

INFLUÊNCIA DA CORROSÃO NO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX S31803 SUBMETIDO A ÍONS DE CLORETO EM DIFERENTES TEMPERATURAS

*Lucas Menezes de Souza*¹ & Elaine Cristina Pereira¹*

RESUMO

SOUZA, L.M.; PEREIRA, E.C. Influência da corrosão no aço inoxidável duplex S3803 submetido a íons de cloreto em diferentes temperaturas. **Perspectivas Online: Exatas & Engenharia**, v. 10, n. 29, p. 53-73, 2020.

Este trabalho teve como objetivo principal caracterizar o aço inoxidável duplex S31803 no estado como recebido, após ser submetido ao meio corrosivo contendo íons de cloreto, em temperatura ambiente e sob aquecimento. O processo corrosivo foi realizado utilizando solução ácido clorídrico 1,5%, à 25, 50 e 80 °C. A microestrutura da amostra conforme recebida foi analisada antes e após processo corrosivo utilizando as técnicas de microscopia ótica e confocal. Em seguida, foram realizados os ensaios mecânicos e de resistência à corrosão. A microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 é composta de duas fases, ferrita e austenita, orientadas no sentido de laminação, com um balanço aproximado de 50% em volume das frações de fases presentes. O meio corrosivo de ácido clorídrico, nas temperaturas de 25 e 50 °C,

proporcionaram o desenvolvimento da corrosão uniforme e da corrosão por pites no material, o que é típico de soluções contendo íons de cloretos. Com o aumento da temperatura até 80 °C, foi observado a deterioração do filme passivo, aumentando expressivamente a corrosão uniforme, onde está se desenvolveu de forma seletiva, tendo a ferrita como anodo e a austenita como catodo. As amostras quando submetidas ao meio corrosivo e as diferentes temperaturas, tendem a diminuir seus valores de propriedades mecânicas quando sofrem a corrosão puntiforme. Em contrapartida quando a corrosão uniforme foi verificada nas amostras, a tendência foi ter um aumento nos valores das propriedades mecânicas quando comparado com o estado inicial; fato que está relacionado à corrosão seletiva do material.

Palavras-chave: aço inoxidável duplex, propriedades mecânicas, dureza, corrosão.

¹Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF - Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV/CCT - Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes, RJ, CEP: 28013-602, Brasil.

(*) e-mail: lucasmenezessf@hotmail.com

INFLUENCE OF CORROSION IN DUPLEX STAINLESS STEEL S31803 SUBMITTED TO CHLORIDE IONS AT DIFFERENT TEMPERATURES

*Lucas Menezes de Souza*¹ & Elaine Cristina Pereira¹*

ABSTRACT

SOUZA, L.M.; PEREIRA, E.C. Influence of corrosion in duplex stainless steel S31803 submitted to chloride ions at different temperatures. **Perspectivas Online: Exatas & Engenharia**, v. 10 , n. 29 , p. 53-73, 2020.

In this study, the influence of the corrosive medium and temperature on the corrosion resistance properties of S31803 duplex stainless steel was evaluated. The corrosive process was carried out using a 1.5% hydrochloric acid solution, at 25, 50 and 80 ° C, which is a typical solution when it is desired to evaluate punctiform corrosion, as it involves chloride ions. The microstructure of the sample as received was analyzed before and after the corrosive process using optical and confocal microscopy techniques. Then, mechanical and corrosion resistance tests were carried out. The microstructure of S31803 duplex stainless steel is composed of two phases, ferrite and austenite, oriented in the lamination direction, with an approximate balance of 50% in volume of the phase fractions present. The corrosive medium of

hydrochloric acid, at temperatures of 25 and 50 ° C, allowed the development of uniform corrosion and pitting corrosion in the material, which is typical of solutions containing chloride ions. With the increase in temperature to 80 ° C, deterioration of the passive film was observed, significantly increasing uniform corrosion, where it is developed selectively, with ferrite as an anode and austenite as cathode. Samples when subjected to corrosive medium and different temperatures, tend to decrease their values of mechanical properties when they suffer punctiform corrosion. In contrast, when uniform corrosion was observed in the samples, the tendency was to increase the values of mechanical properties when compared to the initial state.

Keywords: duplex stainless steel, mechanical properties, hardness, corrosion.

¹Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF - Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV/CCT - Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes, RJ, CEP: 28013-602, Brasil.

(*) e-mail: lucasmenezessf@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contêm no mínimo cerca de 11% de Cr, quantidade suficiente para promover uma camada de óxido de cromo, altamente protetora e aderente, capaz de proteger o material contra a oxidação do meio. Outros elementos também podem ser adicionados a essa liga afim de melhorar suas características, tais como: níquel, manganês, molibdênio, cobre, titânio, silício, nióbio, alumínio, enxofre e selênio. Sua classificação mais utilizada é baseada na microestrutura que eles apresentam a temperatura ambiente. Nesta condição, quatro grupos são considerados: martensíticos, ferríticos, austeníticos e duplex. O aço inoxidável duplex foi desenvolvido com o objetivo de associar elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, pois as outras três classes não apresentavam combinação adequada (CHIAVERINI, 2005; HANDBOOK, 2013; GUN, 1997).

Os aços inoxidáveis duplex fazem parte de uma classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas aproximadamente iguais dessas fases. Fases intermetálicas podem se precipitar em temperaturas elevadas e prejudicar as propriedades deste material. Uma fase bastante prejudicial que pode ser formada é a fase sigma, que é uma fase dura, frágil e rica em cromo, causando um empobrecimento da matriz em relação a este elemento (CHIAVERINI, 2005; HANDBOOK, 2013; GUN, 1997).

O aço inoxidável duplex S31803 é resultado de uma combinação de duas microestruturas: ferrítica e austenítica, combinando características de ambas, como por exemplo, boa resistência à corrosão sob tensão, boa ductilidade, boa tenacidade e boa soldabilidade. Ele apresenta limite de escoamento de 450 MPa, superior aos aços inoxidáveis austeníticos, que apresentam esta propriedade em torno de 300 MPa, devido ao seu baixo percentual de níquel. Outros elementos de liga, em menores proporções, também podem ser adicionados; o molibdênio quando adicionado melhora a resistência à 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. (LOUREIRO, 2010; HANDBOOK, 2013).

As aplicações do aço inoxidável duplex, principalmente em indústrias químicas, de papel e celulose, e petroquímicas, ocorrem em função da combinação de suas elevadas propriedades mecânicas com a alta resistência á corrosão, que são fatores críticos quanto á construção dos equipamentos utilizados em diversas áreas. Uma das principais utilização deste material na industria por conta de sua alta resistência a corrosão é na composição de um duto flexível, onde é aplicado na primeira camada, tendo acesso direto com todos os fluídos presentes.

A corrosão pode ser definida por diferentes maneiras. Em um aspecto universal este termo significa, ataque e deterioração de um material metálico por ação do meio ambiente. Este ataque provém de uma ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração ocorre não somente em materiais metálicos como também em materiais não metálicos, como por exemplo, concreto, borracha, polímeros e madeira. O processo de corrosão eletroquímica consiste em uma reação anódica-catódica. O metal na reação anódica (oxidação) é dissolvido e transferido para a solução na forma de íons, já na reação catódica ocorre a redução do metal. Na reação anódica, os elétrons que são liberados são conduzidos através do metal para a região catódica, onde são consumidos na reação. O

líquido condutor (eletrólito), em contato com o metal, é a principal condição para que o processo de corrosão ocorra. O circuito elétrico é fechado por condução iônica através do eletrólito. Na corrosão úmida o mecanismo tipicamente é eletroquímico (BARDAL, 2003; MCCAFFERTY, 2010; GENTIL, 2011).

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, a deterioração causada nos materiais representa alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas e/ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso. Para as mais diversas atividades, como indústria química, petroquímica, petrolífera, naval, de construção civil, dentre outras, os problemas de corrosão são frequentes. Esses problemas podem ocasionar as mais diversas perdas (BARDAL, 2003; MCCAFFERTY, 2010; GENTIL, 2011).

Neste trabalho foi realizada a caracterização microestrutural, a determinação das propriedades mecânicas tais como: dureza, limite de resistência a tração, limite de escoamento, ductilidade, resiliência e tenacidade, a taxa de corrosão uniforme e por pites do aço inoxidável duplex S31803 após ser submetido ao processo de corrosão em meio contendo íons de cloreto, na temperatura ambiente e nas temperaturas de 50 e 80°C. A solução corrosiva utilizada foi: 1,5% ácido clorídrico (HCl), cuja concentração foi dimensionada de acordo com a pesquisa realizada por Gunn (1997) e o tempo de exposição de acordo com a norma ASTM G31.

2. METODOLOGIA

2.1 Material

O material utilizado foi o aço inoxidável duplex S31803. Ele foi recebido na forma de chapas de 300 mm de comprimento, 100 mm de largura e 25 mm de espessura, laminadas a frio oriundo do processo de laminação para a produção de um duto flexível. Todos os cortes foram realizados a frio no sentido longitudinal, mesmo sentido de laminação, para obtenção das amostras para os ensaios.

2.2 Ensaio de Corrosão

Para o ensaio de corrosão, foram utilizados dezoito corpos de prova, sendo 12 usinados conforme norma ABNT NBRISO6892-2:2018 para ensaio de tração e os demais foram fabricados conforme NACE RP 0775 na forma de cupons de perda de massa, com dimensões de 50 x 25mm. Os mesmos foram ensaiados no meio corrosivo de ácido clorídrico, na concentração de 1,5%, nas temperaturas de 25, 50 e 80°C, de acordo com a pesquisa desenvolvida por Gunn (1997), tendo duração de 167 horas, conforme a norma ASTM G31.

2.3 Caracterização Metalográfica

A caracterização metalográfica foi realizada com o objetivo de avaliar a microestrutura do material. O mesmo foi cortado utilizando a máquina de corte marca Struers, modelo Secotom-50, que permite o corte preciso das amostras. Na sequência foi realizado o embutimento das amostras, na embutidora automática, marca Arotec PRE40. A resina utilizada para este embutimento foi a baquelite, de cor preta, marca Arotec.

Após a amostra embutida foram realizadas as etapas de lixamento e polimento. Estas etapas foram realizadas na máquina semiautomática de polimento Tegramin-30, marca Struers, que permite realizar as etapas de lixamento utilizando o disco piano-220, e polimento, utilizando o pano allegro, mol e nap com as seguintes concentrações de solução de diamante 5, 3 e 1 μ m. O objetivo do polimento é fazer com que a amostra fique com a característica de um “espelho”.

O ataque químico foi realizado após a amostra devidamente polida, com solução de Beharra II (0,3g metabissulfato de potássio + 20mL ácido clorídrico + 100mL água destilada) pela técnica de imersão por 10 segundos.

Por fim, com a amostra preparada, foi realizada a caracterização metalográfica, através da microscopia ótica e confocal.

2.4 Microscopia Ótica

O microscópio ótico utilizado neste trabalho foi o BX51M, de marca Olympus. O mesmo trabalha com o software Stream Essentials para captura das imagens e determinação de medidas. O software utilizado permite realizar a quantificação das fases presentes na direção de laminação, normal e transversal, da amostra conforme recebida, a partir da diferença de tonalidade entre as mesmas. Na fase mais clara, que é a austenita, uma coloração verde é aplicada e, determinada o percentual de fases existente naquela imagem. Neste trabalho foram utilizadas 10 imagens em cada sentido analisado.

2.5 Microscopia Confocal

O microscópio confocal utilizado neste trabalho, para realizar a micrografia das amostra conforme recebida e após o ensaio de corrosão, foi o Olympus Ols 4000, disponível no LAMAV/CCT/UENF. Neste microscópio as imagens digitais de alta resolução são formadas a partir da leitura da superfície realizada com a luz laser, ponto a ponto, podendo ser nas opções bidimensionais e/ou tridimensionais.

A microestrutura foi realizada nas direções de laminação (RD), normal (ND) e transversal (TD), conforme Figura 1.

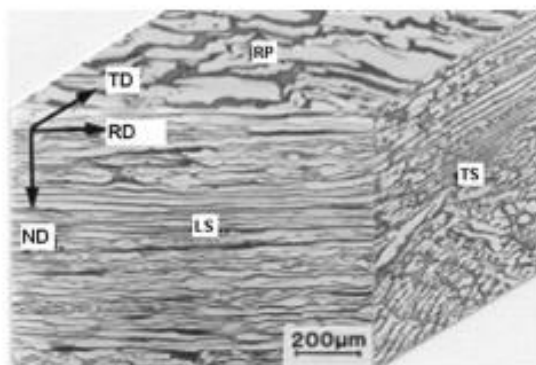


Figura 1: Reconstrução 3D feita a partir de imagens óticas.

Fonte: Armas et al., 2009.

2.6 Ensaio de Dureza

O objetivo deste ensaio é conhecer a propriedade mecânica de dureza do material e se a mesma foi alterada após os ensaios de corrosão. Esta propriedade foi determinada através do durômetro automático Tukon 2500, marca Wilson Hardness, utilizando o método Vickers. De acordo com a NBR-6507-1:2019 foram realizadas nos corpos de prova, dez identificações na direção normal do material, com a carga de 10HV durante 10 segundos.

2.7 Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados com o objetivo de obter resultados que permitam avaliar as propriedades mecânicas do material. Para este ensaio foram utilizados 3 corpos de prova por parâmetro de ensaio, os mesmos foram usinados, conforme a norma ABNT NBRISO6892-2.

Os ensaios de tração foram realizados na máquina universal de ensaios, eletromecânica e microprocessada do Laboratório de Controle da Qualidade da TechnipFMC, fabricada pela EMIC, Modelo DL6000, com capacidade máxima de 600kN (6000Kgf). A fim de obter-se o limite de escoamento do material foi utilizado o acessório extensômetro durante o ensaio.

Através dos resultados obtidos pelos ensaios de tração foram gerados gráficos tensão x deformação, cujos dados quantitativos puderam ser determinados a partir destes gráficos. As propriedades analisadas foram: tensão de escoamento (MPa), limite de resistência a tração (MPa), ductilidade (%EL), ductilidade (%RA), resiliência (J/cm^3) e tenacidade (J/cm^3). O ensaio foi realizado com a velocidade de 2 mm/min conforme norma ASTM E9-09.

2.8 Determinação da taxa de corrosão uniforme

A taxa de corrosão uniforme foi determinada conforme a norma RP0775-2005, que classifica a taxa de corrosão em mm/ano como: baixa menor que 0,025, moderada entre 0,025 e 0,12, alta entre 0,13 e 0,25 e severa maior que 0,25. No primeiro momento foi determinada a área do cupom, utilizando uma escala marca KINGTOOLS com capacidade de 150 mm. Após os ensaios de corrosão foram determinadas a perda de massa dos cupons, pesando-o antes do ensaio e após a limpeza dos produtos de corrosão com a solução de HCl 15%, utilizando a balança analítica modelo AX200 marca SHIMADZU, com precisão de quatro casas decimais. Para determinar a taxa de corrosão, o valor medido de perda de massa foi dividido pelo produto da densidade do metal, a área total da superfície e o tempo de exposição.

Neste trabalho foi utilizada a equação expressa como a taxa uniforme de perda de espessura, em milímetros por ano, como mostrado abaixo. A densidade do S31803 adotada foi de $7,8 g/cm^3$.

$$CR = \frac{W*365*1000}{ATD} \quad (1)$$

Onde:

CR = taxa média de corrosão (mm /ano)

W = perda de massa, (g)

A = área inicial exposta do cupom, (mm²)

T = tempo de exposição, em dias (d)

D = densidade do metal do cupom, (g / cm³).

2.9 Determinação da Taxa de Corrosão Puntiforme

A determinação da taxa de corrosão por pite também foi realizada conforme a norma RP0775-2005. A mesma foi determinada a partir da medida do pite mais profundo dividido pelo tempo de exposição. A seguinte equação foi utilizada para que a taxa seja determinada:

$$PR \text{ (mm/ano)} = \frac{\text{Profundidade do pite mais profundo (mm)} \cdot 365}{\text{tempo de exposição (dias)}} \quad (2)$$

A profundidade do pite foi determinada através do microscópio confocal Olympus Ols 4000. O mesmo foi centralizado sob a lente da objetiva de 10x, e medido as grandezas de profundidade e área, no próprio software, que permite obter as imagens em três dimensões.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural no Estado Inicial

3.1.1 Microscopia Ótica e Confocal

As Figuras 2 a 4 apresentam a microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 na condição como recebido, na direção de laminação, normal e transversal respectivamente. Em cada figura são apresentadas duas imagens, uma obtida por microscopia confocal, com ampliação de 100x, Figuras 2-4 (a), e a outra obtida por microscopia ótica, com a ampliação de 500x, Figuras 2-4 (b). Através do contraste das imagens obtidas por microscopia ótica foi determinado a análise quantitativa das fases presentes, que será detalhado posteriormente.

É possível observar uma microestrutura de dupla fase, com morfologia alongada ao longo da direção de laminação, constituída por lamelas alternadas das fases austenítica (camada clara) e ferrítica (camada escura). A microestrutura lamelar se forma porque a interface de energia α - γ é mais baixa termodinamicamente, quando comparada com as energias das fronteiras α - α e γ - γ (Armas et al., 2009). Os resultados encontrados corroboram com os autores Gonçalves et al. (2016) e Tschiptschin et al. (2017).

A ferrita apresenta lamelas com espessura inferior à austenita após altas deformações, porque o menor número de sistemas de deslizamento e a baixa energia de empilhamento promove uma taxa de endurecimento mais alta da fase austenítica. Por isto, a deformação é mais concentrada na fase ferrítica (GONÇALVES et al., 2018).

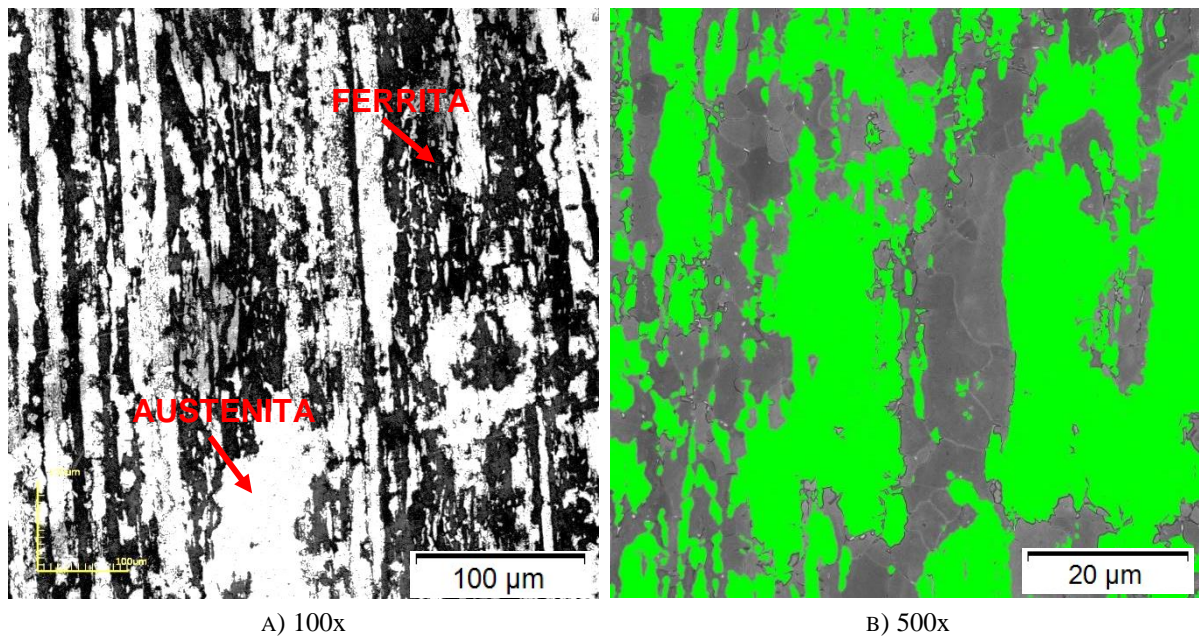


Figura 2: a) caracterização microestrutural do aço inoxidável duplex S31803 a partir da técnica de microscopia confocal na direção de laminação b) microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 na direção de laminação com contraste de imagem, obtida por microscopia ótica.

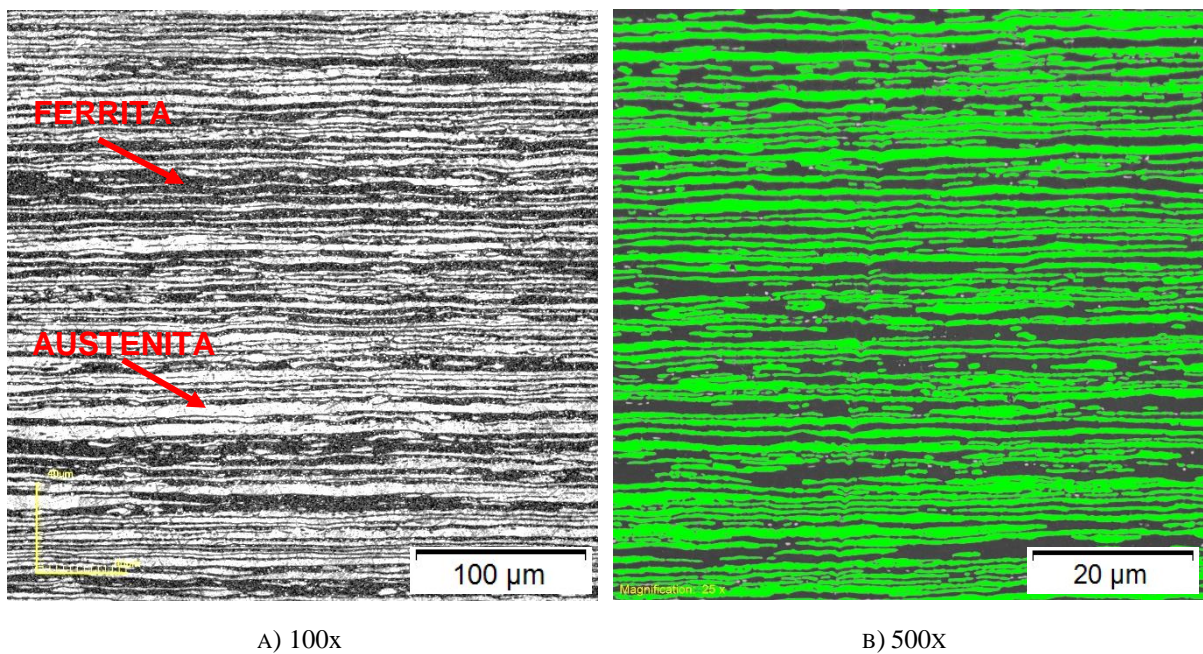


Figura 3: a) caracterização microestrutural do aço inoxidável duplex S31803 a partir da técnica de microscopia confocal na direção normal b) microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 na direção normal com contraste de imagem, obtida por microscopia ótica.

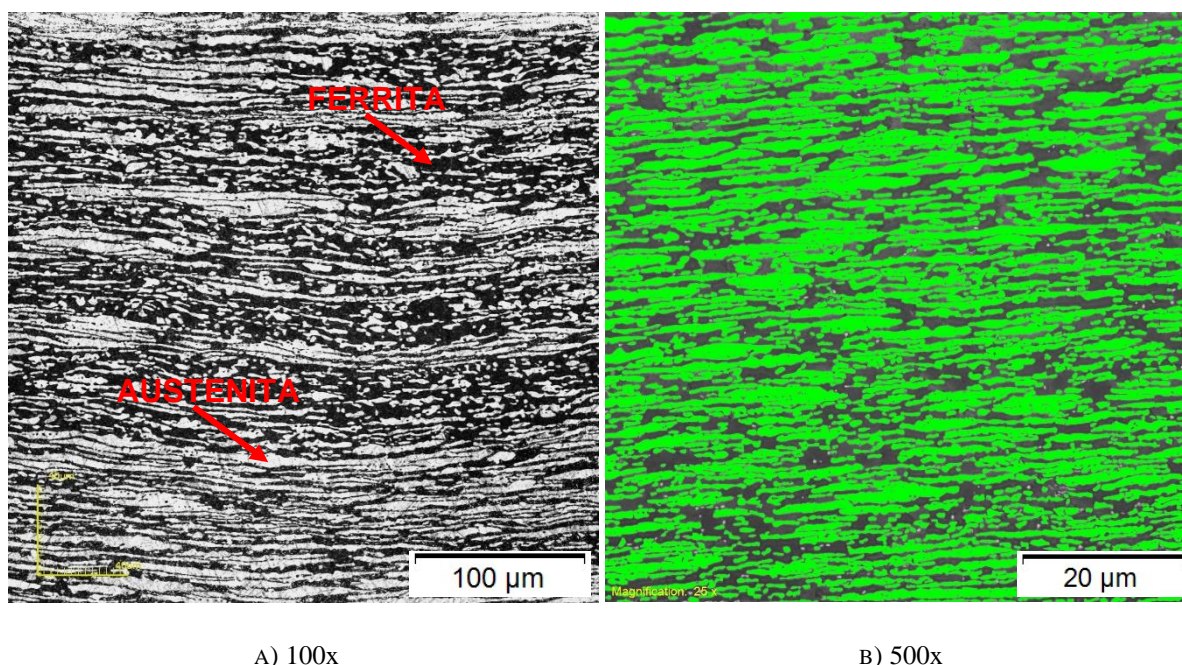


Figura 4: a) caracterização microestrutural do aço inoxidável duplex S31803 a partir da técnica de microscopia confocal na direção transversal b) microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 na direção transversal com contraste de imagem, obtida por microscopia ótica.

A Tabela 1 apresenta os valores de percentual de fases existentes na amostra na direção de laminação, normal e transversal. Este material tem por excelência um balanço aproximado de 50% em volume das frações de austenita e ferrita. Observando a TABELA 1 nota-se que a solubilização garantiu esta fração em ambos os sentidos da amostra. De acordo com a literatura (Handbook 2013), o percentual das fases austenita e ferrita presente na microestrutura dos aços inoxidáveis duplex, devem ser balanceados, podendo ter uma fração mínima de até 40% de austenita.

Tabela 1: Percentual de fases do aço inoxidável duplex S31803 na direção de laminação, normal e transversal.

LAMINAÇÃO		NORMAL		TRANSVERSAL	
%Ferrita	%Austenita	%Ferrita	%Austenita	%Ferrita	%Austenita
46,2 ± 4,3	53,8 ± 4,3	56,1 ± 1,3	43,9 ± 1,3	51,9 ± 1,1	48,1 ± 1,1

3.2 CARACTERIZAÇÃO APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO

3.2.1 Aspecto Macroscópico

A Figura 5 apresenta a macrografia das amostras em seu estado inicial e após ser submetida ao meio corrosivo de ácido clorídrico (HCl), em diferentes temperaturas.

Na Figura 5 (b) observa-se que a amostra após ser submetida ao ácido clorídrico à 80°C apresentou o tipo de corrosão uniforme. Esta temperatura deteriorou o filme passivo, promovendo a corrosão seletiva no material.



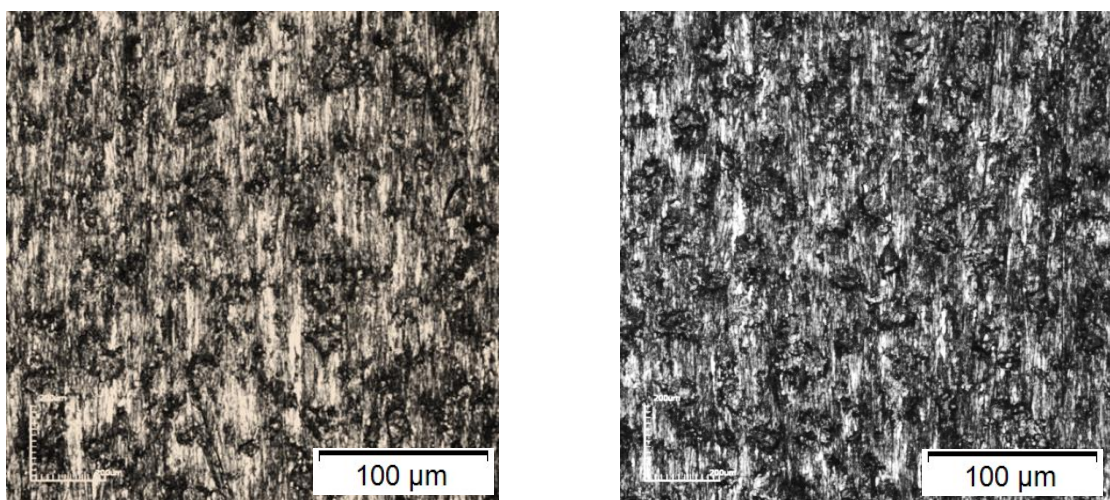
a) Estado Inicial

b) HCl 80°C

Figura 5: Macrografias do aço inoxidável duplex S31803 no estado inicial e após ser submetido ao meio de ácido clorídrico à 80°C.

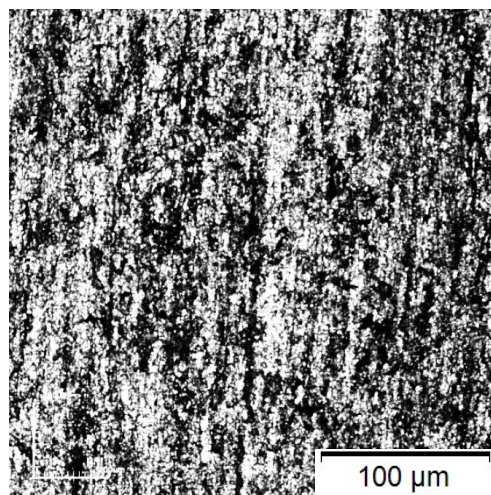
3.2.2 Microscopia Confocal

A Figura 6 apresenta as micrografias da amostra submetida ao meio corrosivo de ácido clorídrico (HCl) em diferentes temperaturas.



A) 100x

B) 100x



C) 100x

Figura 6: Caracterização microestrutural a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida ao ácido clorídrico à a) 25°C b) 50°C e c) 80°C.

Nota-se na Figura 6 (a,b) a corrosão por pites. É bem conhecido na literatura (GUNN, 1997; ARMAS et al., 2009) que a corrosão por pites se mostra evidente nos aços inoxidáveis quando submetidos em solução contendo íons de cloreto. Os íons de cloreto, sendo ânions de ácido forte, pequeno e de alta difusividade, são responsáveis por formar defeitos pontuais nos filmes passivos, propiciando a corrosão puntiforme ou pites (GUNN, 1997 e ROBERGE, 2008).

Com relação ao incremento da temperatura dos meios corrosivos, foi observado o aumento das áreas dos pites, quando submetido às mesmas soluções nas temperaturas de 50 e 80°C, Figuras 6 (b,c). Na solução de ácido clorídrico a 80°C, Figura 6 (c), os pites de corrosão formados se mostram com pequena profundidade. Esta temperatura fez com que o filme passivo fosse totalmente deteriorado, proporcionando assim uma corrosão uniforme na amostra. A literatura relata (SOUZA e ROSSITTIB, 2009) que o aumento da temperatura do meio corrosivo promove uma diminuição da proteção, proporcionando uma maior susceptibilidade à corrosão. O incremento da temperatura é capaz de acelerar a corrosão devido ao aumento da condutividade do eletrólito, da difusão e da solubilidade iônica, o que está de acordo com o que foi observado.

3.2.3 ENSAIO DE DUREZA

Os valores médios e o desvio padrão da dureza Vickers, realizada na direção de laminação, para o aço inoxidável duplex S31803, submetidos ao meio corrosivo estão apresentados FIGURA 7. A amostra como recebida apresenta valor médio de dureza em torno de $267,5 \pm 11,7$ kgf/mm², o que está de acordo com a literatura (ROBERGE, 2008; GUNN, 1997 E HANDBOOK, 2013).

É possível observar que os valores de dureza Vickers do aço submetido ao meio corrosivo e temperatura, tentem a apresentar valores superiores, quando comparado ao estado como recebido.

Para as amostras submetidas ao meio de HCl foi verificado que com o aumento da temperatura obteve-se valores de dureza menores quando comparado ao meio a 25°C.

Associando os valores de dureza ao tipo de corrosão desenvolvido de acordo com o meio e a temperatura, pode-se concluir que a corrosão puntiforme, tende a apresentar menores valores de dureza, enquanto a corrosão uniforme, tende a aumentar os valores de dureza do material.

Na corrosão puntiforme isso pode ocorrer devido à quebra localizada do filme passivo, uma vez que ele permanece sem alteração em algumas partes do material. Já na corrosão uniforme o filme passivo é deteriorado por completo, causando uma corrosão seletiva, no primeiro estágio ocorrendo a dissolução da ferrita e após a austenita. Esse fato justifica uma maior dureza na corrosão uniforme, uma vez que a austenita é uma fase de dureza mais elevada quando comparada a ferrita (ARMAS et al., 2009 E COLLI, 2012).

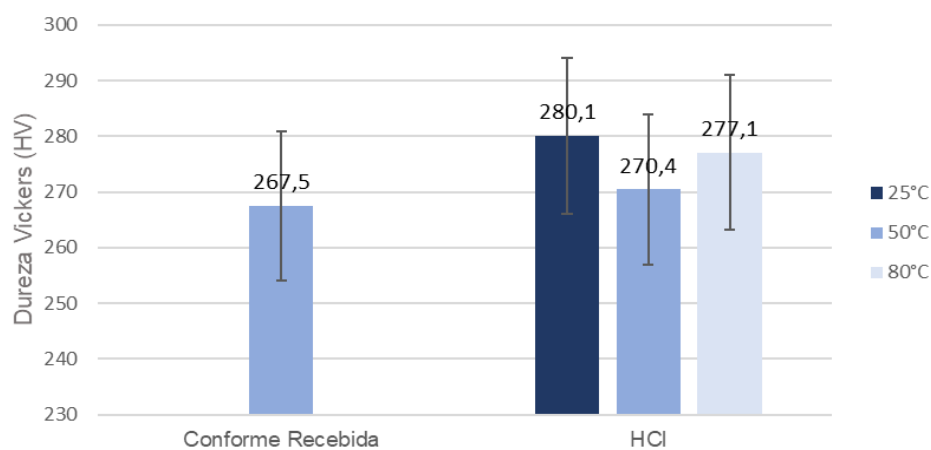


Figura 7: Valores médios de dureza Vickers.

3.2.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

As Figuras 8 à 12 apresentam os dados comparativos entre os valores obtidos das propriedades mecânicas de limite de escoamento, limite de resistência à tração, ductilidade, resiliência e tenacidade do aço inoxidável duplex S31803, antes e após o processo corrosivo.

De acordo com a literatura (HANDBOOK, 2013) os valores de limite de escoamento, limite de resistência a tração e ductilidade esperados para este aço são respectivamente: 450 MPa, 620 MPa e 25%. Os resultados obtidos, para todas as amostras apresentam valores das propriedades mecânicas superiores aos da literatura, devido ao processo de laminação a frio no material (HANDBOOK, 2013).

A Figura 8 apresenta os valores médios de limite de escoamento. Observa-se que na temperatura ambiente, o limite de escoamento tem uma pequena tendência ao aumento, entretanto, com o aumento da temperatura existe uma tendência à redução do limite de escoamento do material, associado a uma maior taxa de corrosão. Estas alterações são pequenas e não foram capazes de influenciar a ponto de tornar o material frágil, abaixo do limite especificado de 450 MPa (GUNN, 1997; HANDBOOK, 2013; ROBERGE, 2009).

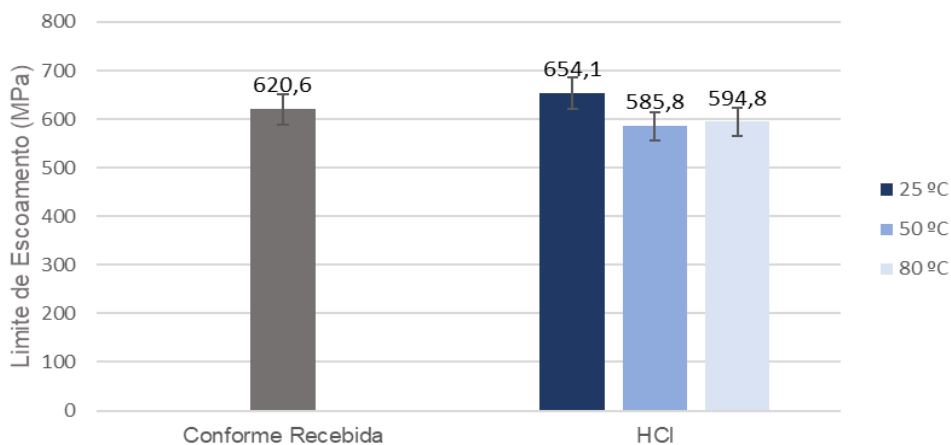


Figura 8: Média do limite de escoamento obtida a partir do ensaio de tração.

A FIGURA 9 apresenta os valores médios de limite de resistência a tração das amostras. Observa-se que para as amostras submetidas ao meio de HCl o processo corrosivo associado a temperatura atribuiu um menor valor de limite de resistência a tração ao material quando a temperatura foi aumentada, devido a degradação do material. Mais uma vez o processo corrosivo não foi capaz de causar nenhum tipo de fragilidade ao material, uma vez que todos os valores permaneceram dentro do especificado de 620 MPa (GUNN, 1997; HANDBOOK, 2013; ROBERGE, 2009).

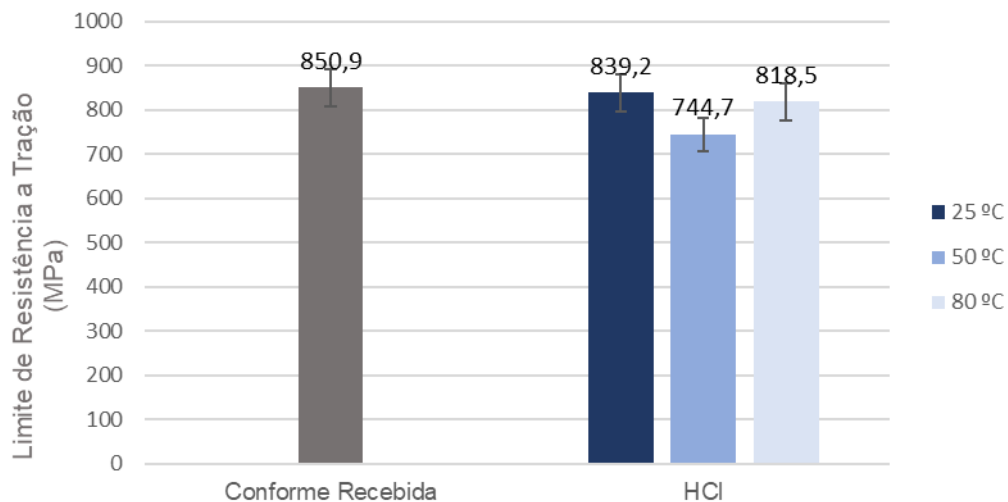


Figura 9: Média do limite de resistência a tração obtida a partir do ensaio de tração.

O gráfico referente aos dados obtidos de ductilidade (%EL) das amostras são apresentados na Figura 10. As amostras submetidas ao meio corrosivo na temperatura de 25 °C obtiveram os melhores resultados em relação as amostras nas temperaturas de 50 °C e 80 °C. A amostra submetida ao meio corrosivo de HCl a temperatura de 80 °C foi a que apresentou o menor resultado em termos de ductilidade, esse resultado era esperado uma vez que a amostra apresentou uma corrosão uniforme muito maior em relação as demais amostras submetidas a temperaturas de 25 °C e 50 °C.

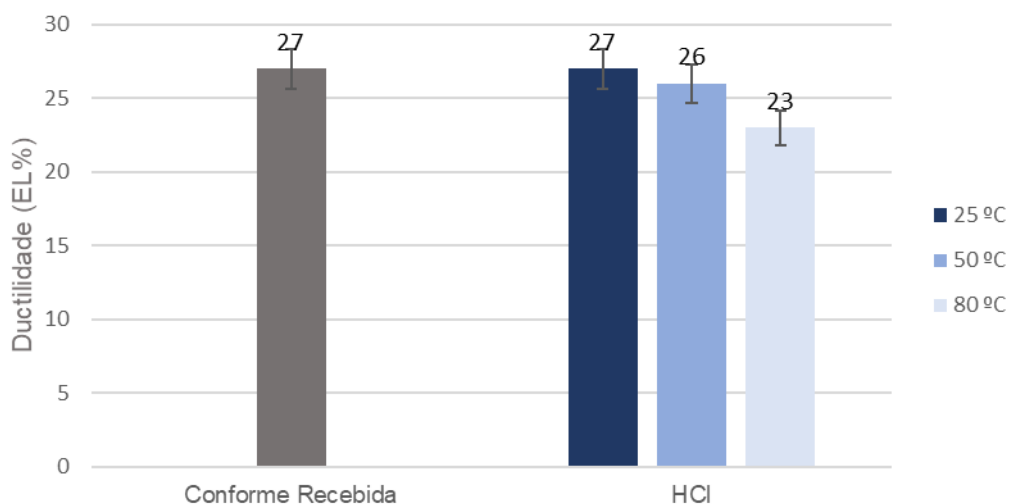


Figura 10: Média da ductilidade (EL%) obtida a partir do ensaio de tração.

Na Figura 11 é apresentado o gráfico de resiliência das amostras. Observa-se que as amostras submetidas ao meio de ácido clorídrico à 25 °C, apresentaram valores mais altos quando comparadas as amostras submetidas aos mesmos meios na temperatura de 50 °C e 80 °C, em decorrência da menor degradação do material a partir do processo corrosivo.

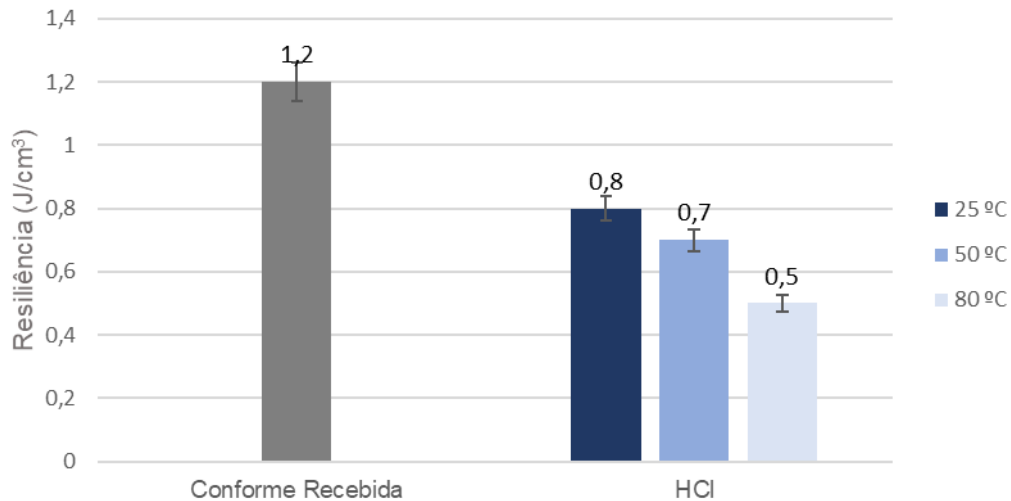


Figura 11: Média da resiliência (J/cm^3) obtida a partir do ensaio de tração.

A FIGURA 12 mostra o gráfico de tenacidade da amostra. Observa-se que a maior tenacidade foi adquirida pelas amostras submetidas ao meio corrosivo na temperatura de 25 °C. Observou-se também que o aumento da temperatura durante o processo de corrosão, induz a diminuição da tenacidade do aço.

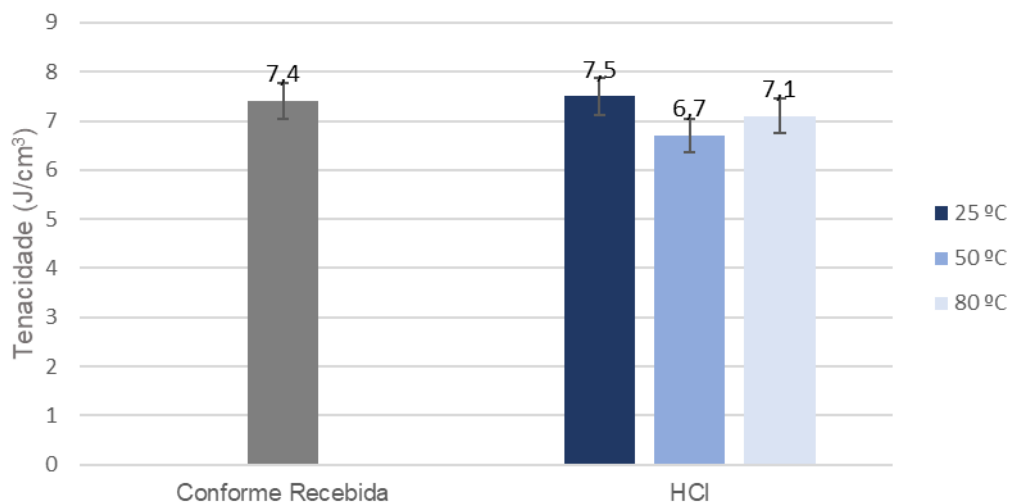


Figura 12: Média da tenacidade (J/cm^3) obtida a partir do ensaio de tração.

De modo geral, observa-se que as amostras quando submetidas ao meio corrosivo e as diferentes temperaturas, tendem a diminuir seus valores de propriedades mecânicas quando sofrem a corrosão puntiforme, porém essa diminuição não foi significativa a ponto de classificar as amostras como frágeis. Em contrapartida quando a corrosão uniforme foi verificada nas amostras, a tendência foi ter um aumento nos valores das propriedades mecânicas conforme verificado nas Figuras de 8 à 12.

3.3 Taxa de Corrosão Uniforme

A TABELA 2 apresenta a classificação conforme a norma NACE RP0775 e a Figura 13 apresentam os valores da taxa de corrosão por perda de massa (mm/ano) para as amostras submetidas ao meio de ácido clorídrico.

Nota-se para as amostras submetidas a solução de ácido clorídrico à 80 °C um aumento significativo da taxa de corrosão.

Tabela 2: Classificação da taxa de corrosão uniforme a partir da norma NACE 0775.

Meio	Taxa de Corrosão (mm/ano)	Classificação
HCl 25 °C	0,85	SEVERA
HCl 50 °C	0,92	SEVERA
HCl 80 °C	16,68	SEVERA

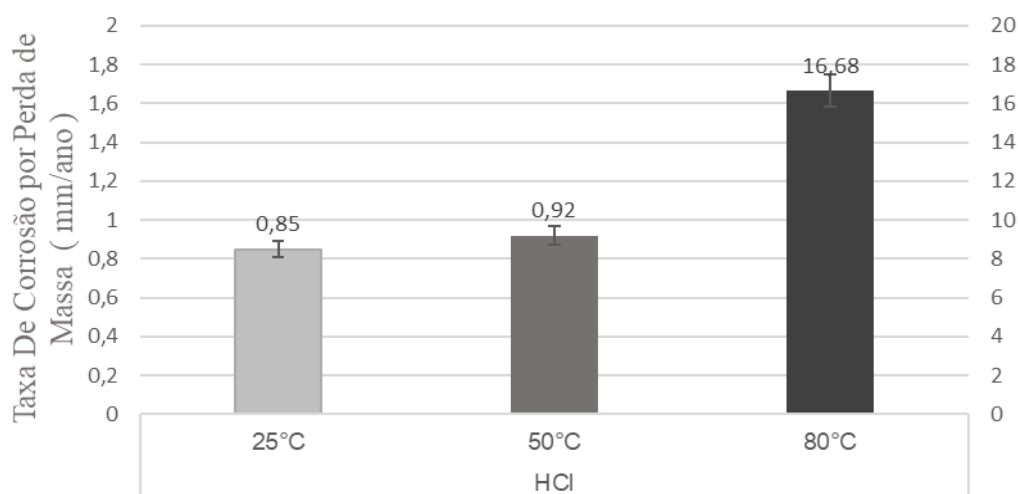


Figura 13: Taxa de corrosão uniforme (mm/ano) na amostra submetida ao HCl em diferentes temperaturas.

A literatura (GUNN, 1997) apresenta, um valor de temperatura crítica de corrosão para uma taxa de 0,1 mm/ano a 45 °C. Os autores Souza e Rossittib (2009) e Santos e Magnabosco (2009) comprovaram que em temperaturas superiores a 60 °C o aço inoxidável duplex em meio de ácido clorídrico, apresenta a corrosão seletiva, onde ocorre a deterioração do filme protetor, verificando assim o efeito da corrosão galvânica, pois tanto a fase ferrítica como a austenítica apresentam dissolução. Este fato explica porque a taxa de corrosão a temperatura de 80 °C foi tão elevada quando comparada as temperaturas de 25 °C e 50 °C, uma vez que nessas temperaturas menores, o filme passivo é caracterizado por um ataque corrosivo localizado.

Os autores Santos e Magnabosco (2009) estudaram em seu trabalho a taxa de corrosão por perda de massa (g/cm^2) do aço inoxidável duplex S31803 em solução de 1M de ácido clorídrico nas temperaturas de 22 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60°C, o mesmo evidenciou que a taxa de corrosão nessas condições possui um comportamento linear em função do tempo de imersão. Para um tempo total de imersão semelhante ao estudado neste trabalho, a perda de massa determinada por Santos (2009) foi de $0,58 \text{ g}/\text{cm}^2$, valor superior ao encontrado nesta pesquisa que foi de $0,27 \text{ g}/\text{cm}^2$.

3.4 Taxa de Corrosão Puntiforme

A classificação quanto à taxa de corrosão puntiforme, densidade, tamanho e profundidade dos pites de corrosão foram determinadas de acordo com as orientações da norma NBR9771 e NACE RP0775. A TABELA 3 e as FIGURAS 14 À 17 apresentam respectivamente a taxa de corrosão por pites (mm/ano), a densidade (pites/m^2), a área média (mm^2) e a profundidade média (mm) para a amostra submetida a solução de ácido clorídrico em diferentes temperaturas.

Nota-se na Figura 14 que as amostras submetidas ao ácido clorídrico a 50 °C obtiveram quase o dobro da taxa de corrosão por pites quando comparado a mesma solução a 25 °C. De acordo com a norma NACE 0775 todas as amostras apresentaram taxa de corrosão classificada como severa ($> 0,38 \text{ mm}/\text{ano}$).

Tabela 3: Classificação da corrosão a partir da norma NACE 0775 e NBR 9771.

Meio	Taxa de Corrosão por pite (mm/ano)	Densidade (pites/m^2)	Área Média (mm^2)	Profundidade (mm)
HCl 25 °C	SEVERA	A5	B5	C1
HCl 50 °C	SEVERA	A5	B5	C1

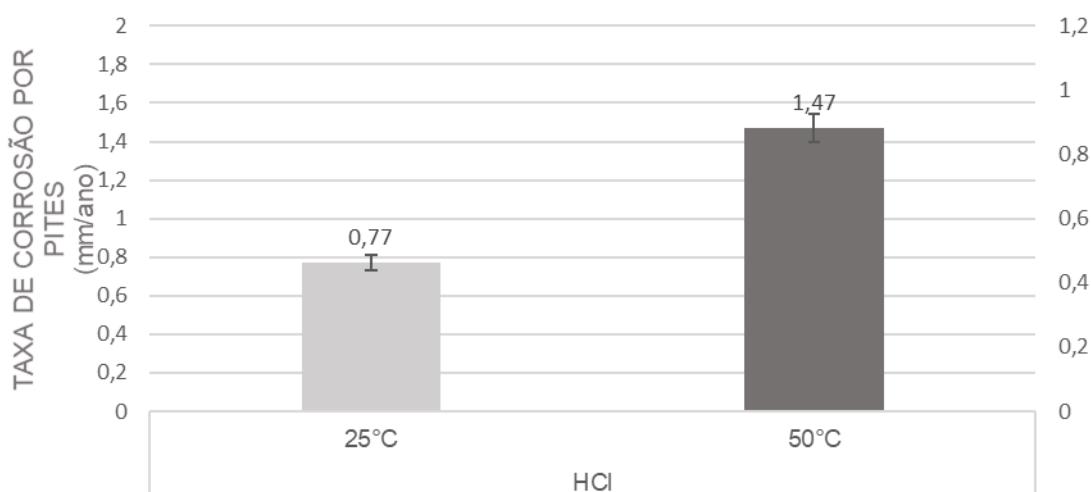


Figura 14: Taxa de corrosão puntiforme (mm/ano) na amostra submetida ao HCl em diferentes temperaturas.

Nota-se na Figura 15 que as amostras submetidas ao ácido clorídrico a 50 °C obtiveram quantidade média de pites superior quando comparado a mesma solução a 25 °C. De acordo com a NBR 9771 todas as amostras submetidas as duas soluções foram classificadas como severa em relação a densidade de pites.

Na Figura 16 é possível observar que as amostras tenderam a resultados semelhantes. Na temperatura de 50°C apresentaram uma maior área média de pites em comparação as mesmas amostras quando submetidas a temperatura de 25 °C. De acordo com a norma NBR 9771, a classificação para todas as amostras foi considerada a mais severa.

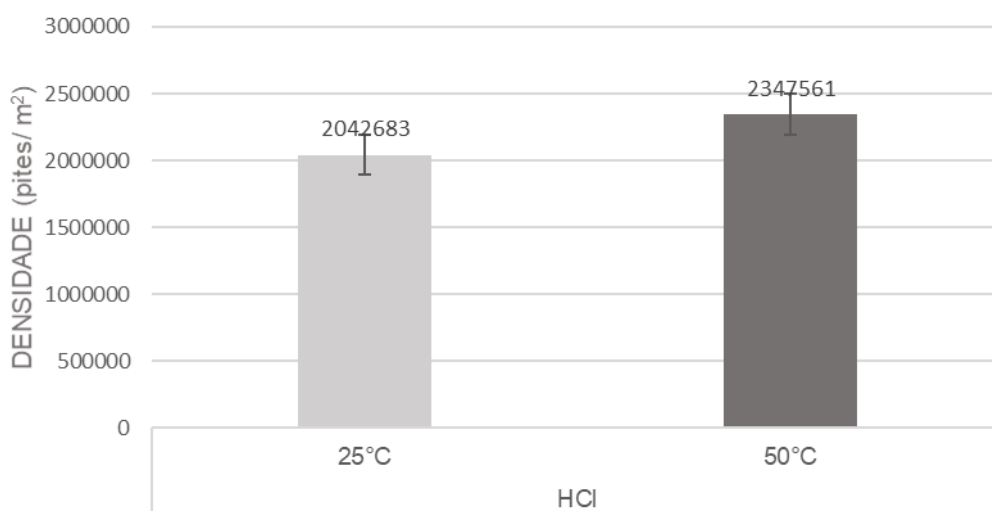


Figura 15: Distribuição da densidade dos pites na amostra submetida ao HCl em diferentes temperaturas.

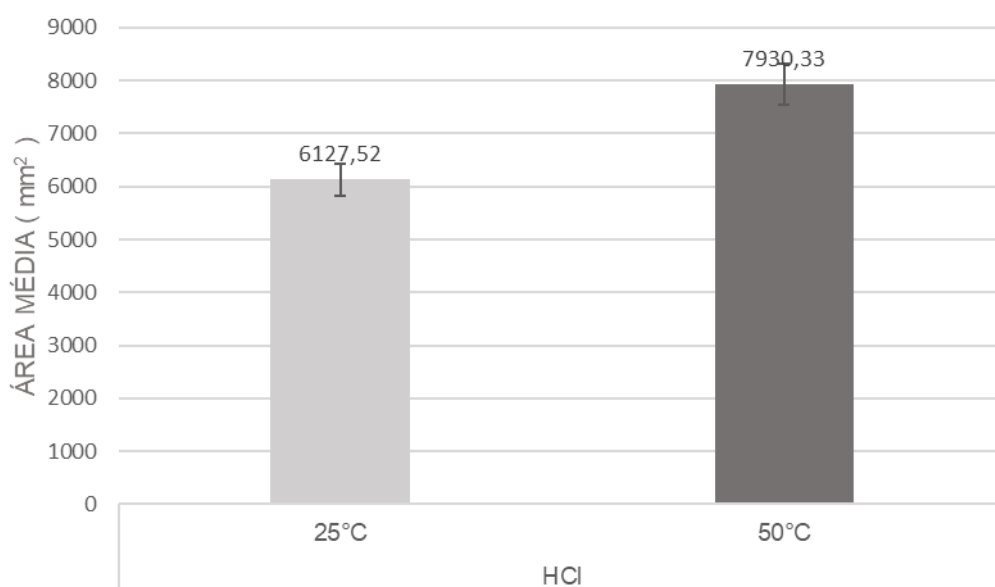


Figura 16: Distribuição da área média dos pites na amostra submetida ao HCl em diferentes temperaturas.

A profundidade média dos pites apresentada na FIGURA 17 seguiu a mesma variação em relação às demais apresentadas anteriormente, quanto mais elevada foi a temperatura mais

profundo o pite. Porém de acordo com a norma NBR 9771 a classificação para todas as amostras de acordo com a profundidade foi C1 que é a menos severa.

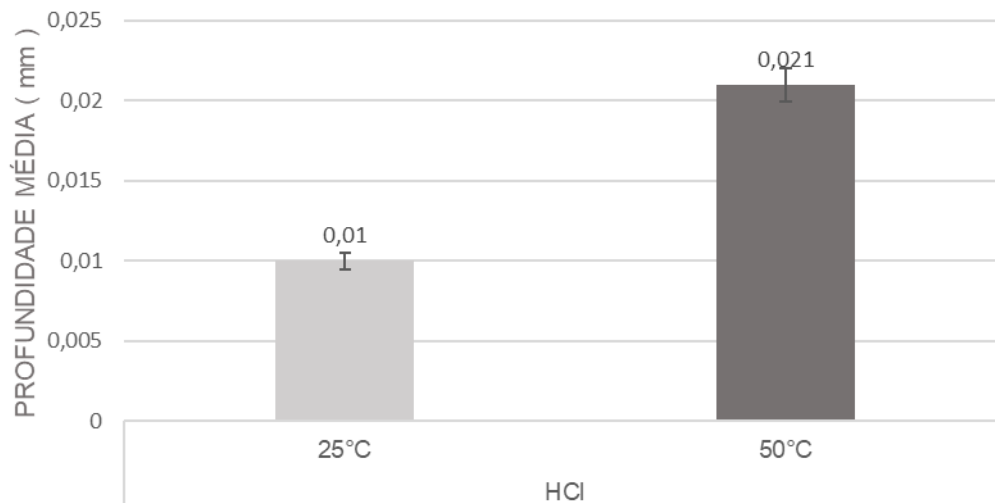


Figura 17: Distribuição da profundidade média dos pites na amostra submetida ao HCl em diferentes temperaturas.

Observa-se a partir dos gráficos apresentados que o aumento da temperatura aumenta de forma significativa a taxa de corrosão por pites. Quando comparada as duas temperaturas apresentadas nota-se que a taxa de corrosão dobrou com o aumento.

Autores como Souza e Rossitib (2009) estudaram a corrosão por cloreto em amostras de aço inoxidável duplex, os mesmos evidenciaram que a corrosão por pites ocorre neste material até uma temperatura de 60 °C, onde até esta temperatura os íons de cloreto, em meios agressivos, penetram na camada passivadora causando sua quebra através de ataques localizados. Esta camada passivadora é constituída principalmente por duas camadas; uma externa hidratada contendo íons hidróxidos e outra interna contendo óxido de ferro e cromo.

A corrosão por pites é caracterizada por um ataque corrosivo localizado e se inicia a partir da quebra do filme passivo, a partir de íons como o de cloreto, que devido a sua alta eletronegatividade, atraem cátions do filme passivo, rompendo-o e formando cátions metálicos. Uma vez que houve a formação de cátions metálicos, ânions de cloreto migram para a região interna do pite, a fim de balancear as cargas elétricas, onde novamente atacam a camada passiva. Com a tendência ao aumento na concentração de cloreto leva a hidrólise da água, resultado na formação de ácido clorídrico e redução do pH local, esse fator tende a aumentar a taxa de corrosão levando a aumento da concentração de cloretos, fazendo da corrosão por pite um processo auto catalítico (GUNN, 1987, ROBERGE, 2009; ARMAS et al., 2009).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao analisar os resultados obtidos nota-se, o aumento no número de pites na temperatura de 50°C em relação a de 25°C, isso promoveu uma tendência à diminuição nos valores médios das propriedades mecânicas do material e um aumento na taxa de corrosão por pites. Porém quando o material foi submetido à solução na temperatura de 80°C, o mesmo

não apresentou comportamento similar, visto que, nesta temperatura foi observado apenas a corrosão uniforme. Com isto, suas propriedades mecânicas apresentaram valores superiores aos encontrados nas temperaturas de 25 e 50°C, fato esse que está associado à deterioração total do filme passivo.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se a influência do processo corrosivo em meio de cloreto no aço inoxidável duplex S31803. Verificou-se que o aço na condição como recebida apresentava uma microestrutura composta de duas fases, ferrita e austenita, orientadas no sentido de laminação. Este material tem por excelência um balanço aproximado de 50% em volume das frações de fases presentes, onde foram encontrados 51,4% de fase ferrítica e 48,6% de fase austenítica. Após o processo corrosivo, observou-se as amostras submetidas ao meio corrosivo de HCl apresentaram taxa de corrosão uniforme classificada como severa, de acordo com a NACE RP0775, para todas as temperaturas de ensaio, entretanto na temperatura de 80°, a perda de massa foi extremamente alta, aumentando de 0,9 mm/a para 16,7 mm/a. Observou-se também que a amostra apresentou a corrosão por pites na temperatura de 25 e 50°C de 0,77 e 1,47 mm/a, respectivamente, sendo classificadas como severa. Com o aumento da temperatura até 80° não foi possível verificar este tipo de corrosão, pois o aumento da temperatura proporcionou a deterioração do filme passivo, aumentando expressivamente a corrosão uniforme, onde está se desenvolveu de forma seletiva, tendo a ferrita como anodo e a austenita como catodo. Em uma análise específica nas propriedades mecânicas após o processo corrosivo, nota-se que as amostras tendem a diminuir seus valores de propriedades mecânicas quando sofrem a corrosão puntiforme. Em contrapartida quando a corrosão uniforme foi verificada nas amostras, a tendência foi ter um aumento nos valores das propriedades mecânicas, fato que está relacionado à corrosão seletiva do material. Portanto, pode-se afirmar que, o aço inoxidável duplex S31803 quando aplicado em ambientes contendo íons de cloreto sob aquecimento, pode ser utilizado uma vez que suas propriedades mecânicas não foram afetadas a ponto de serem classificadas como frágeis, com base na literatura Handbook (2013) após a corrosão. Contudo, deve-se atentar as taxas de corrosão terem sido severas.

6.0 REFERÊNCIAS

ARMAS, I. A., MOREUIL, S. D. **Duplex Stainless Steels**. Great Britain and the United States: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc, 2009, 447 p.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. LTC, 9ª edição, 2016. 1994p.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Metais, 7ª edição, 2005, 599p.

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.

Corrosion Handbook (2008) – AN SPX BRAND.

DUTRA, A. C., NUNES, L. P. **Proteção Catódica** – Técnica de Combate à Corrosão. Rio de Janeiro: Interciência, 3ª edição, 1999, 246p.

ELMASSALAMI, M. et al. On the magnetic anisotropy of superduplex stainless steel. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 323, n. 18-19, p. 2403-2407, 2011. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.05.007

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 6ª edição, 2011, 360 p.

GONÇALVES, K. A. M. B., OLIVEIRA, T. R., ALCÂNTARA, C. M., SANTOS D. B. (2016) Microestrutura e propriedade mecânica dos aços inoxidáveis duplex uns S31803 e UNS S32304 após a laminação a frio e recozimento. *Abm week*, 1-13.

GONÇALVES, K; A. M. B.; SANTOS, D. B.; OLIVEIRA, T. R. de. Analysis of the crystallographic microtexture of a UNS S32205 and a UNS S32304 duplex stainless steels after cold rolling and heat treatment. **Materials Research**, v. 21, n. 4, 2018. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0873

GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels – Microstructure, properties and applications**. Cambridge England: Woodhead Publishing Ltd, 1997, 204p.

OUTOKUMPU STAINLESS, A. Handbook of stainless steel. Avesta Resarch Centre, Avesta, Sweden, 2013.

INVERNIZZI, A. J.; SIVIERI, E.; TRASATTI, S. P. Corrosion behaviour of Duplex stainless steels in organic acid aqueous solutions. **Materials Science and Engineering: A**, v. 485, n. 1-2, p. 234-242, 2008.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803**. 2011. 207p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – São Paulo – SP - Universidade de São Paulo – USP, 2011;

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. Nova Iorque: LLC, 2010, 575p.

PLIETH, W. **Electrochemistry for Materials Science**. 1.ed. Amsterdam – The Netherlands: Elsevier B.V., 2008.

ROBERGE, P. R. **Corrosion Engineering Principles and Practice**. The McGraw-Hill Companies, Inc, 2008.

SALGADO, A. L. P., AZEVEDO, D. A. G. **Corrosão nas estruturas metálicas de tubos flexíveis utilizados para exploração de petróleo offshore**. 2016; 121p. Projeto final (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro. RJ.

SANTOS, D. C., MAGNABOSCO, R., (2009) Estudo da Corrosão Seletiva em aço UNS S31803 (SAF 2205) em solução 1M HCl. Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável Duplex. São Paulo. SP.

SHERIF, El-Sayed M. et al. Effects of minor additions of ruthenium on the passivation of duplex stainless-steel corrosion in concentrated hydrochloric acid solutions. **Journal of applied electrochemistry**, v. 39, n. 8, p. 1385, 2009.

SILVA, A. L. V. C., MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3ª ed. São Paulo: Blucher, 2010, 664 p.

SOUZA, E. C.; ROSSITTI, S. M.; ROLLO, J. M. D. A. Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel. **Materials characterization**, v. 61, n. 2, p. 240-244, 2010.

TSCHIPTSCHIN, A. P. et al. Development and microstructure characterization of single and duplex nitriding of UNS S31803 duplex stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 327, p. 83-92, 2017.