

# ESTUDO DA CORROSÃO SELETIVA EM AÇO UNS S31803 (SAF 2205) EM SOLUÇÃO 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl.

Daniella Caluscio dos Santos<sup>1</sup>  
Rodrigo Magnabosco<sup>2</sup>

## Resumo

Os aços inoxidáveis dúplex, por apresentarem alta resistência mecânica além de alta resistência à corrosão, vêm substituindo os aços inoxidáveis austeníticos para determinadas aplicações como plantas químicas e indústria de papel e celulose, entre outras. Estes aços podem sofrer dissolução preferencial de uma das fases dependendo do potencial eletroquímico e da solução à qual o material é exposto, fenômeno este que é comumente denominado corrosão seletiva. Ensaios de imersão realizados no material estudado em solução de 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a 60°C em tempos de 1h a 240h indicam a ocorrência de dissolução preferencial de ferrita, causando perda de massa do material com comportamento linear em função do tempo de imersão. Foram conduzidos ensaios de polarização potenciodinâmica a 0,1 mV/s. Os resultados indicam a presença de dois picos ativos representando a dissolução de ferrita e austenita, sendo que a primeira ocorre em potenciais inferiores em relação a segunda. A dissolução preferencial de ferrita foi comprovada por análise por microscopia óptica após ensaios potenciodinâmicos e potencioestáticos. Foi possível determinar também potenciais anódicos relacionados a dissolução seletiva das fases ferrita e austenita, respectivamente a -300mV<sub>Ag/AgCl</sub> e -241mV<sub>Ag/AgCl</sub>.

## Palavras-chave

Corrosão seletiva; Aço inoxidável dúplex; Dissolução seletiva.

## Abstract

*Duplex stainless steels, due to high mechanical and corrosion resistance, are replacing austenitic stainless steels in some applications like chemical plants and pulp and paper industry. These steels may have preferential dissolution of one of their phases, depending on the electrochemical potential and the solution where they are exposed. Immersion tests in 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl at 60°C for time periods up to 240h showed ferrite dissolution and mass loss with a linear behavior with time of exposure. Potentiodynamic polarization tests were made in the same solution at 0,1mV/s. The results showed the presence of two active peaks indicating ferrite and austenite dissolution. Preferential ferrite dissolution was proved by optical microscope after potentiodynamic and potentiostatic polarization. It was also found two anodic potentials related to selective dissolution of ferrite and austenite, respectively at -300mV<sub>Ag/AgCl</sub> and -241mV<sub>Ag/AgCl</sub>.*

## Keywords

*Selective corrosion; Duplex stainless steel; Selective dissolution.*

<sup>1</sup> Engenheira Química, Dep. Eng. Mecânica, Centro Universitário da FEI –daniellacaluscio@gmail.com.

<sup>2</sup> Professor Titular, Dep. Eng. Mecânica, Centro Universitário da FEI - Av. Humberto A. Castelo Branco, 3972 - sala K5-09 – São Bernardo do Campo - SP - BRASIL - 09850-901 - tel# +55 11 4353 2900 ext. 2173 - fax# +55 11 4109 5994 - rodrmagn@fei.edu.br.

## Introdução

Aços inoxidáveis dúplex são uma família dos aços inoxidáveis que possuem duas fases em sua estrutura, por isso são chamados bifásicos. Suas fases constituintes são a ferrita (CCC) e a austenita (CFC) em frações volumétricas aproximadamente iguais<sup>1</sup>. Estes aços por apresentarem alta resistência mecânica além de alta resistência à corrosão vêm substituindo os aços inoxidáveis austeníticos para aplicações como plantas químicas, indústria de papel e celulose, óleo e gás, entre outras.

Alguns autores afirmam que a substituição de aços inoxidáveis austeníticos por aços inoxidáveis dúplex para a construção de digestores de polpação *kraft* na indústria de papel de celulose se faz necessária, a medida que o último se mostra mais resistente à corrosão quando em contato com os licores negro e verde, constituídos principalmente de hidróxido de sódio (NaOH), e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S)<sup>2</sup>. Porém esta substituição se torna um problema medida que se utiliza solução de ácido clorídrico (HCl) como agente de limpeza na lavagem de digestores de polpação *kraft* na indústria de papel e celulose, sendo esta feita a uma temperatura máxima de 60°C, visando a retirada de possíveis resíduos NaOH e lignina presentes no equipamento<sup>3</sup>.

Contudo, como mostra este trabalho, a utilização de solução de HCl em altas temperaturas pode causar sérios problemas relativos à corrosão, mais especificamente o fenômeno de corrosão seletiva.

Para um aço dúplex, muitos autores reportam uma dissolução preferencial de uma das fases dependendo do potencial eletroquímico e da solução onde o material é exposto<sup>4</sup>, fenômeno que é comumente denominado corrosão seletiva. A corrosão seletiva em um material multifásico ocorre quando as fases deste material possuem diferentes taxas de corrosão<sup>3</sup>, sendo a microestrutura de um aço inoxidável dúplex um fator contribuinte para o aumento da taxa de corrosão destes materiais independentemente de outros fenômenos, devido a efeitos galvânicos que ocorrem em função de diferenças eletroquímicas das suas fases constituintes<sup>5,6</sup>. Estas diferenças eletroquímicas podem estar relacionadas à partição dos elementos de liga nas fases ferrítica

(rica em Cr e Mo) e austenítica (rica em Ni e N)<sup>8</sup>.

Os estudos realizados até o momento reportam a presença de corrosão seletiva em aços inoxidáveis dúplex em soluções de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com adições de ácido clorídrico (HCl)<sup>2-10</sup>, contudo o estudo deste tipo de corrosão em solução contendo apenas HCl não é muito difundido. Verifica-se em soluções H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HCl a existência de dois picos de densidade de corrente nas curvas de polarização próximos ao potencial de início de passivação (E<sub>ip</sub>). Segundo os autores citados, o pico mais ativo corresponde à dissolução de ferrita e o mais nobre à dissolução da austenita. Quando se tem somente um pico em um potencial intermediário aos anteriores ocorre a dissolução simultânea das duas fases supracitadas.

Segundo Symnietis<sup>4</sup>, ocorre a dissolução preferencial de ferrita próxima ao potencial de circuito aberto (E<sub>ca</sub>), enquanto que a dissolução da austenita ocorreria próximo ao potencial de início de passivação.

Deste modo, este trabalho procura avaliar o fenômeno de corrosão seletiva no aço UNS S31803 (SAF 2205) em solução 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a 60°C, simulando as condições de limpeza encontradas na lavagem de digestores de polpação *kraft* da indústria de papel e celulose.

## Material e Métodos

O aço UNS S31803 em estudo foi adquirido sob a forma de barras, cuja composição química segue apresentada na tabela 1. Para os ensaios de imersão foram confeccionadas amostras cilíndricas com 19,5mm de diâmetro e 5mm de espessura, que foram solubilizadas por 220 minutos a 1200°C, gerando microestrutura composta por ferrita e austenita, como mostra a Figura 1.

As amostras solubilizadas sofreram acabamento conferido por lixa com granulometria 220 *mesh*. Os ensaios de imersão foram conduzidos em solução de 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a (60±2)°C em intervalos de tempo de 1 a 240h. Para análise do comportamento eletroquímico foi utilizado potenciostato AUTOLAB-20 com célula eletroquímica encamisada para o controle de temperatura.

Foram feitos cinco ensaios de polarização potenciodinâmica em solução 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a

(60±2)°C, com velocidade de varredura de 0,1 mV/s, utilizando-se célula eletroquímica com eletrodo Ag/AgCl como referência e platina como contra-eletrodo. O potencial de circuito aberto foi determinado após 30 minutos de imersão, quando se iniciou a polarização anódica. As superfícies das amostras após o ensaio foram avaliadas por microscopia óptica.

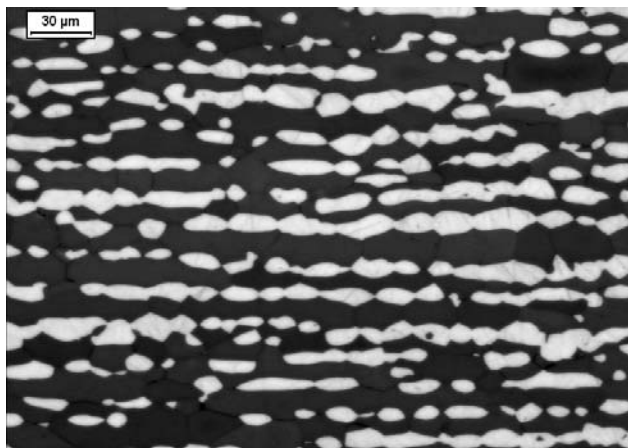


Figura 1. Micrografia da seção longitudinal do aço UNS S31803 solubilizada. Ataque: Behara Modificado. Ferrita (escura) e austenita (clara).

Tabela 1. Composição química do aço UNS S31803 em estudo.

Elemento	%massa
Cr	22,5
Ni	5,74
Mo	3,20
Si	0,35
Mn	1,42
C	0,018
N	0,162

## Resultados

A partir dos ensaios de imersão realizados obtiveram-se dados de perda de massa em função do tempo de imersão na solução de 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a 60±2°C. Os dados coletados geraram o gráfico apresentado na figura 2. Neste gráfico, nota-se que a perda de massa nas condições estudadas possui um comportamento linear em função do tempo de imersão.

Esta perda de massa pode ser visualizada nas figuras 3 e 4. Na figura 3 apresenta-se micrografia de amostra de 72h de imersão na solução estudada onde se percebe a dissolução da fase ferrítica. Este fenômeno é mais

claramente observado na figura 4 na qual se observa uma amostra que após o ensaio de imersão foi atacada eletroliticamente por 15 s a 6 Vcc com ácido oxálico 10%, onde foi possível a revelação de maclas nos grãos de austenita não dissolvidos.

A amostra de 240h de imersão tornou-se quebradiça devido ao longo tempo de imersão, sendo então impossível a determinação de sua perda de massa. Contudo, em análise feita através de ferritoscópio, verificou-se a ausência de fase magnética (ferrita) no resíduo da amostra analisada, e portanto apenas a presença da fase austenítica, comprovando a dissolução seletiva de ferrita no potencial de circuito aberto.

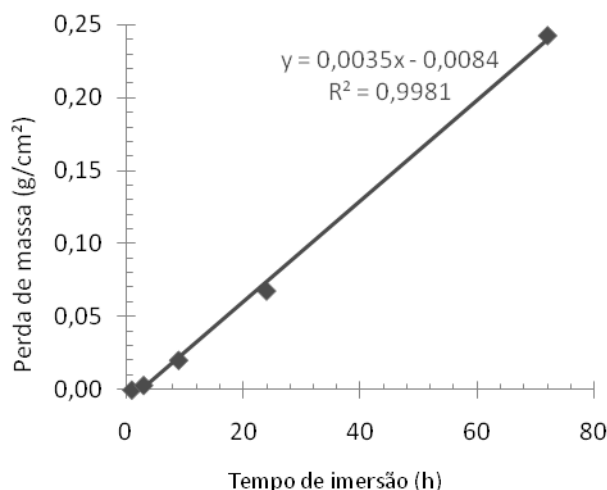


Figura 2. Perda de massa das amostras do aço UNS S31803 em função do tempo de imersão em solução 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a 60±2°C.

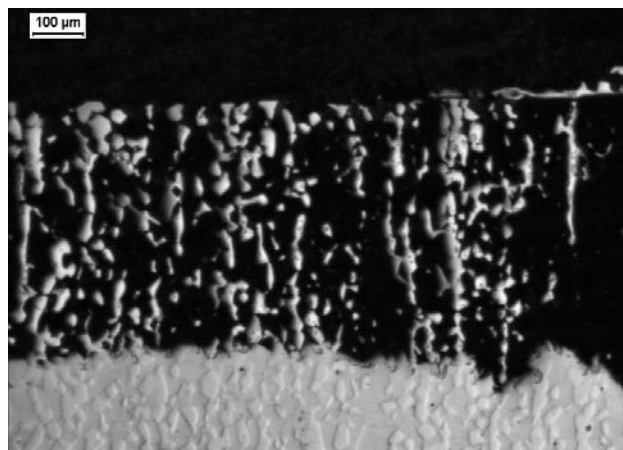


Figura 3. Seção transversal à superfície exposta por 72 h à solução 1M HCl a 60°C.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica obtiveram-se curvas típicas de potencial em função da densidade de corrente como mostra a figura 5. Nesta figura percebe-se que na região entre o potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) e o potencial de início de passivação ( $E_{ip}$ ) há a ocorrência de dois máximos de densidade de corrente que seriam característicos de dissolução de ferrita e austenita. Estes picos são mostrados em destaque na figura 6 que corresponde a uma seção de uma curva de polarização potenciodinâmica obtida na solução em estudo.

Na tabela 2 apresentam-se os valores médios dos potenciais correspondentes aos picos de densidade de corrente citados anteriormente. Estes dados foram obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica a partir dos quais foram feitos ensaios de polarização potencioestática a  $-300\text{ mV}_{ECS}$  e  $-241\text{ mV}_{ECS}$  por 1800s, visando dissolução das fases ferrítica e austenítica respectivamente. Curvas de densidade de corrente em função do tempo de polarização potencioestática são apresentadas na Figura 7.

Na figura 8 é apresentada micrografia realizada após o ensaio de polarização potencioestática a  $-240\text{ mV}_{ECS}$  por 1800s, onde percebe-se a dissolução preferencial da austenita.

Tabela 2. Potenciais obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica em solução  $1\text{ mol.L}^{-1}\text{ HCl}$  a  $60^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Potencial	$\text{mV}_{Ag/AgCl}$
$E_{ca}$	$-335\pm 25,7$
$E_{\alpha}$	$-300\pm 8,7$
$E_{\gamma}$	$-241\pm 2,6$
$E_{ip}$	$-130\pm 12,6$

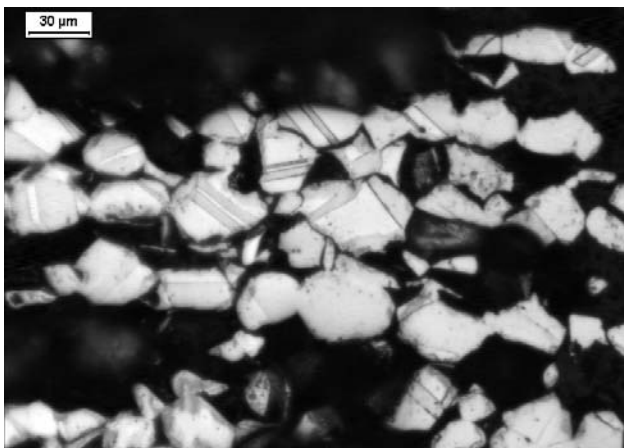


Figura 4. Amostra de 72h de imersão demonstrando a corrosão preferencial da fase ferrítica.

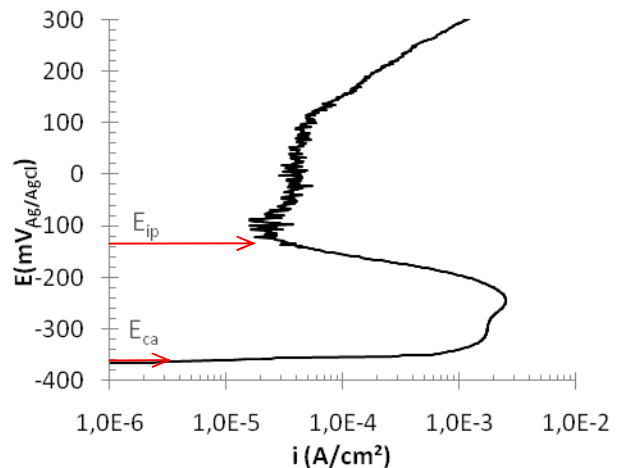


Figura 5. Curva de polarização potenciodinâmica do aço UNS S31803 em solução  $0,1\text{ mol.L}^{-1}\text{ HCl}$  a  $60^{\circ}\text{C}$  onde são indicados os potenciais de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) e de início de passivação ( $E_{ip}$ ).

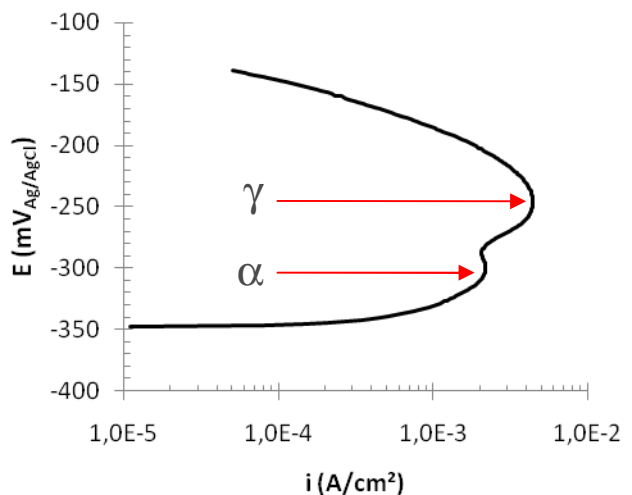


Figura 6. Picos de densidade de corrente correspondentes às dissoluções de ferrita e austenita.

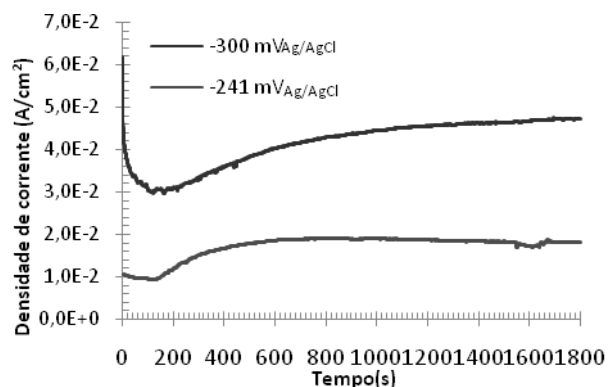


Figura 7. Densidade de corrente em função do tempo de polarização potencioestática a  $-300\text{ mV}_{Ag/AgCl}$  e  $-241\text{ mV}_{Ag/AgCl}$  em solução  $1\text{M HCl}$  a  $60^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

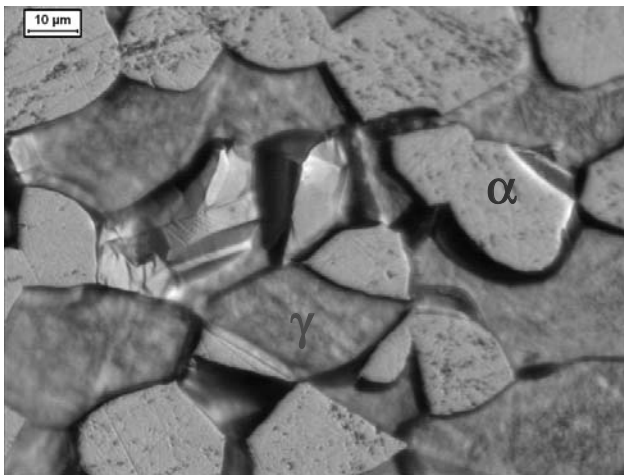


Figura 8. Micrografia de amostra do aço UNS S31803 após ensaio de polarização potencioestática em solução 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a 60±2°C a -241mV<sub>Ag/AgCl</sub> por 1800s.

## Discussão

Segundo os ensaios realizados o aço UNS S31803 quando imerso em solução 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a (60±2)°C sofre perda de massa, a qual é provocada por dissolução de uma fase do material. Esta perda de massa apresenta comportamento linear em função do tempo de imersão como apresentado na figura 2.

As micrografias realizadas nas amostras após o ensaio de imersão, apresentadas nas figuras 3 e 4, mostram a ocorrência de dissolução preferencial da fase ferrítica do material.

Pelos dados apresentados na tabela 2, percebe-se que os valores de  $E_{ca}$  e  $E_{\alpha}$  são muito próximos, considerando o desvio padrão das medidas. Sabendo-se que os ensaios de imersão foram realizados em  $E_{ca}$ , e que neste ocorreu dissolução preferencial da fase ferrítica, o pico menos ativo ( $E_{\alpha}$ ) relaciona-se diretamente com a dissolução desta fase.

Nos ensaios eletroquímicos observou-se a formação de picos de densidade de corrente entre  $E_{ca}$  e  $E_{ip}$  confirmando a afirmação de Symniotis<sup>2</sup>. Estes picos podem então ser relacionados com a dissolução de ferrita e austenita do material como apresentado no esquema da figura 9, onde se sugere que o aço dúplex teria comportamento similar ao de um eletrodo composto por duas regiões distintas: uma ferrítica, com potencial de dissolução anódica próximo de -300 mV<sub>Ag/AgCl</sub> e outra austenítica, com potencial de dissolução próximo de -241 mV<sub>Ag/AgCl</sub>. Assim, a curva de polarização do aço dúplex seria resultado da

somatória de duas curvas de polarização anódica das fases, como esquematizado na figura 9.

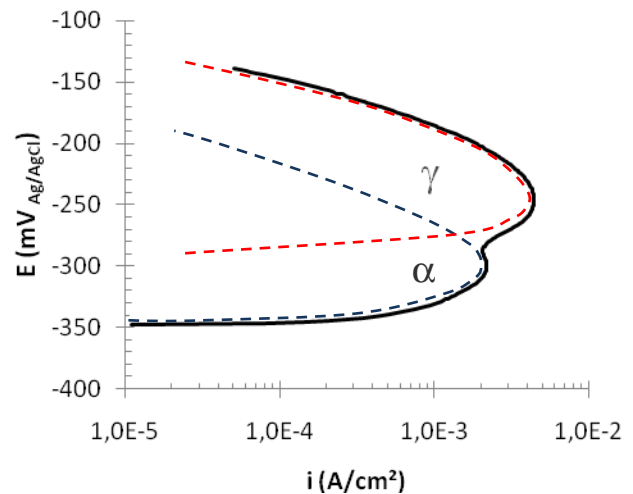


Figura 9. Picos de densidade de corrente relativos à dissolução de ferrita e austenita.

Deste modo, o pico correspondente à -241 mV<sub>Ag/AgCl</sub> relaciona-se à dissolução da fase austenítica. De fato, a relação entre estes potenciais e a dissolução preferencial de uma ou outra fase puderam ser confirmados nos ensaios de polarização potencioestática (figuras 7 e 8). Após a polarização em -300 mV<sub>Ag/AgCl</sub>, ocorre dissolução de ferrita, com superfície semelhante à observada na figura 4.

## Conclusão

De acordo com estudos realizados concluiu-se que ocorre dissolução preferencial de ferrita ou austenita presentes no aço inoxidável dúplex UNS S31803 em solução 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl a 60°C, dependendo do potencial aplicado.

Esta dissolução, quando no potencial de circuito aberto, leva a um aumento linear de perda de massa em função do tempo de imersão, através da dissolução preferencial da fase ferrítica.

Os ensaios eletroquímicos confirmam a ocorrência de dissolução seletiva das fases ferrítica e austenítica do aço em estudo a partir da presença de dois picos de densidade de corrente nas curvas de polarização potenciodinâmica obtidas; estes picos ocorrem em -300 e -241 mV<sub>Ag/AgCl</sub> que correspondem respectivamente aos potenciais de dissolução de ferrita e austenita.

## Referências

1. NILSSON, J.O. Super Duplex Stainless Steel. **Materials Science and Technology**, v.8, p. 685-700. ago. 1992.
2. LO, I-H; TSAI, W. Effect of selective dissolution on fatigue crack initiation in 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 49, p. 1847-1861, 2007.
3. TSAI, W.; CHEN, J. Galvanic corrosion between the constituent phases in duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v.49, p. 3659-3668, 2007.
4. SYMNIOTIS, E. Galvanic effects on the active dissolution of duplex stainless steels. **Corrosion (NACE)**, v. 46, n. 1, p. 2-12, jan. 1990.
5. SYMNIOTIS-BARRDAHL, E. Selective corrosion of duplex stainless steels. In: STAINLESS STEELS CONFERENCE PROCEEDINGS, 87, The institute of metals, p.176-85, 1988.
6. SYMNIOTIS, E. Dissolution mechanism of duplex stainless steels in the activepassive transition range and the role of microstructure. **Corrosion (NACE)**, v. 51, n. 8, p. 571-80, ago. 1995.
7. SYMNIOTIS-BARRDAHL, E. Selective corrosion of duplex stainless steels. In: STAINLESS STEELS CONFERENCE PROCEEDINGS, 87, The institute of metals, p.176-85, 1988.
8. SYMNIOTIS, E. Dissolution mechanism of duplex stainless steels in the active-passive transition range and the role of microstructure. **Corrosion (NACE)**, v. 51, n. 8, p. 571-80, ago. 1995.
9. LO *et al.* Effect of electrolyte composition on the active-to-passive transition behavior of 2205 duplex stainless steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 696-708, 2006.
10. FOURIE, J. W.; ROBINSON, F. P. A. Mechanistic aspects of selective corrosion of a 22% Cr duplex stainless steel in acid chloride mixtures. In: PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL CONFERENCE ON STAINLESS STEELS, 1991, Chiba, Japan, p. 11-24, jun. 1991.
11. NORDSTRÖM, J; RUNG, B. Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi. **L'acciaio inossidabile**, Italia, v. 2, p. 7-12, 1995.
12. Institute of paper science and technology – Project 3309. (Members of institute of paper chemistry: IPST, 1976).