INTERCORR 2014 ABRACO
Hotel Praia Centro – Fortaleza/CE
19 a 23 de Maio

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).

Aplicação de ensaios eletroquímicos na avaliação da resistência à corrosão do aço duplex SAF 2205 solubilizado

Maria E. R. Cronemberger[a], Sandra Nakamatsu[b], Renato de Mendonça[b], Juliete Pereira[c], Neide A. Mariano[d], Carlos A. Della Rovere[e], Sebastião E. Kuri[e]

Abstract

The formation of intermetallic phases in duplex stainless steels is a crucial point in its performance by changing its properties. For example, the formation of sigma phase in duplex steel is responsible for increase fragility and decrease corrosion resistance due to consumption of chromium and molybdenum in solid solution leading to depletion of those elements in the matrix. This study investigated the corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel as-cast after solution annealing treatment at 1100 °C for 14.400 s, varying the cooling rate. The objective was to evaluate the correlation between cooling condition, microstructural changes and corrosion resistance based on cyclic potentiodynamic polarization tests and double loop – electrochemical potentiokinetic reactivation (DL-EPR) measurements. The results showed a significant reduction in corrosion resistance in sample slowly cooled, that presented an increase of the depletion degree of Cr (Qr / Qa), resulting from the sigma phase formation.

Keywords: duplex stainless steel, corrosion, electrochemical measurements.

Resumo

A formação de fases intermetálicas secundárias em aços inoxidáveis duplex é um ponto crucial no desempenho desses aços, alterando as suas propriedades. Por exemplo, a formação da fase sigma no aço duplex é responsável pelo aumento da fragilidade e pelo decréscimo da resistência à corrosão do aço devido ao consumo de molibdênio e cromo em solução sólida, provocando o empobrecimento destes elementos na matriz. Este trabalho investigou a resistência à corrosão do aço duplex SAF 2205 na condição bruta de solidificação após tratamento térmico de solubilização a 1100 °C por 14.400 s em que se variou a taxa de resfriamento. O objetivo foi avaliar a correlação entre a condição de resfriamento, as mudanças microestruturais decorrentes e a resistência à corrosão do aço através de ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica cíclica e de reativação potenciocinética de duplo ciclo (DL-EPR). A partir dos resultados observou-se uma redução significativa na resistência à corrosão na amostra resfriada lentamente, para a qual ficou evidenciado o aumento do grau de depleção de Cr (Qr / Qa), decorrente da formação da fase sigma.

Palavras-chaves: aço inoxidável duplex, corrosão, ensaios eletroquímicos.

[a] Doutoranda, Ciência e Engenheira de Materiais – Universidade Federal de São Carlos.
[b] PhD, Física – Universidade Federal de Alfenas – Poços de Caldas.
[c] Bacharel, Ciência e Tecnologia – Universidade Federal de Alfenas – Poços de Caldas.
[d] PhD, Engenharia Metalúrgica – Universidade Federal de Alfenas – Poços de Caldas.
[e] PhD, Engenharia Metalúrgica – Universidade Federal de São Carlos.

Introdução

Devido às adições de elementos de liga, a microestrutura dos aços inoxidáveis duplex é potencialmente instável, podendo ocorrer precipitação de fases intermetálicas durante a solidificação da liga, tratamentos térmicos, processos de soldagem, ou mesmo devido ao envelhecimento durante o seu uso (1, 2, 3). A presença de fases intermetálicas compromete as propriedades do aço, pois provoca uma distribuição diferenciada dos elementos de liga, resultando na deficiência desses elementos na matriz em regiões adjacentes (1, 2, 4, 5, 6).

Neste sentido, as técnicas eletroquímicas são amplamente usadas para avaliar a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, pois fornecem ferramentas para estudo dos mecanismos de corrosão e dados sobre a cinética das reações envolvidas no processo corrosivo (7).

Através da polarização potenciodinâmica cíclica (em soluções contendo cloretos) é possível determinar os principais parâmetros da corrosão, como o potencial de proteção (repassivação), potencial de pite e potencial de corrosão. Adicionalmente, por meio de ensaios de reativação eletroquímica potenciocinética (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation, EPR) é possível avaliar a influência da precipitação de fases intermetálicas na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, fornecendo informações sobre o empobrecimento em cromo em regiões de contornos de grão e ataque por corrosão generalizada (8, 9).

Como o processo de transformação de fases, em geral, é conduzido pela difusão, o tratamento de solubilização é empregado em temperaturas acima de 1050°C para a decomposição de precipitados e solubilização dos elementos na matriz do aço (1, 10). Os efeitos da temperatura de solubilização têm sido largamente discutidos (1, 6, 11, 12), entretanto, ainda existem questões motivadoras com relação à influência do resfriamento empregado.

A taxa de resfriamento é um parâmetro determinante que pode afetar as variáveis de tempo e temperatura durante um tratamento térmico ou exposição a condições de trabalho. Durante um resfriamento lento as fases formadas durante o tratamento podem continuar evoluindo, assim como também novas transformações podem ocorrer quando domínios de temperaturas menores são atravessados (13).

Neste trabalho foram investigados os efeitos de diferentes formas de resfriamento na microestrutura e na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex SAF 2205, solubilizado a partir da condição bruta de solidificação, por meio de ensaios eletroquímicos e outras técnicas de caracterização.

Metodologia

O material investigado foi o aço inoxidável duplex SAF 2205, cuja composição, obtida por espectrometria de emissão atômica por plasma induzido, é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química (% em peso) do aço SAF 2205 como recebido.

Elemento	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S
SAF 2205	22,21	5,40	3,15	0,178	0,015	0,76	0,45	0,020	0,005

Amostras do aço foram solubilizadas à temperatura de 1100 °C por 14.400 s. Após a solubilização, cada amostra foi resfriada de maneira distinta: em água (resfriamento rápido), ao ar (moderado) ou forno (lento).

Os ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica cíclica e de reativação potenciodinâmica de duplo loop (DL-EPR) foram realizados utilizando-se um potenciostato da marca Metrohm, modelo Autolab/PGSTART302, conectado a uma célula eletroquímica típica de três eletrodos, sendo o contra-eletrodo de platina, o eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e o eletrodo de trabalho construído com amostras do aço SAF 2205.

Os eletrodos de trabalho foram confeccionados a partir do embutimento das amostras em resina de poliéster, após o estabelecimento do contato elétrico. A preparação das amostras compreendeu o lixamento com lixas d'água de granulometrias variando entre 180 mesh e 600 mesh. As áreas dos eletrodos de trabalho foram de aproximadamente 0,8 cm^2. Foi realizado um mínimo de três réplicas das medidas eletroquímicas para cada amostra, para assegurar uma boa reprodutibilidade.

Para a obtenção das curvas de polarização (14), foi utilizada solução naturalmente aerada de meio marinho sintético com concentração de 60.000 mg/L de Cl^-, em temperatura ambiente (15). Após a imersão, as amostras foram submetidas a condições de circuito aberto até o alcance de um potencial de estado estacionário, sendo este valor de potencial considerado o potencial de circuito aberto (EOC). A velocidade de varredura do potencial foi mantida constante e igual a 1 mV/s, a partir de um potencial de 200 mV abaixo de EOC até um potencial de 1.200 mV acima de EOC, a partir do qual o sentido da varredura foi alterado para a direção catódica.

O grau de depleção de Cr foi avaliado em termos da relação de cargas *Qr/Qa x 100* em combinação com a observação da microestrutura por microscopia óptica (MO) após as medidas. O valor de *Qa* foi obtido a partir da curva de polarização na direção anódica e está diretamente ligado com as cargas de toda a superfície da amostra, enquanto o de *Qr* está associado às cargas das regiões empobrecidas em Cr suscetíveis à corrosão e seu valor é obtido a partir da curva de polarização na direção catódica (16).

As análises de difração de raios X (DRX) foram feitas em um difratômetro AXS Analytical X-Ray Systems Siemens D5005, utilizando radiação de Cu Kα, com varredura no intervalo de $5° \leq 2\theta \leq 90°$, com passo de 0,033 °/s.

Resultados e discussão

As micrografias das amostras após o tratamento de solubilização, em que foram empregados os resfriamentos rápido, moderado e lento, são apresentadas na Figura 1. Observaram-se, nas imagens, ilhas de austenita (fase clara) em uma matriz ferritíca (fase escura) do aço duplex. A austenita apresentou-se principalmente em forma alongada e em precipitados que ocupam o interior e os contornos de grão da ferrita.

A diminuição da taxa de resfriamento, aparentemente, favoreceu a obtenção de uma microestrutura com distribuição mais homogênea, além de um aumento da fração volumétrica da fase de austenita. Adicionalmente, o resfriamento lento favoreceu a precipitação da fase sigma, evidenciado na Figura 1(c).

A porcentagem em volume das fases austenita e ferrita, determinada por microscopia óptica quantitativa, é apresentada na Figura 2. Notou-se que, com a redução da taxa de resfriamento houve aumento da fração volumétrica de austenita e simultânea redução da fração de ferrita. Isso sugere que o resfriamento rápido promoveu a retenção da ferrita, enquanto que o resfriamento lento permitiu a continuação dos processos de transformação de fase.

As curvas de polarização potenciodinâmica cíclica em solução de meio marinho sintético, com concentração de 60.000 mg/L de Cl^-, são apresentadas na Figura 3. Para uma melhor comparação, as curvas foram sobrepostas e os parâmetros eletroquímicos, obtidos através destas curvas, apresentados na Tabela 2.

Os potenciais de corrosão e de pite das amostras resfriadas de forma rápida (em água) e moderada (ao ar) não apresentaram variações significativas. Porém, o potencial de proteção da amostra resfriada moderadamente foi cerca de 80% menor, indicando que o processo de repassivação do aço foi dificultado, situação em que o crescimento dos pites é favorecido. Este fato pode ser explicado pelo decréscimo da fração volumétrica da fase ferrita no aço nessa condição, pois a ferrita possui maior concentração de elementos responsáveis pelo processo de repassivação.

Para as amostras resfriadas lentamente (em forno), observou-se que os potenciais de corrosão, de pite e de proteção foram menores em relação aos valores apresentados pelas demais amostras. Neste caso, a quebra da passividade ocorreu em potenciais muito inferiores aos potenciais de pite das amostras resfriadas rápida e moderadamente. Esta limitação da passividade e o decréscimo dos potenciais de corrosão e de proteção podem ser atribuídos à precipitação de fase sigma, evidenciada pelas análises de DRX, apresentadas na Figura 4. Apenas nos espectros de difração da amostra solubilizada por 14.400 s com resfriamento lento (em forno) foi possível constatar a presença da fase sigma (σ).

Por ser uma fase comumente rica em cromo, a formação da fase sigma, proveniente da decomposição da fase ferrita, provoca o empobrecimento desse elemento nas regiões subjacentes, tornando estas regiões mais susceptíveis à corrosão (5, 6, 17, 18). Sua formação ocorre inicialmente nas interfaces ferrita/austenita e/ou nos contornos de grãos da ferrita (2, 19) e, portanto, a sensitização do aço ocorre principalmente nessas regiões.

A Figura 5 apresenta as curvas resultantes dos ensaios de DL-EPR, utilizados para avaliar o grau de depleção de cromo. Através da análise das curvas, notou-se a formação de dois picos distintos, de maneira discreta durante a reativação e de maneira acentuada na ativação. Este comportamento pode ser atribuído à corrosão seletiva das fases presentes, ferrita e austenita. O pico de menor potencial corresponde ao da fase ferrita e o de maior potencial ao da fase austenita (20). Sendo assim, foram consideradas na avaliação do grau de depleção de cromo das amostras, as áreas sob as curvas, por haver dois valores de máxima densidade de corrente.

Para a amostra resfriada rapidamente (em água) não foi observado pico da densidade de corrente de reativação. A razão entre Qr e Qa é reduzida ($0,5 \pm 0,1$), ou seja, o grau de depleção de cromo da amostra é bastante limitado, o que permite considerar que o material nessa condição não sofreu sensitização. Por outro lado, foi observado um discreto pico de densidade de corrente na reativação para a amostra resfriada moderadamente (ao ar), enquanto que para a

amostra resfriada lentamente o pico é bastante evidente. Entre estas amostras, houve um aumento do grau de depleção de cromo de (7,1 ± 1,0) para (26,7 ± 2,9), indicando que a formação de regiões empobrecidas em Cr, em decorrência da formação da fase sigma, é bastante deletéria no que se refere à resistência à corrosão.

As superfícies das amostras analisadas, após o ensaio de DL-EPR, são apresentadas na Figura 6. Notou-se que na amostra resfriada rapidamente nenhum ataque significativo da fase ferrita é evidenciado, o que confirma a ausência de regiões empobrecidas em cromo. Já na amostra resfriada moderadamente, os limites dos grãos de ferrita apresentam indícios de ataque, justificando o discreto aumento do grau de depleção em cromo observado nos resultados dos ensaios de DL-EPR. Para a amostra resfriada lentamente (em forno), foram observados a presença da fase sigma e o ataque acentuado da fase ferrita, tanto no seu interior como na interface com a fase austenita, demonstrando que tais regiões foram empobrecidas em cromo. A fase austenita não mostrou nenhuma dissolução aparente para quaisquer das amostras.

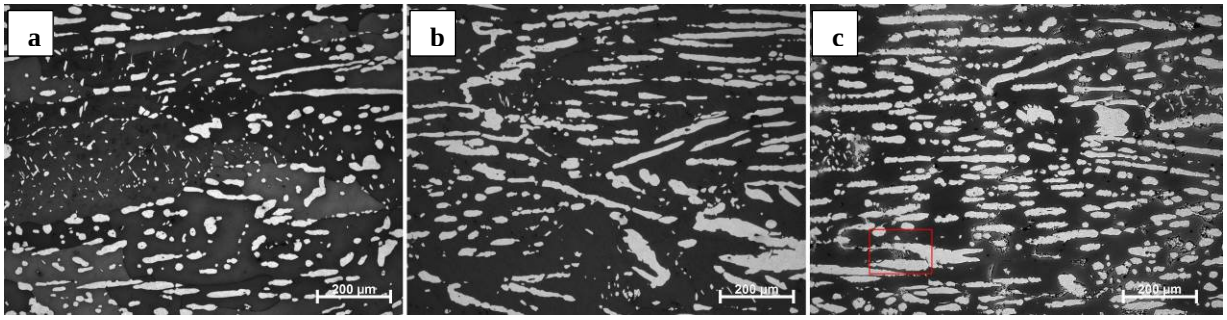

Figura 1 – Micrografias do aço SAF 2205 solubilizado a 1100°C por 14.400 s e resfriado (a) rapidamente, (b) moderadamente e (c) lentamente.

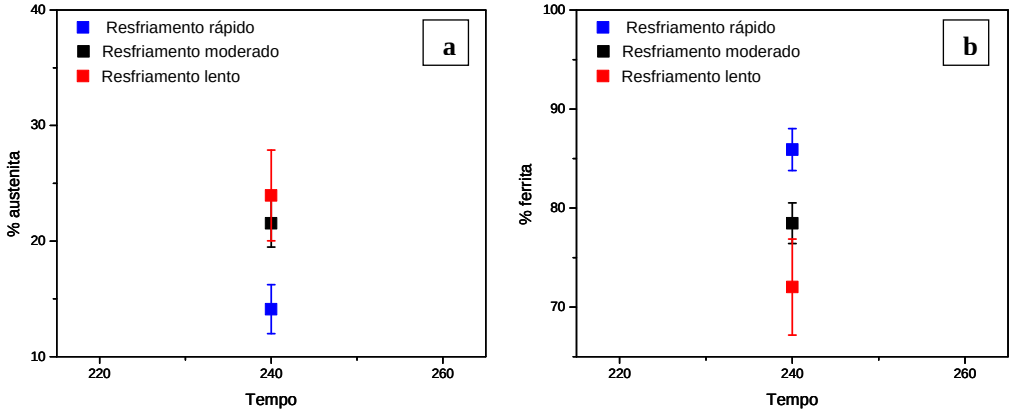

Figura 2 – Fração volumétrica de (a) austenita e (b) ferrita no aço SAF 2205 após o tratamento de solubilização a 1100 °C por 14.400 s.

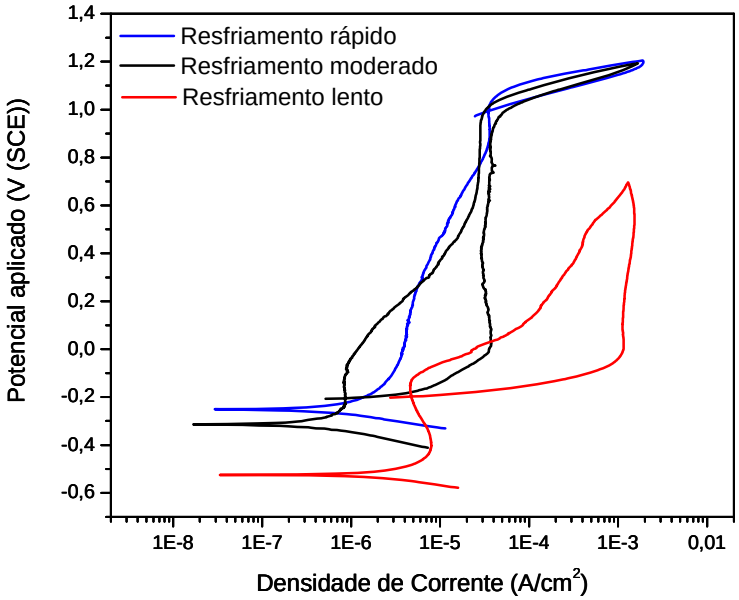

Figura 3 – Curvas de Polarização potenciodinâmica cíclica do aço SAF 2205 em solução de meio marinho sintético com concentração de 60.000 mg/L.

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos, obtidos em solução de meio marinho sintético (60.000 mg/L de Cl^-), do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado a 1100 °C.

Tempo de solubilização/resfriamento	E_{corr} (V)	E_{pite} (V)	E_{prot} (V)
14.400 s/rápido	-0,2513	1,0841	0,9944
14.400 s/moderado	-0,3080	1,0242	-0,2054
14.400 s/lento	-0,5247	0,4978	-0,1982

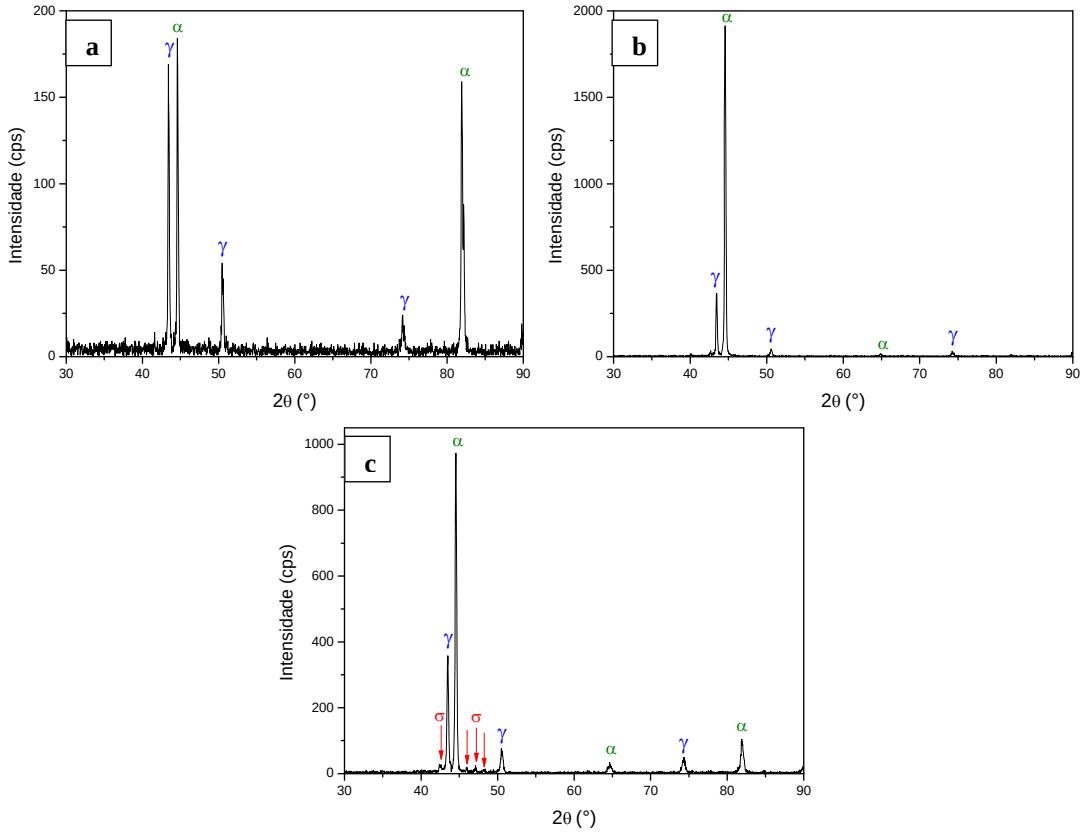

Figura 4 – Espectros das análises de DRX do aço SAF 2205 solubilizado a 1100 °C por 14.400 s, resfriado (a) rapidamente, (b) moderadamente e (c) lentamente.

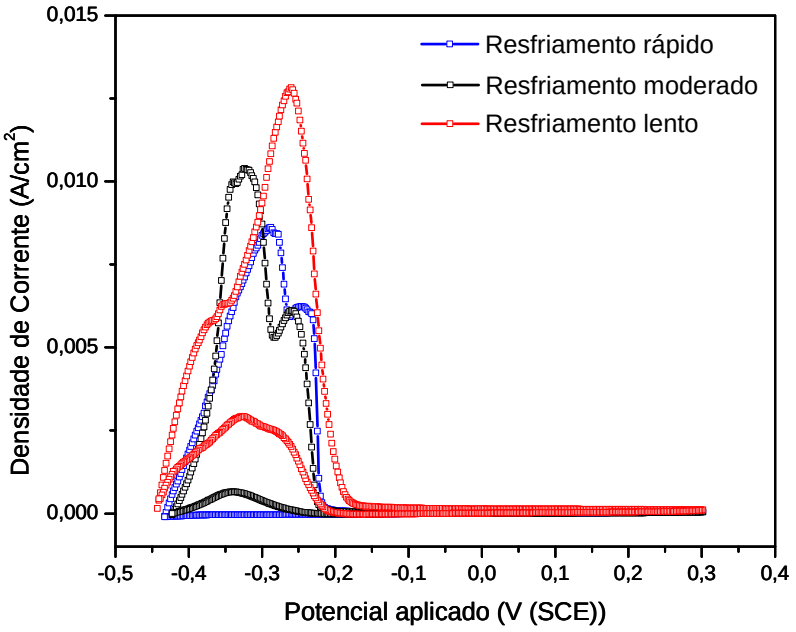

Figura 5 – Curvas DL-EPR em solução de 0,5mol/Lde H2SO4 + 0,001 mol/L de tioacetamida do aço SAF 2205 solubilizado e resfriado em diferentes condições.

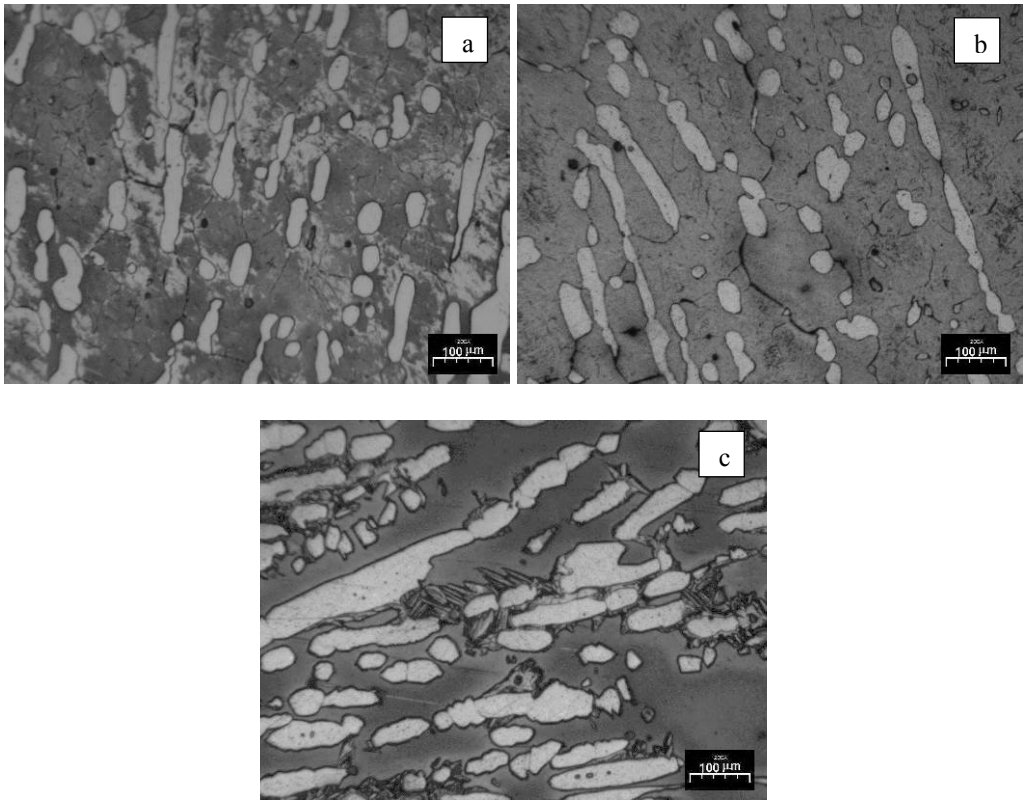

Figura 6 – Micrografias ópticas da superfície das amostras do aço SAF 2205 solubilizado a 1100 °C por 14.400 s e resfriado (a) rápida, (b) moderada e (c) lentamente, após ensaios de DL-EPR em solução de 0,5 mol/L de H2SO4 + 0,001 mol/L de tioacetamida.

Conclusões

A aplicação de ensaios eletroquímicos, além das demais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, permitiu concluir que a resistência à corrosão do aço SAF 2205 é influenciada pela forma de resfriamento empregada após o tratamento térmico de solubilização. A suscetibilidade à corrosão do aço aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento, como consequência da precipitação da fase sigma, cuja cinética é favorecida no resfriamento lento, e do consequente aumento do grau de depleção de cromo, tanto no interior como na interface ferrita/austenita.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro das agências de fomento: CAPES, CNPQ, FAPEMIG e FAPESP.

Referências bibliográficas

(1) KASHIWAR, A.; VENNELA, N.P.; KAMATH, S.L.; KHATIRKAR, R.K. Effect of solution annealing temperature on precipitation in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization** 74, p.55-63, 2012.

(2) ESCRIBA, D. M. et al. Intermetallic Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels during High Temperature Exposition. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 478-484, 2010.

(3) MARTINS, M.; FORTI, L. R. N. Effect of aging on impact properties of ASTM A890 Grade 1C super duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 162–166, 2008.

(4) ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, p. 51-57, 2008.

(5) SATHIRACHINDA, N.; PETTERSSON, R.; PAN, J. Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. **Corrosion Science** 51, p.1850-1860, 2009.

(6) TAN, H.; WANG, Z.; JIANG, Y.; HAN, D.; HONG, J.; CHEN, L.; JIANG, L.; LI, J. Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0 M NaCl. **Corrosion Science** 53, p. 2191-2200, 2011.

(7) RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle.** São Paulo: Hermus, 198-.

(8) CÍHAL, V. A potenciokinetic reactivation method for predicting the I.C.C. and I.G.S.C.C. sensitivity of stainless steels and alloys. **Corrosion Science**, v. 20, n. 6, p. 737-744, 1980.

(9) SEDRIKS, A.J. **Corrosion of Stainless Steels**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1979, 282p.

(10) MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. **Materials Characterization** 60, p.150-155, 2008.

(11) VIJAYALAKSHMI, K.; MUTHUPANDI, V; JAYACHITRA Influence of heat treatment on the microstructure, ultrasonic attenuation and hardness of SAF 2205 duplex steel. **Materials Science and Engineering** A 529, p. 447-451, 2011.

(12) GUO, L.Q.; ZHAO, X.M.; LI, M.; ZHANG, W.J.; BAI, Y.; QIAO, L.J. Annealing effects on the microstructure and magnetic domain structures of duplex stainless steel studied by in situ technique. **Applied Surface Science** 259, p. 213-218, 2012.

(13) OTÁROLA, T.; HOLLNER, S.; BONNEFOIS, B.; ANGLADA, M.; COUDREUSE, L.; MATEO, A. Embrittlement of a Superduplex Stainless Steel in the Range of 550-700°C. **Engineering Failure Analysis**, v. 12 (2005) 930-941, 2005.

(14) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G5-94: Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. 2011.

(15) ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D1141-98. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. 2013.

(16) CÍHAL, V., STEFEC, R. On the development of the electrochemical potentiokinetic method. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3867-3877, 2001.

(17) HUANG, C.S.; SHIH, C.C. Effects of nitrogen and high temperature aging on sigma phase precipitation of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**. v. A402, p. 66-75, 2005.

(18) CHANDRA, K.; SINGHAL, R.; KAIN, V.; RAJA, V.S. Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and electrochemical behavior. **Materials Science and Engineering**. v. A527, p. 3904-3912, 2010.

(19) POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**. v. 58, p. 65-71, 2007.

(20) MAGNABOSCO, R.; SANTOS, D.C.; MÉLO, E.B. Relation between microstruture and selective corrosion of duplex stainless steel submitted to heated hydrochloric acid. In: EUROCORR 2009, 2009, Nice. **Proceedings….** Paris: CEFRACOR, 2009.