



**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE ÍONS
CLORETOS NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS
SUPER DUPLEX ASTM A890/890M GRAU 5A E 6A**

Ana L. S. Cruz^{1*}, Francisco Yago Vieira Arrais¹, Walney S. Araújo², Matheus S. Rodrigues², M. Martins³, Hillane M. L. F. De Lima¹.

*1-Universidade Federal do Cariri (UFCA), R. Ten. Raimundo Rocha, 1639 - Cidade Universitária,
Juazeiro do Norte - CE, 63048-080*

ana.soares.cruzz@gmail.com

*2- Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Av. Mister
Hull, s/n - Pici, Fortaleza-CE.*

3- Centro Universitário Salesiano São Paulo, Rua Dom Bosco 100, Santa Catarina, Americana-SP.

RESUMO

Os Aços Inoxidáveis Super Duplex (AIDS), amplamente empregados nos mais diversos setores industriais brasileiros, desde o nuclear ao petroquímico em plataformas offshore, apresentam ótimo desempenho em condição de elevada solicitação mecânica e meios ricos em íons cloretos. Exibem alta resistência à corrosão por pite como principal característica, podendo esta ser consideravelmente afetada ao experimentarem condições severas de concentração de íons cloreto e/ou temperatura. Concentrações elevadas de íons cloretos e altas temperaturas, tornam a camada passiva desses aços menos protetora, o que resulta em um material mais suscetível a processos corrosivos. A diferença entre os AISD fundidos segundo a norma ASTM A890/890M graus 5A e 6A, usados neste trabalho, é a composição química, contendo o aço 6A Cu (0,99%) e W (0,70%), estes ausentes no aço 5A. O presente estudo tem por intuito avaliar o efeito da temperatura do eletrólito no comportamento eletroquímico dessas ligas na condição solubilizada em meios contendo diferentes concentrações de NaCl. Serão apresentadas as análises dos testes eletroquímicos de monitoramento do potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica para as diferentes condições estudadas. Os resultados demonstram que o aumento de temperatura e aumento da concentração de íons cloreto é prejudicial à estabilidade do filme passivo dos aços estudados, elevando a susceptibilidade à corrosão por pites dessas ligas.

Palavras-chave: *Aços inoxidáveis superduplex. Camada passiva. Temperatura. Íons cloretos.*

INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis Super Duplex (AISD) são ligas bifásicas, formadas por frações aproximadamente iguais de austenita e ferrita, com número equivalente de resistência ao pite (PREN - *pitting resistance equivalent number*) maior que 40⁽¹⁾. Por tais características, alinham elevada resistência à corrosão por pite e ótimas propriedades mecânicas, sendo empregados nos mais diversos setores industriais, com destaque para aplicações em ambientes ricos em íons cloretos, como em plataformas *off-shore*.

A passivação é resultado de um conjunto de reações químicas entre material e meio que tem como consequência o desenvolvimento de um filme nanométrico de óxidos e hidróxidos, aderente e protetor na superfície do metal, atuando como barreira física para novas dissolução⁽²⁾. Entretanto, em meios ricos em íons cloretos, o filme torna-se menos protetor devido à facilidade com que tais íons, em função de seus pequenos raios atômicos, têm de penetrar e destruir a camada passiva. A quebra do filme passivo gera uma diferença de potencial (ddp) na superfície metálica, o que contribui para a ocorrência de corrosão

localizada por pite. A cinética do processo corrosivo pode ser influenciada, entre vários fatores, pela concentração de íons em solução e temperatura do eletrólito ⁽³⁾. Soluções de maior condutividade por adições de íons Cl^- provocam uma maior fragilização da camada passiva, o que reduz parâmetros como potencial de pite ⁽⁴⁾. Por sua vez, o aumento de temperatura também favorece a cinética de corrosão, dado que com acréscimos térmicos o coeficiente de difusão de íons metálicos também é acrescido ⁽⁵⁾.

Compreender como e em que patamares as condições de concentração e temperatura influenciam na susceptibilidade de corrosão por pite em AISD, é um dos mecanismos para evitar perdas ambientais, humanas e econômicas. Gastos com corrosão no Brasil giram em torno de 4% do Produto Interno Bruto (PIB) ⁽⁶⁾, o que representou um acúmulo de R\$ 250 bilhões apenas para o ano de 2016. A Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO) estima que adotando práticas adequadas ao controle de corrosão, o Brasil economizaria cerca de 1% do seu PIB.

Neste trabalho é avaliado o comportamento eletroquímico dos AISD graus 5A e 6A na condição solubilizada em meios contendo diferentes concentrações de íons cloretos e temperaturas. Tal comportamento foi avaliado por monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica linear e microscopia óptica. Os resultados mostraram que o aumento de temperatura e concentração de íons cloreto é prejudicial à estabilidade do filme passivo dos aços estudados, elevando a susceptibilidade à corrosão por pites em ambas as ligas.

MATERIAIS E MÉTODO

A composição química dos AISD ASTM A890/A890/M graus 5A e 6A empregados neste trabalho é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química dos AISD grau 5A e 6A

AISD	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Si	%Mo	%Cu	%W	%N	%Fe
5A	0,028	25,51	7,84	0,96	0,75	4,25	-	-	0,229	Bal.
6A	0,029	26,11	8,23	0,72	0,88	3,63	0,99	0,70	0,221	Bal.

As amostras foram solubilizadas a 1.200°C (como indicado por cálculos termodinâmicos aplicando o *Thermocalc*, base de dados TCFE7) durante 1 hora e resfriadas posteriormente em água, a fim de alcançar a dissolução de possíveis fases secundárias. As peças foram lixadas em granulometria de 220 a 1200 mesh, e sequencialmente polidas com pasta de diamante. A fim de revelar as fases presentes, as peças foram atacadas quimicamente com o reagente Behara (80mL de água destilada, 20 mL de HCl e 1 g de metabissulfito de potássio) e micrografias com o aumento de 50x a 500x, por microscópio óptico (Leica, modelo DMI3000M) foram feitas. A quantificação do balanço das fases para cada liga foi realizada a partir de imagens obtidas por MO, com aumento de 100 e 200X em diferentes regiões, com no mínimo dez imagens por região. Estas foram tratadas para evidenciar as fases e em sequência, analisadas utilizando o aplicativo *ImageJ*.

Para os testes eletroquímicos, as amostras passaram por lixamento em granulometrias de 220 a 600 mesh. Em sequência, as amostras tiveram suas superfícies lavadas com água corrente e secas com jato de ar quente. O comportamento eletroquímico das amostras foi estudado em soluções de 20.000 ppm e 60.000 ppm de NaCl a 25, 45, 65 e 85 °C, com auxílio de um potenciostato/galvanostato. As áreas analisadas de cada amostra foram delimitadas por meio de esmalte transparente, no intuito de isolar a interface metal/resina, evitando corrosão por fresta. Foi utilizado um sistema convencional de três eletrodos, composto por um contra eletrodo (CE) de platina, eletrodo de referência (ER) prata/cloreto de prata ($Ag|AgCl|KCl$ sat.)

e a amostra analisada como eletrodo de trabalho (ET). Ensaios de polarização potenciodinâmica linear foram realizados a uma velocidade de varredura de 1 mV/s com aplicação de sobrepotenciais crescentes a partir do potencial de circuito aberto até a corrente atingir o valor de 1 mA. Medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas por 3600 segundos antecedendo os testes de polarização. Após os ensaios, a superfície exposta das amostras foram investigas por microscopia ótica (MO).

RESULTADO E DISCUSSÃO

Caracterização Microestrutural

A microestrutura dos AISD graus 5A e 6A após tratamento de solubilização são apresentados na Figura 01. A partir das imagens obtidas por MO é possível verificar para ambas ligas, uma microestrutura tipicamente associada aos aços inoxidáveis duplex, baseada em matriz ferrítica (de coloração mais clara) com lamelas de austenita (em tons mais escuro). Ademais, não são identificadas outras fases além das previstas austenita e ferrita, o que corresponde a adequada solubilização dos materiais estudados. A quantificação do balanço das fases, indicam frações volumétricas aproximadamente iguais para as fases ferrita e austenita em ambos materiais, a saber: 47% de austenita, 43% de ferrita para o AISD 5A e 44% de austenita, 46% de ferrita para AISD 6A. As frações encontradas estão de acordo com as especificações da norma A890/A890M – 18a.

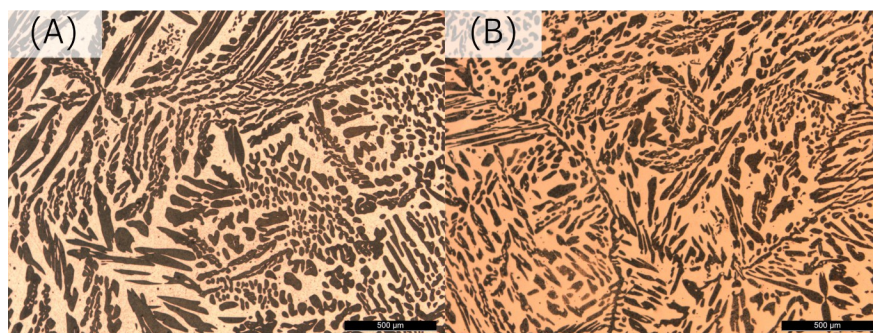


Figura 01 - Microscopia ótica das amostras AISD grau 5A (A) e 6A (B) em condição solubilizada após ataque com Behara.

Avaliação da suscetibilidade a corrosão por pite

A Figura 02 apresenta as curvas de polarização dos AISD graus 5A e 6A em diferentes condições térmicas do eletrólito de NaCl na concentração de 20.000ppm. Para o material 5A (Figura 02 (A)) a 25°C é possível observar uma extensa região de passivação, indicando a formação de um filme passivo estável e protetor. Com o incremento térmico, é possível notar um deslocamento das curvas para valores mais elevados de densidade de corrente, o que se traduz em uma perda da capacidade de proteção do filme passivo gerado nestas condições. A 85°C a curva apresenta valores de corrente elevados desde o início da região anódica, com aumento brusco de corrente devido à dissolução do filme passivo. Em condições de 25 e 45°C, a liga 6A apresenta comportamento semelhante ao descrito para o 5A. Entretanto, a dissolução do filme passivo e consequente aumento nos valores de densidade de corrente, observados apenas a 85°C para o aço 5A, já são evidenciados na temperatura de 65°C para o material 6A. O comportamento descrito indica que o incremento térmico não só aumenta a densidade de corrente, como verificado anteriormente, mas também reduz o potencial de pite (E_{Pite}), tornando o AISD mais suscetível à corrosão por pite.

O material 6A mostra-se mais sensível ao aumento de temperatura, dado que as mudanças de comportamento já são evidenciadas a 65°C. O aumento abrupto de densidade corrente observado para este aço destaca o início da dissolução da camada passiva indicada à nível de potencial como E_{Pite} , potencial a partir do qual a repassivação não é mais efetiva e o pite torna-se estável. Nas demais condições estudadas, o aumento brusco nos valores de corrente é observado em potenciais próximos a 1,0 V, potencial associado a evolução do oxigênio na superfície da peça ⁽⁷⁾.

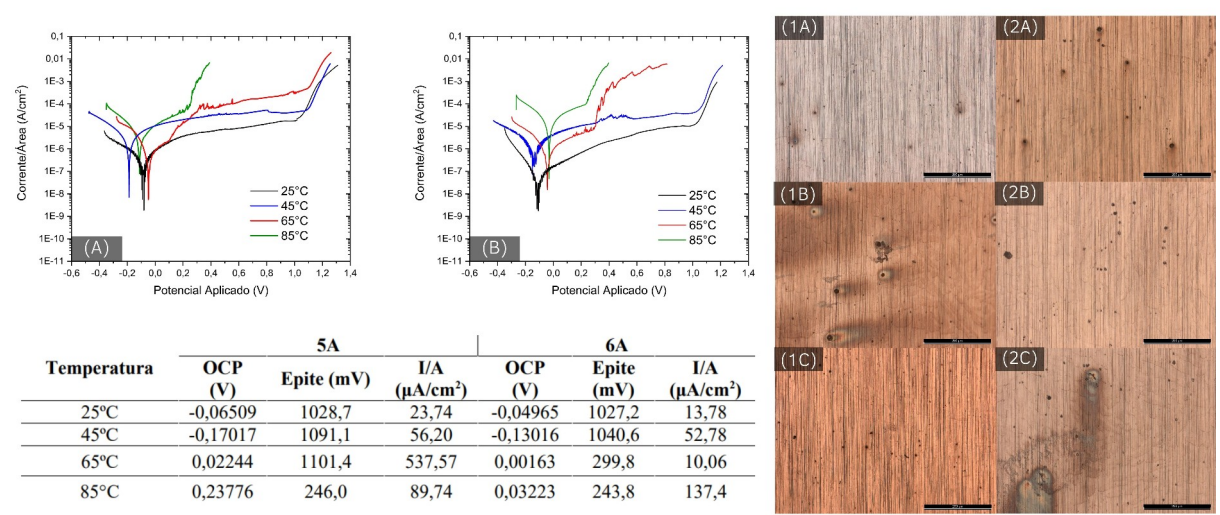


Figura 02 - Curvas de Polarização dos AISD graus 5A (A) e 6A (B) em condição solubilizada para diferentes temperaturas em meio de 20.000ppm de NaCl. Imagens obtidas por MO das amostras 5A (1) e 6A (2) após o ensaio de polarização nas temperaturas (A) 45°C, (B) 65°C e (C) 85°C.

Em ambos os materiais, a passivação é dificultada com o aumento da temperatura do eletrólito. É esperado para materiais solubilizados, a formação de um filme passivo uniforme e estável com função de barreira eficiente em consequência de uma microestrutura sem precipitados deletérios. Assim, o que justifica a perda da capacidade de proteção do filme passivo nestas condições, não é o aspecto microestrutural das amostras, mas o aumento da temperatura, que segundo Laycock e Newman ⁽⁵⁾, resulta na elevação do coeficiente de difusão dos íons metálicos, o que favorece a cinética de corrosão. Os resultados das medidas de polarização indicam que a elevação de temperatura para ambos os materiais mostra-se prejudicial à estabilidade da película de óxido produzida.

Para os materiais estudados o acréscimo térmico causou um deslocamento de OCP para valores de mais positivos, com exceção da condição de análise a 45°C. Esse comportamento pode estar associado ao crescimento do filme passivo como resultado do aumento da cinética da corrosão localizada. O deslocamento para valores mais negativos de OCP com o incremento da temperatura foi observado na literatura ^(8,9) e associado a dissolução parcial do filme de óxido, o que tornaria a superfície mais ativa. Os diferentes resultados encontrados estão associados aos efeitos complexos da temperatura no processo da corrosão localizada. A elevação de temperatura aumenta a atividade dos íons adsorvidos na superfície, acelerando o processo de dissolução, o que resulta no deslocamento negativo do OCP. Por outro lado, tal incremento térmico promove o rápido crescimento do filme passivo, enobrecendo o metal, o que implica em valores de OCP mais positivos. Dessa forma, a obtenção de valores mais positivos ou negativos dependerão de qual efeito é mais dominante na condição estudada.

Comparando os materiais nas mesmas condições de temperatura, é possível observar que para temperaturas maiores que 45°C, o aço 5A apresenta valores de OCP mais positivos, indicando o desenvolvimento de uma camada passiva mais protetora do que a observada para o 6A. De 25 a 65°C o material 5A apresenta aumento considerável do Potencial de Pite (E_{Pite}), além de altos valores de densidade de corrente. O material 6A exibe aumento discreto dos valores de E_{Pite} entre as temperaturas de 25 e 45°C, seguido de queda nesses valores para as demais condições. Adicionalmente, os valores de densidade de corrente, mesmo com o aumento de potencial, são inferiores às observadas para o 5A. Esses resultados indicam que o aumento de temperatura para o 5A contribui na geração de uma camada protetora mais efetiva onde os pites se tornaram estáveis apenas em maiores potenciais, o que é confirmado pelos valores mais positivos de OCP. No entanto, quando estes potenciais são alcançados, o crescimento do pite não é controlado e a dissolução do filme passivo ocorre rapidamente, sendo isto demonstrado pelas elevadas densidades de corrente. O aço 6A, apesar de apresentar pites estáveis em potenciais menores, as baixas densidades de corrente indicam que o crescimento destes é controlado.

O crescimento de pites de forma mais controlada observado para a liga 6A pode estar associado às adições de Cu e W neste aço. Garfias-Messias e Sykes ⁽¹³⁾ propõem que maiores adição cobre são capazes de favorecer a formação de uma película insolúvel de sal e mais protetora composta de cobre e íons cloretos. De forma semelhante, Pardo et al. ⁽¹⁰⁾ descrevem em seu trabalho que ligas mais ricas em cobre teriam em superfície a precipitação de oxicloretos de cobre, composto que dificultaria reações catódicas, retardando o processo de corrosão e consequentemente a propagação de pites.

As imagens feitas por MO após ensaios de polarização indicam para ambos materiais uma maior degradação superficial para maiores temperatura de solução. As superfícies referentes ao material 5A exibem maior número de pites, o que está de acordo com seus maiores valores de densidade de corrente.

Para condição de 60.000 ppm (Figura 03), em ambos materiais nota-se comportamento semelhante ao evidenciado para o meio menos concentrado de 20.000 ppm, tal que em maiores temperaturas, maiores são as densidades de corrente. Um comportamento distinto das demais é observado a 85°C, onde um aumento brusco da corrente é verificado logo no início da passivação, por volta de 0,2 V, indicando uma rápida dissolução do filme passivo. Mesmo com uma curta região passiva, esta condição exibe uma baixa densidade de corrente associada, o que é corroborado por uma superfície menos degradada após ensaio de polarização.

Para maiores temperaturas até 65°C, valores mais negativos de OCP são alcançados, indicando uma superfície mais ativa eletroquimicamente. Na condição de ensaio a 85°C, ambos os aços apresentam resultados mais positivos em relação a todas as condições térmicas observadas, indicando uma superfície com menor atividade eletroquímica, o que pode ser resultado de um filme passivo mais espesso devido ao aumento da cinética de corrosão em resposta ao incremento térmico. Menores valores de E_{Pite} foram observados a temperatura de 85°C para ambos os aços, o que pode ser explicado pela diminuição da solubilidade do oxigênio em solução a altas temperaturas. A redução da concentração de oxigênio no eletrólito diminui a formação de óxido de cromo (Cr_2O_3) ⁽¹¹⁾, este que é responsável pela repassivação do material. Estudos realizados por Deng (2008) ⁽¹²⁾ e Cui (2017) ⁽⁹⁾ indicam que temperaturas próximas a 80°C provocam em aços inoxidáveis elevadas reduções de E_{Pite} .

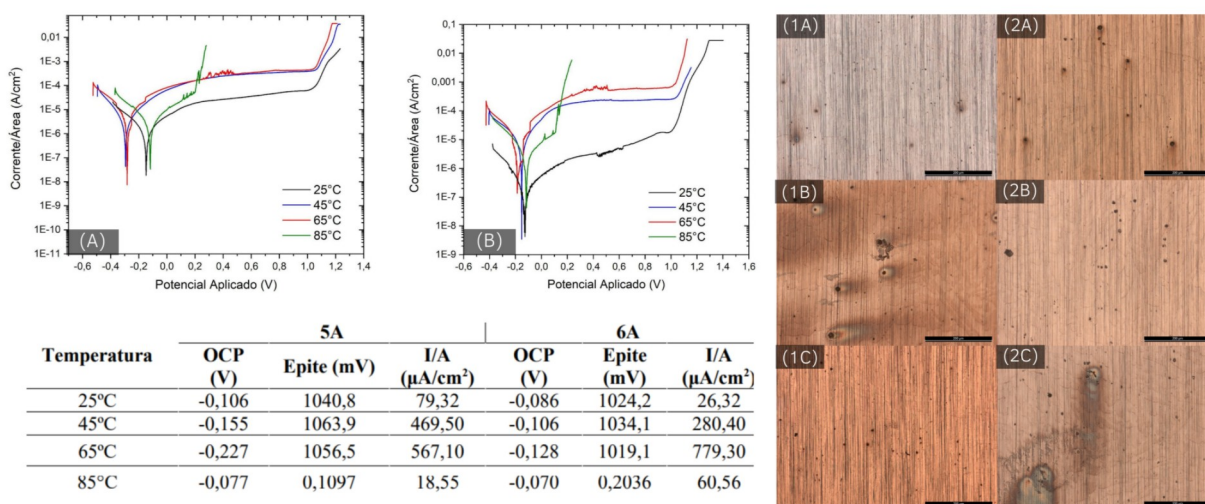


Figura 03 - Curvas de Polarização dos AISD graus 5A (A) e 6A (B) em condição solubilizada para diferentes temperaturas em meio de 60.000ppm de NaCl. Imagens obtidas por MO das amostras 5A (1) e 6A (2) após o ensaio de polarização nas temperaturas (A) 45°C, (B) 65°C e (C) 85°C.

Comparativamente pelos resultados apresentados na figura 02 e 03, é possível verificar que para maiores concentrações de íons cloretos maiores são as densidades de corrente na região de passivação para ambos os materiais, o que é melhor evidenciado com o acréscimo térmico. A 85°C, ambos os materiais apresentam uma redução drástica no potencial de pite, tal que a tendência é que para maiores concentrações de íons cloretos, menores valores de E_{Pite} sejam observados. O potencial de corrosão cai com meios mais concentrados de NaCl e com maiores temperaturas, o que indica uma maior dificuldade de passivação por incremento de tais variáveis. Efeito similar foi reportado por Cardoso et al. ⁽⁸⁾ em um aço inoxidável liga Ni-Fe-Cr. Em temperaturas de 22, 40 e 60°C, o E_{corr} apresentou valores mais negativos com a elevação térmica. Segundo Cui et. al ⁽⁹⁾, tal comportamento relaciona-se à promoção do processo anódico pela elevação da temperatura. Em seu trabalho, Maia ⁽¹⁴⁾ avaliou os mesmos materiais do presente estudo, sob concentrações de íons cloreto de 20 g/mL, 50 g/mL e 80 g/mL nas temperaturas de 25°C e 55°C. Neste, a autora reporta que a condição mais severa com redução significativa de E_{Pite} foi aquela que combina elevada temperatura e concentração. As condições similares avaliadas aqui estão em concordância com o que aponta Maia. Ademais é possível observar pelas curvas uma maior suscetibilidade a corrosão por pite para o material 6A quanto mais severas as condições de temperatura e concentração.

CONCLUSÕES

- Os materiais 5A e 6A apresentaram uma redução na estabilidade do filme passivo devido ao incremento térmico.
- O aumento de temperatura reduz a região de passivação e o potencial de pite para ambos os materiais, tornando-os mais susceptíveis à corrosão por pite.
- O AISD grau 6A apresenta maior sensibilidade ao aumento de temperatura do que o material 5A.
- Em meio menos concentrado de íons, o aço 6A exibe maior controle do crescimento de pites, comportamento associado à presença de Cu e W neste material.

- Em meio mais concentrado, a elevação de temperatura reduz os valores de OCP para ambos os materiais.
- Ambos os materiais têm sua capacidade protetiva a corrosão por pites reduzida quanto mais severa as condições de temperatura e concentração.

REFERÊNCIAS

- [1] JEON, S. H. et al. Effects of solution-annealing temperature on the precipitation of secondary phases and the associated pitting corrosion resistance in hyper duplex stainless steel. **Materials Transactions**, v. 54, n. 8, p. 1473–1479, 2013.
- [2] WANG, Z. et al. Chloride-induced alterations of the passive film on 316L stainless steel and blocking effect of pre-passivation. **Electrochimica Acta**, v. 329, p. 135159, 2020.
- [3] SUN, L. et al. Point defect model for passivity breakdown on hyper-duplex stainless steel 2707 in solutions containing bromide at different temperatures. **Corrosion Science**, v. 194, n. November 2021, p. 109959, 2022.
- [4] SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2ª edição, A. Wiley, Interscience Publication, 1996.
- [5] LAYCOCK, L. J.; NEWMAN, R. C. Temperature dependence of pitting potentials for austenitic stainless steels above their critical pitting temperature. **Corrosion Science**, Vol.40, no. 6, p. 887-902, 1998.
- [6] ICZ - Instituto de Metais Não Ferrosos. Disponível em : <http://www.icz.org.br/upfiles/arquivos/apresentacoes/Bridges-Brazil-2013.pdf>. Acesso em : 31 de agosto de 2020.
- [7] MAGNABOSCO, R; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit morphology and its relation to microstructure of 850°C aged duplex stainless steel. **Corrosion**, Houston, NACE, v. 61, n. 2, p. 130-136, 2005.
- [8] CARDOSO, M. V., AMARAL, S. T., MARTINI, E. M. A. (2008). Temperature effect in the corrosion resistance of Ni–Fe–Cr alloy in chloride medium. **Corrosion Science**, 50(9), 2429–2436.
- [9] CUI, Z., WANG, L., HONGTAO, NI, H., HAO, W., MAN, C., CHEN, S., WANG, X., LIO, Z., LI, X. Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates. **Corrosion Science**, p. 1–18, 2017.
- [10] PARDO, A., et al. Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels with Cu and Sn additions. **Corrosion Science**, v. 49, p. 510 - 525, 2007.
- [11] GAO, S. et al. Electrochemical Behavior and Nonlinear Mott-Schottky Characterization of a Stainless Steel Passive Film. **Analytical Letters**, v. 47, n. 7, p. 1162–1181, 2014.
- [12] DENG, B. et al. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5220–5225, 2008.
- [13] GARFIAS-MESSIAS, L.F.; SYKES, J.M. Effect of copper on active dissolution and pitting corrosion of 25% Cr duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v.54, n.1, p.40-47, 1998.
- [14] MAIA, E. L. **Avaliação da resistência à corrosão de juntas soldadas de aços inoxidáveis superduplex ASTM A890 A890M, Graus 5A e 6A**. 2017. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, SP, Brasil, 2017.

INFLUENCE OF TEMPERATURE AND CHLORIDE ION CONCENTRATION ON THE CORROSION RESISTANCE OF SUPER DUPLEX ASTM A890/890M GRADE 5A AND 6A STAINLESS STEEL

ABSTRACT

Super Duplex Stainless Steels (AIDS), widely used in the most diverse Brazilian industrial sectors, from nuclear to petrochemical in offshore platforms, present excellent performance in conditions of high mechanical stress and media rich in chloride ions. They exhibit high resistance to pitting corrosion as their main characteristic, which can be considerably affected when experiencing severe conditions of chloride ion concentration and/or temperature. High concentrations of chloride ions and high temperatures make the passive layer of these steels less protective, which results in a material more susceptible to corrosive processes. The difference between the AISD cast according to ASTM A890/890M grades 5A and 6A, used in this work, is the chemical composition, containing 6A Cu (0.99%) and W (0.70%) steel, which are absent in the 5A steel. The present study aims to evaluate the effect of the electrolyte temperature on the electrochemical behavior of these alloys in the solubilized condition in media containing different concentrations of NaCl. Analyzes of electrochemical tests for monitoring the open circuit potential and potentiodynamic polarization for the different conditions studied will be presented. The results demonstrate that the increase in temperature and increase in the concentration of chloride ions is harmful to the stability of the passive film of the studied steels, increasing the susceptibility to pitting corrosion of these alloys.

Keywords: Super duplex stainless steels. Passive layer. Temperature. Chloride ions.