

ANÁLISE DA CORROSÃO POR PITES DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX S31803 SUBMETIDO AO MEIO CORROSIVO *

Lucas Menezes de Souza¹
Elaine Cristina Pereira²
Sandro Alberto Ibarra Sanchez³
Sérgio Neves Monteiro⁴

Resumo

Neste trabalho foi analisada a influência do meio corrosivo e da temperatura na propriedade de resistência a corrosão do aço inoxidável duplex S31803. O processo corrosivo foi realizado em duas amostragens, utilizando solução de ácido clorídrico 1,5% a temperatura ambiente e a mesma solução a temperatura de 50°C. A microestrutura da amostra conforme recebida foi analisada antes e após processo corrosivo utilizando a técnica de microscopia confocal. Em seguida, foram realizados os ensaios mecânicos de dureza e determinadas às taxas de corrosão, a fim de analisar a resistência do aço ao meio corrosivo. Verificou-se que a amostra conforme recebida (CR) apresenta uma microestrutura constituída de uma dupla fase, sendo uma a ferrita e a outra a austenita em proporções de 50% cada uma. Foi evidenciado que o aço inoxidável duplex S31803 após o processo corrosivo (APC) na temperatura de 25°C manteve os mesmos limites de resistência à tração, ductilidade e também tenacidade em relação a amostra conforme recebida. Porém quando submetido ao meio corrosivo a temperatura de 50°C houve uma diminuição nos valores de suas propriedades, justificando assim uma maior taxa de corrosão quando submetido ao meio de ácido clorídrico a 50°C.

Palavras-chave: Duplex; Corrosão; Dureza; Tração.

CORROSION ANALYSIS PITTING OF STAINLESS STEEL DUPLEX S31803 SUBMITTED TO THE CORROSIVE MEDIA

Abstract

In this work the influence of the corrosive medium and the temperature on the corrosion resistance property of the duplex stainless steel S31803 was analyzed. The corrosive process was carried out in two samples using 1.5% hydrochloric acid solution at room temperature and the same solution at 50°C. The microstructure of the sample as received was analyzed before and after a corrosive process using the confocal microscopy technique. Then, the hardness, tensile tests were carried out to determine the mechanical properties and the corrosion rate, in order to analyze the corrosion resistance. It was verified that the sample as received presents a microstructure consisting of a double phase, one being the ferrite and the other the austenite in proportions of 50% each. It was evidenced that the duplex stainless steel S31803 after the corrosive process in the temperature of 25°C maintained the same limits of tensile strength, ductility and also tenacity in relation to the sample as received. However, when subjected to the corrosive medium at 50°C, there was a decrease in the values of its properties, thus justifying a higher corrosion rate when submitted to the hydrochloric acid medium at 50°C.

Keywords: Duplex; Corrosion; Toughness; Tension.

¹ Engenheiro Mecânico, Mestrando em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

² Física, Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais, Professora Associada, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

³ Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais, LAMAV/CCT/UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil..

⁴ Engenheiro Metalúrgico pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professor Titular do Instituto Militar de Engenharia.

1 INTRODUÇÃO

1.1 AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX

Os aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e martensíticos podem não apresentar combinação adequada com relação a uma boa resistência mecânica associada à corrosão em determinados meios. Com o objetivo de associar essas características os aços inoxidáveis duplex foram desenvolvidos. Estes são aços de baixo teor de carbono ligados ao cromo, níquel e molibdênio, os quais apresentam melhores resistência à corrosão sob tensão fraturante, por pite e intergranular, devida a presença da dupla estrutura austenítica-ferrítica [1;2]

Este tipo de aço surgiu a fim de atender as necessidades das indústrias químicas e petroquímicas que necessitam de materiais mais resistentes que o aço inoxidável comum, tanto aos meios corrosivos, quanto às altas temperaturas e pressões. Quando se exige um material com resistência a corrosão, boa resistência mecânica, alta tenacidade e ductilidade, os aços inoxidáveis duplex atendem com excelência, uma vez que combinam as melhores qualidades dos aços ferríticos e austeníticos [3].

Uma aplicação importante do aço inoxidável duplex S31803 é na fabricação de dutos flexíveis para a exploração de petróleo. Este material constitui a carcaça interna do duto flexível tendo contado direto com o fluido e seus pertences, logo suas características devem ser bem conhecidas e estudadas.

Os aços inoxidáveis duplex são conhecidos por possuírem uma microestrutura ferrítica-austenítica em proporções de 50% de cada fase. Uma característica que o diferencia dos demais é o seu alto teor de cromo (20,1-25,4%) e o seu baixo teor de níquel (1,4-7%). Outros elementos de liga em menores proporções também podem ser adicionados. O molibdênio quando adicionado melhora a resistência a corrosão e equilibra a microestrutura do aço, o nitrogênio aumenta a sua resistência mecânica e o manganês é adicionado para aumentar a solubilidade do nitrogênio no material e substituir parcialmente o níquel [2]

1.2 CORROSÃO

O fenômeno de corrosão é definido como a deterioração de um material, seja ele metálico ou não metálico, por ação química ou eletroquímica do ambiente associada ou não a esforços mecânicos. Este fenômeno causa alterações prejudiciais indesejáveis ao material, como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso [4].

1.2.1 CORROSÃO ÚMIDA

Nos metais a corrosão úmida é um processo eletroquímico que envolve um ânodo e um cátodo, como também um eletrólito que realiza a ligação entre os dois. O metal oxida-se, no anodo e forma uma ferrugem ou algum outro produto de corrosão: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^{-}$. No catodo ocorre a reação de redução. Esta ocorre devido à evolução do oxigênio ou hidrogênio das seguintes formas: $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$, para meios neutros ou alcalinos; $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$, para meios ácidos e $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ para meios fortemente redutores [4].

1.2.2 FORMAS DE CORROSÃO

UNIFORME

Causa perda uniforme de espessura, pois a corrosão se processa em toda a extensão da superfície [1]. Esta forma é comum em metais que não formam películas protetoras como resultado do ataque. É a forma corrosão menos agressiva e a sua penetração média é igual em todos os pontos [5].

PITES

Este tipo de corrosão ocorre de forma muito localizada e de alta intensidade na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro [1].

A corrosão por pite ocorre em dois estágios, o de iniciação e o de propagação. O mecanismo de iniciação não é conhecido com grande certeza, porém é considerado que na etapa inicial ocorre a quebra do filme passivo e o surgimento de uma corrente anódica na superfície do metal. Três mecanismos de iniciação são considerados (i) mecanismo de penetração, (ii) mecanismo de afinamento do filme e (iii) mecanismos de ruptura do filme [6].

No estágio de propagação, no local onde a corrosão por pite foi iniciada, existe uma alta densidade de corrente, pois a mesma está confinada a uma pequena área geométrica ativa, com o filme de óxido adjacente a cavidade permanecendo passivo e sem ataque. Existe um crescimento da cavidade do pite e um aumento no volume, porém os cátions metálicos dissolvidos ficam confinados e não se difundem no eletrólito devido a uma geometria restrita ou uma camada de produtos de corrosão porosa em certos casos. Por causa desse confinamento os cátions metálicos sofrem hidrólise, e uma acidez local se desenvolve dentro da cavidade. Por fim o acúmulo de íons H^+ e cátions dentro da cavidade ativa, faz com que os íons de Cl^- migrem da solução eletrolítica para o eletrólito da cavidade afim de manter a neutralidade de cargas [6].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi o aço inoxidável duplex S31803, oriundo da produção da primeira camada do duto flexível.

No ensaio de corrosão, foram utilizados 14 corpos de prova, dos quais 6 corpos usinados foram utilizados para o ensaio de tração conforme norma ABNT NBR ISO 6892 11/2002, os restantes na forma de cupons de perda de massa com dimensões de 74x22mm. Os corpos de prova foram ensaiados em meio de ácido clorídrico com concentração de 1,5%. As temperaturas de 25 e 50°C serão utilizadas nos ensaios, estas temperaturas foram selecionadas com base na pesquisa desenvolvida por Gunn R.N. (1997), tendo duração de 167 horas conforme a norma ASTM G31.

2.1 CARACTERIZAÇÃO METALOGRAFICA

Os corpos de prova foram preparados de modo convencional, realizando ataque químico com solução de Beharra II (metabissulfito de potássio + ácido clorídrico + água destilada) pela técnica de imersão.

A caracterização metalográfica foi realizada com o uso do microscópio confocal Olympus OIS 4000A 3D no qual imagens digitais de alta resolução são formadas.

2.2 ENSAIOS MECÂNICOS

A dureza Vickers será realizada nos corpos de prova, antes e após os ensaios de corrosão, utilizando o durômetro automático *Tukon 2500 Wilson Hardness*, seguindo a norma NBR-6672.

Os ensaios de tração serão realizados na máquina universal de ensaios, eletromecânica e micro processada EMIC, Modelo DL6000 com capacidade máxima de 600kN (6000Kgf). O extensômetro desta máquina será utilizado com o objetivo de obter o limite de escoamento do material.

2.3 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO POR PITE

A determinação da taxa de corrosão por pite foi realizada conforme a norma NACE RP0775. A profundidade do pite foi determinada através do microscópio ótico BX51M. Para determinar a profundidade do pite, o mesmo foi centralizado sob a lente da objetiva com ampliação de 50x, após o foco, foi gradativamente dado os aumentos até que o pite cubra toda área de visão. Foi focada a superfície da amostra nas bordas do pite, utilizando-se o ajuste grosseiro e em seguida o ajuste fino do microscópio. A leitura inicial do ajuste fino foi registrada e um novo foco foi feito na base do pite com novo ajuste fino, registrando novamente a leitura. A diferença entre as leituras inicial e final corresponde à profundidade do pite. O procedimento foi repetido para obter medidas adicionais que possam dar uma média confiável. A taxa será determinada a partir da medida do pite mais profundo dividido pelo tempo de exposição, de acordo com a equação abaixo 1.

$$PR \text{ (mm/ano)} = \frac{\text{Profundidade do pite mais profundo (mm)} * 365}{\text{tempo de exposição (dias)}} \quad (1)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 MICROSCOPIA CONFOCAL

A figura 1 apresenta a microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 conforme recebido (ACR). Com base nas micrografias obtidas nota-se que a mesma é composta de duas fases, a ferrítica (escura) e a austenítica (clara), orientadas no sentido de laminação. As imagens estão de acordo com o que foi observado por [7].

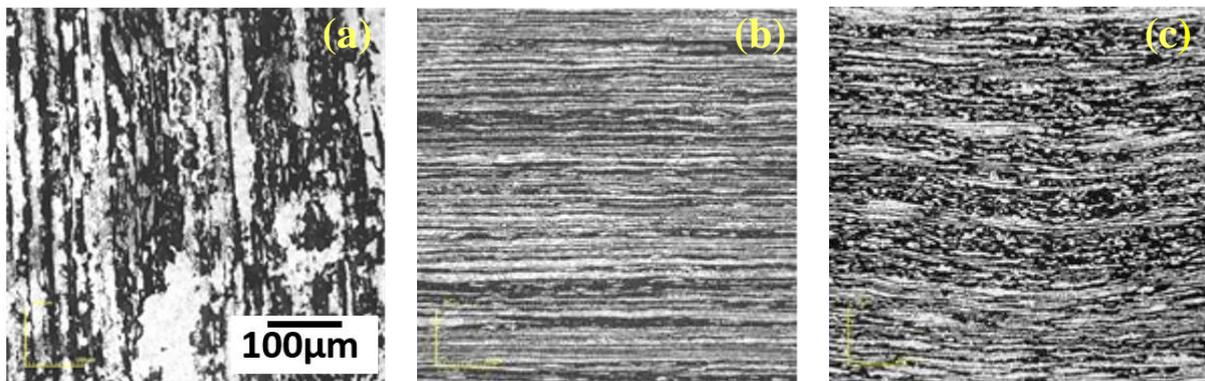


Figura 1. Caracterização microestrutural a partir da técnica de microscopia confocal no sentido (200x)
a) superficial; b) longitudinal e c) transversal.

As figuras 2 e 3 apresentam a superfície da amostra após o processo corrosivo (APC), nota-se que a amostra que foi submetida ao meio ácido na temperatura ambiente (25°C) existe maior quantidade de pites por área, porém de menor dimensão. Já na amostra submetida a 50°C observa-se diminuição no número de pites por área, porém com maiores dimensões.

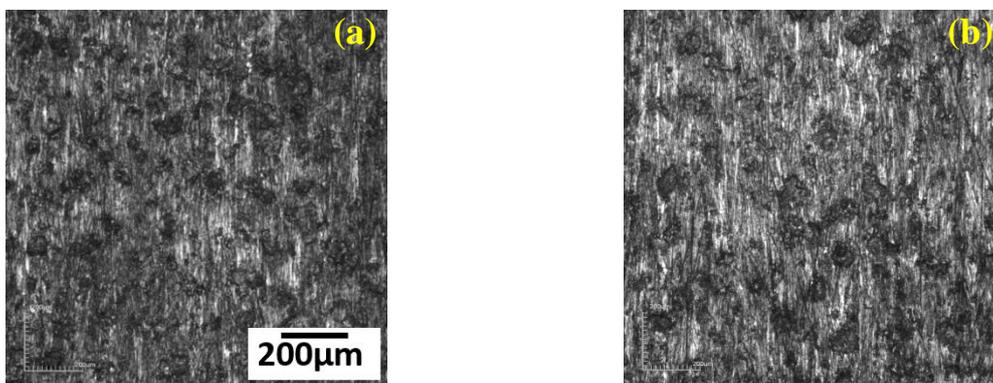


Figura 2. Micrografia a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida ao HCl a 25°C (100x).

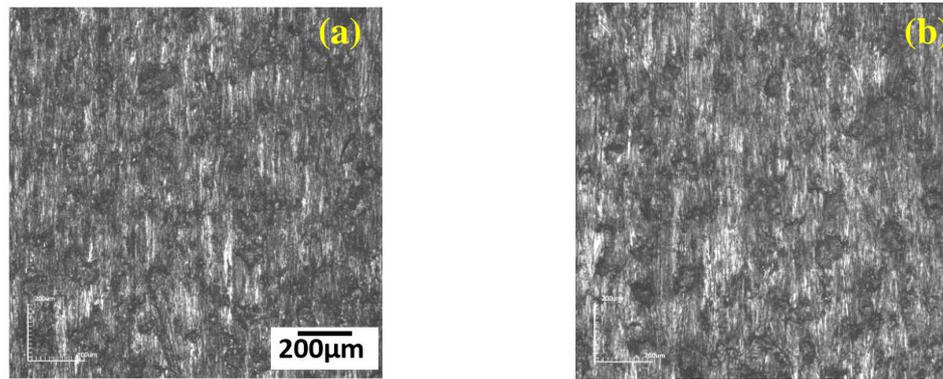


Figura 3. Micrografia a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida ao HCl a 50°C (100x).

3.2 DUREZA

A tabela 2 apresenta os valores de dureza da amostra ACR, e APC. A amostra ACR apresentou uma média de dureza Vickers de $271 \pm 4,33$ enquanto a amostra APC submetida ao meio corrosivo a 25°C apresentou uma média de $281 \pm 8,33$ e a submetida ao meio a 50°C de $270 \pm 5,33$.

Cabe notar que o meio ácido, combinado com a variação da temperatura, não promoveu variação significativa na dureza do material.

Tabela 1. Dureza Vickers do Aço S31803 conforme recebido e após ser submetido ao ácido clorídrico nas temperaturas de 25 e 50°C

Quantidade	Dureza (HV)		
	Corpo de Prova		
	ACR	APC	
		Temperatura (°C)	
	25	50	
1	267	290	277
2	265	285	271
3	269	282	272
4	273	269	263
5	269	267	259
6	269	272	266
7	275	280	276
8	270	286	272
9	269	291	271
10	281	288	272
Média	$271 \pm 4,33$	$281 \pm 8,33$	$270 \pm 5,33$

3.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

A tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração para a amostra CR, foram obtidos valores médios de $620,6 \pm 14,5$ MPa de limite de escoamento, $850,9 \pm 6,6$ MPa de resistência a tração e $27,7 \pm 0,5\%$ de ductilidade.

A amostra APC quando submetida à temperatura de 25°C apresentou valores médios de limite de escoamento (MPa), resistência a tração (MPa) e escoamento (%) de $654,1 \pm 19,0$, $839,2 \pm 12,8$ e $26,7 \pm 0,9$ respectivamente. Já na temperatura de 50°C estes valores foram de $585,8 \pm 23,6$, $744,7 \pm 43,1$ e $26,0 \pm 0$, respectivamente. Nota-se que a amostra APC na temperatura de 25°C não apresentou danos em suas propriedades mecânicas quando comparada com a amostra ACR. Porém a amostra APC na temperatura de 50°C apresentou uma diminuição nos valores de suas propriedades mecânicas.

Tabela 2. Propriedades mecânicas do Aço Inoxidável Duplex S31803 submetido ao HCl a 50°C obtidas a partir do ensaio de tração

Propriedades	Amostras			
	ACR	APC		
		Temperatura ($^\circ\text{C}$)		
		25	50	
Limite de Escoamento (MPa)	$620,6 \pm 14,5$	$654,1 \pm 19,0$	$585,8 \pm 23,6$	
Limite de Resistência a tração (MPa)	$850,9 \pm 6,6$	$839,2 \pm 12,8$	$744,7 \pm 43,1$	
Ductilidade (%EL)	$27,7 \pm 0,5$	$26,7 \pm 0,9$	$26,0 \pm 0,0$	
Ductilidade (%RA)	$42,1 \pm 3,9$	$42,9 \pm 3,6$	$50,9 \pm 0,8$	
Resiliência (J/cm^3)	$1,2 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,1$	
Tenacidade (J/cm^3)	$7,4 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,03$	$6,6 \pm 0,3$	

3.4 TAXA DE CORROSÃO PUNTIFORME

Na figura 4 pode ser observada a taxa de corrosão para a amostra APC nas temperaturas de 25°C e 50°C , respectivamente. Todas as amostras obtiveram a taxa de corrosão por pites classificada como severa conforme a norma Nace Internacional RP0775. Colli (2012) concluiu que quando incrementada a temperatura, menor será o potencial de corrosão, por consequência maior a sua taxa.

A figura 5 apresenta a distribuição da área média de pites na amostra APC nas temperaturas de 25 e 50°C , respectivamente. Nota-se uma maior distribuição da área média de pites na amostra a 50°C quando comparada com a amostra na temperatura igual a 25°C .

De acordo com a norma NBR 9771 as amostras 1 e 2 na temperatura igual a 25°C e a amostra 2 na temperatura igual a 50°C são classificadas como B3, já a amostra 1 na temperatura de 50°C como B4.

A figura 6 apresenta a distribuição da profundidade média dos pites, as amostras tiveram a mesma tendência das demais características analisadas a partir do ensaio

de corrosão. De acordo com a NBR 9771 a profundidade foi classificada como C1, menos anunciada.

A Figura 7 apresenta a densidade de pites apresentada pelos cupons de corrosão. Todas as amostras foram classificadas como A5 em relação à tabela padrão contida na NBR 9771, sendo esta classificação considerada a densidade de pites mais severa.

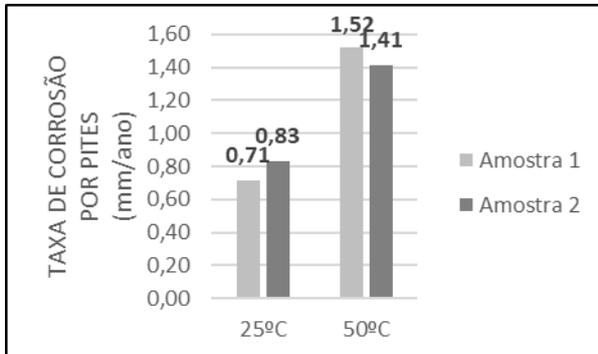


Figura 4. Taxa máxima de corrosão por pites.

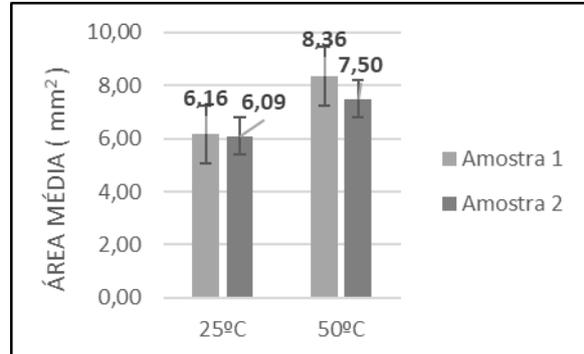


Figura 5. Distribuição da área média de pites.

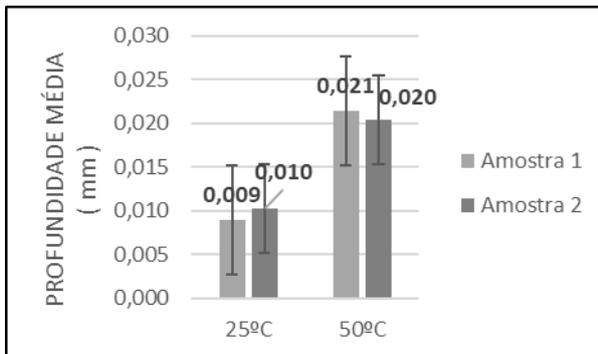


Figura 6. Distribuição da profundidade média de pites.

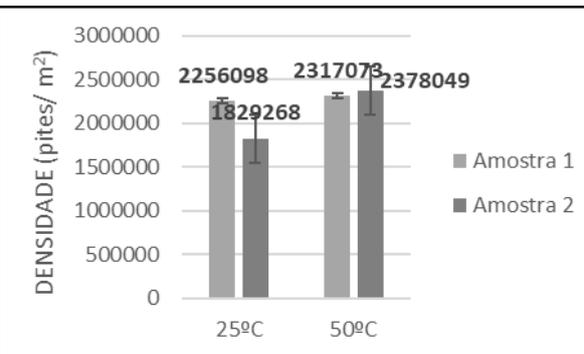


Figura 7. Distribuição da densidade média de pites.

4 CONCLUSÃO

- A microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 é composta de duas fases, a ferrítica (escura) e a austenítica (clara), orientadas no sentido de laminação. Por apresentarem essa dupla camada, esse material possui uma excelente resistência à corrosão, principalmente por cloreto.
- A propriedade mecânica de dureza não sofre nenhuma variação com o processo corrosivo do material em relação ao meio.
- As propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração não apresentaram variações significativas em relação a amostra no estado recebido com a amostra submetida ao meio a temperatura de 25°C. Porém a amostra submetida ao meio a temperatura de 50°C apresentou perda em suas propriedades mecânicas o que se constatou uma maior fragilidade do material.
- Conforme esperado a partir da revisão da literatura, a taxa de corrosão da amostra a 50°C foi maior, porém todas as amostras analisadas foram classificadas como corrosão severa.

- A classificação da profundidade, densidade e área foi feita a partir da NBR 9771. A densidade foi classificada para todas as amostras como severa, a profundidade foi classificada como branda, já a área foi classificada como branda para as amostras 1 e 2 na temperatura de 25°C e amostra 2 na temperatura de 50°C e a amostra 1 na temperatura de 50°C foi classificada como severidade média.

Agradecimentos

L.M.S. agradece a bolsa de mestrado oriunda da CAPES no âmbito do mestrado no PPGECM /UENF. TechnipFMC

REFERÊNCIAS

- [1] Gentil, V. (2011) Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 6ª edição 360p
- [2] Handbook of Stainless Steel (2013) – Outokumpu.
- [3] Gunn, R. N. (1997) *Duplex Stainless Steels – Microstructure, properties and applications*. Cambridge England: Woodhead Publishing Ltd, 204p.
- [4] Corrosion Handbook (2008) – AN SPX BRAND.
- [5] Dutra, A. C., Nunes, L. P. (1999) Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão. Rio de Janeiro: Interciência, 3ª edição 246p.
- [6] Mccafferty, E. (2010) *Introduction to Corrosion Science*. Nova Iorque: LLC, 575p.
- [7] Tschiptschin, A. P., Varela, L. B., Pinedo C. E., Lic, X.Y., Dong, H. (2017) *Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel*. Surface & Coatings Technology 327 83–92.
- [8] Bardal, E. (2003) *Corrosion and Protection*. Trondheim, Norway: Department of Machine Design and Materials Technology, The Norwegian University of Science and Technology, 315p.
- [9] Callister, W. D., Rethwisch, D. G. (2016) Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução. LTC, 9ª edição 1994p
- [10] Colli, M. N. (2012) Estudo da influência da temperatura na corrosão seletiva do aço uns s31803 em solução 1m hcl. (Graduação em Engenharia dos Materiais) – Centro Universitário da FEI - São Bernardo do Campos – São Paulo - SP, 83p.
- [11] Dutra, A. C., Nunes, L. P. (1999) Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão. Rio de Janeiro: Interciência, 3ª edição 246p.
- [12] Chiaverini, V. (1988) Aços e Ferros Fundidos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Metais, 5ª edição 518p.
- [13] Gemelli, E. (2001) Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro: LTC, 200p.

- [14] Invernizzi, A. J., Sivieri, E.,Trasatti, S. P. (2007) *Corrosion behavior of Duplex stainless steels inorganic acid aqueous solutions*. Materials Science and Engineering A 485 234–242.
- [15] Loureiro, J. P. (2010) Caracterização do aço inoxidável duplex UNS S31803 pela técnica não destrutiva de correntes parasitas pulsadas. (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Rio de Janeiro – RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 101p.
- [16] Magnabosco, R. (2011) Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo – USP, 207p.
- [17] Norma ABNT NBR 6672 (1981). Determinação da dureza Vickers de materiais metálicos.
- [18] Norma ABNT NBR 6892 (2002). Materiais metálicos - Ensaio de tração à temperatura ambiente - Método de Ensaio.
- [19] Norma ABNT NBR 9771, (1987). Exame e avaliação da corrosão por pite.
- [20] Norma Nace Standard RP0775 (2005). *Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations*, item nº 21017, ISBN 1-57590-086-6, 2005.
- [21] Norma ASTM G31-72 (1999). *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*.