

**ESTRUTURA, PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX S31803 SUBMETIDO AOS MEIOS
CORROSIVOS DE ÁCIDO CLORÍDRICO, CLORETO FÉRRICO E
ÁCIDO SULFÚRICO**

LUCAS MENEZES DE SOUZA

UNIVERSIDADE ESTUDUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Fevereiro - 2020

**ESTRUTURA, PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX S31803 SUBMETIDO AOS MEIOS
CORROSIVOS DE ÁCIDO CLORÍDRICO, CLORETO FÉRRICO E
ÁCIDO SULFÚRICO**

LUCAS MENEZES DE SOUZA

Dissertação apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. D.Sc. Elaine Cristina Pereira

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

Fevereiro – 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

ESTRUTURA, PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO
INOXIDÁVEL DUPLEX S31803 SUBMETIDO AOS MEIOS
CORROSIVOS DE ÁCIDO CLORÍDRICO, CLORETO FÉRRICO E
ÁCIDO SULFÚRICO

LUCAS MENEZES DE SOUZA

Dissertação apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Aprovada em 13 de Fevereiro de 2020

Comissão Examinadora:

Prof.^a, Bárbara Ferreira de Oliveira (D.Sc.) - ISECENSA

Prof, Sandro Alberto Ibarra Sanchez (D.Sc.) - UENF

Prof.^a, Lioudmila Aleksandrovna Matlakhova (PhD.) - UENF

Prof.^a, Elaine Cristina Pereira (D.Sc.) - UENF (Orientador)

“Eu posso ir muito além de onde estou
Vou nas asas do Senhor
O teu amor é o que me conduz...”

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Paulo Roberto e Carmen Elízia, meus irmãos Clarissa e Daniel e aos meus familiares. A professora: Elaine Cristina Pereira pela orientação, amizade e empenho neste trabalho. Aos meus colegas de trabalho que me apoiaram durante o curso. E amigos que me ajudaram e incentivaram, dando força e coragem para concluir mais esta etapa.

AGRADECIMENTO

A DEUS, por me dar força, concentração e colocar as pessoas certas no meu caminho que me ajudaram a concluir este trabalho.

A família, especialmente a minha mãe, que me apoiou e esteve ao meu lado sempre quando eu precisei. E aos meus irmãos que foram incentivos para essa caminhada.

Em especial a minha orientadora Elaine Cristina Pereira, por acreditar no meu projeto doando seu valioso conhecimento para eu finalizar a tempo o meu trabalho de conclusão de curso de pós graduação.

A minha ex-professora Bárbara Oliveira, que sempre esteve me apoiando e incentivando durante toda a minha caminhada.

As amigas Escarlet e Mariana, que fizeram com que minha trajetória fosse muito melhor e mais prazerosa.

Aos amigos do Laboratório-CQ da TechnipFMC, por toda ajuda e apoio.

Ao fim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui.

RESUMO

ESTRUTURA, PROPRIEDADES E CARACTERIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX S31803 SUBMETIDO AOS MEIOS CORROSIVOS DE ÁCIDO CLORÍDRICO, CLORETO FÉRRICO E ÁCIDO SULFÚRICO

Neste trabalho foi avaliada a influência do meio corrosivo e da temperatura nas propriedades de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex S31803. O processo corrosivo foi realizado utilizando solução HCl 1,5%, à 25, 50 e 80 °C e solução de FeCl₃ 6%, à 25 e 50 °C, que são soluções típicas quando se deseja avaliar a corrosão puntiforme, por envolver íons de cloreto. Pôr fim a solução H₂SO₄ 5%, à 25, 50 e 80°C foi utilizada para avaliar a corrosão na presença de ácido forte. A microestrutura da amostra conforme recebida foi analisada antes e após processo corrosivo utilizando as técnicas de microscopia ótica, confocal e eletrônica de varredura. 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. Os meios corrosivos de HCl e FeCl₃, 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, para a solução HCl, 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 a solução de H₂SO₄, nas temperaturas de 25 e 50 °C, não apresentaram nenhum tipo de corrosão apreciável. Com o aumento da temperatura até 80 °C a taxa de corrosão uniforme determinada foi de 7 mm/a, evidenciando o efeito galvânico entre as fases existentes do aço inoxidável duplex. As amostras quando submetidas aos meios corrosivos 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. Foi registrada a diminuição nos potenciais de dissolução com a elevação da temperatura de ensaios, caracterizando assim uma maior corrosão nas amostras com o aumento da temperatura.

Palavras chave: aço inoxidável duplex, propriedades mecânicas, dureza, corrosão uniforme e corrosão puntiforme.

ABSTRACT

STRUCTURE, PROPERTIES AND CHARACTERIZATION OF DUPLEX S31803 STAINLESS STEEL SUBMITTED TO CORROSIVE MEDIA OF CHLORIDIC ACID, FERRIC CHLORIDE AND SULFURIC ACID

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 HCl 1.5% solution, at 25, 50 and 80 °C and a FeCl₃ 6% solution, at 25 and 50 °C, which are typical solutions when it is desired to evaluate pitting corrosion, since they contain chloride ions. Finally, a H₂SO₄ 5% solution was used to assess corrosion in presence of strong acids at 25, 50 and 80 °C. The microstructure of the sample as received was analyzed before and after the corrosive process using optical, confocal and scanning electron 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 present phase fractions. The corrosive media of HCl and FeCl₃, 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. By increasing the temperature up to 80 °C, for the HCl solution, the deterioration of the passive film was observed, significantly increasing uniform corrosion, where it was developed selectively, with ferrite acting as an anode and austenite acting as a cathode. The samples, when submitted to H₂SO₄ solution, at temperatures of 25 and 50 °C, did not show any type of appreciable corrosion. The uniform corrosion rate was 7 mm/a when the test temperature was raised up to 80 °C, emphasizing the galvanic effect between the existing phases of the duplex stainless steel. Samples tend to display weakened mechanical properties when subjected to corrosive media and different temperatures, due to the fact that they suffer punctiform corrosion. On the other hand, when uniform corrosion was observed in the samples, the tendency was to improve mechanical properties in comparison to the initial state. The decrease in dissolution potentials was registered with the increase of the test temperature, thus characterizing a greater corrosion in the samples with the increase of the temperature.

Keywords: duplex stainless steel, mechanical properties, hardness, uniform corrosion and punctiform corrosion.

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xviii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 ASPECTOS GERAIS	1
1.2 OBJETIVOS	4
1.2.1 OBJETIVOS GERAIS	4
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
1.3 JUSTIFICATIVA	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2. AÇOS INOXIDÁVEIS	6
2.1 ASPECTOS GERAIS	6
2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS	8
2.1.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS	9
2.1.3 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	10
2.1.4 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	11
2.1.4.1 HISTÓRIA.....	11
2.1.4.2 APLICAÇÃO	12
2.1.4.3 ESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS	13
2.2 CORROSÃO	19
2.2.1 CORROSÃO NO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX	20
2.2.1.2 CORROSÃO ÚMIDA	21
2.2.1.2.1 ÁCIDO CLORÍDRICO	22
2.2.1.2.2 CLORETO FÉRRICO	24
2.2.1.2.3 ÁCIDO SULFÚRICO.....	25
2.2.2 FORMAS DE CORROSÃO.....	27
2.2.2.1 MORFOLOGIA.....	27
2.2.2.1.1 UNIFORME.....	27
2.2.2.1.2 POR PLACAS	28
2.2.2.1.3 ALVEOLAR.....	29

2.2.2.1.4 PUNTIFORME OU POR PITE	29
2.2.2.1.5 INTERGRANULAR	33
2.2.2.1.6 INTRAGRANULAR	34
2.2.2.1.7 FILIFORME	34
2.2.2.1.8 ESFOLIAÇÃO	35
2.2.2.1.9 CORROSÃO GRAFÍTICA	36
2.2.2.1.10 DEZINCIFICAÇÃO	36
2.2.2.1.11 EMPOLAMENTO PELO HIDROGÊNIO	37
2.2.2.1.12 EM TORNO DO CORDÃO DE SOLDA	38
2.2.3 ENSAIO DE CORROSÃO	38
2.2.3.1 MONITORAMENTO DA CORROSÃO POR CUPONS	40
2.2.3.2 TAXA DE CORROSÃO UNIFORME	41
2.2.3.4 TAXA DE CORROSÃO POR PITIS	42
2.2.3.5 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO	42
2.2.3.5.1 POLARIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO	43
2.2.3.5.2 POTENCIAL DE CORROSÃO	46
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 ENSAIO DE CORROSÃO	49
3.2 CARACTERIZAÇÃO METALOGRÁFICA	50
3.2.1 MICROSCOPIA ÓTICA	51
3.2.2 MICROSCOPIA CONFOCAL	51
3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	52
3.3 ENSAIO DE DUREZA	52
3.4 ENSAIO DE TRAÇÃO	52
3.5 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO UNIFORME	53
3.6 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO PUNTIFORME	54
3.7 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO	54
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL NO ESTADO INICIAL	55
4.1.1 MICROSCOPIA ÓTICA E CONFOCAL	55
4.2 CARACTERIZAÇÃO APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO	57
4.2.1 ASPECTO MACROSCÓPICO	57
4.2.2 MICROSCOPIA CONFOCAL	58
4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	63
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA AMOSTRA CONFORME RECEBIDA E APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO	69

4.3.1 ENSAIO DE DUREZA.....	69
4.3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO	70
4.4 TAXA DE CORROSÃO UNIFORME.....	75
4.5 TAXA DE CORROSÃO PUNTIFORME	77
4.6 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO	81
5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO.....	86
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
ANEXO 1.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases ferro-cromo.....	6
Figura 2: Diagrama do sistema ferro-cromo-níquel a 1100 °C.....	7
Figura 3: Composição típica de um duto flexível.....	13
Figura 4: Variação no teor de ferrita com a temperatura para aços inoxidáveis duplex.....	14
Figura 5: Microestrutura do aço inoxidável Duplex S31803.....	15
Figura 6: Microestrutura do aço inoxidável Duplex S31803 via MEV com a ampliação a)5000x e b)20000x.....	15
Figura 7: Curva tensão-deformação.....	16
Figura 8: Influência do teor de ferrita nas propriedades de tração: limite de resistência a tração (σ_m), no limite de escoamento ($\sigma_{0,2}$), no alongamento (A%) e tenacidade à fratura do entalhe pelo impacto de Charpy (Kcu).....	18
Figura 9: Modelo bipolar de passividade aplicado aos aços inoxidáveis contendo Mo.....	21
Figura 10: Curvas de corrosão 0,1mm/ano de aço inoxidável em solução de ácido clorídrico.....	22
Figura 11: Variações do potencial de circuito aberto com o tempo para o aço inoxidável duplex, liga I (1), liga II (2), liga III (3) e liga IV (4) em solução de HCl 2 M.....	23
Figura 12: Dados críticos de temperatura de pite para diferentes aços inoxidáveis..	24
Figura 13: Perda de massa das amostras AISI 430 Brilhante (esquerda) e Rolled-on (direita) em cada etapa.....	25
Figura 14: Curvas de corrosão 0,1mm/ano de aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico.....	26
Figura 15: Taxa de corrosão (mm/ano) dos aços inoxidáveis duplex S31803 e S32750 em solução de ácido sulfúrico.....	26
Figura 16: Corrosão uniforme em chapa de aço carbono.....	28
Figura 17: Corrosão por placa.....	28
Figura 18: Corrosão alveolar.....	29
Figura 19: Pites no tubo de água galvanizado que contribuíram para a erosão da linha de gás e ao vazamento subsequente em um cano de gasolina que causou a explosão de Guadalajara 1992.....	29

Figura 20: Mecanismo de corrosão do pite mostrando os processos de ruptura do filme e formação do filme.	30
Figura 21: (a) Adsorção do ion Cl^- no mecanismo de afinamento (b) início do processo de dissolução do filme (c) formação do pite.....	31
Figura 22: Mecanismo de ruptura do filme de corrosão.	31
Figura 23: Representação esquemática do estágio de propagação do pite.....	32
Figura 24: Formas típicas de pites de corrosão.	33
Figura 25: Corrosão intergranular.	33
Figura 26: Corrosão intragranular em aço inoxidável submetido a ação de cloreto e temperatura.	34
Figura 27: Corrosão filiforme em uma aeronave.	35
Figura 28: Corrosão por esfoliação.	35
Figura 29: Corrosão Grafítica.	36
Figura 30: Dezincificação de camadas de um encaixe de latão.....	37
Figura 31: Empolamento pelo hidrogênio.....	37
Figura 32: Esquema de corrosão em torno do cordão de solda em aços inoxidáveis.	38
Figura 33: Potenciais de equilíbrio, potencial real e sobretensões.....	43
Figura 34: Representação gráfica da sobretensão.....	44
Figura 35: Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva.	45
Figura 36: Esquema do sistema para o ensaio potencioestático, E.R. é o eletrodo de referência, C.E. o contra-eletrodo e E.T., o eletrodo de trabalho.	46
Figura 37: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço UNS 31803 em solução de HCl 1M.	48
Figura 38: Curva de polarização da amostra solubilizada em 0,5 M H_2SO_4	48
Figura 39: Fluxograma etapas dissertação.	49
Figura 40: Reconstrução 3D feita a partir de imagens ópticas.	51
Figura 41: Dimensões corpo de prova para ensaio de tração de seção retangular. .	52
Figura 42: 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.	56

Figura 43: 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.....	56
Figura 44: 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.	57
Figura 45: Macrografias do aço inoxidável duplex S31803 no estado inicial e após ser submetido aos meios de ácido clorídrico à 80°C, Cloreto Férrico a 50°C e Ácido Sulfúrico à 80°C.	58
Figura 46: 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.	60
Figura 47: Caracterização microestrutural a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida ao cloreto férrico à a) 25°C b) 50°C e c) 50°C.	61
Figura 48: Caracterização microestrutural a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida ao ácido sulfúrico à a) 25°C b) 50°C e c) 80°C.	62
Figura 49: Caracterização microestrutural a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida a) H ₂ SO ₄ 50°C b) HCl 80°C.....	63
Figura 50: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao HCl a 50°C.....	64
Figura 51: Região analisada por EDS na amostra submetida ao HCl a 50°C.....	64
Figura 52: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao FeCl ₃ a 50°C.	65
Figura 53: Região analisada por EDS na amostra submetida ao FeCl ₃ a 50°C.....	65
Figura 54: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao H ₂ SO ₄ a 50°C.....	66
Figura 55: Região analisada por EDS na amostra submetida ao H ₂ SO ₄ a 50°C.	66
Figura 56: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao HCl a 80°C.....	67
Figura 57: Região analisada por EDS na amostra submetida ao HCl a 80°C.....	67

Figura 58: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao H ₂ SO ₄ a 80°C.....	68
Figura 59: Região analisada por EDS na amostra submetida ao H ₂ SO ₄ a 80°C.	68
Figura 60: Valores médios de dureza Vickers.	70
Figura 61: Média do limite de escoamento obtida a partir do ensaio de tração.	72
Figura 62: Média do limite de resistência a tração obtida a partir do ensaio de tração.	72
Figura 63: Média da ductilidade (EL%) obtida a partir do ensaio de tração.	73
Figura 64: Média da ductilidade (RA%) obtida a partir do ensaio de tração.....	73
Figura 65: Média da resiliência (J/cm ³) obtida a partir do ensaio de tração.	74
Figura 66: Média da tenacidade (J/cm ³) obtida a partir do ensaio de tração.	74
Figura 67: Taxa de corrosão uniforme (mm/ano) na amostra submetida ao HCl, FeCl ₃ e H ₂ SO ₄ em diferentes temperaturas.	76
Figura 68: Taxa de corrosão puntiforme (mm/ano) na amostra submetida ao HCl e FeCl ₃ em diferentes temperaturas.....	78
Figura 69: Distribuição da densidade dos pites na amostra submetida ao HCl e FeCl ₃ em diferentes temperaturas.....	79
Figura 70: Distribuição da área média dos pites na amostra submetida ao HCl e FeCl ₃ em diferentes temperaturas.....	79
Figura 71: Distribuição da profundidade média dos pites na amostra submetida ao HCl e FeCl ₃ em diferentes temperaturas.....	80
Figura 72: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de ácido clorídrico 1,5% em diferentes temperaturas.....	81
Figura 73: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de cloreto férrico 6% em diferentes temperaturas.	82
Figura 74: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de ácido sulfúrico 5% em diferentes temperaturas.	82
Figura 75: Potencial de redução médio obtido a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica.	83
Figura 76: Macrografia do aço inoxidável duplex S31803 após o ensaio de polarização potenciodinâmica.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aços Inoxidáveis Martensíticos.	8
Tabela 2: Aços Inoxidáveis Ferríticos.....	9
Tabela 3: Aços Inoxidáveis Austeníticos.	10
Tabela 4: Composição Química Aço Inoxidável Duplex.	14
Tabela 5: Propriedades de tração à temperatura ambiente dos aços inoxidáveis. ...	17
Tabela 6: Propriedades de dureza à temperatura ambiente dos aços inoxidáveis. ..	17
Tabela 7: Algumas normas de corrosão e suas especificações.....	40
Tabela 8: Total de corpos de prova primeira etapa do ensaio de corrosão.....	50
Tabela 9: Percentual de fases do aço inoxidável duplex S31803 na direção de laminação, normal e transversal.....	57
Tabela 10: Valores médios de dureza Vickers.	70
Tabela 11: Valores das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração.	71
Tabela 12: Classificação da taxa de corrosão uniforme a partir da norma NACE 0775.	75
Tabela 13: Classificação da corrosão a partir da norma NACE 0775 e NBR 9771. ...	77
Tabela 14: Valores médios do potencial de redução obtido a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica.	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT -Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI - *American Iron and Steel Institute*

HCl – Ácido Clorídrico

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

FeCl₃ – Cloreto Férrico

NBR – Norma Brasileira

Fe – Ferro

Mo – Molibdênio

Ni – Níquel

Cr – Cromo

Cr₂O₃ – Oxido de Cromo

M - Molar

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

Os aços inoxidáveis são ligas a base de ferro que contêm um mínimo de cerca de 11% de Cr, quantidade suficiente para promover uma camada de óxido de cromo, altamente protetora, em atmosferas não poluídas. 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 os mesmos 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 junção entre os aços inoxidáveis ferríticos e aços inoxidáveis austeníticos, combinando características de ambas as ligas, como por exemplo, imunidade 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 indústrias químicas, petroquímicas, nuclear e de óleo e gás empregam o aço inoxidável duplex devido à excelente combinação de alta resistência a corrosão e alta resistência mecânica aliada a uma boa tenacidade. O aço inoxidável duplex S31803 é utilizado na indústria do petróleo na produção de tubos flexíveis para extração de petróleo, podendo também ser aplicado em tanques para armazenagem de produtos químicos e equipamentos para o segmento de papel e celulose. Os dutos flexíveis são estruturas tubulares, formadas pela superposição de camadas metálicas (com função estrutural) e poliméricas (com função impermeabilizante), que lhes conferem a capacidade de resistir às pressões do fluido interno, à pressão hidrostática externa devido à profundidade e às cargas dinâmicas de operação (Loureiro, 2010; Santos, 2011).

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, devida a ação do meio ambiente que também é considerada como corrosão (Bardal, 2003; Mccafferty, 2010; Gentil, 2011).

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, a 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. Um 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 ou modificações estruturais, em certos casos, 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, a taxa de corrosão uniforme e por pites e a avaliação das medidas de polarização do aço inoxidável duplex S31803 após ser submetido ao processo de corrosão em diferentes meios, na temperatura ambiente e nas temperaturas de 50 e 80°C. As soluções corrosivas utilizadas serão: 1,5% ácido clorídrico (HCl), 6% cloreto férrico (FeCl_3) e 5% ácido sulfúrico (H_2SO_4) com o objetivo de avaliar a corrosão na presença de cloreto e ácido forte. As concentrações das soluções de HCl e H_2SO_4 foram dimensionadas de acordo com a pesquisa realizada por Gunn (1997) e o tempo de exposição de acordo com a norma ASTM G31, já a concentração e o tempo de exposição do FeCl_3 foi a partir da norma que rege a solução ASTM G48.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVOS GERIAS

O presente trabalho tem como objetivo principal caracterizar o aço inoxidável duplex S31803 no estado como recebido, após ser submetido aos meios corrosivos: ácido clorídrico, cloreto férrico e ácido sulfúrico, em temperatura ambiente e sob aquecimento.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar a microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 conforme recebido e após os ensaios de corrosão a partir das técnicas de microscopia ótica, microscopia confocal e microscopia eletrônica de varredura;
- ✓ Determinar propriedades mecânicas tais como: dureza, limite de resistência a tração, tensão de escoamento e ductilidade a partir do ensaio de dureza e ensaio de tração;
- ✓ Avaliar a taxa de corrosão uniforme por perda de massa, conforme norma NACE RP0775-2005.
- ✓ Avaliar a taxa de corrosão por pite conforme normas NACE RP0775-2005 e NBR9771.
- ✓ Avaliar medidas de polarização a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica.
- ✓ Avaliar a influência do meio corrosivo e da temperatura na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex S31803.

1.3 JUSTIFICATIVA

Com o atual cenário no Brasil, os investimentos nas indústrias de óleo e gás tem sido alvo de competições. Hoje, as empresas estão cada vez mais preocupadas em reduzir os custos, ter uma maior qualidade e durabilidade dos materiais metálicos. Por esses motivos, a seleção de materiais adequados a cada aplicação torna-se cada vez mais necessária, principalmente devido à severidade dos meios em que esses são operados. No entanto, observa-se em novos projetos a necessidade de utilizar

materiais que combinem altos valores de resistência mecânica com excelente resistência a corrosão.

O aço inoxidável S31803, é um material que combina com excelência essas duas propriedades. A utilização deste material em meios agressivos tem sido cada vez mais explorada na indústria do petróleo, e seu uso tem ocorrido em inúmeras áreas, destacando-se na produção de dutos flexíveis.

Na etapa de estudo de viabilidade do projeto não foram encontradas publicações que abrangesse todos os parâmetros estudados nesta dissertação. Os estudos de corrosão no aço inoxidável duplex estão mais focados no material quando submetido a algum tipo de processo, tais como, soldagem, tratamento térmico, dentre outros. O estudo da corrosão do material, quando submetido a meios aquecidos, em condições próximas ao uso, tornou-se imprescindível e é de grande importância prática, visto que a corrosão pode levar as mais diversas perdas.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. AÇOS INOXIDÁVEIS

2.1 ASPECTOS GERAIS

É bem conhecido que os aços inoxidáveis são utilizados principalmente por serem altamente resistentes à corrosão em diversos ambientes. Seu principal elemento de liga é o cromo com uma concentração de no mínimo 11% em peso, quantidade suficiente para promover uma camada de óxido de cromo, altamente protetor, em atmosferas não poluídas. 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 (Handbook, 2013; Callister e Rethwisch, 2016).

A presença do elemento de liga cromo em diferentes concentrações e temperaturas produz grandes variações no diagrama de fases ferro-cromo (figura 1) (Chiaverini, 2005).

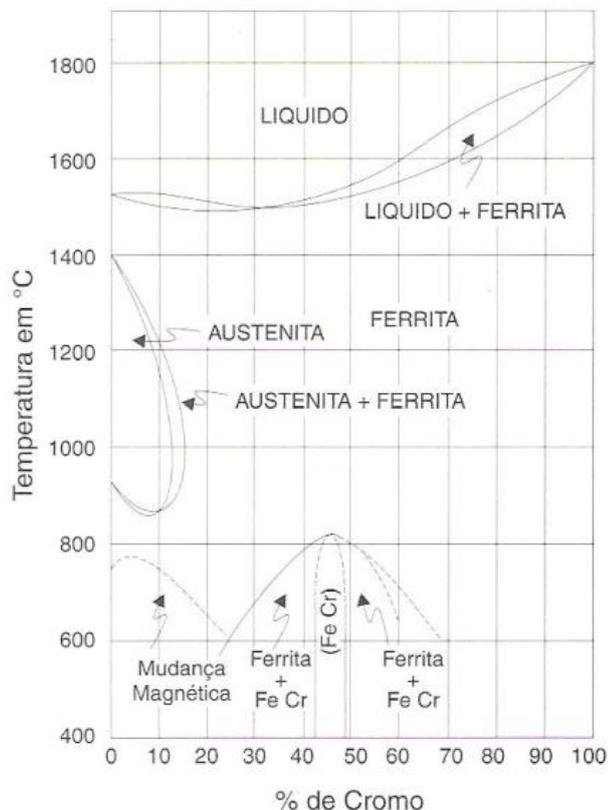


Figura 1: Diagrama de fases ferro-cromo.

Fonte: Chiaverini, 2005.

A partir do diagrama apresentado na figura 1, nota-se a presença da chamada “lupa austenítica”, a qual indica que todas as ligas de composição além de 12% ou 13% cromo, solidificam na forma de ferrita e permanecem até a temperatura ambiente. Existe ainda a fase intermetálica FeCr, denominada “sigma”, entre 42% e 48% de cromo que ao seu lado estão presentes duas fases: ferrita ou ferro alfa e sigma (Chiaverini, 2005).

O ferro, nos seus estados alotrópicos, forma uma série de soluções sólidas com o cromo e também com o níquel. A ferrita, solução sólida alfa ou delta, contém quantidades limitadas de níquel, mas cerca de 100% de cromo sem qualquer aparecimento de uma nova a fase. Em contra partida, a fase austenítica contém quantidades limitadas de cromo, mas perto de 100% de níquel (Gunn, 1997 e Chiaverini, 2005).

A figura 2 mostra o diagrama ternário do sistema ferro-cromo-níquel a 1100°C. Neste diagrama é possível notar três regiões: ferrítica (α), austenítica (γ) e duplex ($\alpha + \gamma$). A região de maior interesse para essa dissertação é a região duplex, onde inclui as quantidades de ferro na faixa de 50% a 70% e quantidades de cromo (mais molibdênio) entre 20% e 30%. (Metals Handbook, 1973).

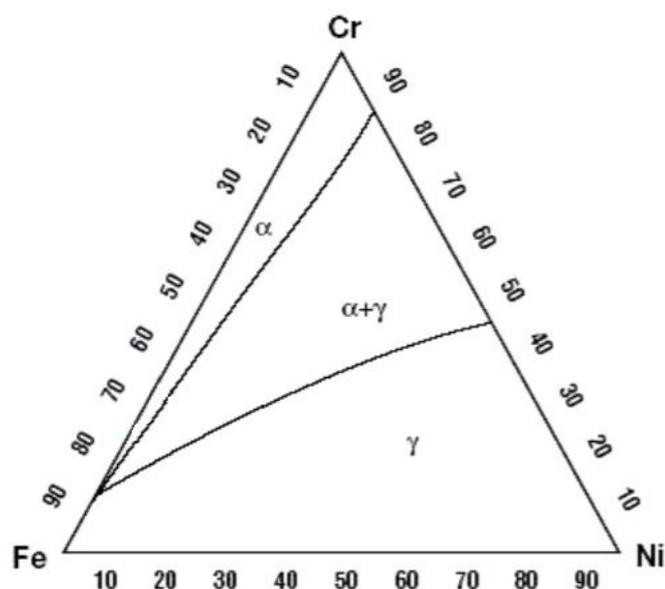


Figura 2: Diagrama do sistema ferro-cromo-níquel a 1100 °C.

Fonte: Metals Handbook, 1973.

A seção do diagrama apresentado na figura 2 mostra a inexistência de fases secundárias em altas temperaturas. A presença deste tipo de fase começa a acontecer de forma estável normalmente abaixo da temperatura de 1000°C (Chiaverini, 2005).

Quando se deseja classificar um aço inoxidável, a mais simples e mais utilizada, é a baseada na microestrutura que os mesmos apresentam a temperatura ambiente. Quatro grupos são considerados nessas condições (ASM Internacional, 2000):

- I. Aços Inoxidáveis Martensíticos.
- II. Aços Inoxidáveis Ferríticos.
- III. Aços Inoxidáveis Austeníticos.
- IV. Aços Inoxidáveis Duplex.

2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS MARTENSÍTICOS

Os aços inoxidáveis martensíticos são tipos de série AISI 400 contendo 11 a 18,0% de Cr, até 1,20% de C, e pequenas quantidades de manganês e níquel. Este alto teor de cromo faz com que o material tenha algumas características específicas como: diminuição da faixa de estabilidade da austenita; aumento da temperabilidade e aumento da resistência ao amolecimento no revenimento. Com composição que interceptam o campo austenítico no diagrama de fases, o tratamento térmico de têmpera é, portanto, utilizado para o seu endurecimento e o tipo AISI 410 é a liga de uso geral da classe martensítica (Silva e Mei, 2010).

Dentro deste grupo o mesmo ainda pode ser classificado como: baixo carbono, médio carbono e alto carbono. A tabela 1 mostra exemplos de aços inoxidáveis martensíticos incluídos na classificação AISI (Chiaverini, 2005).

Tabela 1: Aços Inoxidáveis Martensíticos.

Tipo AISI	C	Mn Max.	P Max.	S Max.	Si Max	Cr	Ni	Mo
403 410	0,15máx.	1,00	0,04	0,03	0,50	11,5/13,0	-	-
414	0,15máx.	1,00	0,04	0,03	1,00	11,5/13,5	1,25/2,50	-
416	0,15máx.	1,25	0,06	0,15min.	1,00	12,0/14,0	-	0,60máx.
420	0,16/0,25	1,00	0,04	0,03	1,00	12,0/14,0	1,00máx.	-
420	0,36/0,45	1,00	0,04	0,03	1,00	12,5/14,0	1,00máx.	-
431	0,20máx.	1,00	0,04	0,03	1,00	15,0/17,0	1,25/1,00	-
440 A	0,60/0,75	1,00	0,04	0,03	1,00	16,0/18,0	-	0,75máx.
440 B	0,75/0,95	1,00	0,04	0,03	1,00	16,0/18,0	-	-
440 C	0,95/1,20	1,00	0,04	0,03	1,00	16,0/18,0	-	-

Fonte: Chiaverini, 2005.

Os aços inoxidáveis martensíticos possuem características importantes como: são ferromagnéticos; quando o teor de carbono é baixo, é facilmente trabalhado, tanto a quente quanto a frio; quando expostos a ação da água e de certas substâncias

químicas apresentam boa resistência a corrosão, o que é prejudicada com o aumento do teor de carbono, porém melhorado com o aumento de teor de cromo. O elemento níquel melhora a resistência a corrosão, o aço AISI 431 é o que apresenta o melhor nível desta propriedade, por conta do baixo teor de carbono, alto teor de cromo e níquel em sua composição; a têmpera também contribui para a resistência a corrosão, uma vez que tem participação para evitar a precipitação de carbonetos (Chiaverini, 2005).

2.1.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Os aços inoxidáveis ferríticos na classificação AISI pertencem a série 4xx, onde os dois últimos algarismos não oferecem nenhuma informação significativa. São ligas contendo 11 a 27% de Cr, 0,08 a 20% de C e pequenas quantidades estabilizadores de ferrita, como alumínio, nióbio e titânio. Não pode ser endurecíveis por tratamento térmico, apenas moderadamente endurecido pelo tratamento a frio. Na tabela 2 é apresentado alguns dos mais usuais (Gentil, 2011).

Tabela 2: Aços Inoxidáveis Ferríticos.

Composição Química (%)					
Tipo UNS	Tipo AISI	C	Cr	Outros elementos	Obs.
S40500	405	0,08 máx.	11,5-13,5	Al 0,10-0,30	Para tubos de permutadores de calor em geral; muito empregado em solda. O Al coopera para não formar martensita.
S40600	406	0,15 máx.	12,0-14,0	Al 3,50-4,50	Empregado em resistência elétricas, devido ao alto %Al que evita oxidação em temperaturas altas.
S43000	430	0,12 máx.	14,0-18,0	-	É o de melhor deformação plástica, usado em frisos, enfeites, chapas para revestimentos e recipientes.
S43000	430F	0,12 máx.	14,0-18,0	P/S/ Se 0,07min. Mo ou Zr 0,60máx	É o aço ferrítico de melhor usinabilidade.
S44300	443	0,20 máx.	18,0-23,0	Cu – 0,90-1,25 Si – 0,75 máx. Ni – 0,50 máx.	Acentuada resistência à corrosão: empregado em equipamentos com alta temperatura.
S44600	446	0,35 máx.	23,0-27,0	N ₂ 0,25máx.	É o ferrítico de máxima resistência à corrosão até cerca de 1200°C. Usado em queimadores, alças de caldeiras, fornos, etc.

Fonte: Gentil, 2011

Os aços ferríticos com teores acima de 23% de cromo já podem apresentar a fase sigma, sua presença afeta as propriedades mecânicas e a resistência a corrosão. Como esta fase se apresenta dura e frágil, tende a diminuir a ductilidade e principalmente a tenacidade do material. O prejuízo causado pode ser minimizado a partir do aquecimento do aço acima da máxima temperatura de estabilidade da fase sigma, de modo a dissolvê-la na austenita ou convertê-la em ferrita delta, conforme apresentado na figura 1. Assim suas propriedades seriam normalmente restauradas (Chiaverini, 2005)

Por ter uma grande resistência à ação de ácidos e a água do mar, o tipo de aço AISI 430 é o mais utilizado. Esse tipo de aço é o único do grupo que pode sofrer um ligeiro endurecimento por não ser inteiramente ferrítico. Entretanto, tanto nesse tipo como também para os demais, o tratamento térmico usual é o recozimento para alívio de tensões, obtendo assim a máxima ductilidade do material (Chiaverini, 2005).

2.1.3 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços inoxidáveis austeníticos, que contenham em sua composição cromo e níquel, são identificados como tipo de série AISI 300. Ligas austeníticas que contenham cromo, níquel e manganês são identificados como tipo de série AISI 200. A maior parte dos aços comumente empregados pertence ao primeiro grupo. O níquel faz com que a liga tenha uma ótima resistência a corrosão e a oxidação em elevadas temperaturas, visto que o níquel na maioria dos reagentes é mais nobre que o ferro e, além disso, forma uma camada de óxido que protege o aço. A tabela 3 apresenta alguns dos mais usuais aços inoxidáveis austeníticos (Chiaverini, 2005 e Silva e Mei, 2010).

Tabela 3: Aços Inoxidáveis Austeníticos.

Tipo AISI	C	Mn máx.	P máx.	S máx.	Si máx.	Cr	Ni	Mo	Outros Elementos
201	0,15máx.	5,5/7,5	0,06	0,03	1,00	16,0/18,0	3,5/5,5	-	N 0,25máx.
202	0,15máx.	7,5/10,0	0,06	0,03	1,00	17,0/19,0	4,0/6,0	-	N 0,25máx.
205	0,12/0,25	14,0/15,0	0,03	0,03	0,5	16,5/18,0	1,0/1,75	-	N 0,32/0,40
301	0,15máx.	2,00	0,045	0,03	1,00	16,0/18,0	6,0/8,0	-	-
302	0,15máx.	2,00	0,045	0,03	1,00	17,0/19,0	8,0/10,0	-	-
303	0,15máx.	2,00	0,20	0,15min.	1,00	17,0/19,0	8,0/10,0	0,6máx.	-
304	0,08máx.	2,00	0,045	0,03	1,00	18,0/20,0	8,0/10,5	-	-
316	0,06máx.	2,00	0,045	0,03	1,00	16,0/18,5	10,5/13,5	2,0/2,5	-
317	0,08máx.	2,00	0,045	0,03	1,00	18,0/20,0	11,0/15,0	3,0/4,0	-

Fonte: Chiaverini, 2005.

As principais características dos aços inoxidáveis austeníticos são: não magnéticos; não endurecíveis por tratamento térmico e quando encruados, verifica-se um valor de dureza bem superior ao que se encontraria, com a mesma deformação em outros aços (Chiaverini, 2005).

Este tipo de aço inoxidável apresenta a corrosão intergranular, geralmente, a partir do fenômeno de sensitização. Este fenômeno pode ser resultado de tratamentos térmicos, soldagem, resfriamento lento, através da faixa de temperatura de sensitização ou de condições de trabalho nesta faixa (Gentil, 2011 e Vioto e Antunes, 2016).

A sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos pode ser explicada a partir da precipitação de carbonetos ricos em cromo nos contornos de grão. Uma zona empobrecida em cromo é verificada a partir do crescimento destes carbonetos. Quando estes permanecem por um determinado tempo na faixa de 550 a 850 °C ficam susceptíveis ao ataque preferencial num determinado meio corrosivo (oxidante) (Gentil, 2011 e Vioto e Antunes, 2016).

2.1.4 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e martensíticos não apresentam combinação adequada com relação a uma boa resistência mecânica associada à corrosão. 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 estrutura bifásica austenítica-ferrítica (Gentil, 2011; Handbook, 2013).

2.1.4.1 HISTÓRIA

Os aços inoxidáveis duplex surgiram durante as primeiras décadas do século XX no Reino Unido e na Alemanha. Uma liga duplex é definida como aquela que contém duas fases, 50% fase ferrítica e 50% fase austenítica (Gunn, 1997).

Em 1927, com *Bain* e *Griffith* foi que se teve a primeira referência deste material. Porém o primeiro produto comercializado foi em 1929 quando a empresa suíça *AvestaJernverk* produziu uma liga contendo 25% Cr – 5% Ni que ficou conhecida como grau 453E e a segunda liga só veio a ser desenvolvida entre 1932 e 1933 contendo 25%Cr – 50%Ni – 1% Mo (Gunn, 1997).

Uma descoberta importante em relação à corrosão no aço inoxidável duplex ocorreu em 1933 quando um erro durante a fusão de uma liga contendo 18% Cr – 9%Ni – 2,5% Mo em uma empresa francesa levou à formação de um aço contendo 20% Cr – 8%Ni – 2,5% Mo. Em uma análise do material notou-se que se tinha uma fração de alto volume de ferrita em uma matriz austenítica, o que permitiu ao material não ser sensível à corrosão intergranular em vários meios corrosivos. Com essa descoberta, a última patente desenvolvida contemplava um grau de cobre ainda maior para aumentar a resistência a corrosão em meios mais agressivos. No final da década de 1940, após vários estudos em laboratório, a mais nova família dos aços inoxidáveis era então comercializada na França, Suécia e nos EUA (Gunn, 1997).

A crise do níquel em 1950, com a guerra da Coreia, fez com que estudos ainda mais avançados em relação ao baixo teor de níquel no aço duplex fossem desenvolvidos. Ficou evidente que a estrutura ferrítica-austenítica conquistava melhores resultados de resistência a corrosão por cloreto, quando comparada a estrutura somente austenítica. Desde então, esta tem sido a principal vantagem explorada do duplex sobre o aço inoxidável austenítico (Gunn, 1997).

Foi somente no início dos anos 70, que o duplex 22%Cr foi desenvolvido na Alemanha e na Suécia. Este último desenvolvimento marcava a introdução da terceira geração de ligas duplex (Gunn, 1997).

2.1.4.2 APLICAÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex foram desenvolvidos a fim de atender as necessidades das indústrias químicas e petroquímicas que necessitam de matérias 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 (Gunn, 1997 e Lima, 2006).

O aço inoxidável duplex é um material amplamente utilizado desde a fabricação como também na instalação das indústrias química, de óleo e gás, petroquímica, papel, celulose e nuclear. Sua utilização se estende aos vasos de pressão, trocadores de calor, reatores, bombas, resfriadores, blocos de pressão, bloco de válvulas, unidades de dessalinização e destilação, carcaças de bombas de dessulfuração, tubulação para

meios contendo ácidos e cloretos, digestores, pré-aquecedores, evaporadores, equipamentos de branqueamento contendo cloretos, dentre outros (Chiaverini, 2005).

Outra importante área de aplicação dos aços inoxidáveis duplex é da indústria naval, em que uma grande parte dos navios cisterna é construída para o transporte de produtos químicos variados. Esses produtos são frequentemente corrosivos e exigem uma enorme preocupação na escolha do material de construção a ser empregado (Chiaverini, 2005).

Uma aplicação importante do aço inoxidável duplex S31803 é na fabricação de dutos flexíveis (figura 3) para a exploração de petróleo. Este material constitui a carcaça interna do duto flexível tendo contato direto com o fluido e seus pertences, logo suas características devem ser bem conhecidas e estudadas (TechnipFMC, 2018).



Figura 3: Composição típica de um duto flexível.

Fonte: Salgado e Azevedo, 2016.

2.1.4.3 ESTRUTURA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES MECÂNICAS

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 (Handbook, 2013).

Na tabela 4 é apresentada a composição química dos principais tipos de aço inoxidável duplex.

Tabela 4: Composição Química Aço Inoxidável Duplex.

UNS	C (%)	N (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Outros
S82012	0,022	0,23	20,2	1,4	0,4	Mn Cu Si B
S31803	0,03	0,18	22	5,5	3,2	
S82031	0,023	0,18	20,1	3,0	1,25	Mn Cu Si B
S32101	0,03	0,22	21,5	1,5	0,3	5Mn Cu
S32304	0,02	0,10	23	4,8	0,3	Cu
S82441	0,02	0,27	24	3,6	1,6	3Mn Cu
S32205	0,02	0,17	22	5,7	3,1	
S32760	0,02	0,27	25,4	6,9	3,8	W Cu
S32750	0,02	0,27	25	7	4	

Fonte: Gunn, 1997 e Handbook, 2013.

O elemento que mais influencia as frações volumétricas da fase é o nitrogênio. As proporções das fases e suas composições são determinadas pelos constituintes da liga e a temperatura. O balanceamento de elementos como níquel, carbono e nitrogênio tem como objetivo controlar os teores de elementos estabilizadores da austenita. A fase ferrita é controlada pelos elementos cromo, molibdênio e silício. Estes elementos constituem a composição química do duplex. Como por exemplo, a adição de 0,25% de N a 25% de Cr produz uma fração de volume de ferrita na liga de cerca de 50% a 1250°C, em comparação com quase 80% de ferrita quando a quantidade de nitrogênio adicionado é de 0,18%. A figura 4 mostra a variação no teor de ferrita com a adição de diferentes teores de níquel em 25% de cromo em diferentes temperaturas para aços inoxidáveis duplex (Gunn, 1997).

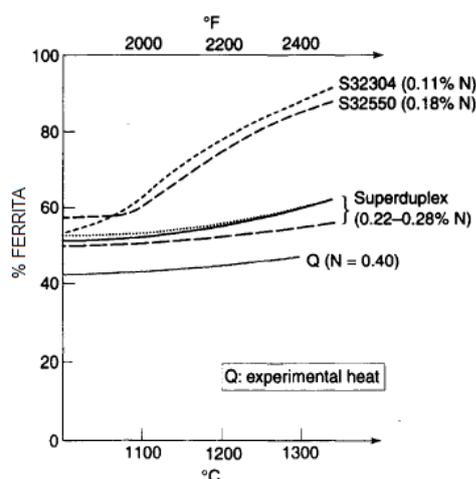


Figura 4: Variação no teor de ferrita com a temperatura para aços inoxidáveis duplex.

Fonte: Gunn, 1997.

A caracterização microscópica do aço inoxidável duplex S31803 foi realizada pelos autores Tschiptschin et al., (2017), na amostra conforme recebida. A microestrutura foi analisada por microscopia ótica. A amostra conforme recebida apresentou ilhas de austenita, distribuídas em uma matriz ferrítica, alinhadas na direção de laminação, como mostra a figura 5.

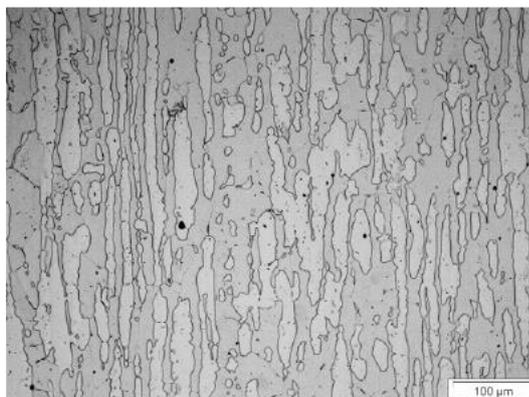


Figura 5: Microestrutura do aço inoxidável Duplex S31803.

Fonte: Tschiptschin et al., 2017.

Os autores Gonçalves et al., (2016) também realizaram a caracterização do aço S31803, porém os mesmos utilizaram a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com as ampliações de 5000x e 20000x conforme apresentado na figura 6. É possível observar uma morfologia alongada ao longo da direção da laminação, com distribuição uniforme das fases austenítica (camada clara) e ferrítica (camada escura).

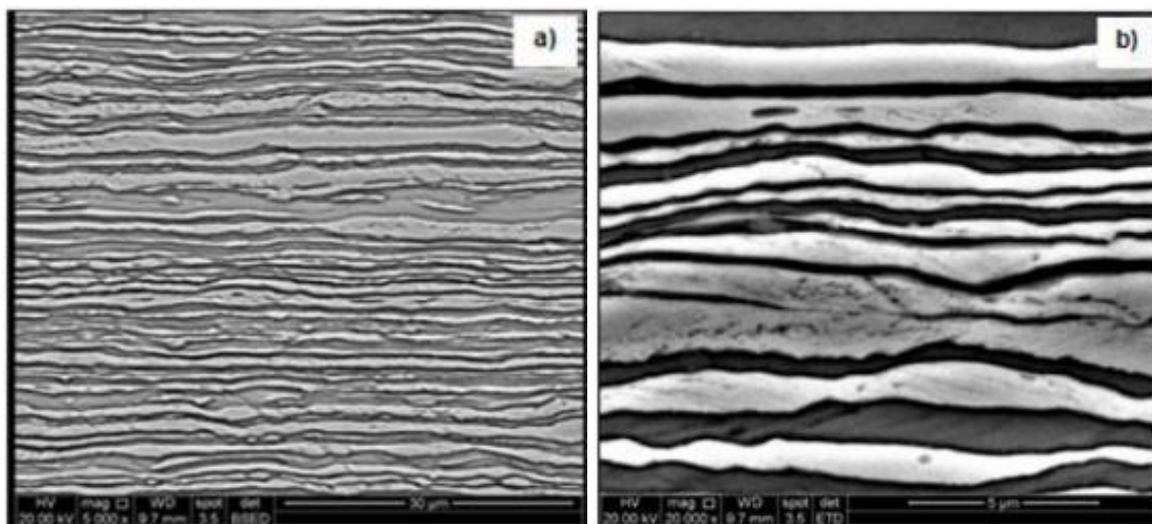


Figura 6: Microestrutura do aço inoxidável Duplex S31803 via MEV com a ampliação a)5000x e b)20000x.

Fonte: Gonçalves et al., 2016.

Conforme já mencionado anteriormente, é bem conhecido que os aços inoxidáveis duplex são frequentemente selecionados devida sua elevada resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas tais como resistência, ductilidade e tenacidade. Estes aços, por apresentarem uma microestrutura bifásica, exibem propriedades de resistência relativamente alta e mantêm uma boa ductilidade. Apresentam uma maior ductilidade em relação aos aços inoxidáveis ferríticos devido a maior dureza da fase austenítica (Armas e Moreuil, 2009; Handbook, 2013).

É a partir da curva de tensão-deformação obtida no ensaio de tração, que as propriedades mecânicas de vários tipos de classes do aço geralmente são determinadas.

Como podem ser observado na figura 7, duas regiões são definidas: a região 1 que é a elástica e a 2 que é a plástica. A deformação imposta na região elástica é totalmente recuperada após a cessão da força e ocorre em baixas tensões e deformações. Nesta região a curva é linear, com declive podemos obter o módulo de elasticidade. Para os aços inoxidáveis os valores de módulo de elasticidade variam em torno de 195-215 GPa. Na região plástica, após a cessão da força, apenas a deformação elástica é recuperada. O limite de escoamento em 0,2% corresponde à tensão necessária para promover uma deformação permanente de 0,2%. O limite de resistência corresponde a resistência máxima a tração de engenharia na curva e está associado ao alongamento uniforme. Por último observa-se a tensão de ruptura que é a tensão no momento da fratura e associa-se ao alongamento total (Handbook, 2013).

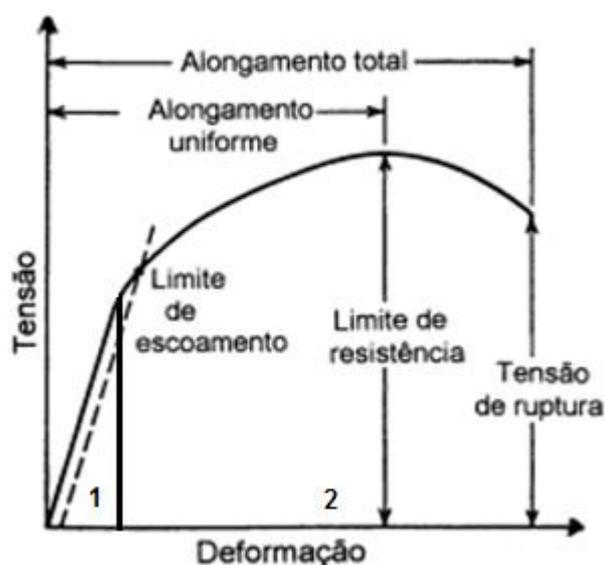


Figura 7: Curva tensão-deformação.

Fonte: PADILHA, 2000.

Os aços inoxidáveis duplex possuem uma característica importante em relação às propriedades mecânicas, apresentam um limite escoamento extremamente alto à temperatura ambiente, quase o dobro quando comparado ao inoxidável austenítico. A resistência a tração também é relativamente alta e o seu alongamento é superior a 25%, conforme pode ser observado na tabela 5. Esta combinação de propriedades permite que o aço inoxidável duplex seja usado em seções mais finas que a classe austenítica, o que pode levar a consideráveis economias de peso e investimento de capital (Gunn, 1997).

Tabela 5: Propriedades de tração à temperatura ambiente dos aços inoxidáveis.

Classe	UNS	$\sigma_{p0,2}$ (MPa)	σ_m (MPa)	A%
Ferrítica	S40977	355	525	33
	S41008	270	490	30
Austenítica	S31603	260	570	55
	S31254	320	680	50
Duplex	S32304	450	670	40
	S82441	520	750	33
	S31803	450	620	25
	S32205	510	750	35
	S32760	580	830	35
	S32750	580	830	35

Fonte: Handbook, 2013.

A propriedade mecânica de dureza no aço inoxidável duplex tem recebido atenção especial para serviços relacionados a corrosão em meios de H₂S. O valor de dureza nesses meios varia entre 28 e 34 Rockwell C (HRC) dependendo do tipo da liga. Ligas de aço inoxidável duplex geralmente estão entre esses valores como apresentado na tabela 6, a não ser que o material tenha sido trabalhado a frio ou contenha precipitados de fases intermetálicas (Handbook, 2013).

Tabela 6: Propriedades de dureza à temperatura ambiente dos aços inoxidáveis.

Classe	UNS	Dureza Brinel e Rockwell	
		HB	HRC
Ferrítica	S40900	179	-
	S44700	223	20
Austenítica	S31603	217	-
	S31254	223	-
Duplex	S31200	293	31
	S31803	293	31
	S32304	290	32
	S32950	270	32

Fonte: Gunn, 1997.

O aço inoxidável duplex S31803 combina as melhores propriedades do ferrítico e austenítico, como por exemplo, a resistência à corrosão sob tensão e a boa soldabilidade. Um aumento na tenacidade e na resistência a corrosão, ocorre devido a adição de nitrogênio em sua composição. Por causa do baixo percentual de níquel no aço inoxidável duplex, o mesmo apresenta um limite de escoamento, em torno de 450 MPa (Gunn, 1997).

A Figura 8 apresenta a influência do teor de ferrita nas propriedades mecânicas: limite de resistência a tração (σ_m), limite de escoamento ($\sigma_{0,2}$), alongamento (A%) e tenacidade à fratura do entalhe pelo impacto de Charpy (Kcu), do aço inoxidável duplex quando submetido ao ensaio de tração (Armas e Moreuil, 2009).

É possível observar na Figura 8, que a tensão de escoamento e a resistência a tração aumentam, enquanto o alongamento diminui, devido ao aumento no percentual de ferrita (Armas e Moreuil, 2009).

É conhecido que os aços inoxidáveis duplex apresentam alta resistência ao impacto na temperatura ambiente. Valores elevados de tenacidade à fratura Charpy (150-200 J/cm²) são observados na condição inicial, como mostrado na figura 8. Porém um aumento no teor de ferrita leva a um aumento da transição dúctil para frágil (Armas e Moreuil, 2009).

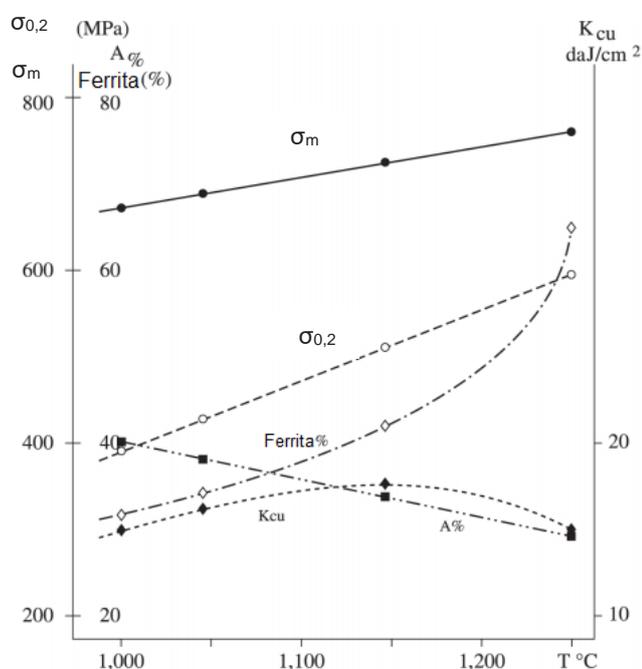


Figura 8: Influência do teor de ferrita nas propriedades de tração: limite de resistência a tração (σ_m), no limite de escoamento ($\sigma_{0,2}$), no alongamento (A%) e tenacidade à fratura do entalhe pelo impacto de Charpy (Kcu).

Fonte: Armas e Moreuil, 2009.

2.2 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 (Gentil, 2011).

Os problemas relacionados à corrosão são encarados segundo dois aspectos principais. O primeiro é o econômico, tendo em vista que seus impactos causam perdas financeiras significativas, como por exemplo, no caso do ferro, que provoca a perda de bilhões de dólares no mundo inteiro e o segundo está relacionado à preservação das reservas minerais, pois o consumo do metal tem sido sempre mais alto do que o esperado, elevando assim uma produção adicional destes materiais. Esses problemas ocorrem nas mais variadas áreas, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolíferas, naval, de construção civil, dentro outras. A mesma ainda não se limita somente ao aço, afeta também outros metais e ligas assim como polímeros e cerâmicas porem estes em uma menor proporção (Dutra e Nunes, 1999; Gemelli, 2001; Finamore, 2016).

Quando a corrosão é relacionada aos metais, este fenômeno é conhecido como de metais. Neste processo geralmente, os metais reagem com elementos não metálicos, como oxigênio e enxofre, presentes no meio, formando compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. O processo ocorre por um mecanismo químico ou eletroquímico e atinge principalmente os metais em contato com o ar atmosférico, submersos parcialmente ou totalmente em solo, água ou subsolo (Dutra e Nunes, 1999; Gemelli, 2001).

O fenômeno da corrosão é um processo espontâneo, que na grande maioria dos casos para que o mesmo não ocorra, são empregados mecanismos de controle, uma vez que a corrosão pode levar a destruição completa dos materiais metálicos. O processo corrosivo é oriundo de reações químicas e eletroquímicas que se passam a partir de sua superfície. Essas reações são irreversíveis e nelas ocorrem reações de oxidação e de redução entre o metal e um agente oxidante. A região na corrosão eletroquímica onde ocorre oxidação é chamada de anodo e aquela em que os elétrons são consumidos denomina-se catodo (Gemelli, 2001; Gentil, 2011).

Cada tipo de material possui ou não sua resistência à corrosão, porém o meio a que o material está exposto pode transformar significativamente esta propriedade. Desta forma, alguns fatores devem ser levados em consideração na hora da escolha de um material, como por exemplo: o material propriamente dito, o meio corrosivo no qual aquele material será empregado e as condições operacionais (Dutra e Nunes, 1999).

2.2.1 CORROSÃO NO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX

A resistência à corrosão é a propriedade mais importante dos aços inoxidáveis, é a razão de sua existência e uso contínuo. O cromo em taxas superiores a 10%, quando adicionado ao aço consegue uma rápida redução nas taxas de corrosão, devido a formação de um filme protetor. Este filme é um óxido que protege o aço do ataque em meios agressivos. Um teor de cromo de pelo menos 11% é necessário para que se obtenha um filme passivo compacto e contínuo. A passividade aumenta até um nível de 17% de cromo, esta é a principal razão pelas quais muitos aços inoxidáveis conter de 17 à 18% de cromo (Handbook, 2013).

O filme passivo sobre o aço inoxidável é complexo, composto por uma mistura de óxidos metálicos e hidróxidos ou oxihidróxidos, com os filmes possivelmente contendo água ligada. Podem ser vistos os óxidos de Cr e Ni, bem como de Fe. Na região interna estão presentes os íons Cr^{3+} e Ni^{2+} enquanto a externa do filme contém apenas o íon Cr^{3+} . Quando os aços inoxidáveis possuem em sua composição o molibdênio como elemento de liga, geralmente o íon Mo^{4+} é incorporado na região interna do filme, enquanto o íon Mo^{6+} é presente na camada externa. Os íons de molibdênio atuam como uma espécie de cátions seletivos, formando na camada externa um filme passivo bipolar, com a camada interna que contém Cr_2O_3 , sendo aniônico seletivo. Desta forma, a passagem dos ânions ativos para o interior através do filme e também a passagem para fora dos cátions produzidos por dissolução metálica na interface metal/óxido não é favorecida. Este modelo de filme de óxido passivo em aços inoxidáveis contendo molibdênio é exemplificado na figura 9 (Mccafferty, 2010).

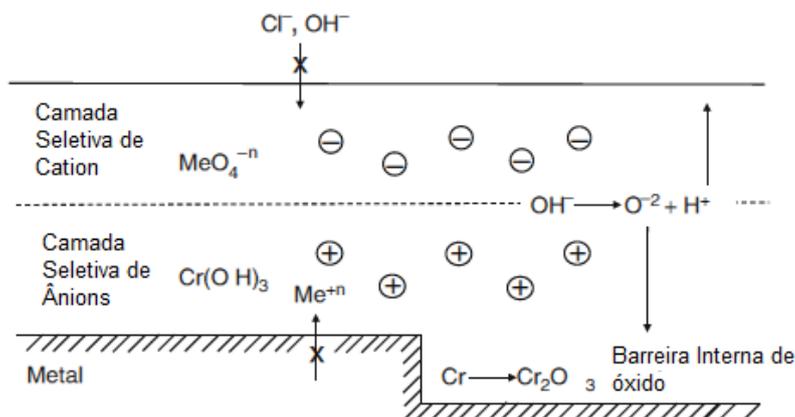


Figura 9: Modelo bipolar de passividade aplicado aos aços inoxidáveis contendo Mo.

Fonte: Mccafferty, 2010.

A resistência à corrosão de um aço inoxidável em um ambiente específico, depende da combinação da composição química do material e da agressividade do meio. A corrosão pode ser dividida em corrosão em altas temperaturas ou corrosão úmida. A corrosão a alta temperatura denota corrosão em gases quentes a temperaturas entre os 500 e 1200°C. A corrosão úmida ou aquosa se refere à corrosão em líquidos ou ambientes úmidos e inclui a corrosão atmosférica (Handbook, 2013).

2.2.1.2 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: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$. No catodo ocorre a reação de redução. Esta ocorre devido à evolução do oxigênio ou hidrogênio das seguintes formas: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, para meios neutros ou alcalinos; $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, para meios ácidos e $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ para meios fortemente redutores. (Handbook, 2013).

Muitos metais em determinados meios aquosos se corroem ativamente, quando sobrepassam certo valor de potencial, passam a apresentar uma corrente anódica reduzida, que corresponde a uma corrosão pequena ou desprezível. Este fenômeno é conhecido como a passividade dos metais (Roberge, 2008).

O aço carbono e o aço de baixa liga sofre corrosão através da troca constante de anodos e catodos em toda a superfície, porém no aço inoxidável normalmente não ocorre desta forma. Para que ocorra a corrosão no aço inoxidável, o filme passivo precisa ser completamente decomposto em ambientes como ácidos não oxidantes e

em meios de cloreto, como por exemplo: ácido clorídrico, ácido sulfúrico e cloreto férrico as quais serão descritos a seguir. É comum que o filme passivo seja atacado em certos pontos, causado vários tipos de corrosão localizada (Handbook, 2013).

2.2.1.2.1 ÁCIDO CLORÍDRICO

Os aços inoxidáveis possuem resistência limitada ao ácido clorídrico em baixas concentrações. Porém ainda pode ser aplicado em temperatura ambiente no grau S31803 com uma concentração de 1,5%. Neste grau possui resistência semelhante ao aço inoxidável austenítico 316L em baixas temperaturas, embora sua resistência seja melhor em temperaturas mais elevadas (Gunn, 1997).

A figura 10 apresenta as curvas com taxa de corrosão de 0,1mm/ano para cinco diferentes tipos de aço inoxidável em solução aquosa de ácido clorídrico. É possível observar que em temperatura ambiente o aço inoxidável austenítico AISI 316L necessita de uma menor concentração da solução de HCl para que haja a corrosão a uma taxa de 0,1mm/ano e que o aço S32760 por ser tratar de um inoxidável duplex necessita de uma maior concentração da solução para que as taxas ocorram na mesma proporção. Todos os aços apresentados, exceto o S32760, apresentaram uma taxa de corrosão de 0,1mm/ano em diferentes temperaturas até 3% de solução de HCl, o que não foi verificado no S32760 que só obteve esta taxa, em solução de até 3% em temperaturas superiores a 80°C (Gunn, 1997).

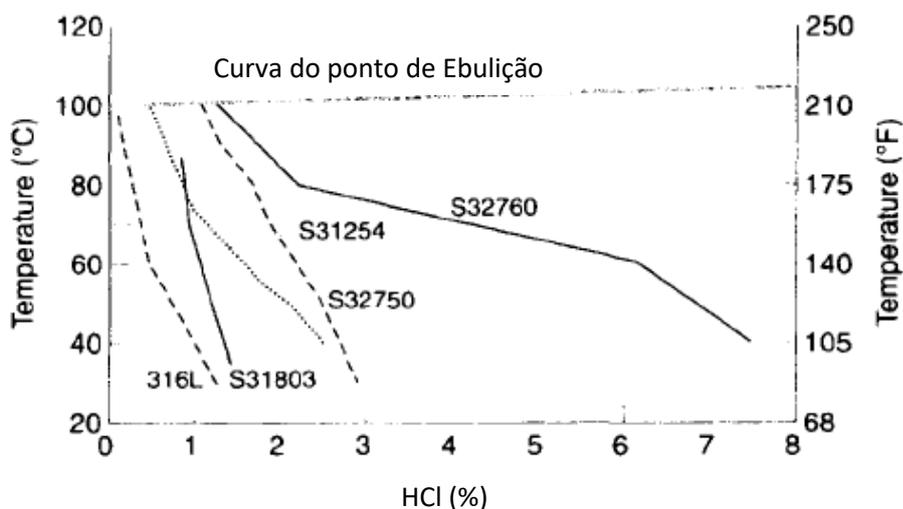


Figura 10: Curvas de corrosão 0,1mm/ano de aço inoxidável em solução de ácido clorídrico.

Fonte: Gunn, 1997.

O ácido clorídrico é utilizado como solventes de limpeza nas indústrias de papel e celulose, particularmente nos digestores. Os autores Sayed et al., (2009) avaliaram os valores de polarização em circuito aberto de quatro ligas de aço inoxidável duplex contendo Fe–22%Cr–9%Ni–3%Mo, variando o percentual do elemento rutênio para a liga I 0%, liga II 0,14%, liga III 0,22% e liga IV 0,28% em meio de ácido clorídrico 2M. Uma célula eletroquímica com três eletrodos foi usada na seguinte configuração; as ligas de aço inoxidável duplex, uma folha de platina, e um eletrodo Ag / AgCl (em 3 M KCl) nas funções de eletrodos de trabalho, contador e referência, respectivamente.

Medidas de potencial em circuito aberto para as ligas I, II, III e IV em soluções de HCl 2 M são mostrados em figura 11. Pode-se ver claramente que a solução aumentou o potencial da liga I (curva 1) para os maiores valores menos negativos nos primeiros momentos, o que poderia ser devido à dissolução do filme de óxido, formado na superfície da liga no ar antes de sua imersão no teste. Nota-se para as ligas II, III e IV que quanto maior a quantidade do elemento rutênio, menos negativos são os potenciais o que caracteriza uma maior proteção do filme passivo em um primeiro momento. Aumentar o tempo de imersão levou a uma rápida mudança positiva no potencial da liga, possivelmente devido a reação química entre as moléculas de ácido e a superfície. Esta mudança positiva no potencial continuou ocorrendo rapidamente nas primeiras 4 h, após o potencial começou a aumentar ligeiramente na mesma direção positiva até o final do experimento. Isso pode ser atribuído a formação de um filme de óxido e / ou alguma corrosão.

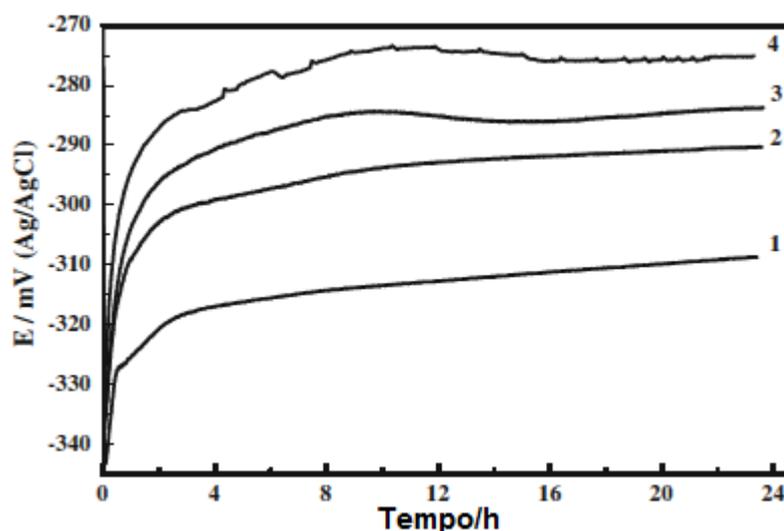


Figura 11: Variações do potencial de circuito aberto com o tempo para o aço inoxidável duplex, liga I (1), liga II (2), liga III (3) e liga IV (4) em solução de HCl 2 M.

Fonte: Sayed et al., 2009.

2.2.1.2.2 CLORETO FÉRRICO

A solução de cloreto férrico é uma das mais utilizadas nos ensaios laboratoriais de corrosão para os aços inoxidáveis duplex. A solução FeCl_3 a 6% (método de teste ASTM G48 A) é uma solução de sal altamente oxidante forte em excesso na maioria das condições de serviço. O teste permite uma classificação da corrosão por pite no aço inoxidável duplex. Este tipo de teste ainda permite identificar algumas evoluções estruturais, destacando: carbonetos, precipitações intermetálicas, fase sigma ou fase chi, zonas fortemente segregadas com inclusões, propriedades de inclusão impróprias, particularmente quando existem precipitações ou inclusões de conteúdo de enxofre. Além disso, permite garantir a qualidade dos tratamentos de fusão e termomecânicos nos aços. A figura 12 apresenta alguns dados de temperatura crítica de uso para os aços inoxidáveis. É possível observar que o aço inoxidável duplex S32750, que é um aço que possui características semelhantes ao estudado neste trabalho, possui a corrosão por pites em solução de cloreto férrico a 6% em temperaturas que variam de 45 a 75°C e que o aço inoxidável austenítico por ser tratar de um aço nobre para sua classe, possui a corrosão por pites em temperaturas próximas a do aço duplex S32705. (Armas e Moreuil, 2009).

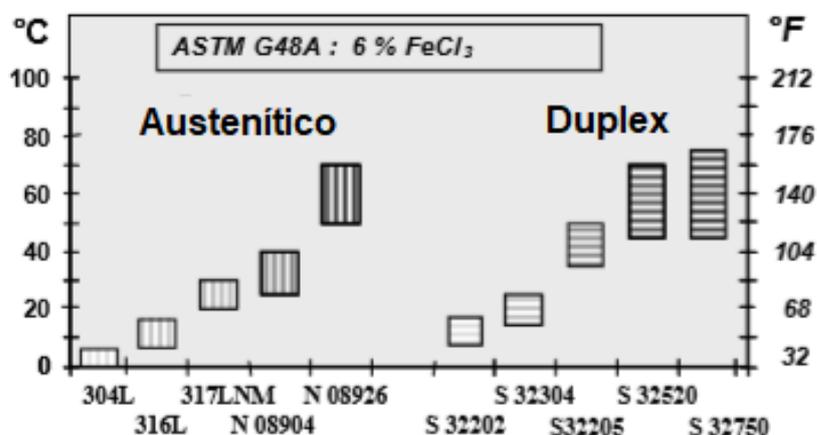


Figura 12: Dados críticos de temperatura de pite para diferentes aços inoxidáveis.

Fonte: Armas e Moreuil, 2009.

Os autores Bosquetti et al., (2013) avaliaram a perda de massa a partir do ensaio de imersão em cloreto férrico 6% conforme norma em aço inoxidável ferrítico S43000 com dois diferentes tipos de acabamentos superficiais: após laminação (apresenta várias texturas superficiais com padrões de rugosidade e brilho ao longo de sua superfície) e brilhante (polido). A pesquisa foi realizada em 3 etapas com diferentes tempos de imersão, na etapa 1 o tempo foi de 6 dias, na 2 de 10 dias e ao fim na etapa

3 de 14 dias. Os resultados mostrados na figura 13, mostraram que o acabamento superficial tem influência decisiva no favorecimento de ocorrência de corrosão por pites e mesmo dos mecanismos de corrosão favoráveis conforme as características do acabamento superficial. Pode-se observar que no acabamento tipo brilhante a amostra apresentou uma maior perda de massa em relação ao acabamento rolled-on nas etapas 1 e 3 o que não pode ser observado para o tempo de exposição de 10 dias, isso pode ter ocorrido na amostra com o acabamento Rolled-on devido ao corte ter causado além de uma deformação localizada, a exposição dessa região de corte, que não apresentou a camada apassivada adequada e que assim se tornou as regiões anódicas, fazendo com que o processo nessas regiões fosse intenso.

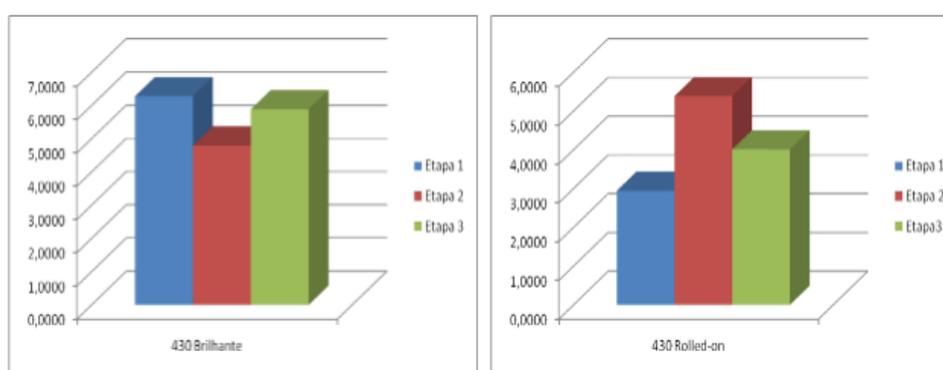


Figura 13: Perda de massa das amostras AISI 430 Brilhante (esquerda) e Rolled-on (direita) em cada etapa.

Fonte: Bosquetti et al., 2013.

2.2.1.2.3 ÁCIDO SULFÚRICO

Os aços inoxidáveis duplex quando submetidos à solução diluída de ácido sulfúrico apresentam menores taxas de corrosão do que os austeníticos 304L e 316L. A figura 14 mostra que os aços inoxidáveis duplex se comparam com a classe de alta liga austenítica e algumas ligas a base de níquel (N08020, N08028, N08904, S31254). Observa-se que o cobre é benéfico como elemento de liga ativo na redução dos ácidos, o que pode ser visto pelo desempenho das ligas S32550 e S32760 que contém teores entre 0,5 e 2,5% Cu, em comparação com a liga S32750 sem cobre. A este respeito, a liga duplex S32550 com até 2,5% de Cu pode ser usada entre 40 e 85% de H₂SO₄. Observa-se também para o aço S31803, em solução de ácido sulfúrico que o mesmo não possui nenhum tipo de desempenho em concentração entre aproximadamente 35 e 85%.

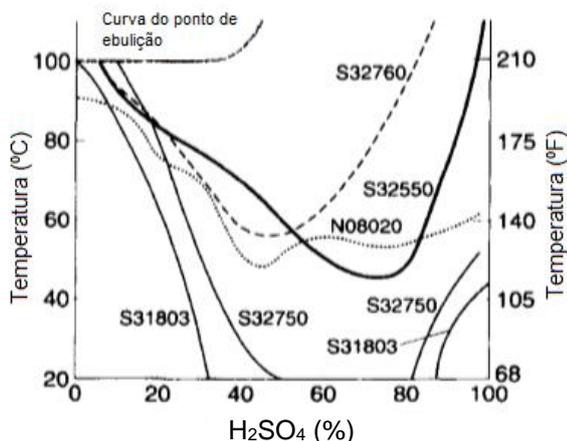


Figura 14: Curvas de corrosão 0,1mm/ano de aço inoxidável em solução de ácido sulfúrico.

Fonte: Gunn, 1997.

Invernizzi et al., (2007) avaliaram a taxa de corrosão do aço inoxidável duplex S31803 e S32750 em função da concentração do ácido sulfúrico como apresentado na figura 15. O S31803 mostra resistência uniforme à corrosão até 1% de H_2SO_4 , então ela se desvia da linearidade com aumento progressivo da taxa de corrosão para 0,7 mm/ano em ácido a 4%. O aço inoxidável duplex S32705 mostra uma tendência bastante semelhante na mesma faixa de concentração, exibindo 0,5 mm/ano de taxa de corrosão. Exame óptico de superfícies de amostras depois os testes revelaram um aspecto áspero típico da corrosão uniforme.

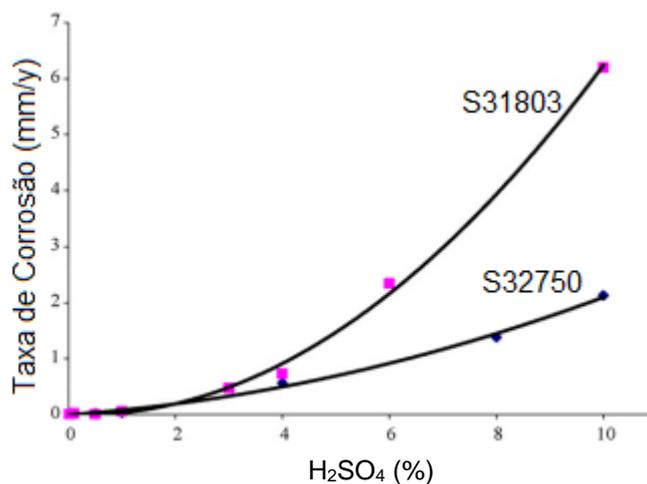


Figura 15: Taxa de corrosão (mm/ano) dos aços inoxidáveis duplex S31803 e S32750 em solução de ácido sulfúrico.

Fonte: Invernizzi et al., 2007.

2.2.2 FORMAS DE CORROSÃO

É de suma importância conhecer os processos corrosivos e de quais formas os mesmos podem ocorrer. Os tipos de corrosão eletroquímica podem ser apresentados considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, a corrosão pode ser classificada de acordo como (Gentil 2011):

- Morfologia: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio.
- Causa ou mecanismo: por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas, em torno do cordão de solda, seletiva, empolamento ou fragilização pelo hidrogênio.
- Fator mecânico: sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- Meio corrosivo: atmosférica, subterrânea, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc.
- Localização do ataque: por pite, uniforme, intergranular, transgranular, etc.

Quando se deseja o esclarecimento sobre o mecanismo e a aplicação da medida de proteção adequada, a caracterização segundo a morfologia é bastante utilizada. Nos aços inoxidáveis duplex em meios ácidos e de cloretos geralmente é encontrada a corrosão uniforme e a por pites, as quais serão dadas maior ênfase. (Gentil 2011).

2.2.2.1 MORFOLOGIA

2.2.2.1.1 UNIFORME

Causa perda uniforme de espessura, pois a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, conforme mostrado na figura 16 (Gentil, 2011). 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. (Dutra e Nunes, 1999).



Figura 16: Corrosão uniforme em chapa de aço carbono.

Fonte: (<http://engenheirodemateriais.com.br/2017/04/26/as-formas-de-corrosao/>) em 14/09/2018.

Em aços inoxidáveis a corrosão uniforme pode ocorrer em meios ácidos ou alcalinos quentes. O efeito da concentração é variável, já a temperatura quanto maior, maior será a agressividade do meio. Em contrapartida com a corrosão por pite ou por fresta, a corrosão uniforme pode ser medida uma vez que a mesma ocorre a uma taxa constante. A taxa de corrosão pode ser medida em uma relação da perda de espessura ao longo de um determinado tempo (mm/ano). Quando a taxa de corrosão não excede 0,1 mm/ano o aço inoxidável é considerado resistente à corrosão (Handbook, 2013).

2.2.2.1.2 POR PLACAS

A corrosão por placas não ocorre em toda a extensão, se localiza apenas em algumas regiões da superfície metálica, formando placas com escavações que se desprendem progressivamente, a exemplo da figura 17 (Gentil, 2011). Nos metais onde a película protetora se torna espessa, é comum que os mesmos sofram um ataque, uma vez que a película pode fraturar e perder a aderência (Dutra e Nunes, 1999).



Figura 17: Corrosão por placa.

Fonte: Gentil, 2011.

2.2.2.1.3 ALVEOLAR

Quando a degradação provocada pela corrosão alveolar ocorre em forma localizada, com aspecto de crateras ou escavações semelhantes a alvéolos. O seu fundo é arredondado e a profundidade geralmente é menor que o seu diâmetro, conforme a figura 18 (Gentil, 2011). Semelhante à corrosão por aeração diferencial, a corrosão alveolar é frequente em metais formadores de películas semiprotetoras, ou quando se tem corrosão sob depósito, que é um tipo de corrosão associada ao depósito de substâncias sobre a superfície do material (Dutra e Nunes 1999).

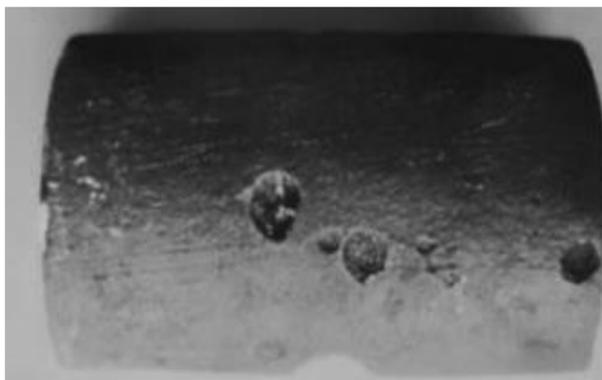


Figura 18: Corrosão alveolar.

Fonte: Gentil, 2011.

2.2.2.1.4 PUNTIFORME OU POR PITE

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 conforme apresentado na figura 19 (Gentil, 2011).



Figura 19: Pites no tubo de água galvanizado que contribuíram para a erosão da linha de gás e ao vazamento subsequente em um cano de gasolina que causou a explosão de Guadalajara 1992.

Fonte: Roberge, 2008.

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 (Mccafferty, 2010)

Os íons ativos no mecanismo de penetração são transportados para a superfície do metal subjacente através da película de óxido, onde participam na dissolução localizada na interface metal/óxido (figura 20). Existem evidências por espectroscopia de fotoelétrons de raios X e espectroscopia de absorção de raios X que íons de cloreto penetram em filmes passivos tanto em aço inoxidável quanto em alumínio (Mccafferty, 2010).

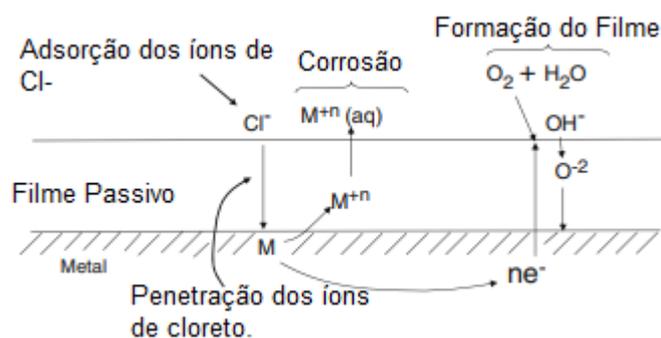


Figura 20: Mecanismo de corrosão do pite mostrando os processos de ruptura do filme e formação do filme.

Fonte: Mccafferty, 2010.

No mecanismo de afinamento, primeiro os íons ativos adsorvem na superfície do óxido e formam junto ao filme óxido complexos que ocasionam a dissolução local e quebra do filme passivo, conforme mostrado na figura 21 (Maccafferty, 2010).

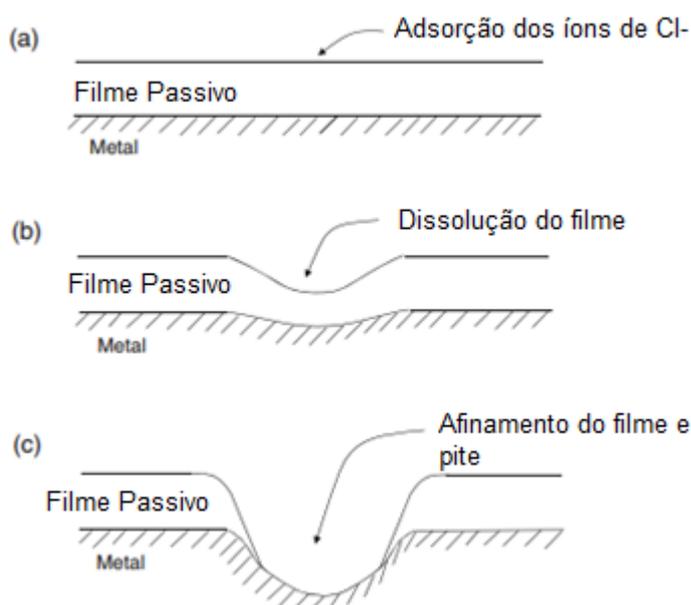


Figura 21: (a) Adsorção do íon Cl^- no mecanismo de afinamento (b) início do processo de dissolução do filme (c) formação do pite.

Fonte: Mccafferty, 2010.

A partir de defeitos pré-existentes no filme, os íons penetram o óxido no mecanismo de ruptura do filme (figura 22). Esses defeitos podem se desenvolver por evento de hidratação/desidratação no filme de óxido e pela intrusão de íons de Cl^- . Outros tipos de variáveis também podem romper ou interromper os filmes passivos, a exemplo de variáveis metalúrgicas, como limites de grãos, átomos de impurezas e inclusões (Mccafferty, 2010).

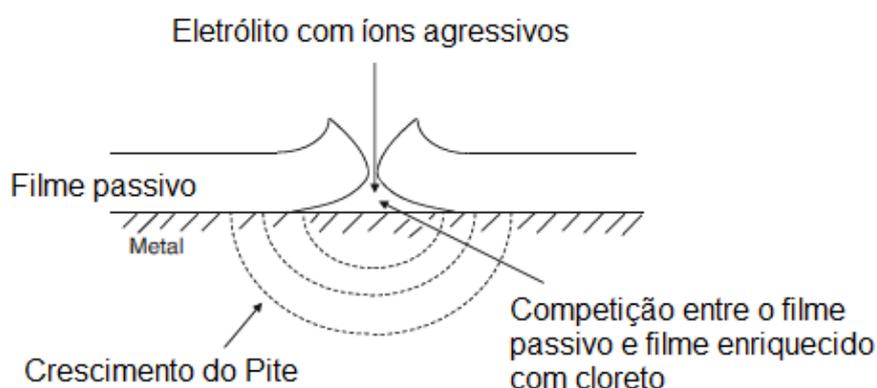


Figura 22: Mecanismo de ruptura do filme de corrosão.

Fonte: Mccafferty, 2010.

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 (figura 23). 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 acumulo 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 (Mccafferty, 2010).

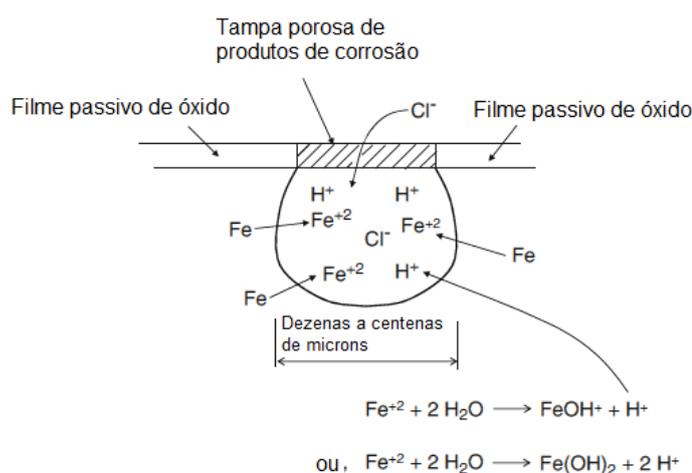


Figura 23: Representação esquemática do estágio de propagação do pite.

Fonte: Mccafferty, 2010.

Todos os elementos de liga, em variadas concentrações afetam a resistência a corrosão por pite nos aços inoxidáveis duplex em ambientes de cloreto porem os principais elementos são o Cr, Mo e N. As expressões mais comumente usadas para descrever a relação entre a resistência a corrosão por pite e a concentração dos elementos de liga são chamadas de equivalentes de resistência a pite (PRE):

$$PRE(N) = \% Cr + 3,3 x \% Mo + 16 x \% N \quad (1)$$

$$PRE(W) = \% Cr + 3,3 x (\% Mo + 0,5 x \% W) + 16 x \% N \quad (2)$$

Alguns fatores podem contribuir para iniciação e propagação da corrosão por pite, tais como: filme de oxido danificado quimicamente ou mecanicamente; fatores químicos da água que podem causar a degradação de um filme como acidez, baixas concentrações de oxigênio dissolvido que, tendem a tornar um filme de óxido protetor menos estável e altas concentrações de cloreto; má aplicação de revestimento protetor ou algum dano; a presença de não uniformidades na estrutura metálica do material, por exemplo, inclusões metálicas (Roberge, 2008).

Existem várias formas de cavidade na corrosão por pite, porém, as mesmas se apresentam na forma de disco, cônica ou hemisféricas para muitos aços e suas ligas. A figura 24 nos mostra os tipos de cavidades na corrosão por pite existentes (Roberge, 2008).

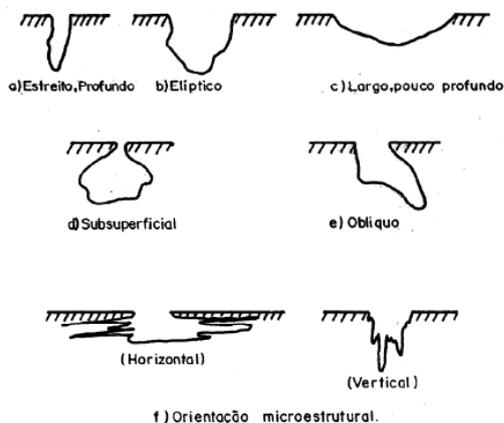


Figura 24: Formas típicas de pites de corrosão.

Fonte: Roberge, 2008.

2.2.2.1.5 INTERGRANULAR

Essa forma de corrosão se propaga nos contornos dos grãos da rede cristalina. É considerada uma forma perigosa de corrosão, pois, as forças coesivas entre os grãos podem ser pequenas demais para suportar tensões de tração, a fratura pode ocorrer sem nenhum tipo de aviso e a dureza do material é reduzida significativamente. Pares galvânicos devido a diferença na concentração das impurezas ou elementos de liga presentes nos contornos ou no interior dos grãos são as causas gerais da corrosão intergranular. Cada sistema de metal possui um mecanismo de corrosão intergranular, porém sua aparência em uma análise microscopia é bastante semelhante como apresentado na figura 25 (Roberge, 2008 e Bardal, 2003).

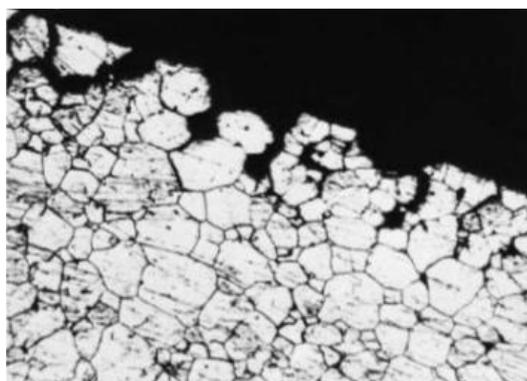


Figura 25: Corrosão intergranular.

Fonte: Gentil, 2011.

Essa forma de corrosão ocorre porque existe uma zona do material menos nobre nos contornos dos grãos, que agirá como anodo, enquanto as outras partes da superfície formam o catodo. Pode ser que a intensidade de corrosão seja alta pois a área de relação entre o catodo e o anodo é muito grande. Outra forma de ocorrência seria a presença de precipitados mais nobres que o restante do material, nos contornos de grãos. Estes precipitados atuam como catodos locais eficientes, estimulando assim os ataques nos limites de grão (Bardal, 2003).

2.2.2.1.6 INTRAGRANULAR

A corrosão se processa dentro do grão da rede cristalina do material metálico (figura 26). O material poderá vir a fraturar na menor solitação mecânica devido à perda de suas propriedades mecânicas, tendo-se também corrosão sob tensão fraturante (Gentil, 2011).

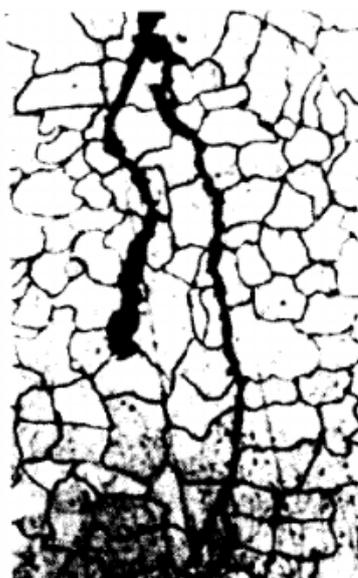


Figura 26: Corrosão intragranular em aço inoxidável submetido a ação de cloreto e temperatura.

Fonte: Gentil, 2011.

2.2.2.1.7 FILIFORME

É uma forma de corrosão especial por fenda ou por células de oxigênio, ocorrendo sob revestimentos orgânicos ou metálicos como aço, zinco, alumínio ou magnésio. A corrosão se propagada em diferentes direções sob a forma de finos filamentos não profundos, que não se ultrapassam, pois admite-se que o produto de

corrosão em estado coloidal apresenta carga positiva, com isso ocorre a repulsão (figura 27) (Roberge, 2008 e Gentil, 2011).

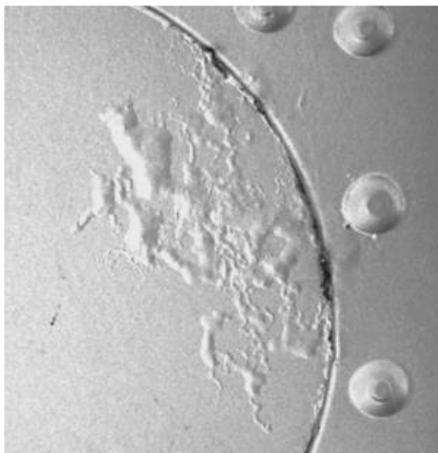


Figura 27: Corrosão filiforme em uma aeronave.

Fonte: Roberge, 2008.

Esta forma de corrosão tem sido mais frequentemente notada em ambientes onde a umidade relativa do ar é maior que 85% e em revestimentos mais permeáveis à penetração do oxigênio e água ou apresentando falhas, como riscos ou em regiões de arestas (Gentil, 2011).

2.2.2.1.8 ESFOLIAÇÃO

A corrosão por esfoliação ocorre em chapas ou componentes extrudados que tenham seus grãos achatados e alongados a partir de trabalho mecânico, onde foi criando condições para que inclusões ou segregações, presentes no material, sejam transformadas em plaquetas alongadas. A corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica conforme figura 28 (Gentil, 2011).



Figura 28: Corrosão por esfoliação.

Fonte: (<http://engenhariademateriais.com.br/2017/04/26/as-formas-de-corrosao/>) em 14/09/2018.

2.2.2.1.9 CORROSÃO GRAFÍTICA

Na corrosão grafítica ocorre uma forma de lixiviação seletiva específica para os ferros fundidos cinzentos, que somente a fase grafítica permanece intacta no material (figura 29). Os tubos de ferros fundidos cinzentos sofrem este tipo de corrosão devido ao resultado da dissolução seletiva da ferrita na liga deixando uma matriz porosa feita de 4 a 4,5% de grafite. É bastante comum que ocorra em canos de água que sejam feitos de ferro fundido cinzento, pois este tipo de corrosão é comum em águas salgadas, águas ácidas de minas, ácidos diluídos e solos, especialmente aqueles que contêm cloretos de sais de degelo ou água do mar e sulfato de bactérias redutoras (Roberge, 2008).



Figura 29: Corrosão Grafítica.

Fonte: (<http://www.tsambientali.com.br/tipos-de-corrosao/>) em 14/09/2018.

2.2.2.1.10 DEZINCIFICAÇÃO

Neste tipo de corrosão uma coloração avermelhada aparece causando um contraste com a característica coloração amarela dos latões. Ocorre em ligas de cobre-zinco que contêm mais de 15% de Zn, onde há corrosão preferencialmente do zinco, restando o cobre com sua característica cor avermelhada (Gentil, 2011).

Dois tipos gerais de dezincificação são conhecidos. O primeiro é a dezincificação de camadas que ocorre uniformemente, este caso é o mais comum como mostrado na figura 30. O segundo tipo ocorre em áreas localizadas e é conhecido como dezincificação por *plug* (Roberge, 2008).

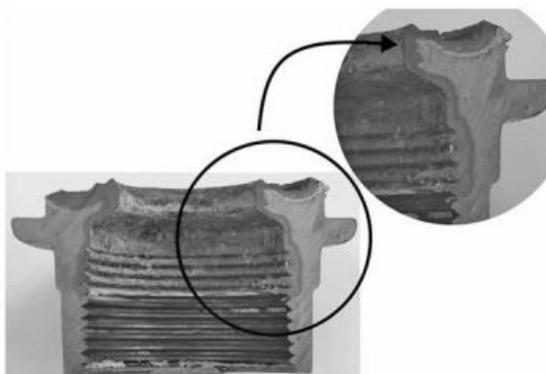


Figura 30: Dezincificação de camadas de um encaixe de latão.

Fonte: Roberge, 2008.

2.2.2.1.11 EMPOLAMENTO PELO HIDROGÊNIO

O menor átomo da tabela periódica é o hidrogênio atômico, como tal, é suficientemente pequeno para difundir-se na estrutura metálica. As propriedades mecânicas de muitos metais são reduzidas quando sua rede cristalina está em contato ou está saturada com hidrogênio atômico. A partir da reação catódica o hidrogênio atômico pode ser produzido, seja durante processos naturais de corrosão ou por proteção catódica, quando certas espécies químicas estão presentes que atuam como catalisadores negativos (ou seja, venenos) para a recombinação de hidrogênio atômico em molecular, exercendo pressão e originando a formação de bolhas como mostrado na figura 31 (Roberge, 2008 e Gentil, 2011).



Figura 31: Empolamento pelo hidrogênio.

Fonte: (<http://www.tsambientali.com.br/tipos-de-corrosao/>) em 14/09/2018.

2.2.2.1.12 EM TORNO DO CORDÃO DE SOLDA

A corrosão em torno do cordão de solda, ocorre em aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0,03% e a corrosão se processa intergranularmente. Ela pode ser observada em torno do cordão de solda como pode ser observado na figura 32 (Gentil, 2011).

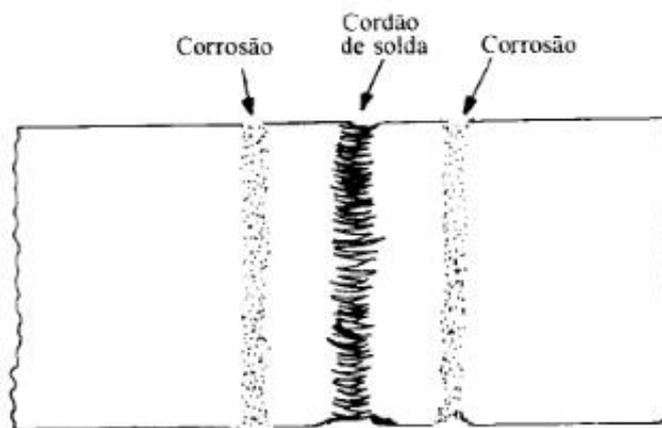


Figura 32: Esquema de corrosão em torno do cordão de solda em aços inoxidáveis.

Fonte: Gentil, 2011.

2.2.3 ENSAIO DE CORROSÃO

Os ensaios de corrosão são realizados a fim de caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão. Este ensaio só deve ocorrer após considerar suas exatas possibilidades e o desenvolvimento do processo corrosivo, a fim de satisfazer a exigência de reprodutibilidade de resultados. Os ensaios de corrosão podem ser realizados tanto em laboratório como em campo dependendo o objetivo que se quer alcançar.

Usam-se pequenos corpos de provas bem definidos para ensaio em laboratório, a composição do meio corrosivo é fixada com exatidão, pode-se manter constantes as condições do ensaio e acelerar o processo, para que resultados mais rápidos sejam encontrados. Os ensaios em laboratório são úteis para (Gentil, 2011):

- ✓ Estudar o mecanismo do processo corrosivo;
- ✓ Indicar o material metálico mais adequado para determinado meio corrosivo;
- ✓ Determinar os efeitos que os materiais metálicos podem ocasionar nas características de um determinado meio corrosivo.
- ✓ Ensaio de controle para fabricar um material metálico resistência para um determinado meio corrosivo;

- ✓ Determinar se um revestimento protetor, liga ou metal satisfaz as especificações de um ensaio de corrosão;
- ✓ Determinar os efeitos do processo de fabricação, das impurezas ou elementos de liga, do tratamento térmico e mecânico e do estado da superfície sobre o comportamento do material metálico em determinado meio corrosivo.

Deve sempre ser verificado se os meios corrosivos dos ensaios em laboratório produzem condições reais da prática, sendo então aconselhável aplicar uma adequada análise dos resultados antes que o mesmo seja aplicado diretamente. Variadas condições são aplicadas em um ensaio de laboratório, visando sempre reproduzir as de utilização do material. Entre elas, citam-se (Gentil, 2011):

- ✓ Imersão contínua;
- ✓ Imersão alternada;
- ✓ Imersão contínua, com agitação;
- ✓ Ensaio com fluxo contínuo;
- ✓ Ensaios com líquidos em ebulição;
- ✓ Ensaios com líquidos a temperaturas elevadas e pressões elevadas;
- ✓ Ensaio de corrosão conjugados às solicitações mecânicas;
- ✓ Ensaios de corrosão conjugados a pressões elevadas e altas velocidades de corrente;
- ✓ Cabine de umidade, podendo-se combiná-la com variações de temperatura;
- ✓ Cabine de umidade com dióxido de enxofre;
- ✓ Cabine de névoa salina.

Os ensaios de corrosão em laboratório com especificações bem definidas são citados nas seguintes normas (tabela 7), dentre estes ensaios podemos destacar o ensaio de monitoramento da corrosão, a determinação da taxa de corrosão uniforme e taxa de corrosão por pites e o ensaio de polarização (Gentil, 2011).

Tabela 7: Algumas normas de corrosão e suas especificações.

Norma	Especificação	Norma	Especificação
A 262	Suscetibilidade de aços inoxidáveis a ataque intergranular	G 31	Ensaio de corrosão em metais por imersão
A 279	Ensaio de corrosão por imersão total para aços inoxidáveis	S 71	Ensaio de corrosão galvânica
G 1	Preparação, limpeza e avaliação de CP's para ensaio de corrosão	G 73	Ensaio de erosão-impingimento
G 48	Resistência de aços inoxidáveis a corrosão por pite e fresta em solução de FeCl ₃	G 16	Aplicação de análise estatística aos resultados dos ensaios de corrosão
G 46	Avaliação de corrosão por pite	G 78	Ensaio de corrosão em frestas, em ligas à base de ferro e de aços inoxidáveis, em água do mar.

Fonte: Gentil, 2011.

2.2.3.1 MONITORAMENTO DA CORROSÃO POR CUPONS

O monitoramento da corrosão tem como objetivo auxiliar a compreensão do processo corrosivo e/ou obter informações úteis para o controle da corrosão e das suas consequências. Logo o método de monitoramento visa detectar quaisquer alterações no comportamento de matérias e componentes quando submetidos a corrosão, bem como se medir alterações nas taxas de corrosão dos mesmos em tempo real. Os objetivos principais de um sistema de monitoramento é: Caracterização da natureza do ataque corrosivo; Determinação da taxa de corrosão; Avaliação dos procedimentos de prevenção e controle da corrosão eventualmente adotados; Análise de falhas decorrentes de problemas de corrosão e rápido diagnóstico; Auxílio no desenvolvimento de formas de corrosão; Execução de testes e ensaios de avaliação do comportamento de materiais, inibidores, revestimentos, etc (Gentil, 2011).

Existem três qualificações para os métodos de monitoramentos, são elas:

- ✓ Não-destrutivo: ultrassom, correntes parasitas, emissão acústica, radiografia, partículas magnéticas, líquido penetrante, exame visual, termografia, etc;

- ✓ Analíticos: análise química, medidas de pH, do teor de oxigênio e da atividade microbiológica;
- ✓ Métodos de engenharia de corrosão: abrangem os não eletroquímicos, que são os cupons de corrosão, a resistência elétrica e os provadores de hidrogênio, bem como os eletroquímicos, ou seja, a resistência a polarização ou polarização linear.

2.2.3.2 TAXA DE CORROSÃO UNIFORME

A taxa de corrosão pode ser expressa a partir de três métodos:

- a) Redução da espessura do material por unidade de tempo;
- b) Perda de massa por unidade de área e tempo de unidade;
- c) Densidade de corrente de corrosão

Para determinação da taxa de corrosão através da técnica por perda de massa, o corpo de prova é pesado antes e após a realização do mesmo, subtraindo-se do peso original o peso após o ensaio. A área exposta e o tempo de exposição influenciam a perda de peso, com isso essas variáveis são combinadas e expressas em taxa de corrosão. A unidade para expressar a taxa de corrosão, relacionada com a variação de massa, é o mdd (miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia). A profundidade do ataque em mmd é difícil de ser visualizada, por isso é comum converter-se essa unidade em outras que indicam a penetração ou profundidade, sendo então o ipy, que significa polegadas de penetração por ano, tendo então as expressões (Gentil, 2011):

$$\text{mdd} * \frac{0,00144}{d} = \text{ipy} \quad (3)$$

$$\text{ipy} * 696 * d = \text{mdd} \quad (4)$$

(d = densidade em gramas por centímetro cúbico).

A norma NACE Standard TM-01-69 recomenda utilizar a taxa de corrosão em milésimo de polegada de penetração por ano (mpy) ou milímetros de penetração por ano (mmpy). Estas taxas são calculadas da seguinte forma:

$$\text{mpy} = \frac{(\text{perda de peso} * 534)}{(\text{área} * \text{tempo} * \text{densidade do metal})} \quad (5)$$

$$\text{mmpy} = \frac{(\text{perda de peso} * 13,56)}{(\text{área} * \text{tempo} * \text{densidade do metal})} \quad (6)$$

Apenas a corrosão uniforme pode ser adotada para os métodos de taxa de corrosão, não sendo aplicado o método para corrosão localizada como, por exemplo, puntiforme, intergranular e transgranular.

Quando o meio empregado é químico e o ataque é uniforme, os metais podem ser divididos em três grupos, de acordo com suas taxas de corrosão e aplicação projetada:

- ✓ Menor do que 5mpy: metais com boa resistência a corrosão, são apropriados para partes críticas de equipamentos.
- ✓ 5-50mpy: metais usados no caso em que uma alta taxa de corrosão é tolerada como, por exemplo, em tanques, tubulações, corpos de válvulas;
- ✓ Maior que 50mpy: metais pouco resistentes, não se recomenda o uso dos mesmos.

2.2.3.4 TAXA DE CORROSÃO POR PITES

A taxa de corrosão por pites (RP) pode ser determinada a partir da norma NACE Standard RP0775-2005, a mesma relaciona a máxima profundidade encontrada para o pite e o tempo de exposição do material no meio conforme equação 7 (Nace Standard RP0775-2005).

$$RP = \frac{(\text{máxima profundidade do pite} \times 365)}{\text{tempo de exposição}} \quad (7)$$

A profundidade do pite pode ser medida utilizando um instrumento de medição do tipo micrometro ou com o auxílio de um microscópio ótico calibrado (Nace Standard RP0775-2005).

2.2.3.5 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO

Todo metal contendo os seus próprios íons, quando imerso em uma solução possui um potencial E na ausência de reações que interfiram. Quando o processo corrosivo é iniciado em sua superfície, há uma alteração da dupla camada eletrolítica, isso faz com que exista um desvio do potencial de equilíbrio para um novo potencial que adota um valor entre o potencial de corrosão de equilíbrio das reações catódicas e anódicas, respectivamente, conforme ilustrado na figura 33. A diferença entre esses

dois potenciais é conhecida como sobretensão, η . A sobretensão quando apresenta valores positivos é denominada anódica (η_a) e para valores negativos, catódica (η_c) (Bardal, 2003 e Gentil, 2011).

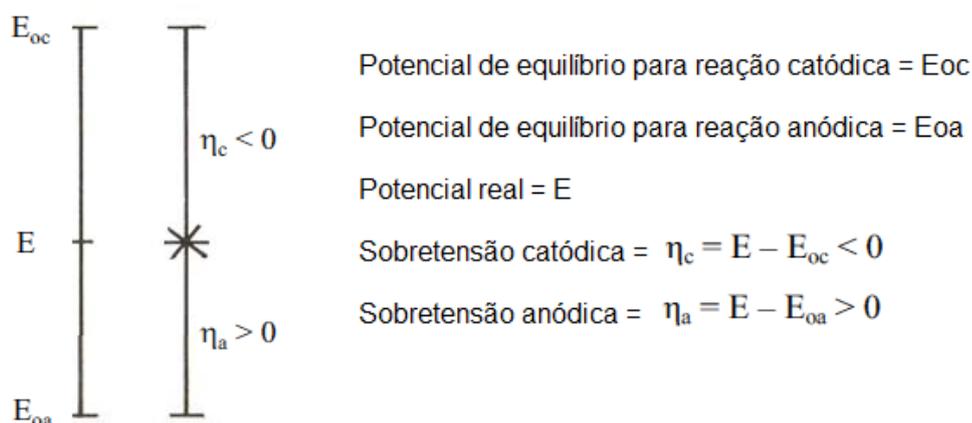


Figura 33: Potenciais de equilíbrio, potencial real e sobretensões.

Fonte: Bardal, 2003.

A polarização na corrosão de um metal pode ser de três tipos: por concentração, por ativação e ôhmica. No entanto neste trabalho vamos detalhar somente a polarização por ativação.

2.2.3.5.1 POLARIZAÇÃO POR ATIVAÇÃO

A polarização por ativação ocorre frequentemente em eletrodos que envolvem a redução do íon H^+ : $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, sendo então chamada de sobretensão ou sobrevoltagem do hidrogênio ou também em casos em que se tenha o desprendimento de oxigênio no anodo: $2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2 + 2e$, sendo então chamada de sobretensão ou sobrevoltagem de oxigênio (Gentil, 2011).

Este tipo de polarização é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação). Para casos de equilíbrio eletroquímico, *Butler-Volmer* deduziu a relação entre corrente e sobretensão de ativação. Nos casos de corrosão é utilizada a equação 8 descrita por *Butler-Volmer* e verificada por *Tafel* (Gentil, 2011).

$$\eta = a + b \log i \quad (\text{lei de Tafel}) \quad (8)$$

Cujos termos podem ser reescritos na polarização catódica conforme equação 9 e na polarização anódica conforme equação 10.

$$\eta_a = \beta_a \log i_a/i_o \quad (9)$$

$$\eta_c = \beta_c \log i_c/i_o \quad (10)$$

Onde β_a e β_c são as constantes de *Tafel* e variam de acordo com a temperatura. Para a polarização catódica β_c é negativo, já para a polarização anódica, β_a é positivo. Vale ressaltar que quando não há diferença de potencial a sobretensão é nula e a densidade de corrente é igual a i_o (Bardal, 2003).

A representação gráfica da lei de *Tafel* pode ser feita num diagrama do potencial versus o log da corrente conforme mostra a figura 34. Neste diagrama como pode ser observado, as curvas de polarização tanto catódica quanto anódica tendem para o potencial de equilíbrio E_e quando a densidade de corrente tende a zero.

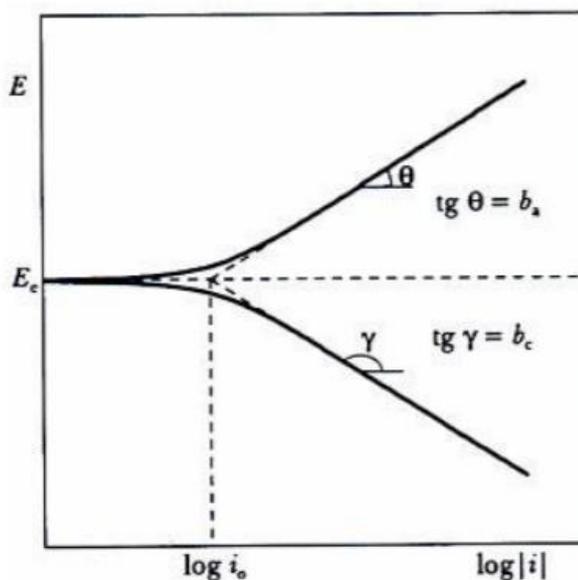


Figura 34: Representação gráfica da sobretensão.

Fonte: Gentil, 2011.

Em ambientes passivadores que são meios altamente oxidantes e/ou de alto nível de aeração (superaerados), o comportamento anódico de metais não obedece à lei de *Tafel*, ou seja, há um desvio na curva de polarização anódica em relação a curva de *Tafel* anódica clássica. Logo os fenômenos eletroquímicos de passivação e transpassivação são observados nestes meios (Gentil, 2011).

O fenômeno de passivação consiste na formação de uma fina camada protetora na superfície metálica do material, chamada passiva. Este fenômeno depende do material e do meio a qual está envolvido. Alguns metais podem se passivar somente em contato com o ar, quando outros precisam de meios mais específicos, como o caso do ferro em ácido nítrico concentrado (Gentil, 2011).

Já o fenômeno de transpassivação, ocorre quando o metal assume um determinado potencial anódico, chamado de potencial de transpassivação, fazendo com que ocorra a perda da passividade (Gentil, 2011).

Na figura 35 é apresentada a curva de polarização do aço inoxidável em meio ácido, onde se observa região denominada catódica e anódica. A região anódica ainda se subdivide-se em ativa, passiva e transpassiva (Magnabosco, 2011).

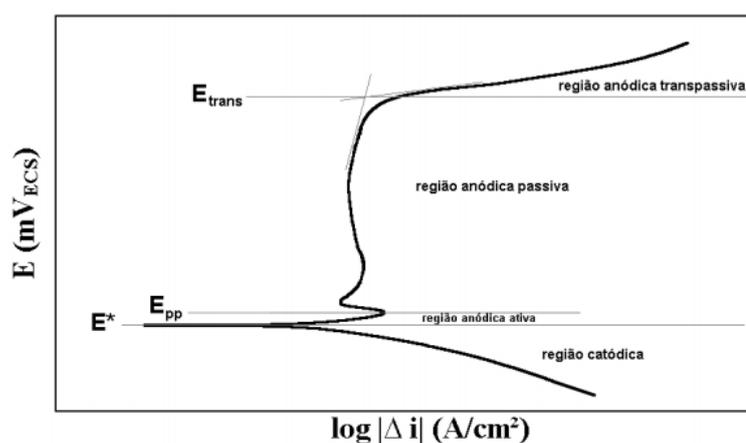


Figura 35: Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E*: potencial de corrosão. **E_{pp}:** potencial de início da passivação. **E_{trans}:** potencial de início da região anódica transpassiva.

Fonte: Magnabosco, 2011.

Na região catódica, abaixo do potencial de corrosão, a taxa de dissolução do metal é baixa, por consequência da predominância de reações catódicas. Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão, e a partir deste ponto tem início o trecho anódico da curva de polarização. Na região anódica ativa entre o potencial de corrosão e o potencial de início de passivação, a densidade de corrente cresce com o aumento do potencial, caracterizando a dissolução anódica (corrosão) do metal. Na região anódica passiva há redução da densidade de corrente devido a formação de películas aderentes nos aços inoxidáveis, e, portanto baixa, ou praticamente nenhuma, taxa de corrosão (Magnabosco, 2011).

Em potenciais superiores ao potencial de início da região anódica transpassiva, o metal começa a se corroer em alta velocidade novamente. Dependendo do meio e do

potencial de transpassivação, a passivação ocorre por: dissolução uniforme; dissolução por pites ou eletroerosão (Magnabosco, 2011).

2.2.3.5.2 POTENCIAL DE CORROSÃO

O potencial que o metal adquire quando sofre a corrosão em um meio de baixa resistência elétrica, logo elevada condução elétrica é denominado potencial de corrosão. A reação catódica de uma espécie nesse potencial tem a mesma velocidade que a reação anódica, ou seja, o processo anódico (corrosão do metal) e catódico (redução das espécies no meio corrosivo) são equivalentes. O potencial de corrosão pode ser determinado a partir da técnica de polarização potenciodinâmica, de forma simples por meio da intersecção das curvas anódicas e catódicas. Outra técnica chamada de potencial de circuito aberto mede o potencial apenas em relação a um eletrodo de referência (ER). O metal em ambas as técnicas é conhecido como eletrodo de trabalho (ET), conforme demonstrado na figura 36. A através da diferença entre o potencial do ET e do ER que o potencial de corrosão é medido a partir de um multímetro (Nunes, 2007).

Os eletrodos de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl) e de calomelano (SCE) são os eletrodos de referências mais comumente utilizados. Existem também outros eletrodos como o mercúrio/sulfato mercurioso (Hg/HgSO_4), mercúrio/óxido de mercúrio (Hg/HgO) que são isentos de cloreto e o eletrodo normal de hidrogênio (perigoso devido a utilização do gás de hidrogênio). O contra-eletrodo serve para permitir conexão elétrica de forma que uma corrente possa ser aplicada ao eletrodo de trabalho (Nunes, 2007).

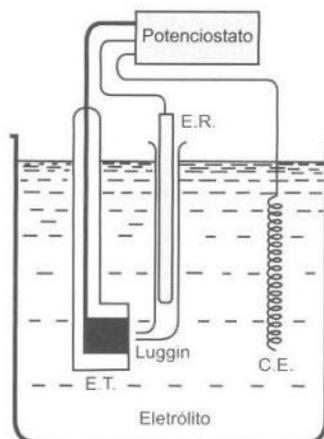


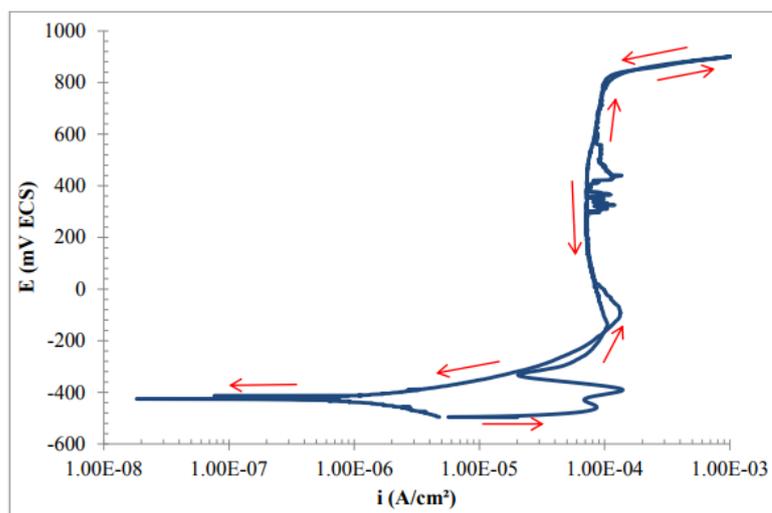
Figura 36: Esquema do sistema para o ensaio potencioestático, E.R. é o eletrodo de referência, C.E. o contra-eletrodo e E.T., o eletrodo de trabalho.

Fonte: NUNES, 2007.

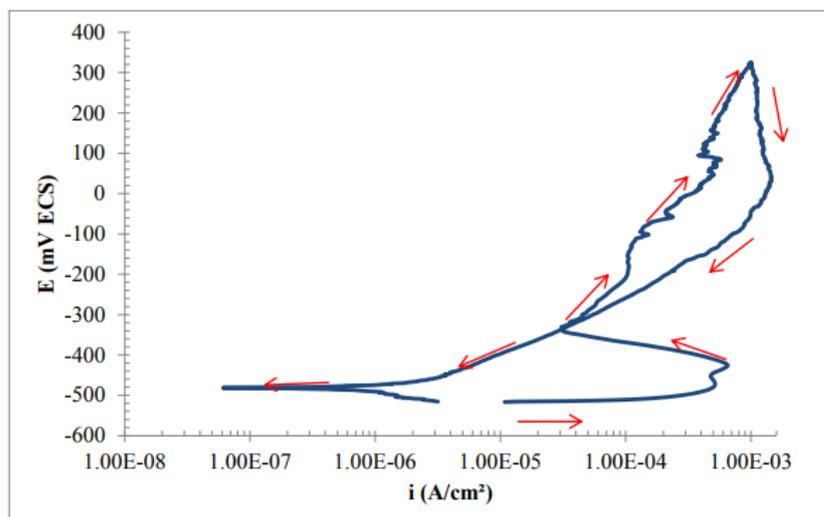
O potencial de corrosão varia com o tempo e na dependência de diversos fatores. É importante ter conhecimento como a variação do tempo irá ocorrer e sobre o potencial, pois isso influenciará na aplicação de técnicas de proteção e investigação no processo corrosivo. Dois grandes fatores são de suma importância (Gemelli, 2001):

- ✓ Formação da película passivadora por precipitação: em muitos metais ocorre a formação desta película, a mesma influencia no potencial de corrosão pois pode variar em espessura e também morfologia.
- ✓ Dissolução da película passivadora: a película passivadora quando em contato com meios corrosivos pode ser dissolvida, propiciando assim uma variação no potencial de corrosão.

A autora Colli (2012), avaliou o potencial de corrosão do aço inoxidável duplex S31803 quando submetido ao meio de HCl 1 M em temperaturas de 30 e 50°C como apresentado na figura 37. Nas duas temperaturas estudadas observou-se a existência de dois máximos de densidade de corrente nas curvas obtidas, indicando um comportamento característico de corrosão seletiva, onde cada máximo representa a dissolução de uma fase. Concluiu-se então que o processo corrosivo do material é facilitado com o aumento da temperatura, uma vez que os potenciais de dissolução da ferrita e da austenita tornam-se menores com o aumento da temperatura.



a) 30°C



b) 50°C

Figura 37: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço UNS 31803 em solução de HCl 1M.

Fonte: Colli, 2012.

A polarização potenciodinâmica do aço inoxidável duplex S31803 em solução 0,5 M H₂SO₄, foi estudada pelo autor Magnabosco (2011). A partir dos dados do ensaio e da curva de polarização (figura 38), o mesmo encontrou os seguintes valores de potencial de corrosão de -202 ± 44 mV_{ECS}, de potencial de início da passivação de -171 ± 17 mV_{ECS} para uma corrente de $4,6 \pm 1,5$ μA/cm² e um potencial de início da região anódica transpassiva 904 ± 6 mV_{ECS} e corrente de $27,2 \pm 7,6$ μA/cm². Com os dados obtidos pode-se concluir que para o aço S31803 em solução de H₂SO₄ o filme passivo tem início em torno de -171 mV_{ECS}, o que garante ao material uma proteção a partir de uma película protetora formada em sua superfície, porém em um potencial de aproximadamente 904 mV_{ECS} essa película é rompida e o metal começa a se corroer.

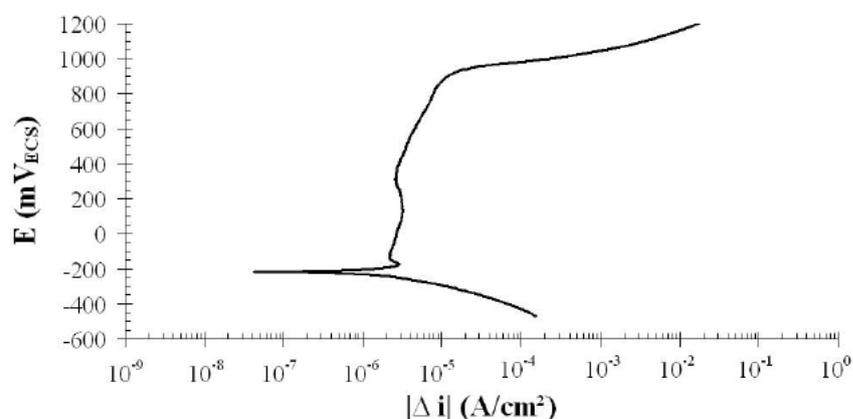


Figura 38: Curva de polarização da amostra solubilizada em 0,5 M H₂SO₄.

Fonte: Magnabosco, 2011.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma exibido na figura 39 exemplifica as etapas desta que foram desenvolvidas nessa dissertação. Cada etapa será detalhada no decorrer deste capítulo.

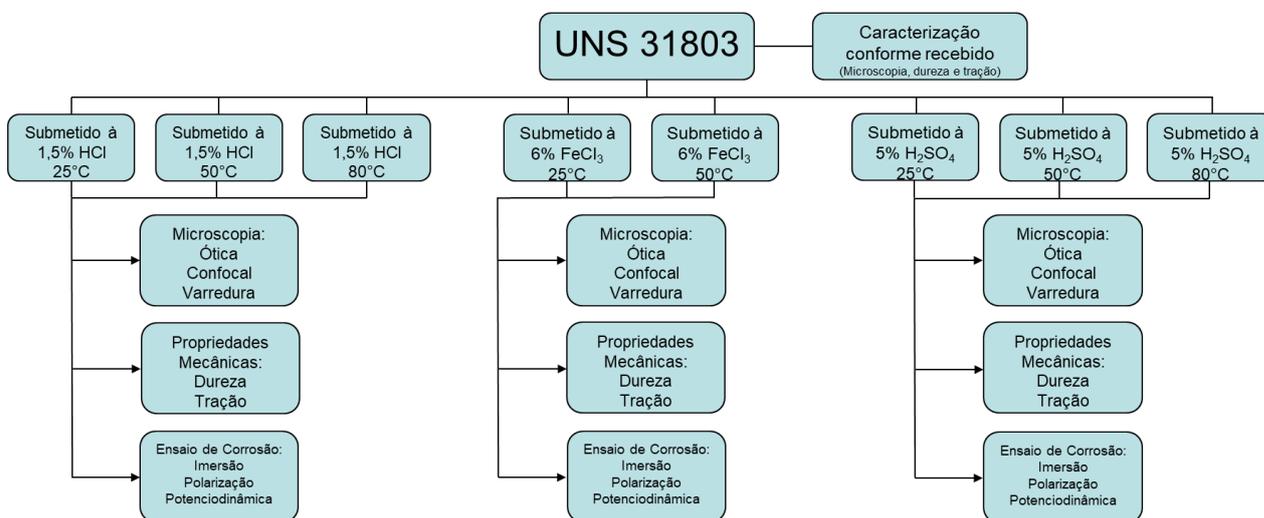


Figura 39: Fluxograma etapas dissertação.

3. MATERIAL

O material utilizado nesta dissertação foi o aço inoxidável duplex S31803. O mesmo foi recebido na forma de chapas de 30 cm de comprimento, 10 cm de largura e 2,5 de espessura. Todos os cortes para obtenção das amostras para a realização dos ensaios foram realizados no sentido longitudinal, mesmo sentido de laminação.

3.1 ENSAIO DE CORROSÃO

Para o ensaio de corrosão, foram utilizados oitenta corpos de prova, sendo 24 usinados conforme norma ABNT NBRISO6892 11/2002 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 em três diferentes meios corrosivos, a saber, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e cloreto férrico.

A solução de ácido clorídrico (AC) foi utilizada na concentração de 1,5%, enquanto a de ácido sulfúrico (AS) 5%. Os ensaios foram realizados 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. O ensaio com a solução de

cloreto férrico (CF) foi realizado conforme a norma ASTM G48 método A, a concentração da solução foi de 6% nas temperaturas de 25 e 50°C durante 72 h. Os corpos de prova foram divididos para análise da seguinte maneira como mostra a tabela 8.

Tabela 8: Total de corpos de prova primeira etapa do ensaio de corrosão.

Solução	HCl			FeCl ₃		H ₂ SO ₄			
	25	50	80	25	50	25	50	80	
Microscopia ótica									
Microscopia confocal									
Microscopia eletrônica	1	1	1	1	1	1	1	1	
Dureza									
Tração	3	3	3	3	3	3	3	3	
Corrosão uniforme e por pites	3	3	3	3	3	3	3	3	
Polarização	3	3	3	3	3	3	3	3	
Total	10	10	10	10	10	10	10	10	
Somatório total				80					

3.2 CARACTERIZAÇÃO METALOGRAFICA

Com o objetivo de avaliar a microestrutura do material, foi realizada a análise metalográfica. Neste ensaio foi utilizado um corpo de prova por amostragem.

No início da preparação foi feito corte do material, utilizando a máquina de corte marca *Struers*, modelo Secotom-50, que permite o corte preciso das amostras. Na sequência foi feito o embutimento da amostra cortada, 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 e polimento. O objetivo do polimento é fazer com que a amostra fique com a característica de um “espelho”.

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

Por fim, com a amostra preparada, foi iniciada então a caracterização metalográfica, através da microscopia ótica, confocal e eletrônica de varredura.

3.2.1 MICROSCOPIA ÓTICA

O microscópio ótico utilizado neste trabalho foi o BX51M, de marca *Olympus*. O mesmo trabalha com o software *Stream Essentials* para captura da imagem e medidas. A amostra embutida é colocada no centro da mesa onde selecionamos as lentes com as possíveis ampliações de 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x para visualização da imagem. Com a lente de 500X o software utilizado permite realizar a contagem das fases presentes a partir da diferença de tonalidade entre as mesmas. Na fase mais clara que é a austenita o mesmo aplica uma coloração verde e apresenta o percentual existe naquela imagem, neste trabalho foram utilizadas 10 imagens em cada sentido.

3.2.2 MICROSCOPIA CONFOCAL

O microscópio confocal utilizado neste trabalho 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 40.

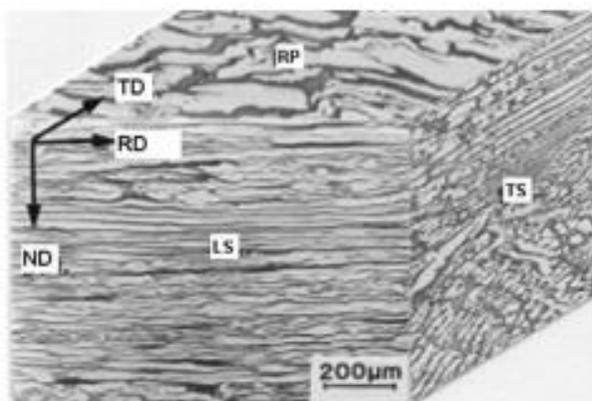


Figura 40: Reconstrução 3D feita a partir de imagens ópticas.

Fonte: Armas et al., 2009.

3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo SSX-550 da marca Shimadzu foi utilizado neste trabalho. O mesmo utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. No MEV consegue-se maiores aumentos, com isso o mesmo é capaz de fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida.

3.3 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-6672, foram realizadas nos corpos de prova dez identificações na direção normal do material.

3.4 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 11/2002, conforme dimensões mostradas na figura 41 para chapa fina.

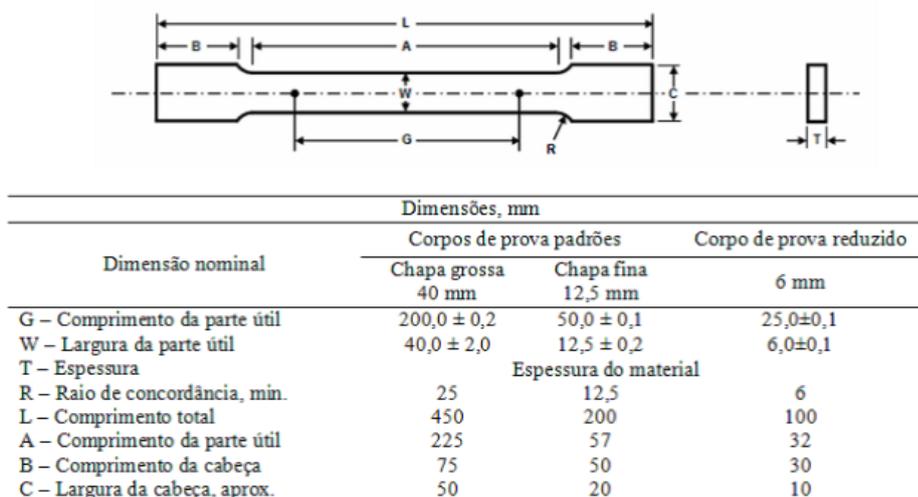


Figura 41: Dimensões corpo de prova para ensaio de tração de seção retangular.

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.

Nesta máquina é possível realizar os ensaios de tração e compressão. Através dos resultados obtidos pelos ensaios de tração são gerados gráficos tensão x deformação, cujos dados quantitativos das propriedades mecânicas do material ensaiado podem 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/cm³) e tenacidade (J/cm³). O ensaio foi realizado com a velocidade de 2 mm/min conforme norma ASTM E9-09.

3.5 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO UNIFORME

A taxa de corrosão uniforme foi determinada conforme a norma RP0775-2005. 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, 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/cm³.

$$CR = \frac{W*365*1000}{ATD} \quad (11)$$

Onde:

CR = taxa média de corrosão, milímetros por ano (mm /ano)

W = perda de massa, gramas (g)

A = área inicial exposta do cupom, quadrada (milímetros (mm²))

T = tempo de exposição, dias (d)

D = densidade do metal do cupom, gramas por centímetro cúbico (g / cm³).

3.6 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO PUNTIFORME

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

$$PR \text{ (mm/ano)} = \frac{\text{Profundidade do pite mais profundo (mm)} * 365}{\text{tempo de exposição (dias)}} \quad (12)$$

A profundidade do pite foi determinada através do microscópio confocal Olympus Ols 4000. Para determinar a profundidade do pite, o mesmo foi centralizado sob a lente da objetiva de 10x, e medido nas grandezas de profundidade e área no próprio software que permite obter as imagens em 3 dimensões.

3.7 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO

Os ensaios de polarização eletroquímica foram realizados na amostra com as dimensões de 20 x 10 mm a temperaturas de 25, 50, 80°C, utilizando os mesmos meios das etapas anteriores, visando a comparação entre os comportamentos apresentados pelo material nesses meios a diferentes temperaturas. Foi utilizado o potenciostato Autolab do IFES-ES para levantamento das curvas de polarização. O sistema contempla um termômetro para verificar a temperatura das soluções onde se encontra imerso a amostra, o eletrodo de Calomelano (E = +0,242V) como eletrodo de referência e o eletrodo Platina como contra-eletrodo.

O ensaio potenciodinâmico se iniciou após 1800 segundos da amostra imersa, para estabilização e determinação do potencial de circuito aberto, seguido de uma varredura de 1,0 mV/s na amostra em uma faixa de -0,8 V a 2,0 V e corrente mínima de 10 nA e máxima de 1 A.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção os resultados obtidos por intermédio dos experimentos são apresentados, analisados e discutidos. São abordados os efeitos do processo corrosivo na microestrutura, nas propriedades mecânicas e eletroquímicas do aço inoxidável duplex S31803, no estado inicial e após o mesmo ser submetido aos meios corrosivos de ácido clorídrico e ácido sulfúrico, nas temperaturas de 25, 50 e 80°C, e cloreto férrico, nas temperaturas de 25 e 50°C.

4.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL NO ESTADO INICIAL

4.1.1 MICROSCOPIA ÓTICA E CONFOCAL

As figuras 42 à 44 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 42-44 (a), e a outra obtida por microscopia ótica, com a ampliação de 500x, figuras 42-44 (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).

Algumas aplicações do aço inoxidável duplex requerem que o material seja laminado antes do seu uso, na maioria dos casos este material manifesta uma microestrutura típica: grãos ou faixas de ferrita alongados que são isolados um dos outros por outros grãos ou faixas de austenita. Em particular, a fase ferrítica é irregular em comprimento, em área de seção transversal e em distância que se separam, além disso ainda são alinhadas principalmente ao longo do sentido de laminação conforme observamos nas figuras 43 e 44. O processo de laminação ainda leva ao

desenvolvimento de textura, grãos/listras alongados e ordem direcional (Elmassalami et al., 2011 e Gunn, 1997).

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).

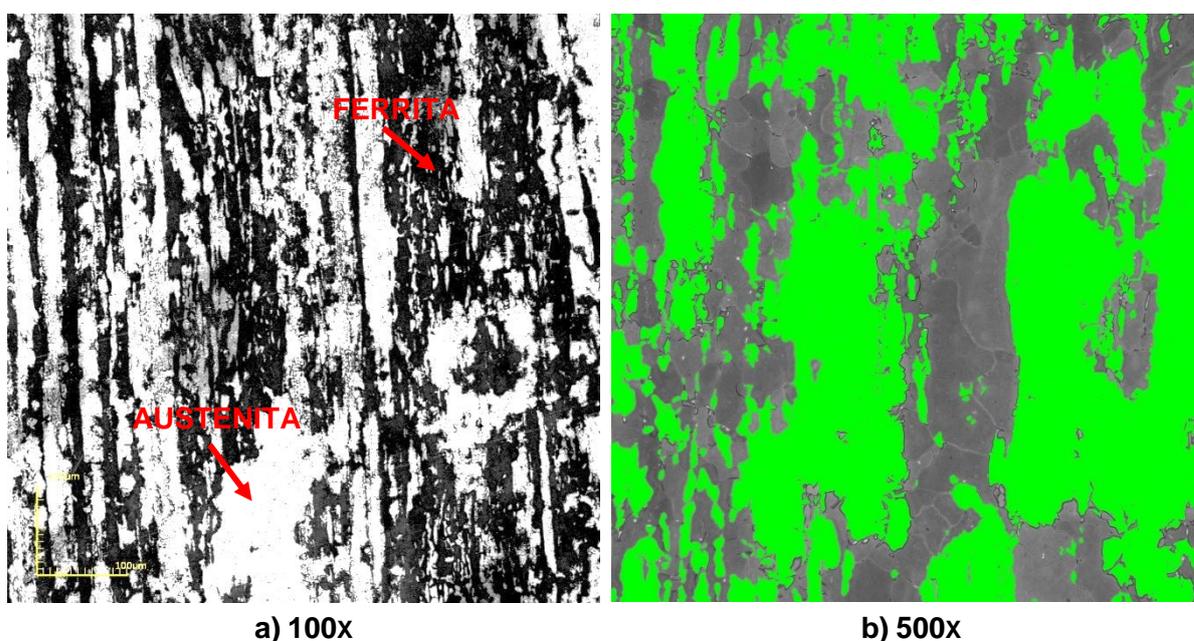


Figura 42: a) caracterização microestrutural do aço inoxidável duplex S31803 a partir da técnica de microscopia confocal na direção de laminação b) microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 na direção de laminação com contraste de imagem, obtida por microscopia ótica.

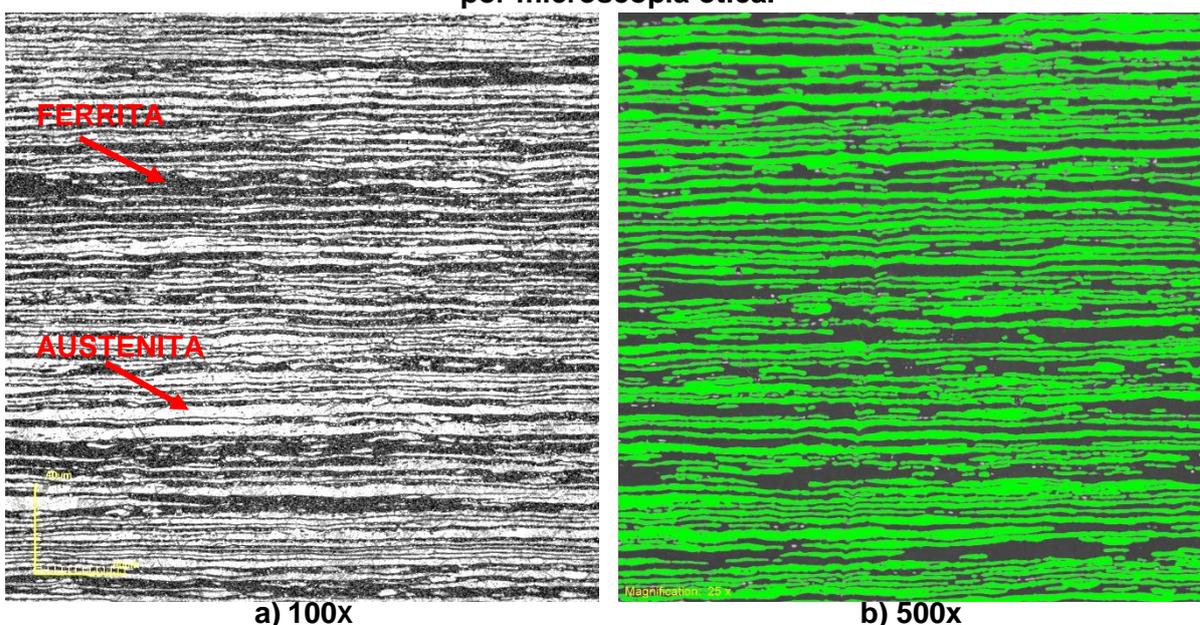


Figura 43: a) caracterização microestrutural do aço inoxidável duplex S31803 a partir da técnica de microscopia confocal na direção normal b) microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 na direção normal com contraste de imagem, obtida por microscopia ótica.

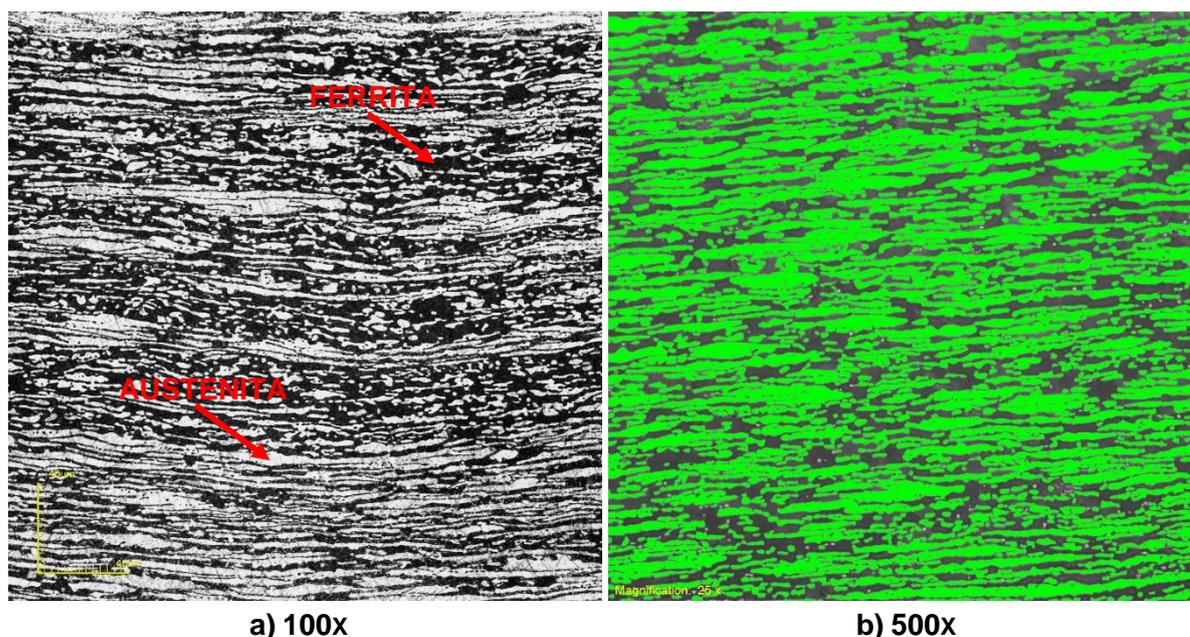


Figura 44: a) caracterização microestrutural do aço inoxidável duplex S31803 a partir da técnica de microscopia confocal na direção transversal b) microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 na direção transversal com contraste de imagem, obtida por microscopia ótica.

A tabela 9 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 abaixo 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 9: 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

4.2 CARACTERIZAÇÃO APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO

4.2.1 ASPECTO MACROSCÓPICO

A figura 45 apresenta a macrografia das amostras em seu estado inicial e após ser submetida aos meios corrosivos de ácido clorídrico (HCl), cloreto férrico (FeCl₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) em diferentes temperaturas.

Na figura 45 (b) observa-se que a amostra após ser submetida ao ácido clorídrico à 80°C apresentou uma corrosão uniforme, uma vez que a alta temperatura faz com que o filme passivo seja totalmente deteriorado, ocorrendo assim a corrosão seletiva no material. A figura 45 (d) apresenta a amostra após ser submetida ao meio de cloreto férrico, observa-se a corrosão puntiforme, característica da solução contendo íons de cloreto. Verifica-se na figura 45 (f) a amostra após ser submetida a solução de ácido sulfúrico, observa-se a corrosão uniforme.

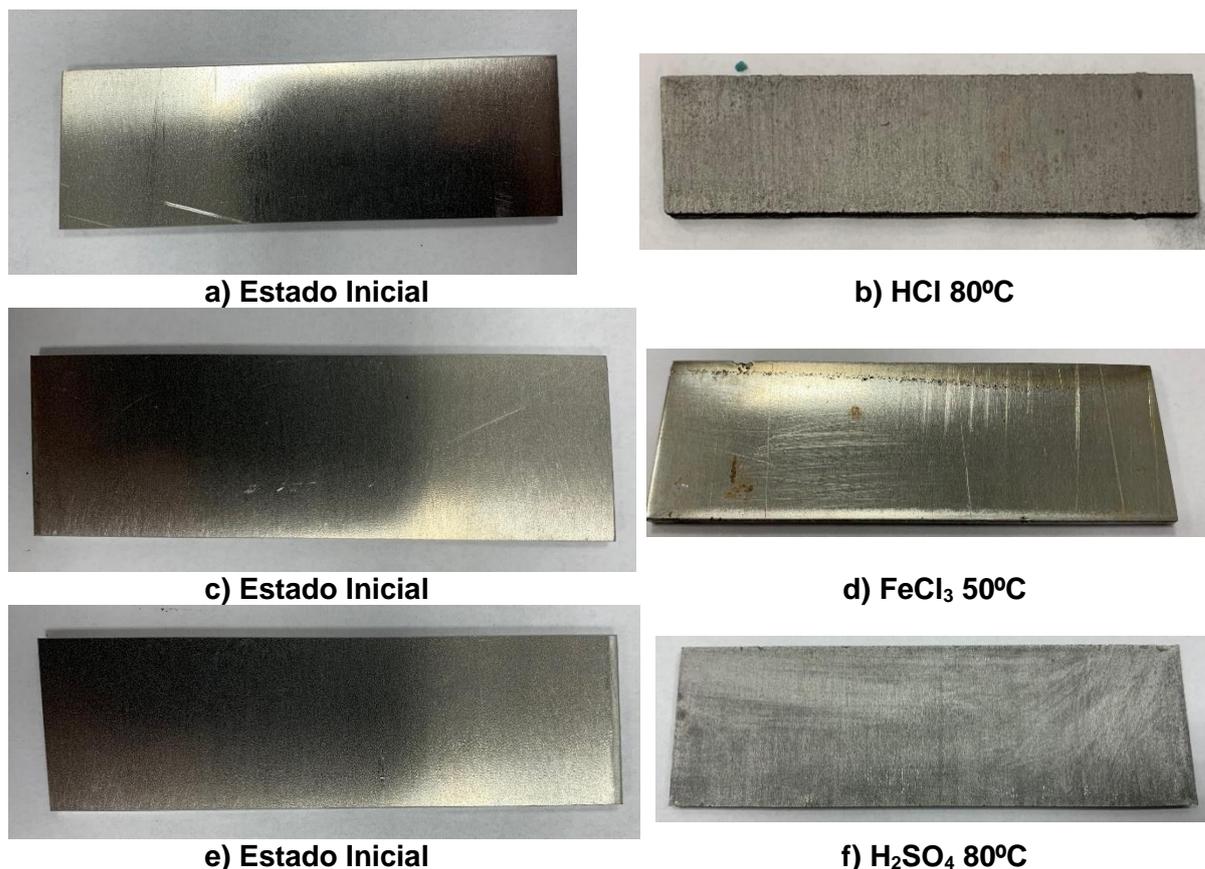


Figura 45: Macrografias do aço inoxidável duplex S31803 no estado inicial e após ser submetido aos meios de ácido clorídrico à 80°C, Cloreto Férrico a 50°C e Ácido Sulfúrico à 80°C.

4.2.2 MICROSCOPIA CONFOCAL

As figuras 46 à 48 apresentam as micrografias da amostra submetida aos meios corrosivos de ácido clorídrico (HCl), cloreto férrico (FeCl₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) em diferentes temperaturas.

Nas amostras submetidas ao meio corrosivo de HCl e FeCl₃, figuras 46 e 47, observa-se a corrosão por pites, sendo mais evidente em FeCl₃, figura 47. É bem conhecido na literatura (Gunn, 1997 e 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 um ânion de ácido forte, pequeno e de alta difusividade, é responsável por formar defeitos pontuais nos filmes passivos, propiciando a corrosão puntiforme (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 46 (b,c) e 47 (b,c). Este comportamento se torna mais evidente no meio corrosivo de FeCl₃, figura 47 (c). Na solução de ácido clorídrico a 80°C, figura 46 (c), os pites de corrosão formados se mostram com pequena profundidade. A alta 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.

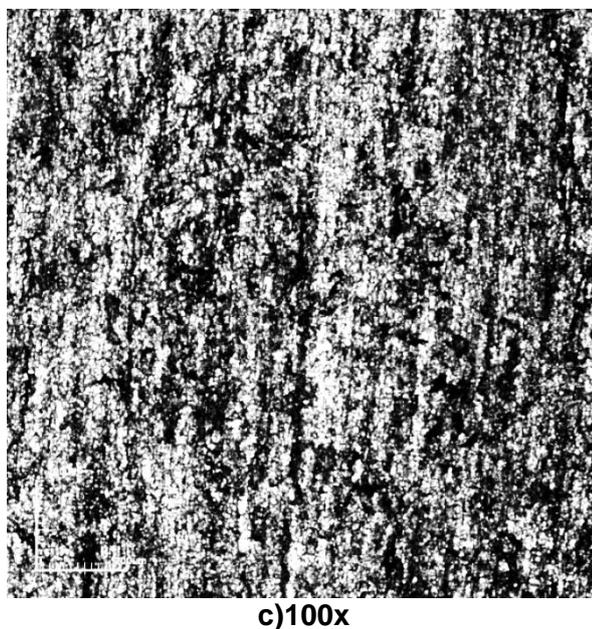
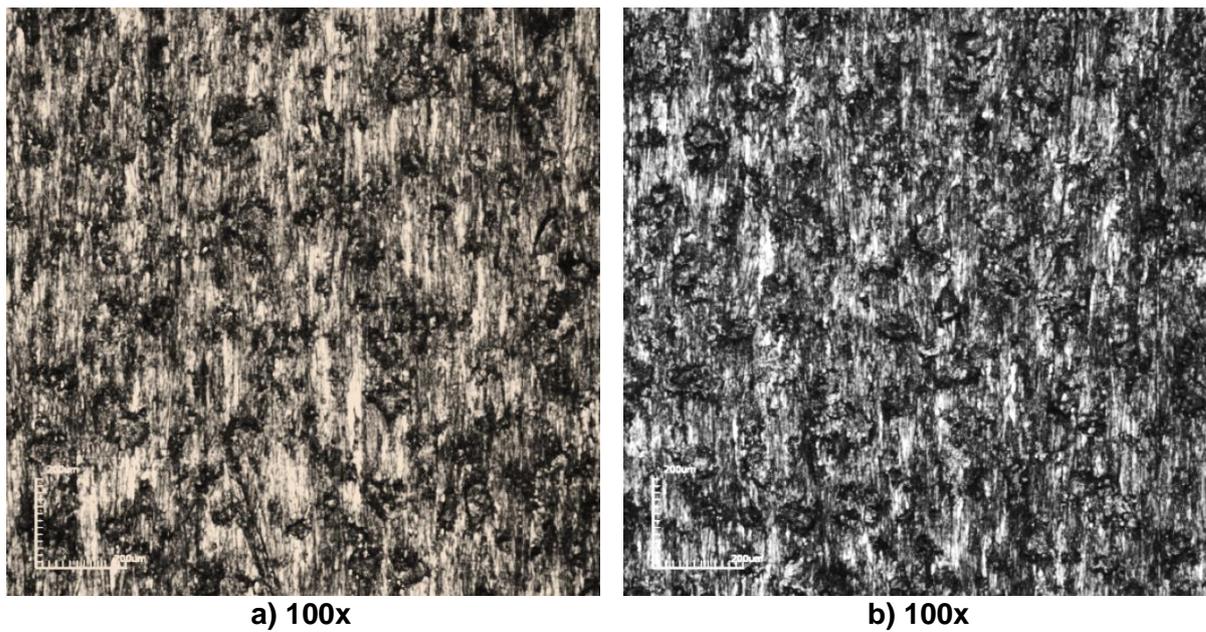


Figura 46: Caracterização microestrutural a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida ao ácido clorídrico à a) 25°C b) 50°C e c) 80°C.

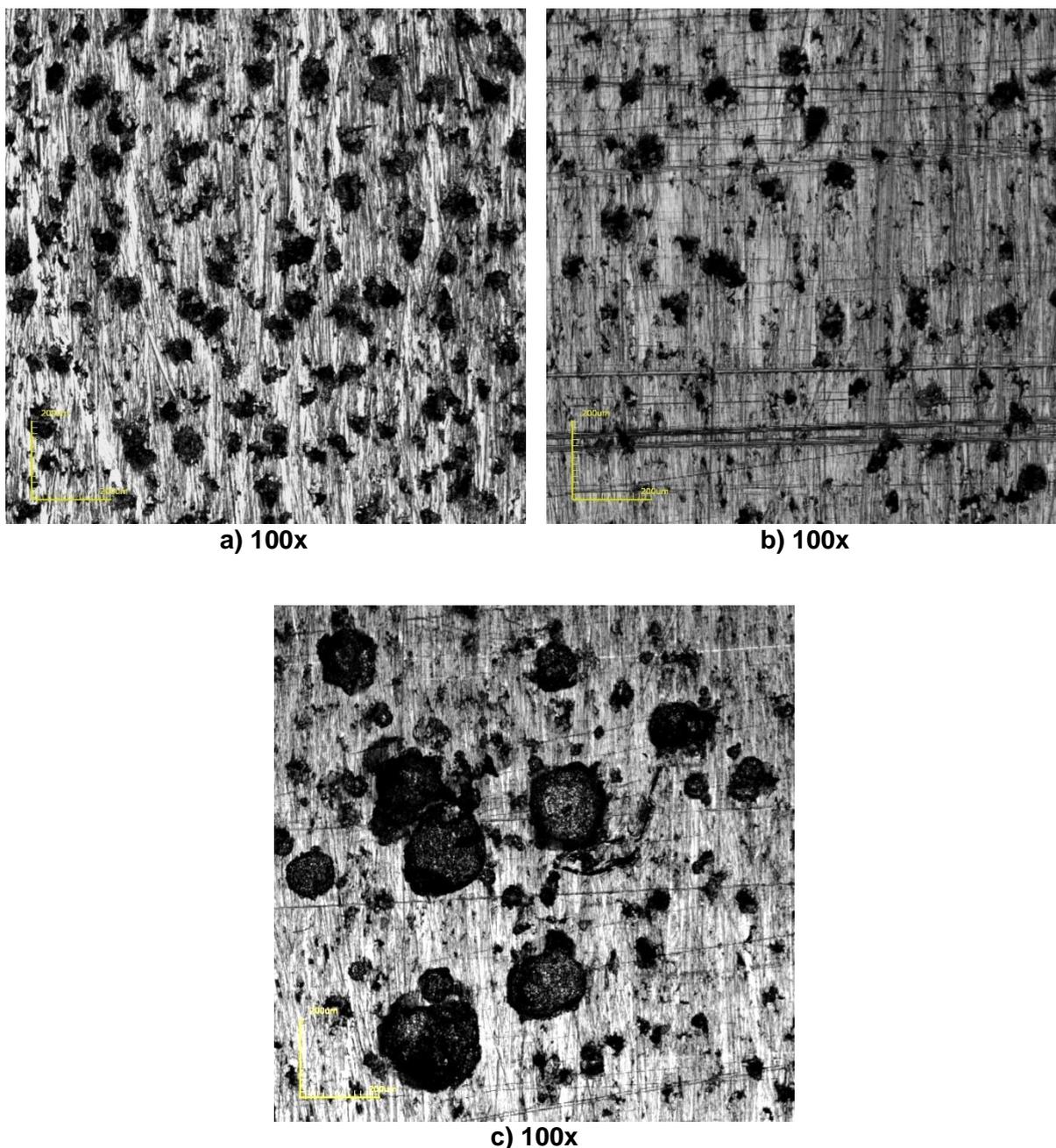


Figura 47: Caracterização microestrutural a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida ao cloreto férrico à a) 25°C b) 50°C e c) 50°C.

Nas amostras submetidas a solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), figura 48 (a,b), é possível notar que nas temperaturas de 25 e 50°C, não houve qualquer tipo de corrosão. De acordo com a literatura (Armas et al., 2009) o íon sulfato (SO_4^{2-}) age de forma a melhorar o processo de passivação, pois é um forte agente redutor disponível para constituição dos filmes de óxidos, que podem ajudar na formação de um filme passivo. O mesmo comportamento foi observado por Li et al., (2014).

Entretanto, com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição da camada protetiva e a susceptibilidade a corrosão aumenta (Souza e Rossittib, 2009). Na

amostra submetida a solução de ácido sulfúrico à 80°C, figura 48(c), a corrosão uniforme se tornou bastante evidente.

Li et al., (2014) relata em sua pesquisa sobre a tendência da corrosão em íons de cloreto ser maior, quando comparada aos íons de sulfato. Devido ao tamanho do íons de cloreto serem menores, os mesmos apresentam uma maior mobilidade iônica em solução, podendo assim interagir mais facilmente com a superfície ativa do metal.

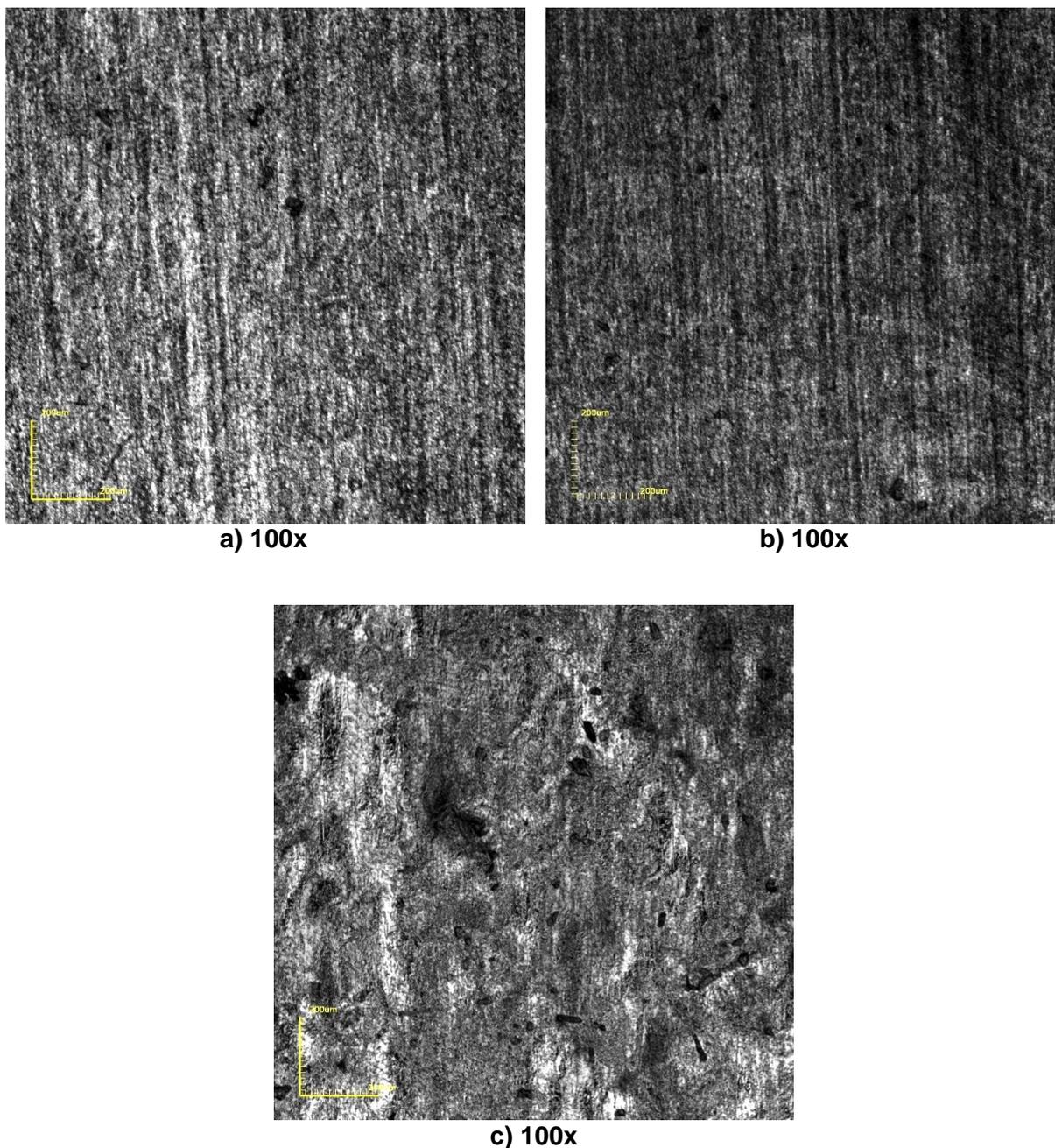


Figura 48: Caracterização microestrutural a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida ao ácido sulfúrico à a) 25°C b) 50°C e c) 80°C.

A microestrutura das amostras submetidas à solução ácido sulfúrico à 50°C, figura 49 (a) e ácido clorídrico à 80°C, figura 49 (b), foram obtidas no sentido longitudinal, com o objetivo de avaliar a espessura do filme passivo formado na superfície do aço, entretanto, não foi possível ser visualizado a partir da técnica de microscopia confocal. A literatura (Garcia, 2012; Plieth, 2008) relata que o filme passivo nos aços inoxidáveis é geralmente muito fino, da ordem de alguns nanômetros.

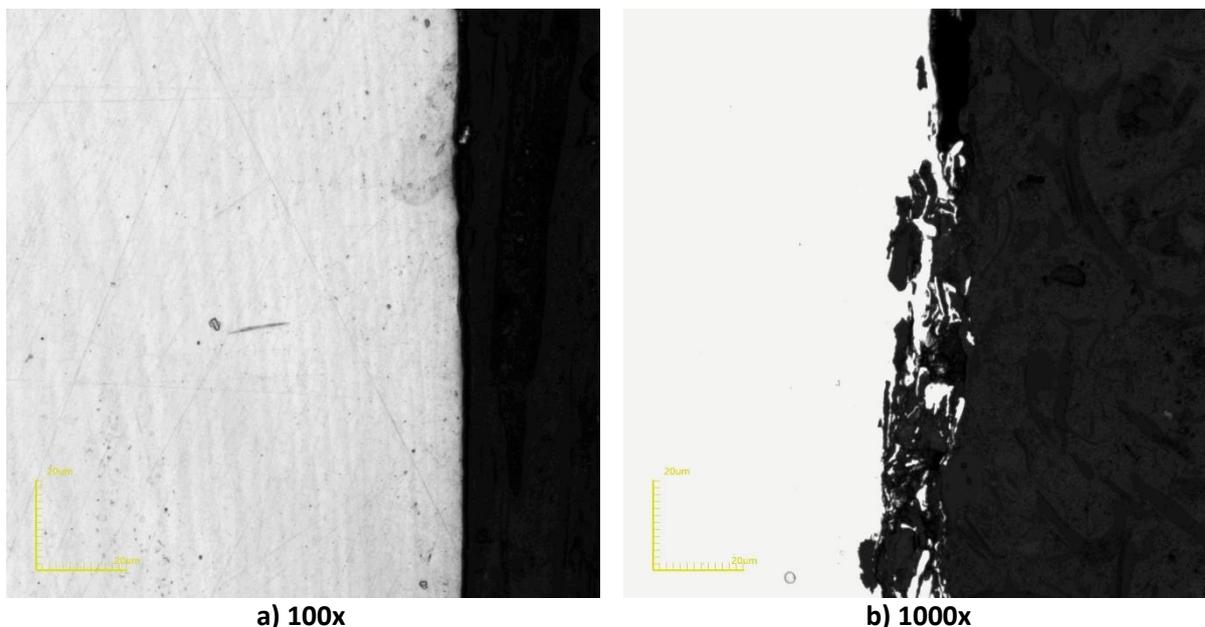


Figura 49: Caracterização microestrutural a partir da técnica de microscopia Confocal após a amostra ser submetida a) H₂SO₄ 50°C b) HCl 80°C.

4.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As figuras 50 à 59 apresentam a análise de EDS e as regiões onde foram realizadas. O objetivo desta análise foi identificar a formação do óxido de cromo, entretanto, conforme apresentado no item anterior também não foi ser identificado a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura disponível, por se tratar de um filme passivo da ordem de nanômetros (Garcia, 2012; Plieth, 2008).

Os elementos identificados nessa análise foram os elementos que constituem o aço inoxidável duplex S31803 normalmente. Em maiores proporções, o ferro e o cromo, e em menores proporções, o níquel e o manganês. A combinação adequada do cromo e ferro é o que garante ao material sua excelente resistência a corrosão e alta resistência mecânica (Handbook, 2013 e Gunn, 1997). Elementos de liga como o níquel serve para controlar os teores de elementos estabilizadores da austenita já o manganês é adicionado para aumentar a solubilidade do nitrogênio no material e substituir parcialmente o níquel. (Gunn, 1997 e Lima, 2006)

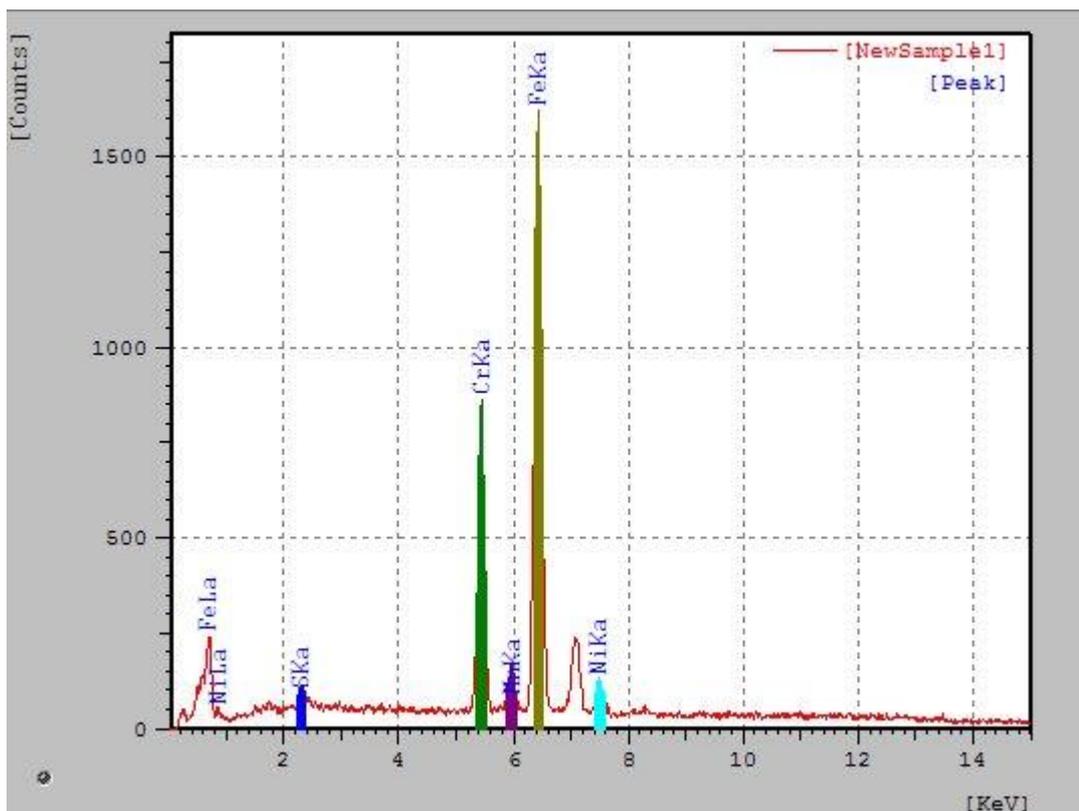


Figura 50: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao HCl a 50°C.

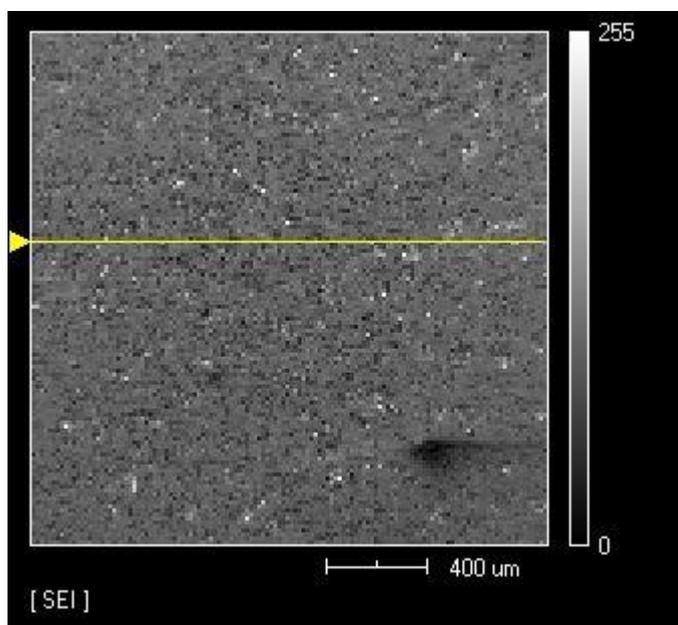


Figura 51: Região analisada por EDS na amostra submetida ao HCl a 50°C.

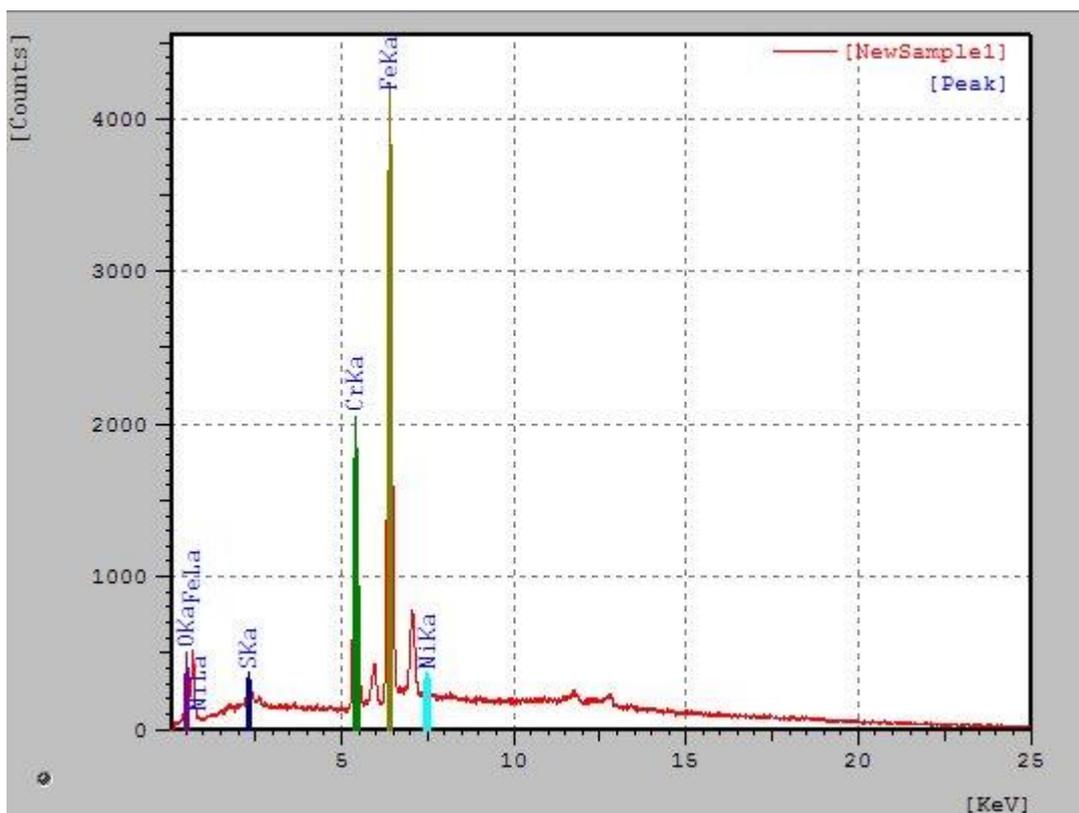


Figura 52: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao FeCl_3 a 50°C .

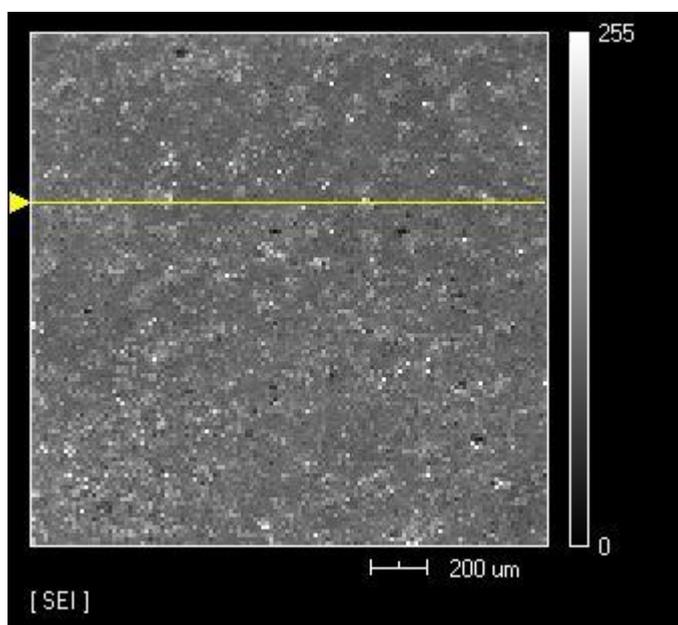


Figura 53: Região analisada por EDS na amostra submetida ao FeCl_3 a 50°C .

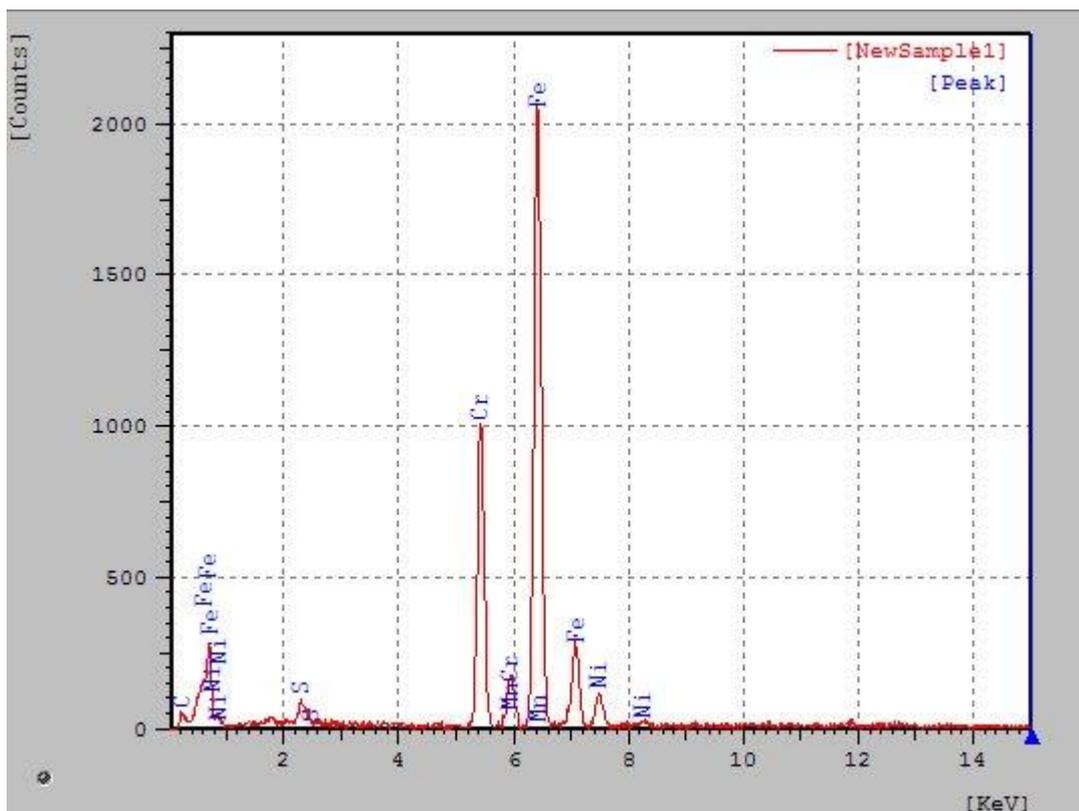


Figura 54: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao H_2SO_4 a 50°C .

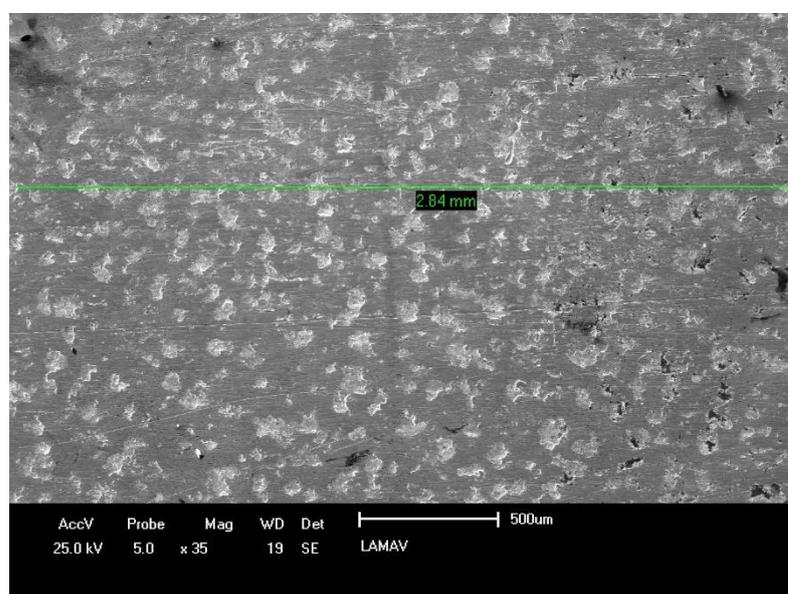


Figura 55: Região analisada por EDS na amostra submetida ao H_2SO_4 a 50°C .

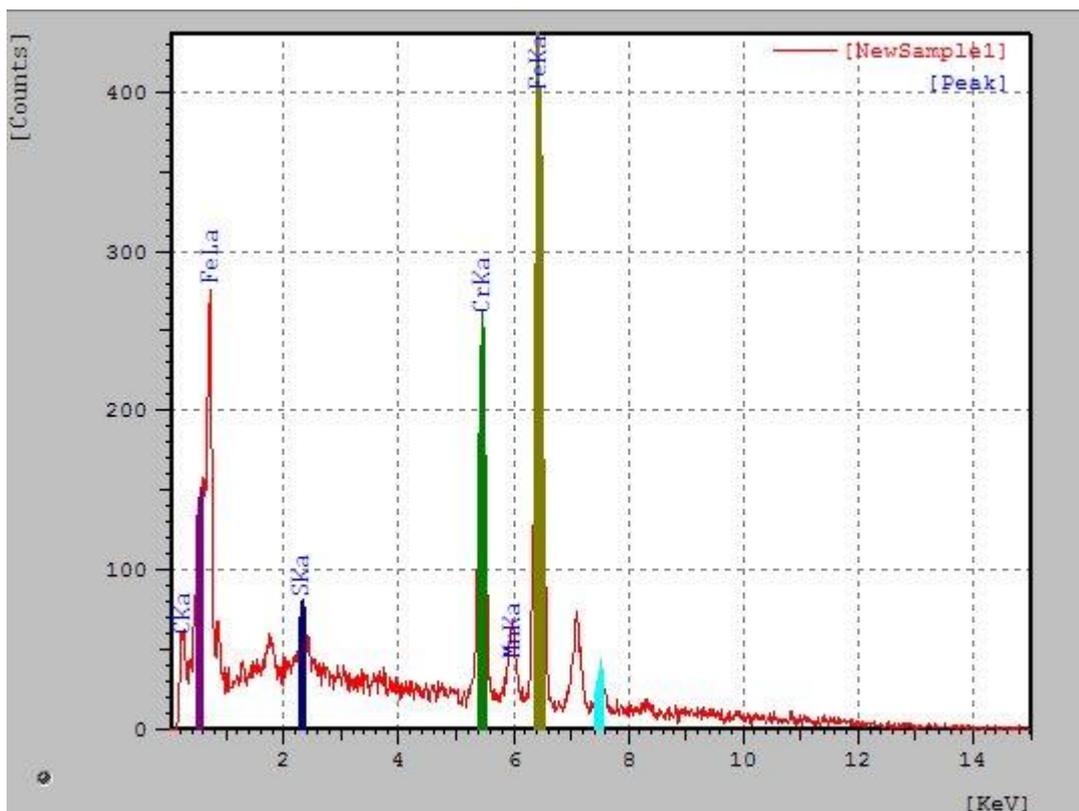


Figura 56: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao HCl a 80°C.

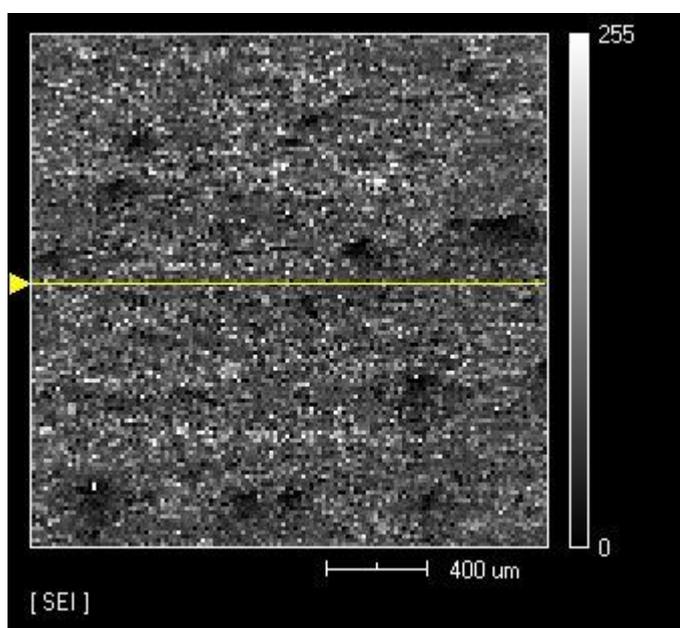


Figura 57: Região analisada por EDS na amostra submetida ao HCl a 80°C.

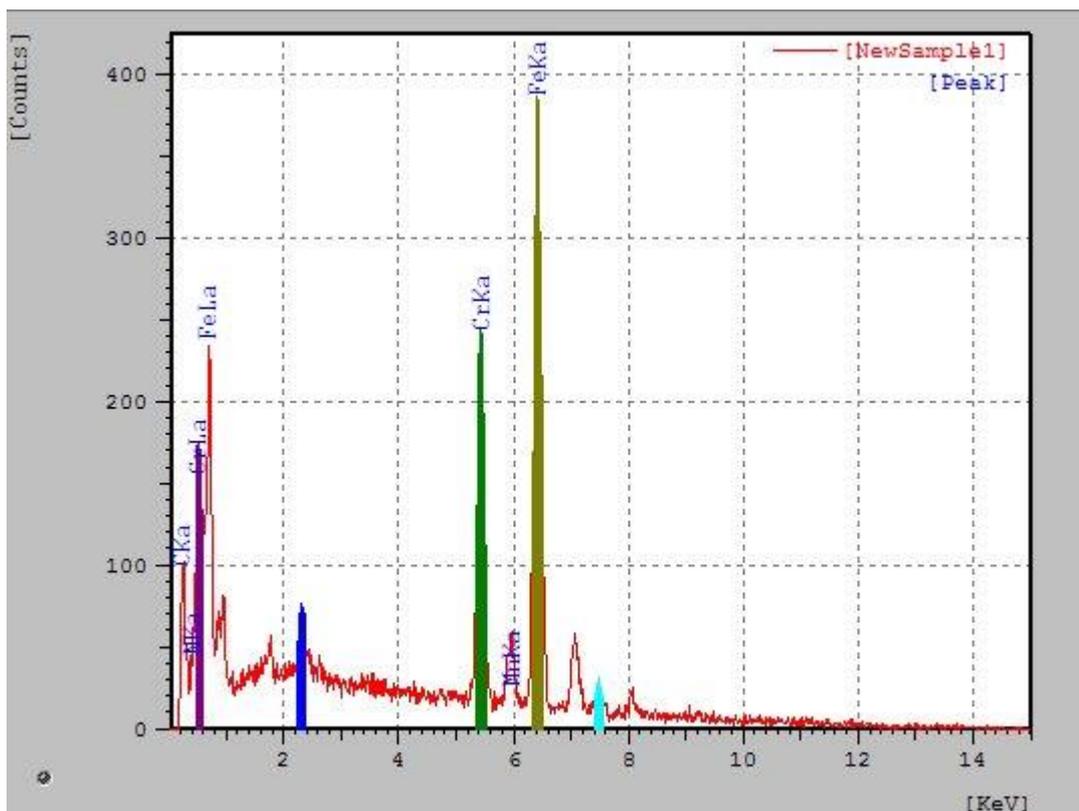


Figura 58: Análise EDS a partir da microscopia eletrônica de varredura após a amostra ser submetida ao H_2SO_4 a $80^\circ C$.

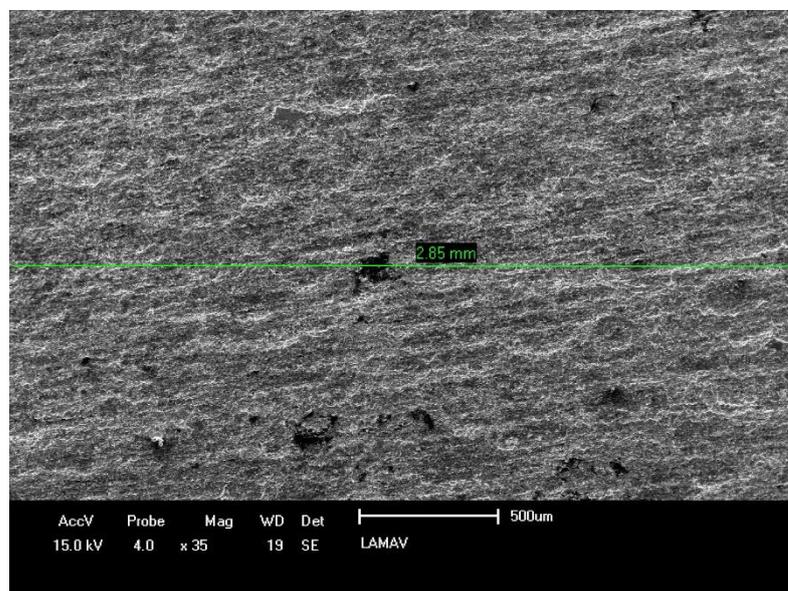


Figura 59: Região analisada por EDS na amostra submetida ao H_2SO_4 a $80^\circ C$.

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DA AMOSTRA CONFORME RECEBIDA E APÓS ENSAIOS DE CORROSÃO

4.3.1 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 aos diferentes meios corrosivos estão apresentados na tabela 10 e figura 60. 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 aos meios corrosivo e temperatura, tentem a apresentar valores superiores, quando comparado ao estado como recebido.

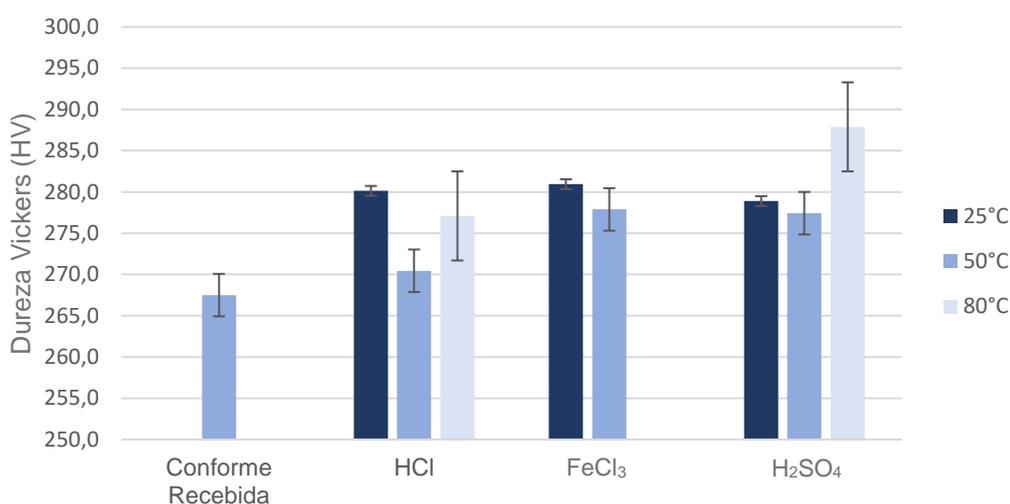
Para as amostras submetidas aos meios de HCl e FeCl₃ foi verificado que com o aumento da temperatura obteve-se valores de dureza menores quando comparado ao meio a 25°C. A amostra quando submetida ao meio de H₂SO₄ não apresentou o mesmo comportamento, uma vez que a mesma apresentou valor de dureza menor a 50°C quando comparado ao estado de 25°C, mas quando submetida ao meio a 80°C a mesma obteve-se valor de dureza mais elevado.

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, figuras 46 e 47, tende a apresentar menores valores de dureza, enquanto que a corrosão uniforme, figura 48, 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 o mesmo 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).

Tabela 10: Valores médios de dureza Vickers.

HV	MÉDIA (HV)	DESVIO PADRÃO
Amostra Conforme Recebida	267,5 HV	±11,7
HCl 25 °C	280,1 HV	±9,2
HCl 50 °C	270,4 HV	±5,5
HCl 80 °C	277,1 HV	±6,4
FeCl ₃ 25 °C	280,9 HV	±7,8
FeCl ₃ 50 °C	277,9 HV	±8,7
H ₂ SO ₄ 25 °C	278,9 HV	±7,8
H ₂ SO ₄ 50 °C	277,4 HV	±8,4
H ₂ SO ₄ 80 °C	287,9 HV	±11,8

**Figura 60: Valores médios de dureza Vickers.**

4.3.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

A tabela 11 apresenta os valores de limite de escoamento, limite de resistência à tração, ductilidade, resiliência e tenacidade do aço inoxidável duplex S31803 na condição conforme recebida e após ser submetida aos meios corrosivos de ácido clorídrico, cloreto férrico e ácido sulfúrico associado a diferentes temperaturas. O anexo 1 apresenta todas as curvas tensão *versus* deformação obtidas a partir do ensaio de tração.

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, tabela 11, para

todas as amostras apresentam valores das propriedades mecânicas superiores aos da literatura (Handbook, 2013).

Tabela 11: Valores das propriedades mecânicas obtidas a partir do ensaio de tração.

Propriedades Mecânicas	Conforme Recebida	HCl			FeCl ₃		H ₂ SO ₄		
		25 °C	50 °C	80 °C	25 °C	50 °C	25 °C	50 °C	80 °C
Limite de Escoamento (MPa)	620,6 ±14,5	654,1 ±19,0	585,8 ±23,6	594,8 ±46,2	685,5 ±9,9	672,5 ±21,6	660,8 ±52,1	645,05 ±21,2	584,95 ±28,3
Limite de Resistência a tração (MPa)	850,9 ±6,6	839,2 ±12,8	744,7 ±43,1	818,5 ±26,0	891,3 ±5,1	908,9 ±20,2	821,8 ±49,0	810,2 ±57,6	796,2 ±17,1
Ductilidade (%EL)	27,0 ±0,5	27,0 ±0,9	26,0 ±0,0	21,3 ±1,9	26,0 ±0,5	25,0 ±0,9	27,0 ±0,9	26,0 ±0,8	25,0 ±1,4
Ductilidade (%RA)	42,0 ±3,9	42,9 ±3,6	50,9 ±0,8	53,7 ±4,4	38,8 ±0,7	35,5 ±3,0	37,9 ±1,0	38,5 ±2,2	41,9 ±2,2
Resiliência (J/cm ³)	1,2 ±0,2	0,8 ±0,2	0,7 ±0,1	0,5 ±0,2	0,6 ±0,1	0,7 ±0,2	1,0 ±0,1	1,0 ±0,2	0,5 ±0,2
Tenacidade (J/cm ³)	7,4 ±0,1	7,5 ±0,0	6,7 ±0,3	7,1 ±0,4	7,9 ±0,0	7,9 ±0,9	7,4 ±0,3	7,3 ±0,3	6,9 ±0,2

As figuras 61 à 66 apresentam os dados comparativos entre os valores obtidos das propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex S31803, antes e após o processo corrosivo.

A Figura 61 apresenta os valores médios de limite de escoamento. Observa-se que em todos os meios corrosivos, 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. 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 e Roberge, 2009).

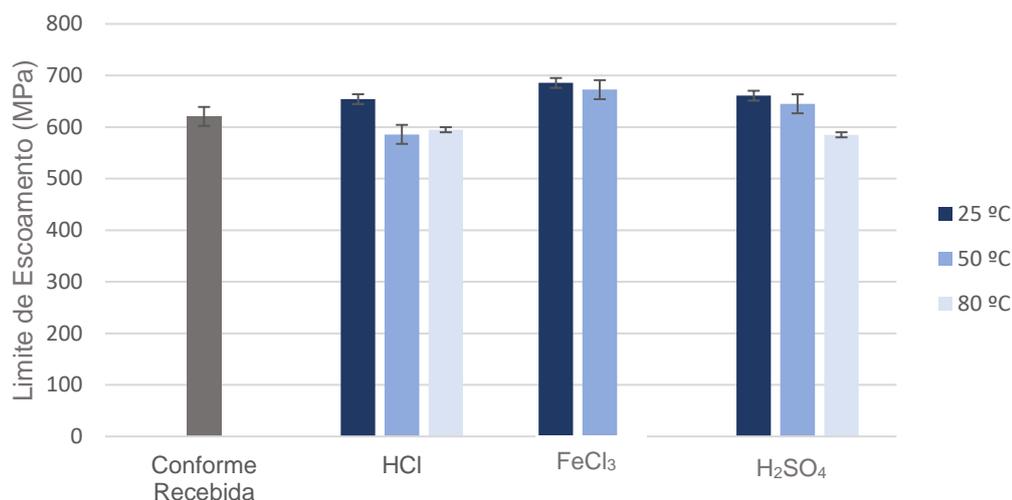


Figura 61: Média do limite de escoamento obtida a partir do ensaio de tração.

A Figura 62 apresenta os valores médios de limite de resistência a tração da amostra conforme recebida e após submetida aos meios corrosivos. Observa-se que para as amostras submetidas aos meios de HCl e H₂SO₄ o processo corrosivo associado a temperatura atribuiu um menor valor de limite de resistência a tração ao material quando a temperatura foi aumentada. Essa diminuição não foi verificada na amostra submetida a solução de FeCl₃ uma vez que o limite de resistência a tração aumentou com o aumento da temperatura. 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 e Roberge, 2009).

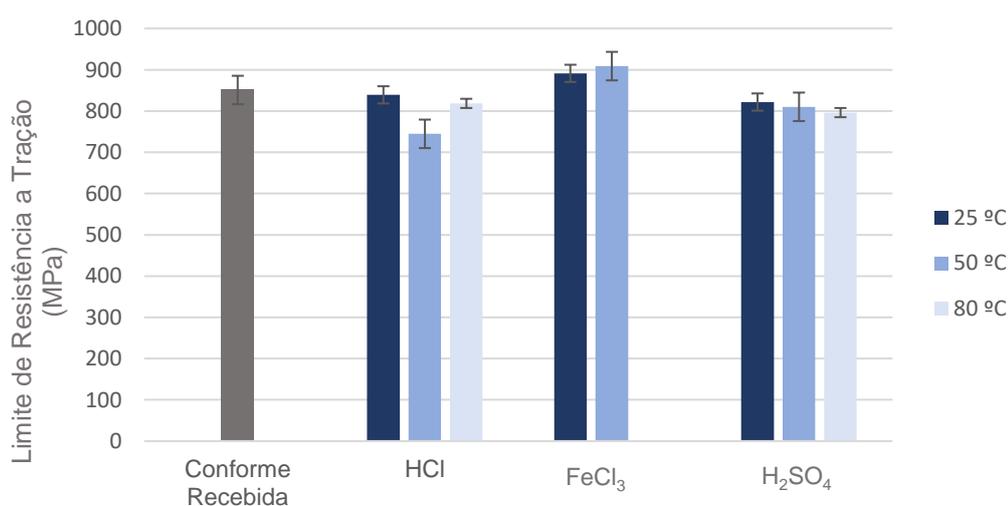


Figura 62: Média do limite de resistência a tração obtida a partir do ensaio de tração.

Os gráficos referentes aos dados obtidos de ductilidade (%EL) e ductilidade (%RA) da amostra conforme recebida e após ser submetida aos meios corrosivos são apresentados nas figuras 63 e 64. As amostras submetidas aos três meios corrosivos na temperatura de 25°C obtiveram os melhores resultados em relação as amostras submetidas aos meios na temperatura de 50 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 e 50°C.

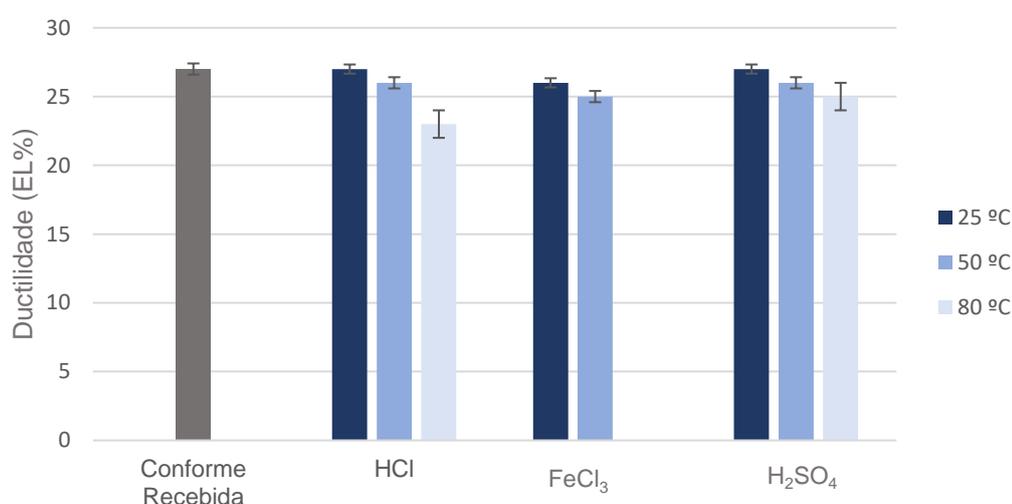


Figura 63: Média da ductilidade (EL%) obtida a partir do ensaio de tração.

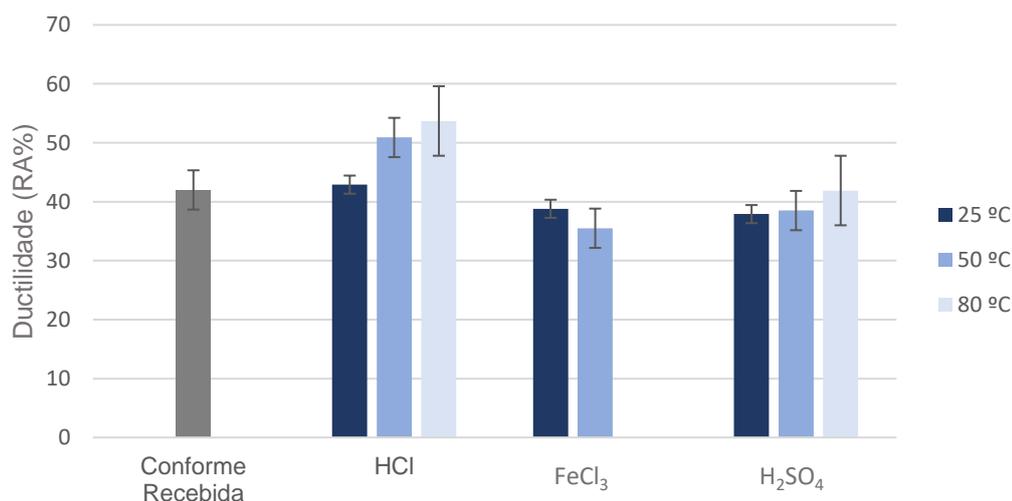


Figura 64: Média da ductilidade (RA%) obtida a partir do ensaio de tração.

Na figura 65 é apresentado o gráfico de resiliência da amostra conforme recebida e após ser submetida aos meios corrosivos. Observa-se que as amostras submetidas aos meios de ácido clorídrico à 25°C e ácido sulfúrico à 25°C, apresentaram valores mais altos quando comparadas as amostras submetidas aos mesmos meios na temperatura de 50 e 80°C. Essa relação não pode ser evidenciada na amostra submetida a solução de cloreto férrico, uma vez que a mesma apresentou valor de resiliência maior na amostra submetida a 50°C.

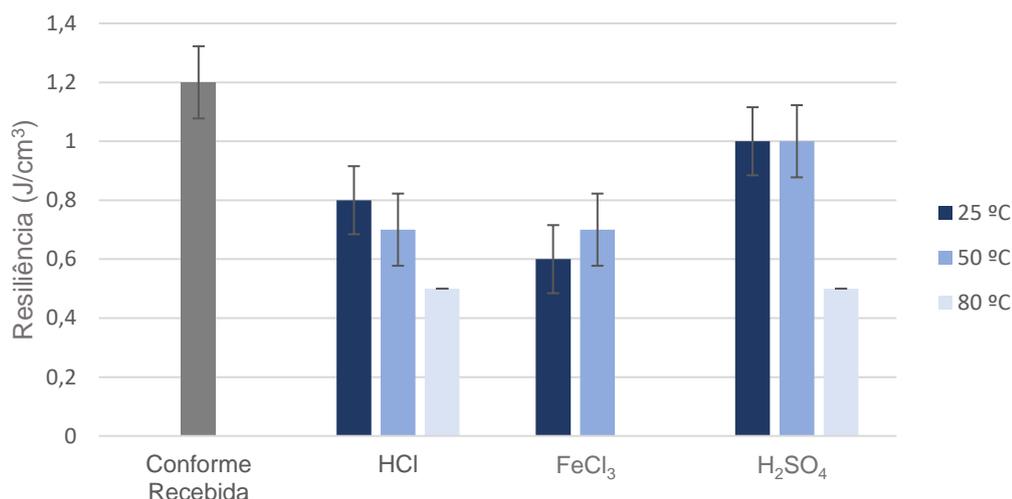


Figura 65: Média da resiliência (J/cm³) obtida a partir do ensaio de tração.

A figura 66 mostra o gráfico de tenacidade da amostra conforme recebida e após ser submetida aos meios corrosivos estudados nessa pesquisa. Observa-se que a maior tenacidade foi adquirida pelas amostras submetidas aos três meios corrosivos 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.

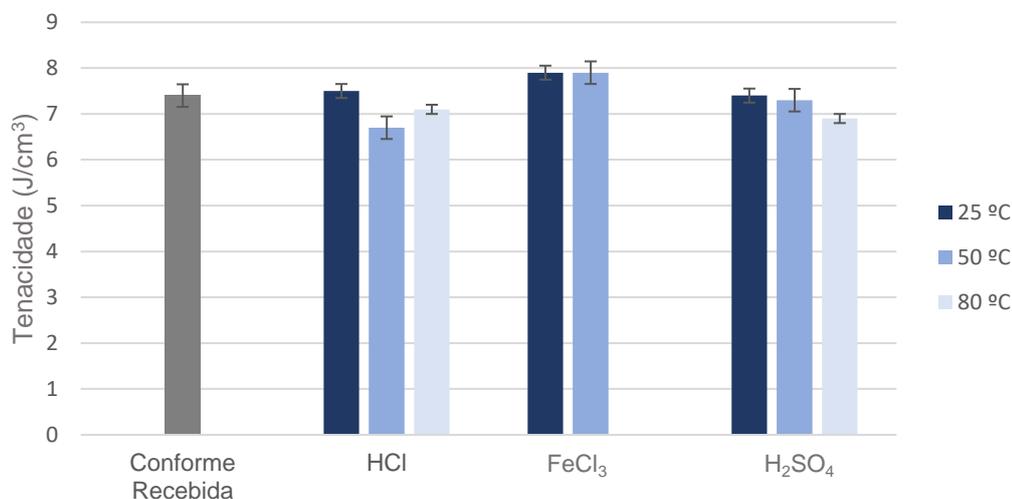


Figura 66: Média da tenacidade (J/cm³) obtida a partir do ensaio de tração.

De modo geral, observa-se que as amostras quando submetidas aos meios corrosivos 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 na Tabela 11.

4.4 TAXA DE CORROSÃO UNIFORME

A taxa de corrosão uniforme foi classificada a partir da norma NACE 0775 (tabela 2). A Tabela 12 apresenta a classificação conforme a norma NACE 0775 e a figura 67 apresenta os valores da taxa de corrosão por perda de massa (mm/ano) para as amostras submetidas aos meios de ácido clorídrico, cloreto férrico e ácido sulfúrico, respectivamente.

Nota-se para as amostras submetidas a solução de ácido clorídrico e ácido sulfúrico à 80°C um aumento significativo da taxa de corrosão, que também pode ser observado para a amostra submetida ao cloreto férrico a 50°C. A amostra do aço S31803 quando submetida a solução de ácido sulfúrico à 25°C não apresentou nenhum tipo de corrosão apreciável.

Tabela 12: 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
FeCl ₃ 25 °C	0,0006	BAIXA
FeCl ₃ 50 °C	0,93	SEVERA
H ₂ SO ₄ 25 °C	0	-
H ₂ SO ₄ 50 °C	0,0008	BAIXA
H ₂ SO ₄ 80 °C	7,11	SEVERA

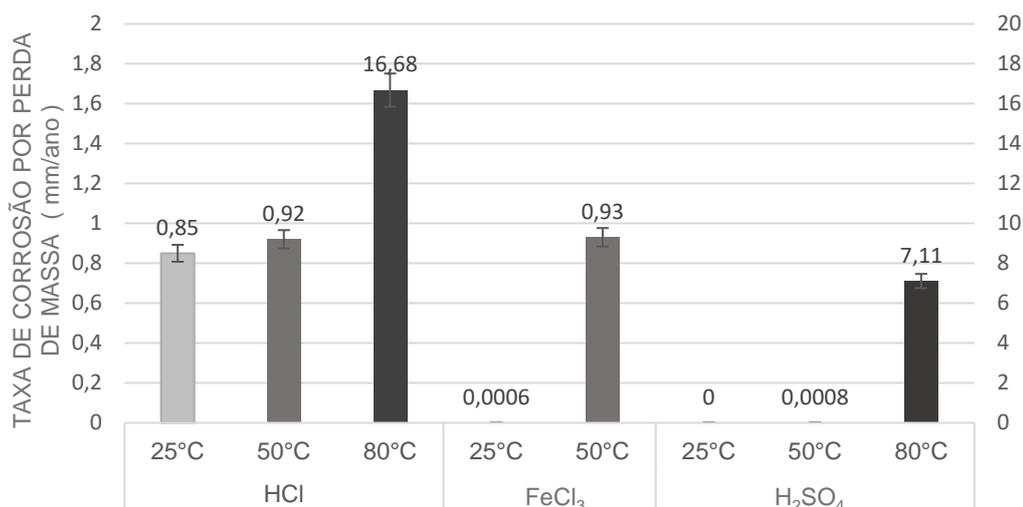


Figura 67: Taxa de corrosão uniforme (mm/ano) na amostra submetida ao HCl, FeCl₃ e H₂SO₄ em diferentes temperaturas.

A literatura (Gunn, 1997) apresenta, um valor de temperatura crítica de corrosão para uma taxa de 0,1 mm/ano de 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 e 50°C, uma vez que nessas temperaturas menores, o filme passivo é caracterizado por um ataque corrosivo localizado.

O autor Santos e Magnabosco (2009) estudou 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 a 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 nessa dissertação a perda de massa determinada por Santos (2009) foi de $0,58 \text{ g/cm}^2$, valor superior ao encontrado nesta pesquisa que foi de $0,274 \text{ g/cm}^2$.

Armas *et al.* 2009 estudaram a taxa de corrosão do aço inoxidável duplex S31803 em solução de H₂SO₄ para um parâmetro de 0,1 mm/ano. Constatou-se a partir dos seus resultados apresentados que para uma solução de 5% H₂SO₄ a temperatura mínima para que a corrosão ocorra seria de 62°C. Onde acima desta temperatura, iria ocorrer a corrosão seletiva.

Yau e Streicher (1987) verificaram que quando o material apresenta a coexistência das fases ferrita e austenita, a fase ferrita sofrerá a dissolução preferencial. Isto comprova que o efeito galvânico existente no aço inoxidável duplex, faz com que a ferrita atue como anodo e a austenita como catodo. Os resultados obtidos nessa dissertação corroboram com a literatura apresentada uma vez que para a solução de H_2SO_4 somente foram apresentados valores de taxa de corrosão significativa na temperatura de 80°C.

4.5 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 13 e as figuras 68 à 70 apresentam respectivamente a taxa de corrosão por pites (mm/ano), a densidade (pites/m²), a área média (mm²) e a profundidade média (mm) para a amostra submetida a solução de ácido clorídrico e cloreto férrico em diferentes temperaturas. A amostra submetida a solução de H_2SO_4 não apresentou a morfologia da corrosão por pites, por isso a mesma não foi discutida nesse item.

De acordo com a norma NACE 0775 todas as amostras apresentaram taxa de corrosão classificada como severa (>0,38 mm/ano). Nota-se que com o aumento em 25°C na temperatura a taxa de corrosão por pites aumenta em média 35x para amostra submetida ao meio corrosivo $FeCl_3$.

Tabela 13: 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
$FeCl_3$ 25 °C	SEVERA	A5	B5	C1
$FeCl_3$ 50 °C	SEVERA	A5	B5	C1

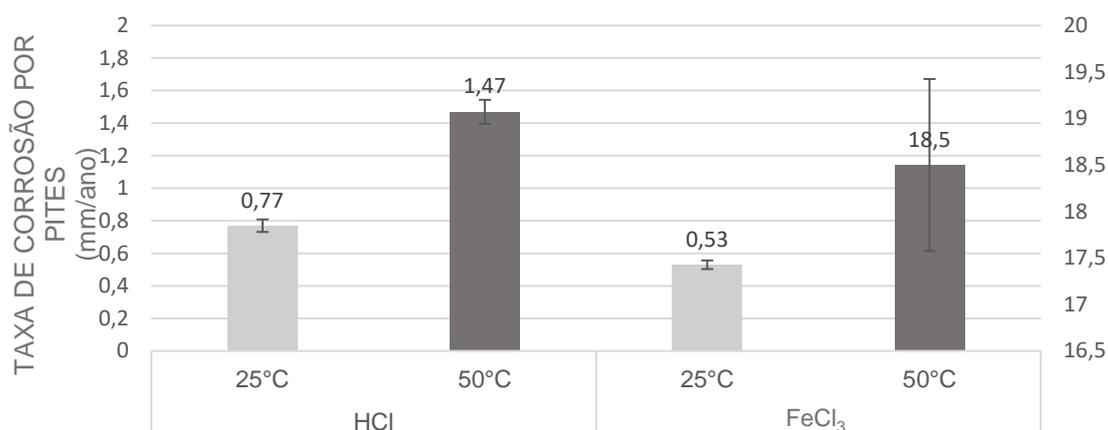


Figura 68: Taxa de corrosão pontiforme (mm/ano) na amostra submetida ao HCl e FeCl₃ em diferentes temperaturas.

Nota-se na Figura 69 que as amostras submetidas ao ácido clorídrico a 50°C obtiveram quantidade média superior de pites quando comparado a mesma solução a 25°C. Observa-se também a partir dos gráficos apresentados, para a amostra de FeCl₃, que a densidade de pites na temperatura de 25°C foi superior quando comparada com a temperatura de 50°C. Isso ocorreu devido a amostra a 25°C apresentar maiores quantidades de pites por unidade de área, porém os pites formados nessa temperatura foram de menor profundidade. Isso explica a relação inversa quando comparado a taxa de corrosão e a densidade dos pites. 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 70 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. Porém observa-se que a amostra submetida ao cloreto férrico a 50°C possui uma área média de pites bem maior em relação a mesma a 25°C, esse resultado já era esperado a partir da micrografia apresentada na figura 45. De acordo com a norma NBR 9771, a classificação para todas as amostras foi considerada a mais severa.

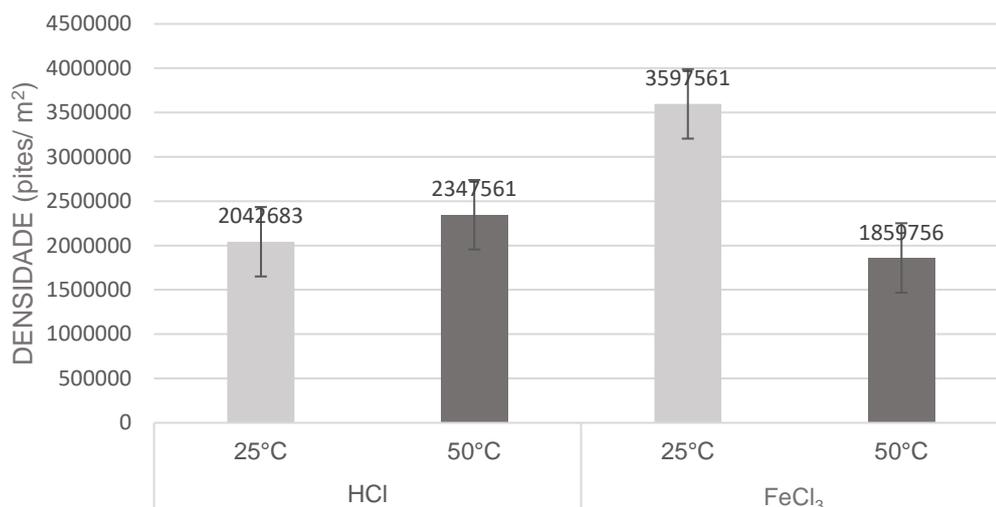


Figura 69: Distribuição da densidade dos pites na amostra submetida ao HCl e FeCl₃ em diferentes temperaturas.

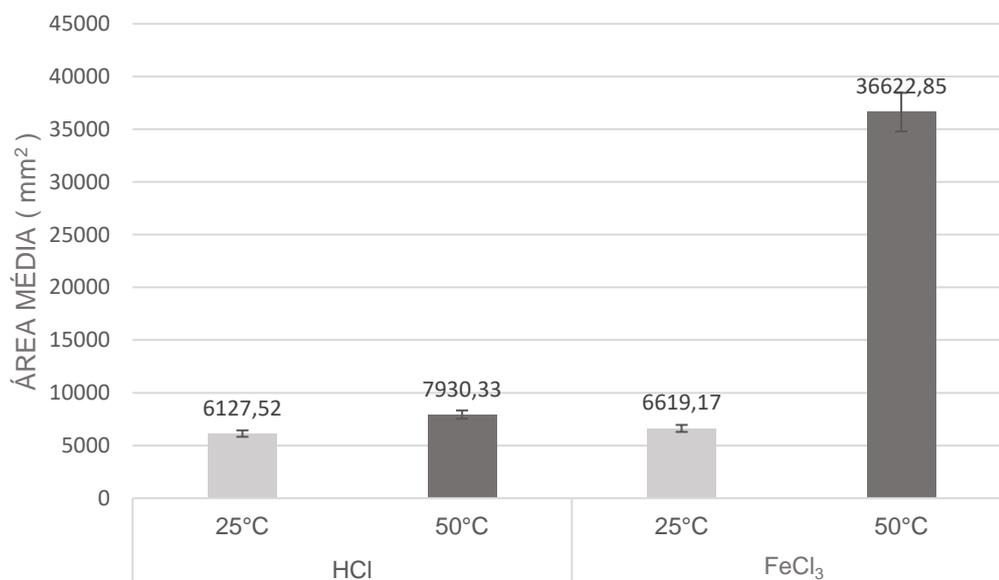


Figura 70: Distribuição da área média dos pites na amostra submetida ao HCl e FeCl₃ em diferentes temperaturas.

A profundidade média dos pites apresentada na figura 71 seguiu a mesma variação em relação as 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.

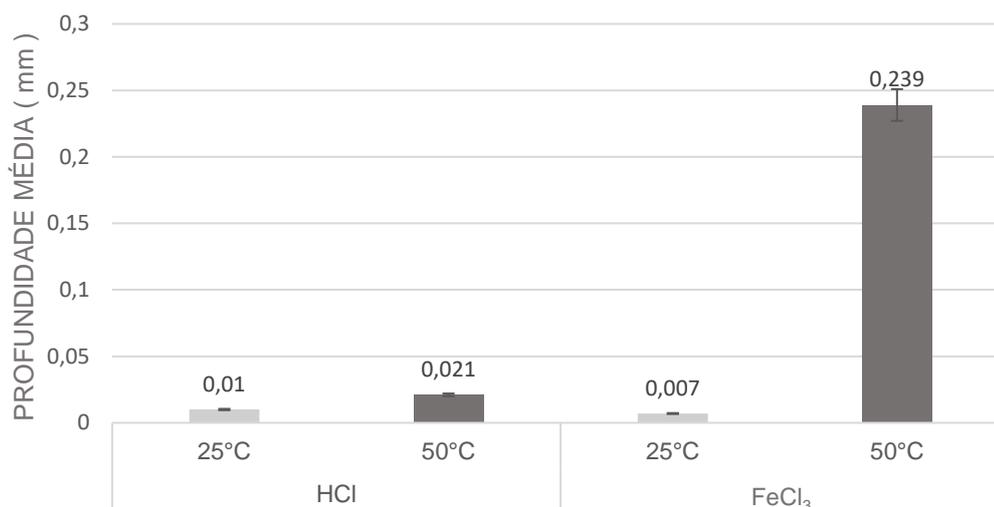


Figura 71: Distribuição da profundidade média dos pites na amostra submetida ao HCl e FeCl₃ em diferentes temperaturas.

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 soluções observa-se que a o aumento de 25°C para a solução de FeCl₃ é muito mais representativo, em termos de corrosão, quando comparado a solução de HCl, pois para a solução de cloreto férrico a taxa de corrosão aumentou 35x com o aumento da temperatura, uma vez que para a solução de ácido clorídrico a taxa somente dobrou.

Destaca-se ainda um ponto notório em relação a densidade de pites, uma vez que para a solução de cloreto férrico a 25°C apresentou valor de densidade maior do que a amostra submetida a 50°C, esse fato pode ser verificado na micrografia da figura 47, uma vez que é possível observar que a amostra a 25°C apresentou maiores números de pites em comparação a amostra a 50°C.

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, afim 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 e Armas *et al.*, 2009).

4.6 ENSAIO DE POLARIZAÇÃO

As figuras 72 à 74 apresentam as curvas obtidas a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica. A tabela 14 e a figura 75 apresentam, os valores médios do potencial de redução do aço inoxidável duplex S31803 em meio de ácido clorídrico, cloreto férrico e ácido sulfúrico nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C. Os potenciais encontrados para a solução de HCl nas três temperaturas foram $-0,289 \text{ V} \pm 0,006$, $-0,514 \text{ V} \pm 0,013$ e $-0,381 \text{ V} \pm 0,012$ respectivamente. A solução de FeCl_3 apresentou potencial de $-0,314 \text{ V} \pm 0,017$ à 25°C e a 50°C $-0,519 \text{ V} \pm 0,050$. Por fim a solução de H_2SO_4 apresentou $-0,343 \text{ V} \pm 0,003$ a 25°C, $-0,335 \text{ V} \pm 0,002$ a 50°C e $-0,529 \text{ V} \pm 0,009$ a 80°C.

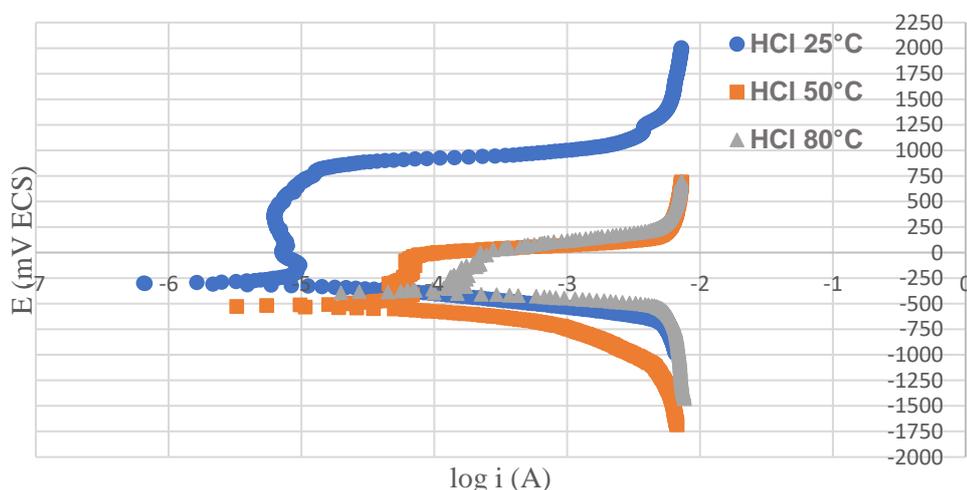


Figura 72: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de ácido clorídrico 1,5% em diferentes temperaturas.

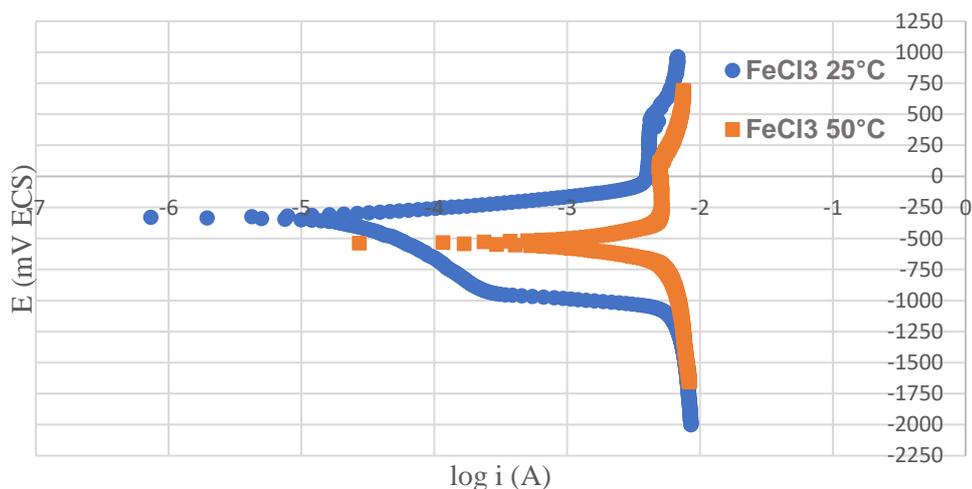


Figura 73: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de cloreto férrico 6% em diferentes temperaturas.

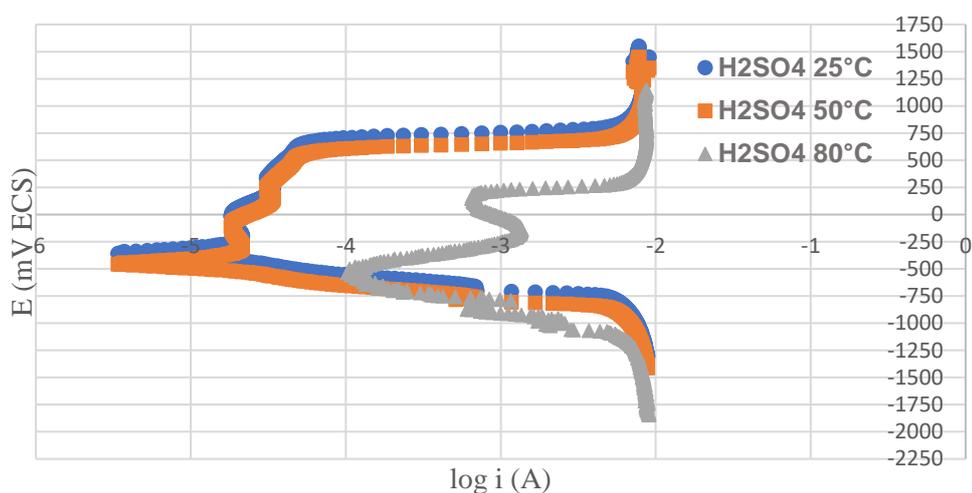


Figura 74: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de ácido sulfúrico 5% em diferentes temperaturas.

Tabela 14: Valores médios do potencial de redução obtido a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica.

	MÉDIA (V ECS)	DESVIO PADRÃO
HCl 25 °C	-0,298	±0,006
HCl 50 °C	-0,514	±0,013
HCl 80 °C	-0,381	±0,012
FeCl ₃ 25 °C	-0,314	±0,017
FeCl ₃ 50 °C	-0,519	±0,050
H ₂ SO ₄ 25 °C	-0,343	±0,003
H ₂ SO ₄ 50 °C	-0,335	±0,002
H ₂ SO ₄ 80 °C	-0,529	±0,009

É conhecido que o aumento da temperatura tende a aumentar o processo corrosivo no aço inoxidável duplex (Souza e Rossittib, 2009). O ácido clorídrico, apresentou este comportamento para as temperaturas de 25 e 50°C, porém não foi possível observar esta tendência para a temperatura de 80°C. Este fato pode ser explicado devido à rápida degradação total do filme passivo por causa da alta temperatura e da corrosão acelerada neste tipo de ensaio, conforme já justificado nos itens 4.2.2 e 4.4.

Para a solução de cloreto férrico foi possível notar que os resultados corroboraram com os resultados apresentados a partir da taxa de corrosão pelo ensaio de imersão, Figura 68, uma vez que na temperatura de 50°C houve uma maior redução no potencial conforme ocorreu uma maior taxa de corrosão apresentada.

Os resultados apresentados no ensaio de polarização para o ácido sulfúrico, estão de acordo com os ensaios de imersão na mesma solução, figura 67, onde é possível notar que o potencial nas temperaturas de 25 e 50°C foi praticamente o mesmo e para a temperatura de 80°C houve uma diminuição do potencial, confirmando assim que em temperaturas superiores a 60°C ocorre a degradação total do filme protetor, fazendo com ocorra uma maior corrosão, conforme já discutido no item 4.4.

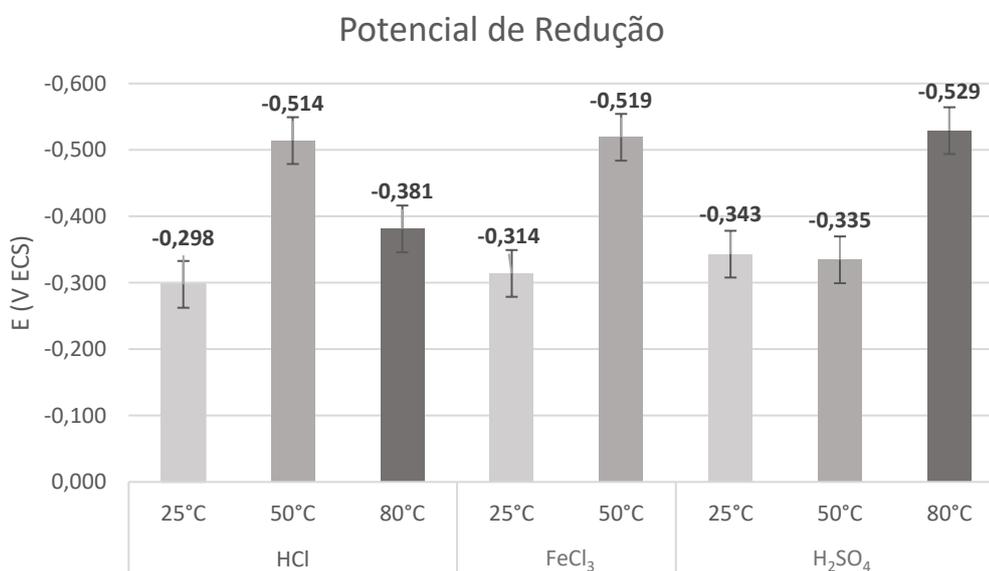


Figura 75: Potencial de redução médio obtido a partir do ensaio de polarização potenciodinâmica.

A figura 76 apresenta a macrografia do aço inoxidável duplex S31803 após ser submetido ao ensaio de polarização potenciodinâmica. Na figura 76 (a,b,d,e) nota-se a presença da corrosão puntiforme. A figura 76 (c) apresenta a corrosão uniforme onde foi possível notar a presença da corrosão seletiva, onde a fase ferrítica foi corroída

primeiro. Na figura 76 (g,h,i) foi possível notar a presença da corrosão uniforme, quando a amostra foi submetida a solução de ácido sulfúrico em diferentes temperaturas.

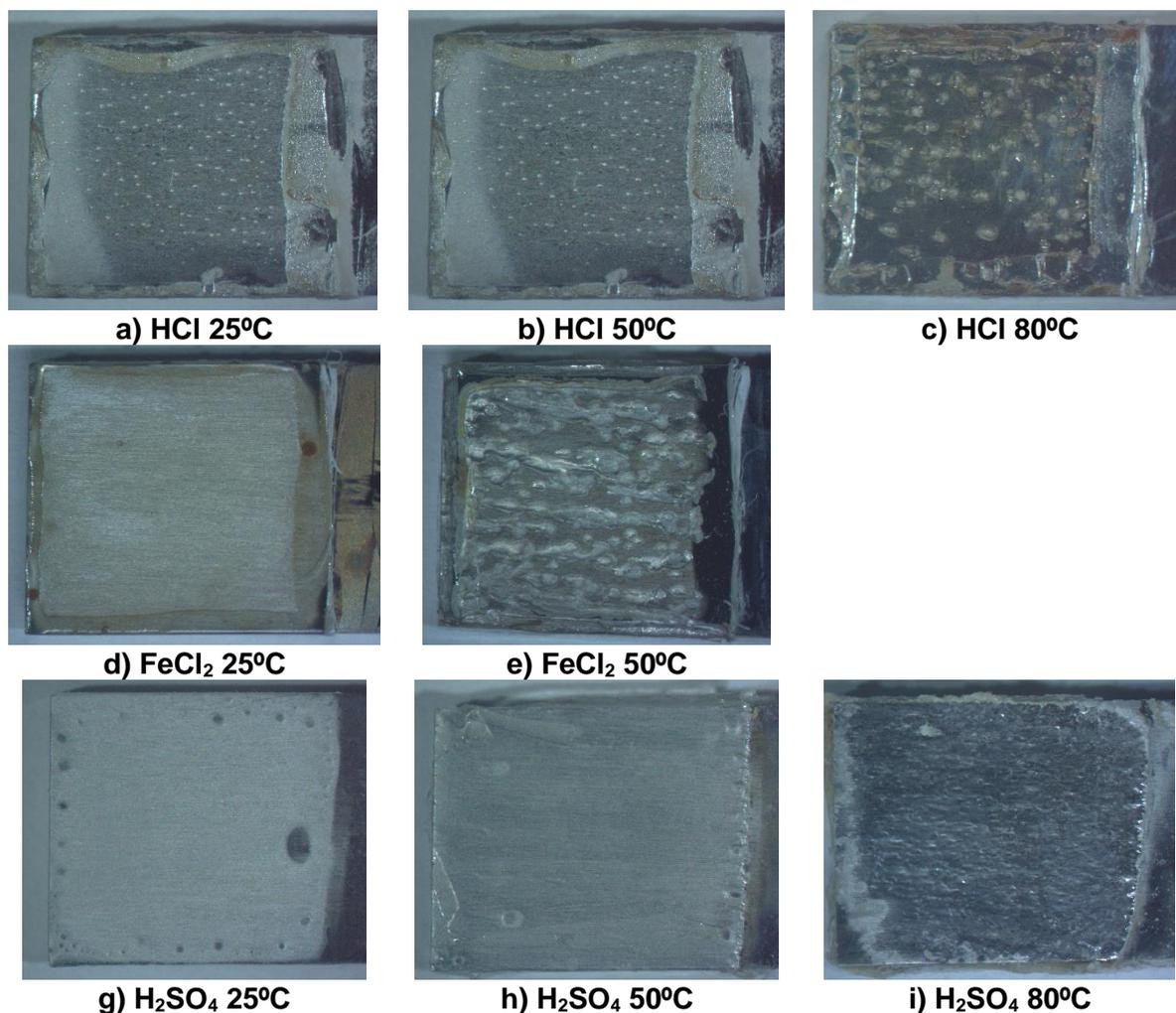


Figura 76: Macrografia do aço inoxidável duplex S31803 após o ensaio de polarização potenciodinâmica.

A autora Colli (2012) apresentou em seu trabalho o potencial de corrosão a partir da técnica de corrosão potenciodinâmica, em solução de HCl 1M em diferentes temperaturas. Na temperatura de 30°C a mesma encontrou um potencial em torno de -420 mV, na temperatura de 40°C de -470 mV e na temperatura de 50°C de -490 mV.

O autor Magnobosco, 2011, estudou o efeito da corrosão a partir da técnica de corrosão potenciodinâmica, em solução de H₂SO₄ 0,5M em temperatura ambiente. O mesmo apresentou o resultado de potencial de corrosão de -202 ± 44 mVECS, de potencial de início da passivação de -171 ± 17 mVECS para uma corrente de $4,6 \pm 1,5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e um potencial de início da região anódica transpassiva 904 ± 6 mV ECS e corrente de $27,2 \pm 7,6$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Os dados encontrados por Colli (2012) e Magnobosco (2011), corroboram com os dados apresentados nesta dissertação.

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao analisar todos os resultados obtidos, nota-se que para a solução de ácido clorídrico, o aumento no número de pites na temperatura de 50°C em relação a de 25°C (figura 46) e conseqüentemente a diminuição do potencial de corrosão (figura 75), promoveu uma tendência à diminuição nos valores médios das propriedades mecânicas do material (tabelas 10 e 11) e um aumento na taxa de corrosão por pites (figura 68). Porém quando o material foi submetido a solução de 80°C, na mesma solução, o mesmo não apresentou comportamento similar às demais temperaturas, visto que, nesta temperatura foi observado apenas a corrosão uniforme (figura 46). Com isto, suas propriedades mecânicas apresentaram valores superiores aos encontrados nas temperaturas de 25 e 50°C, fato esse que está associado a deterioração total do filme passivo.

O material quando submetido a solução de FeCl_3 , apresentou comportamento similar nas temperaturas de 25°C e 50°C, porém a corrosão puntiforme foi muito mais acentuada na temperatura de 50°C (figuras 47, 68 e 75). A corrosão por pites promove uma tendência redução nas propriedades mecânicas do material (tabelas 10 e 11). Essa redução está associada a quebra parcial do filme passivo, uma vez que o mesmo não é deteriorado por completo como na corrosão uniforme.

Quando submetido à solução de ácido sulfúrico o aço inoxidável duplex S31803, não apresentou comportamento comparável às as demais soluções. Por essa solução não conter íons de cloreto em sua composição a mesma não gerou no material a corrosão puntiforme. Logo não foi possível verificar uma corrosão significativa nas temperaturas de 25 e 50°C (figuras 48, 67 e 75). Porém quando submetido a temperatura de 80°C o material apresentou taxa de corrosão uniforme acentuada (figura 67 e 75), promovendo uma tendência a valores mais altos nas propriedades mecânicas (tabelas 10 e 11).

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

1. A microestrutura do aço inoxidável duplex S31803 é 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, nas três seções de análise.
2. 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.
3. A taxa de corrosão por pites da amostra submetida ao meio corrosivo HCl, nas temperaturas de 25°C e 50°, foi de 0,77 e 1,47 mm/a, respectivamente, sendo classificadas como severa. O aumento da temperatura até 80° 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.
4. Para as amostras submetidas ao meio corrosivo de FeCl₃ comportamento similar foi observado para as ambas as taxas de corrosão. O aumento da temperatura proporcionou um incremento significativo, aumentando em torno de 0,9 mm/a a taxa de corrosão uniforme e, em torno de 18 mm/a a taxa de corrosão puntiforme.
5. As amostras quando submetidas a solução de H₂SO₄ nas temperaturas de 25 e 50°C não apresentaram nenhum tipo de corrosão apreciável. Com o aumento da temperatura até 80°C a taxa de corrosão uniforme determinada foi de 7 mm/a, evidenciando o efeito galvânico existente no aço inoxidável duplex.
6. As amostras quando submetidas aos meios corrosivos 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.
7. Foi registrada a diminuição nos potenciais de dissolução com a elevação da temperatura de ensaios, caracterizando assim uma maior corrosão nas amostras com o aumento da temperaturas. A amostra quando submetida a solução de ácido sulfúrico

apresentou praticamente o mesmo potencial de redução nas temperaturas de 25 e 50°C corroborando assim com os resultados encontrados no ensaio de corrosão por imersão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar análise de difração raios X para tentar identificar o filme passivo formado;
2. Avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex S31803 nas mesmas condições estudadas nesta dissertação após o processo de soldagem;
3. Avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex S31803 nas mesmas condições estudadas nesta dissertação após o processo de soldagem e tratamento térmico;
4. Avaliar a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex S31803 em diferentes meios corrosivos, não estudados nesta dissertação;
5. Avaliar a resistência a corrosão do aço inoxidável duplex S31803 em diferentes temperaturas, não estudadas nesta dissertação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

Bardal, E. (2003) *Corrosion and Protection*. Trondheim, Norway: Department of Machine Design and Materials Technology, The Norwegian University of Science and Technology, 315p.

Bosquetti, P., Silva, A. G., Coelho, L. A., Angeloni, M., Garbin, J. R., Maluf, O., Jabur, M. R. M. (2013) comparação da corrosão por “pites” em aços inoxidáveis AISI 430 com acabamento superficial brilhante e *rolled on*, *Academus Fatec Sertãozinho*, 1-5.

Callister, W. D., Rethwisch, D. G. (2016) *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*. LTC, 9ª edição 1994p.

Chiaverini, V. (2005) *Aços e Ferros Fundidos*. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Metais, 7ª edição 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 Campo – São Paulo - SP, 83p.

Corrosion Handbook (2008) – AN SPX BRAND.

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

Elmassalami, M., Palatnik-de-Souza, I., Areiza, M.C.L., Rebello, J.M.A., Elzubair, A. (2011) *On the magnetic anisotropy of superduplex stainless steel* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 323, Issues 18–19, Pages 2403-2407

Sayed, El., Sherif, M., Potgieter, J. H., Comins, J.D., Cornish, L., Olubambi, P. A., Machio, C. N. (2009) *Effects of minor additions of ruthenium on the passivation of duplex stainless-steel corrosion in concentrated hydrochloric acid solutions*. *Science+Business Media B.V.* 8p

Finamore, D. J. (2016) Avaliação da corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso aerado utilizando a técnica de cupons de perda de massa. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 140p.

Gemelli, E. (2001) *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*. Rio de Janeiro: LTC, 200p.

Garcia, R. R. A. (2012) Estudo da corrosão do aço superduplex uns S32750 com diferentes proporções ferrita/austenita em soluções ácidas contendo cloreto. Tese

(Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Rio de Janeiro – RJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 148p.

Gentil, V. (2011) Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 6ª edição 360p.

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. (2018) *Analysis of the Crystallographic Microtexture of a UNS S32205 and a UNS S32304 Duplex Stainless Steels After Cold Rolling and Heat Treatment*. Materials Research. 2018; 21(4).

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

Handbook of Stainless Steel (2013) – Outokumpu.

<http://www.outokumpu.com/files/group/hr/documents/stainless20.pdf> acessado em 15/07/2018.

<http://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/2015/11/Duplex-UNS-32205-31803-A%C3%A7o-Inoxid%C3%A1vel-Duplex.pdf>

<http://engenheirodemateriais.com.br/2017/04/26/as-formas-de-corrosao/>) acessado em 14/09/2018.

<http://www.asminternational.com> – *Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels* – acessado em 05/09/2018.

<http://engenheirodemateriais.com.br/2017/04/26/as-formas-de-corrosao/>) acessado em 14/09/2018.

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.

Li, D.G., Wang, J.D., Chen, D.R., Liang, P. (2014) *Influences of pH value, temperature, chloride ions and sulfide ions on the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell*. Journal of Power Sources. 272,448-456, p.452,453, 2014.

Lima, D. B. P. L. (2006) Avaliação da soldabilidade do aço inoxidável superduplex UNS S32750. 2006.124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

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.

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

Mccafferty, E. (2010) *Introduction to Corrosion Science*. Nova Iorque: LLC, 575p.

Metals Handbook. (1973) *Metallography, Structures and Phase Diagrams*. 8ª Edição, American Society for Metals (ASM).

Morais, J. M. (2013) Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore. 1ed. Brasília: Ipea, Petrobras. 424p.

Nilsson, J. O. (2014) *Super duplex stainless steel*. Materials Science and Technology 8: 685-700.

Nunes, L. P. (2007) Fundamentos de Resistência à Corrosão. Rio de Janeiro: Interciência. 330p.

Padilha, A. F. (2000) Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades. Curitiba. Hemus AS. 343p.

Plieth, W. 2008. *Electrochemistry for Materials Science*. 1.ed. Amsterdam – The Netherlands : Elsevier B.V., 2008. p. 433.

Roberge, P. R. (2008) *Corrosion Engineering – Principles and Practice*. Estados Unidos: The McGraw-Hill Companies, 754p.

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

Santos, F. P. (2011) Avaliação dos efeitos da pressão parcial de CO₂ no processo de corrosão -fadiga em armaduras e tração de dutos flexíveis. Tese (Dissertação de Mestrado). Centro Federal de Educação Tecnologia – Celso Suckow da Fonseca CEFET-RJ. Rio de Janeiro. RJ. 121p.

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.

Silva, A. L. V. C., Mei, P. R. (2010) Aços e Ligas Especiais. São Paulo: Blucher, 3ª edição 664p.

Souza, E. C., Rossittib, S. M. (2009) *Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel*. Materials Characterization – 240-244p.

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.

Vioto, R. P., Antunes, R. A. (2016) Estudo do fenômeno de sensibilização do aço inoxidável austenítico estabilizado AISI 347. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Natal-RN, Universidade Federal do ABC, 11p.

YAU, H. STREICHER, A. (1987) *Galvanic Corrosion of Duplex Fe-Cr-10%Ni Alloys in Reducing Acids. National Association of Corrosion Engineers.*

ANEXO 1

PROPRIEDADES MECÂNICAS OBTIDAS A PARTIR DO ENSAIO DE TRAÇÃO

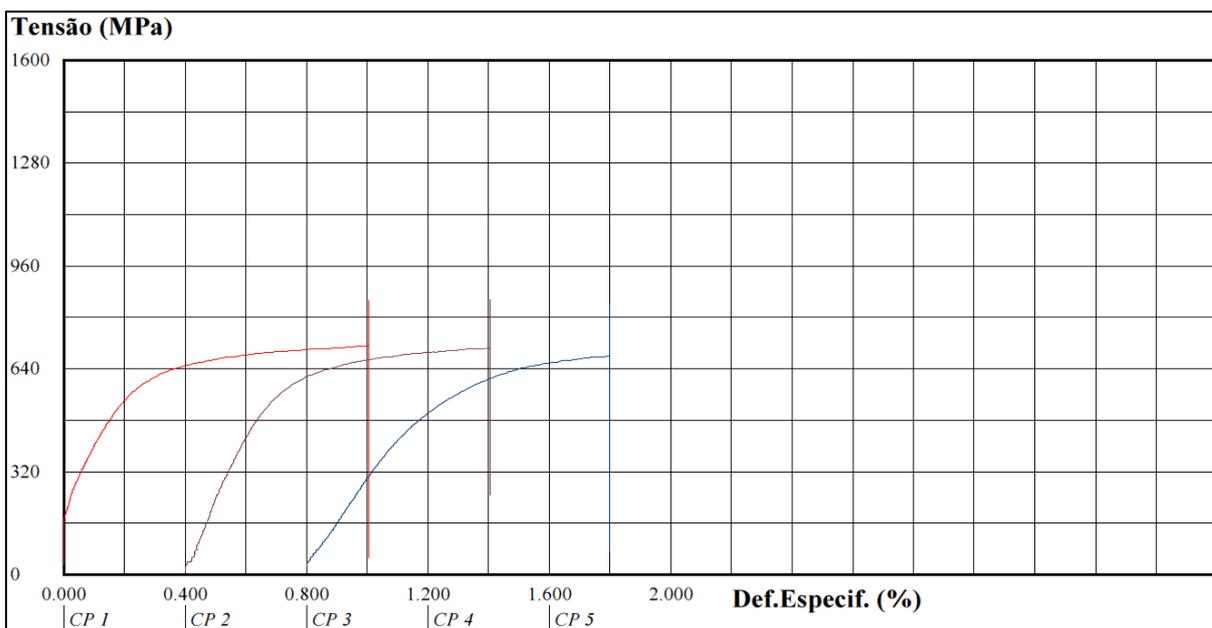


Figura 1: Curva tensão versus deformação do aço inoxidável duplex S31803 conforme recebido.

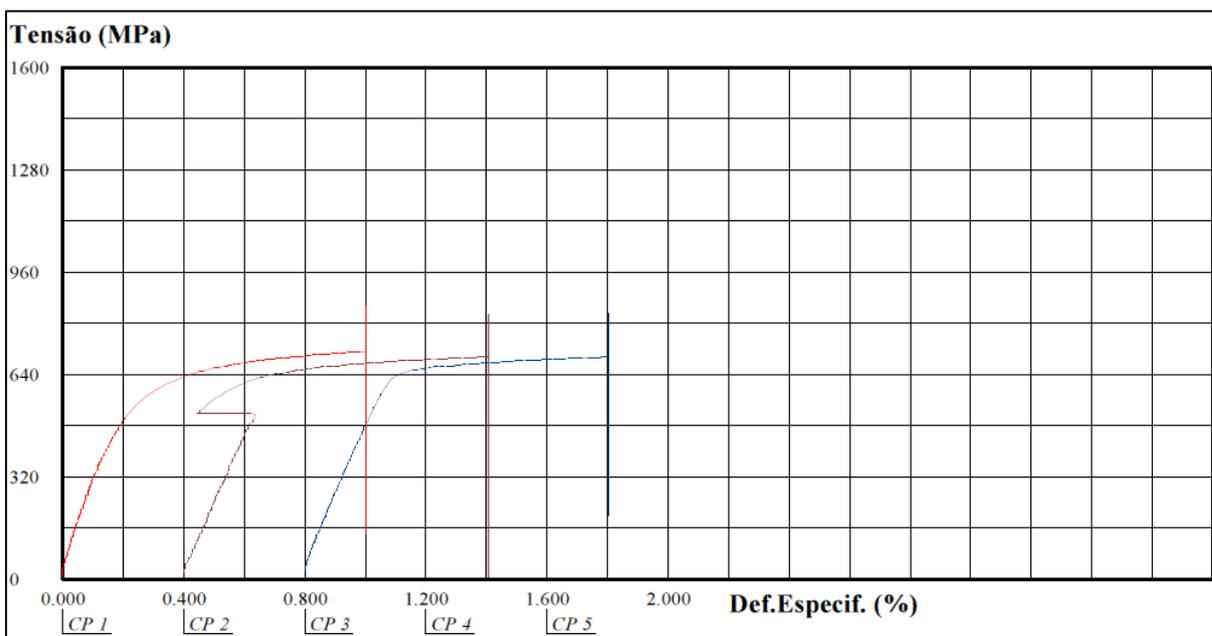


Figura 2: Curva tensão versus deformação do aço inoxidável duplex S31803 submetido a uma solução de ácido clorídrico 1,5% a 25°C.

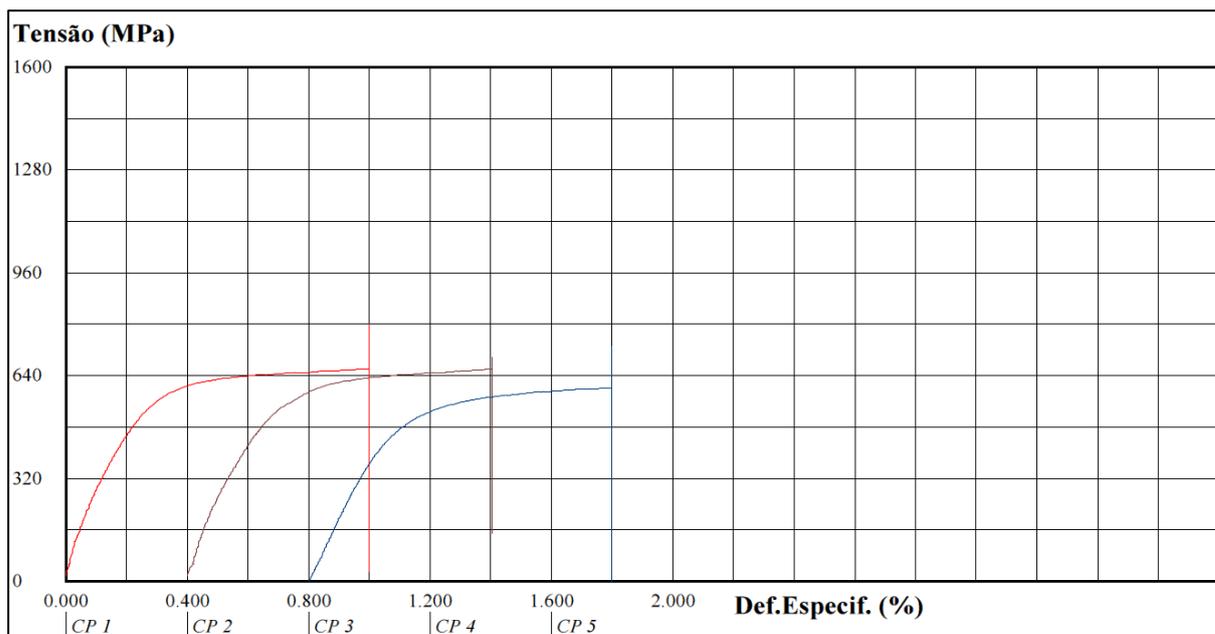


Figura 3: Curva tensão versus deformação do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de ácido clorídrico 1,5% a 50°C.

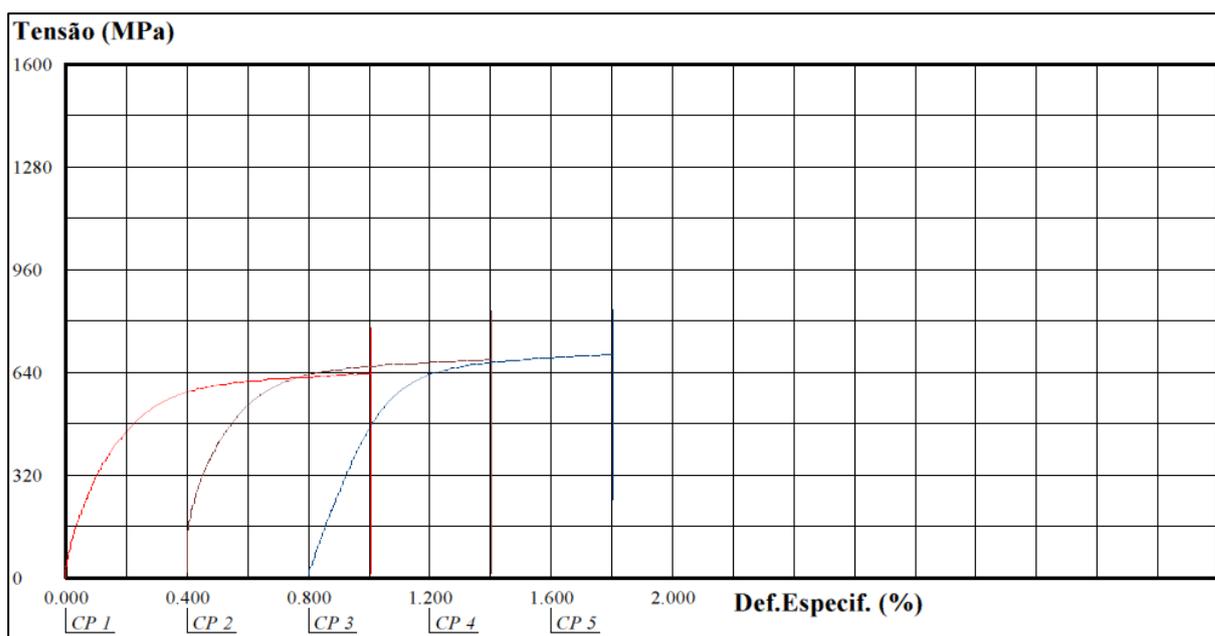


Figura 4: Curva tensão versus deformação do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de ácido clorídrico 1,5% a 80°C.

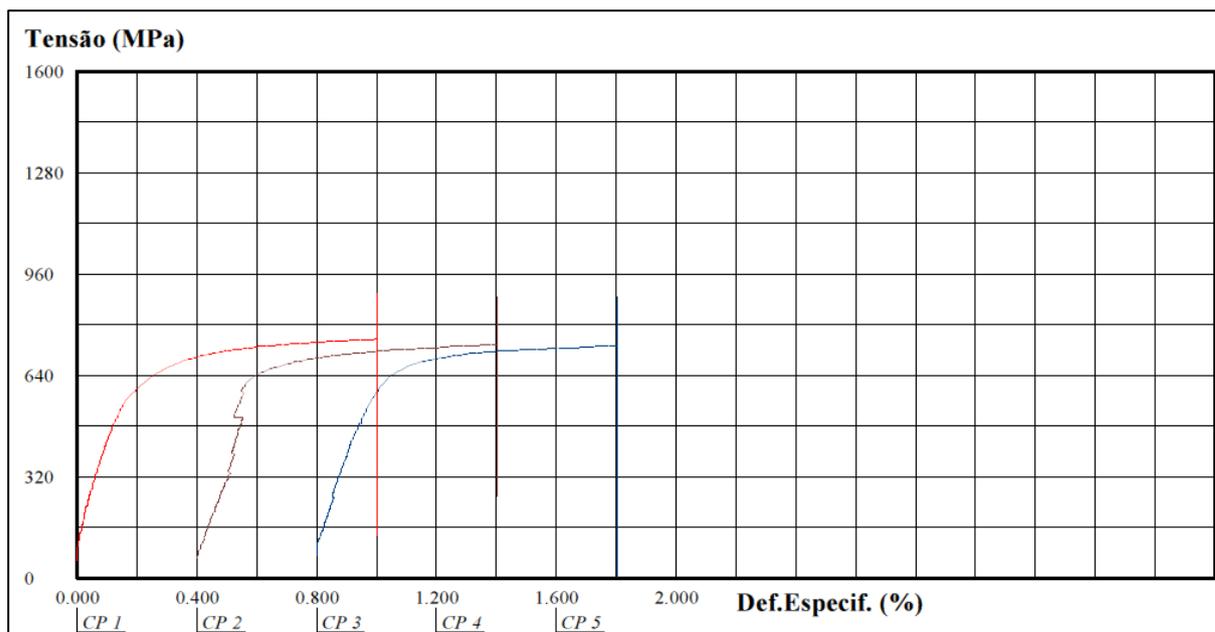


Figura 5: Curva tensão versus deformação do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de cloreto férrico 6% a 25°C.

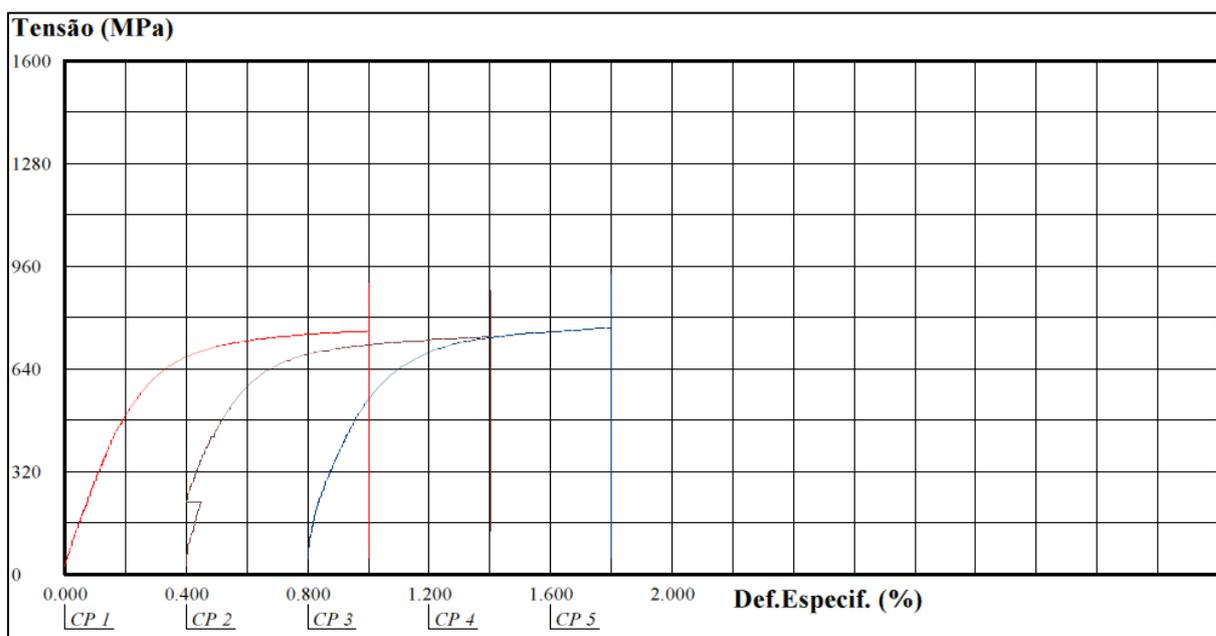


Figura 6: Curva tensão versus deformação do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de cloreto férrico 6% a 50°C.

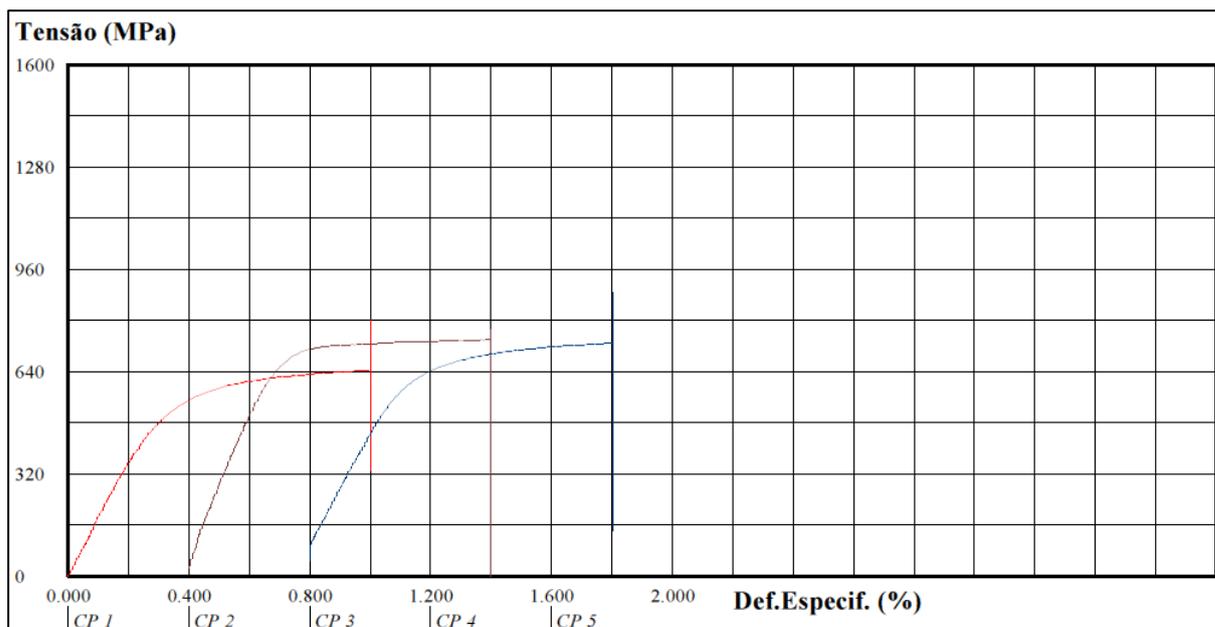


Figura 7: Curva tensão versus deformação do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de ácido sulfúrico 5% a 25°C.

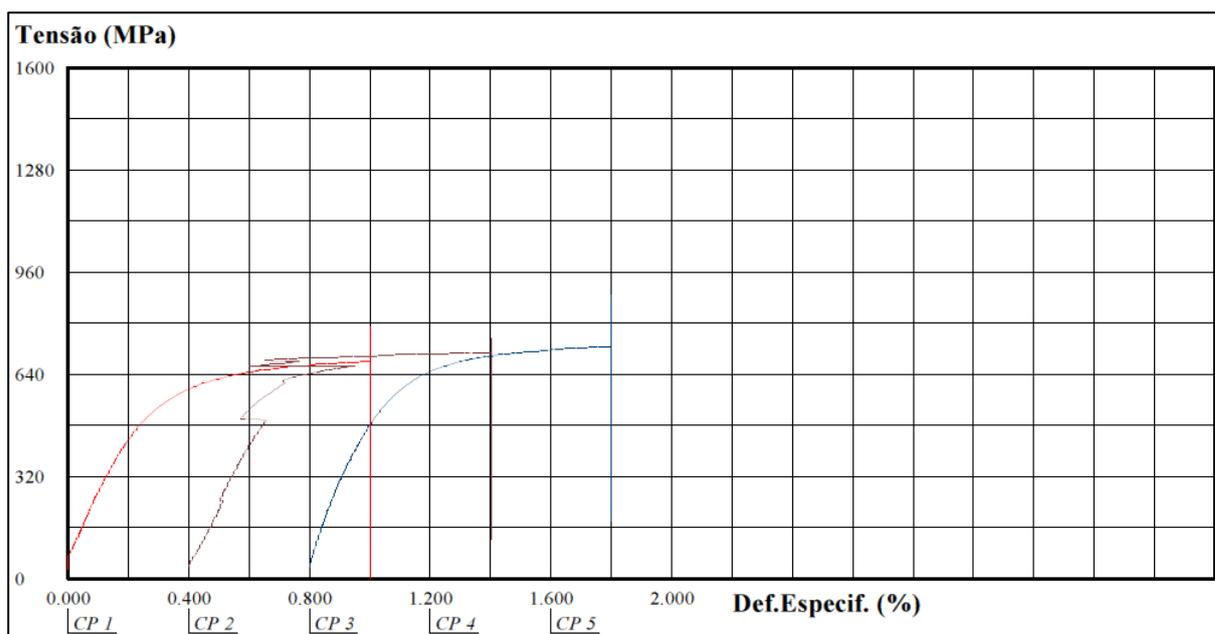


Figura 8: Curva tensão versus deformação do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de ácido sulfúrico 5% a 50°C.

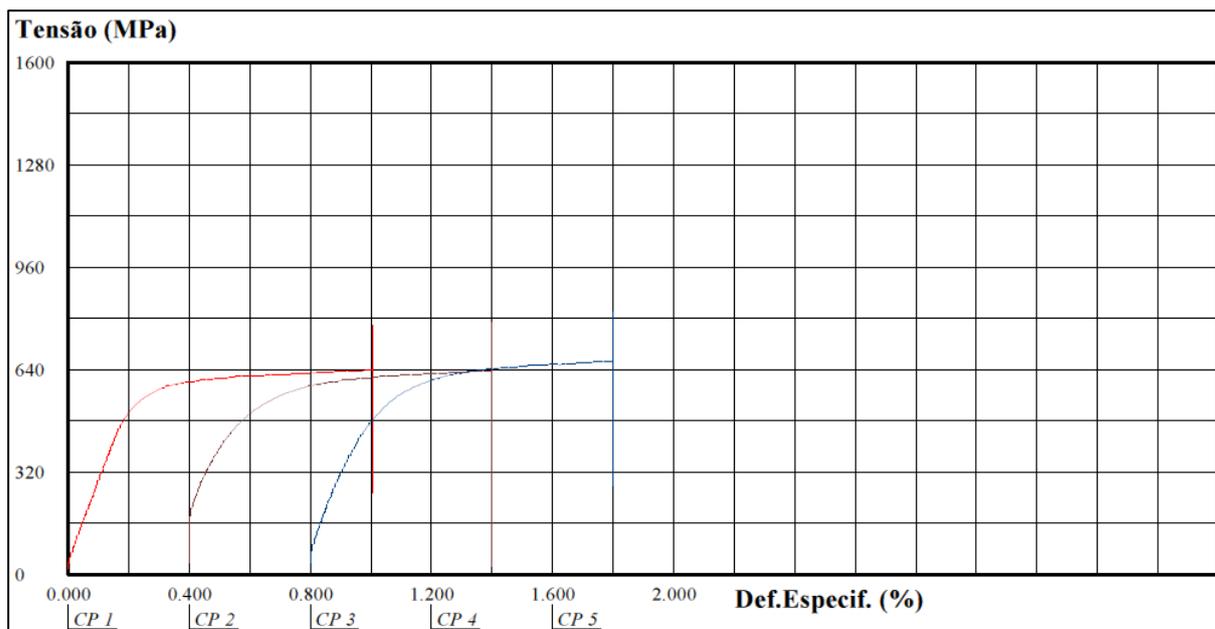


Figura 9: Curva tensão versus deformação do aço inoxidável duplex S31803 submetido a solução de ácido sulfúrico 5% a 80°C.