/γ como indica a Figura 2. Para valores de potencial acima de 1000 mV, o processo de corrosão é seletiva nas interfaces α/γ e por pite dentro da matriz ferrita (α) como indicado na Figura 3. Segundo a norma ASTM G 5⁽⁵⁾, item 5.11.3, no método potenciodinâmico, usa-se uma taxa de varredura de potencial dinâmico e registra-se a corrente continuamente com a mudança do potencial desde o potencial de corrosão até +1,6V SCE.

No potencial de pite (E_P), o acentuado aumento da densidade de corrente é devido à nucleação e o crescimento dos pites estáveis, e o tamanho da área do laço de histerese, o qual está relacionado com a susceptibilidade ao pite (S_P), é devido a maior quantidade dos pites que nucleiam, se estabilizam e crescem. Os pites estabilizados e desenvolvidos são repassivados quando o potencial reversível atinge o valor do potencial de repassivação (E_R), ponto de interseção da curva logo abaixo do potencial de pite, em torno de 100 mV de um potencial para o outro. Segundo Szklarska-Simialowska⁽⁸⁾, isto ocorre porque, a partir do potencial de 400mV, o filme passivo perde resistência elétrica, e permite a difusão iônica mesmo que de forma muito lenta segundo Frankel⁽⁹⁾.

As Figuras 2 e 3 mostram os processos de corrosão seletiva e pite.

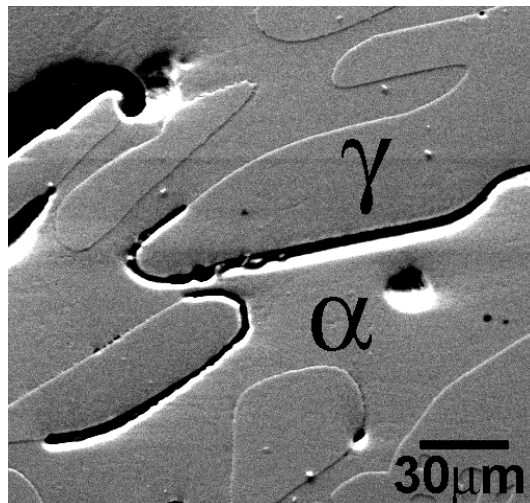


Figura 2 – Microestrutura solubilizada.

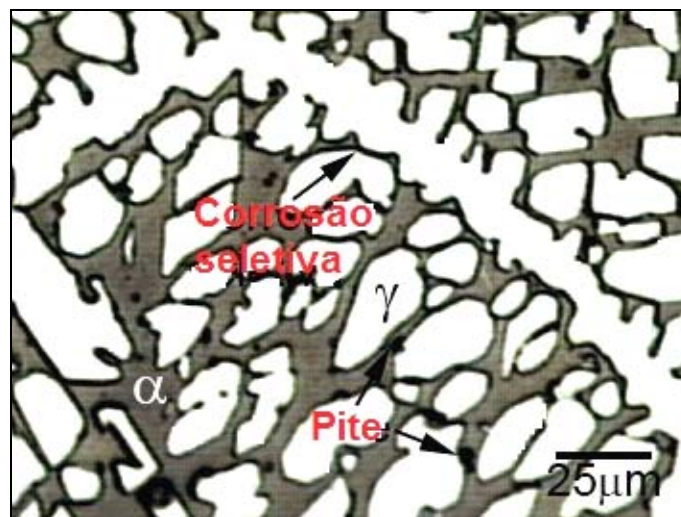


Figura 3 – Microestrutura conformada por spray.

Conclusões

Nos processos de solubilização, laminação a quente e conformação por spray, do aço inoxidável dúplex ASTM A890 Gr5A, as microestruturas obtidas são bastante semelhantes, exibem as fases α e γ bem definidas.

Como resultado das significativas semelhanças microestruturais, o comportamento eletroquímico (de corrosão) das três microestruturas, obtidas pelos processos de solubilização, laminação a quente e conformação por spray, são bem semelhantes e exibem excelente resistência à corrosão em ambiente salino.

Referências

- (1) JIMENEZ, J. A., CARSI, M., RUANO, O. A., PENALBA, F., **Characterization of a δ/γ duplex stainless steel**, Journal of Materials Science, 2000, 35, pp. 907-915.
- (2) MAY, J. E., SOUSA, C. A. C., AND KURI, S. E., **Aspects of anodic behaviour of duplex stainless steels aged for long periods at low temperatures**, Corrosion Science., 2003, vol. 45, pp. 1395-1403.
- (3) NILSSON, J. O., **Super duplex stainless steel**, Science and Technology, vol. 8, pp. 685-99, 1992.
- (4) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 61. **Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys**, 1991. vol. 03.02. p. 223-227.
- (5) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G 5. **Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements**, 1991, vol, 03.02, p. 73-79.
- (6) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D 1141: **Standard Specification for Substitute Ocean Water**, 1991, vol. 11.01, p. 423-424.
- (7) SEDRICKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steel**, New York: Wiley-Interscience Publications, 2 ed. 1996. 437 p.
- (8) SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. **Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film**. Corrosion Science, vol. 44, p. 1143-1149, 2002.
- (9) FRANKEL, G. S. **Pitting corrosion of metals; a summary of the critical factors**. Journal of the Electrochemical Society, vol. 145, n. 6, p. 2186-2198, 2002.