



FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC

**CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA DE
SOLDAGEM**

ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE AÇOS INOXIDAVÉIS AUSTENITICOS E SUPER DUPLEX

Rodrigo Britto Pimenta¹

Ivo Andrei Lima²

RESUMO

Aços austeníticos e super duplex são largamente utilizados em condições severas de trabalho e sujeito a ambientes corrosivos. Este trabalho determinou as propriedades eletroquímicas e comparou a resistência à corrosão alveolar (*pitting*) entre o aço austenítico 316L e o aço super duplex 32760, em meio aquoso salino com concentrações de cloreto de sódio de 1,5% e 3,5%, em peso. A escolha dos 3,5% está relacionada a concentração deste na água marítima e a de 1,5% para efeito comparativo. As propriedades eletroquímicas foram verificadas utilizando as curvas de polarização de circuito aberta (OCP) para verificação do potencial de corrosão. Como resultado o aço duplex é mais resistente a corrosão do que o aço inoxidável austenítico, fato indicado pelo maior valor de potencial de corrosão encontrado.

Palavras-chave: Resistência a corrosão, Aço Austenítico, Aço super duplex, curvas de polarização, Corrosão alveolar.

¹ Engenheiro Mecânico, Universidade Salvador (Unifacs) – Engenheiro de Projetos Pleno. E-mail: britto_pimenta@hotmail.com.br

² Doutor em Simulação Computacional pelo Senai Cimatec, Mestre em Engenharia Mecânica pela UFSC. E-mail: ivoandrei@yahoo.com.br

1 INTRODUÇÃO

O aço, até o presente momento exerce um papel notável na engenharia quando comparado a outros tipos de materiais, com uma vasta quantidade de possibilidades de aplicação. Os principais fatores que possibilitam o aço ter uma vasta aplicação são o amplo range de propriedade mecânica e características de desempenho, baixo custo e abundância de ferro na crosta terrestre (Silva, Mei, 2006).

Diferentemente dos aços inoxidáveis convencionais, os aços duplex e superduplex combinam excelente propriedades mecânicas e a alta resistência a corrosão, de fundamental importância principalmente em meios extremamente agressivos, como é o caso das indústrias petroquímicas, nucleares, químicas e de papel e celulose (Pardal et al.,2013)

Aços duplex são considerados muito atrativos como material estrutural no campo de energia e sistemas ambientais devido às boas resistências mecânicas e propriedades de resistência a corrosão. Austenita adiciona dureza e ferrita, que é mais dura, aumenta a resistência mecânica e a soldabilidade da liga. Quando comparado aos aços austeníticos os aços duplex exibem maior resistência mecânica e maior resistência química. O aço duplex é largamente utilizado em vasos de pressão e dutos na indústria de processamento químico, como digestores na fabricação de polpa e papel, plantas desanilizadoras em ambientes marinhos (García et al.,2015)

Os aços austeníticos são predominantemente formados pela fase austenita, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Estes aços possuem como principais elementos de liga o níquel, o nitrogênio e o manganês, como elementos estabilizadores da fase austenítica, e o cromo para resistência a corrosão, conforme citado por (Pereira, 2014).

A presença do cromo em percentual mínimo de 12% permite a formação de uma película superficial uniforme, aderente e resistente de óxido de cromo, que

protege o aço contra a corrosão. Assim, este é o elemento de liga que torna o aço inoxidável, conforme dito por (Askland et al., 2011).

Os aços duplex possuem uma mistura de fases em sua composição química. Os aços duplex são formados por aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, sendo formado assim por estrutura mista: cubica de corpo centrado (CCC) e cubica de face centrada (CFC), assim como dito por Pereira et al (2014) e Askland et al (2011).

A combinação de estrutura austenítica e ferrítica proporciona propriedades mecânicas, resistência a corrosão, conformabilidade e soldabilidade superiores às alcançadas nos aços inoxidáveis convencionais (Askland et al., 2011).

A tendência para o aço duplex é aumentar a quantidade de cromo e molibdênio para aumentar a resistência a corrosão generalizada e localizada, todavia o aumento desses dois elementos pode propiciar formação de fase secundária, como a fase sigma, surgindo quando o aço é aquecido a um determinado range de temperatura (García et al.,2015).

Corrosão por pite é caracterizado pelo ataque localizado, devido a ruptura do filme passivo em pequenas áreas, o que resulta em pequenos furos que penetram o metal, enquanto as demais áreas permanecem passivadas (Sedriks, 1989).

A ruptura da camada passiva é causada por agentes químicos ou mecânico. Uma vez iniciado o processo de corrosão por pite, existe uma tendência de continuar o crescimento, pois o pH no interior do pite diminui em virtude da hidrólise do haleto formado, dificultando a restituição da camada passivadora (Girão, 2008).

Os principais fatores para corrosão por pite são: soluções de cloretos e sais oxidantes, soluções neutras de halogenetos aeradas e aumento da temperatura associado aos demais fatores supracitados (Silva, Mei, 2010).

A corrosão por pite é caracterizada pela formação de uma célula na qual uma pequena área é anódica e uma grande área é catódica, que devido a este fato a taxa de corrosão é elevada, causando danos sérios aos componentes metálicos. Em ligas passiváveis o pite é nucleado e o potencial de oxidação do meio definirá se ocorrerá crescimento do pite ou a repassivação. Esse tipo de corrosão se divide em três

etapas: nucleação, propagação metaestável e propagação estável (Panossian, 1993).

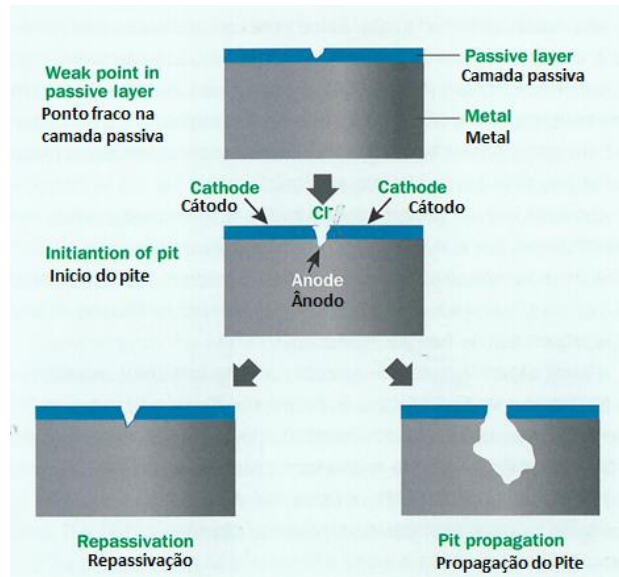


Figura 1: Esquemático do início da corrosão por pite. (Askland et al ,2011)

A primeira etapa é o rompimento da camada de óxido pela presença agentes desestabilizadores, como os elementos halogênados Cl^- e F^- , ocorrendo à ativação (exposição do metal de base). O metal sem proteção adquire características anódicas, enquanto a área que o rodeia passa a apresentar características catódicas. Assim, uma pilha galvânica é estabelecida, conforme pode ser observado na figura abaixo. (Ramanathan, 2011)

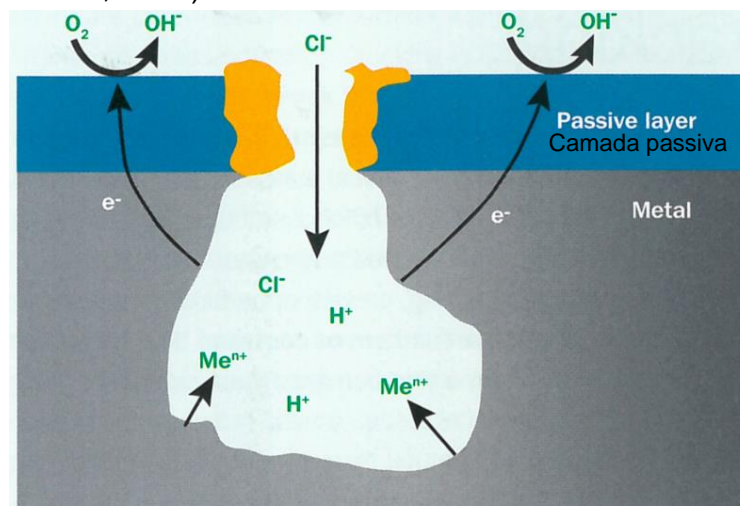


Figura 2: Mecanismo eletroquímico de crescimento do pite (Askland et al, 2011)

Na grande maioria dos casos o filme protetor se restaura restituindo a passivação, interrompendo o processo de corrosão. Estes tipos de pites são chamados de metaestáveis, ou seja, são estáveis desde que seja submetido a não mais do que pequenas perturbações. (Askland et al, 2011)

Caso não haja a repassivação, resultará em uma elevada taxa de corrosão no local do alvelo ou pite (ver figura 2). Adicionalmente, o P_h reduz através de um processo auto catalítico resultado da hidrólise de ions de metal dissolvidos, assim como Fe^{3+} , Cr^{3+} e ions de cloreto, que migram para balancear as cargas positivas do íon metálico. Devido ao ambiente de baixo P_h resultante, o *pite* continua crescendo e tornando-se cada vez mais agressivo, reduzindo assim a possibilidade de repassivação do filme (Askland et al, 2011).

Consequentemente, a taxa de corrosão é bastante elevada, causando a falha do equipamento em um curto período de tempo (Askland et al, 2011).

A resistência a corrosão por pite é em função da composição química do aço, que de fato a resistência a corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início para potências mais altos) cresce com o aumento do número de resistência ao pite (PREn), (Magnabosco, 2001).

$$PREn = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$$

Utilizando-se essa fórmula para verificação da resistência a corrosão por pite dos aços inoxidável austenítico (UNS S31603) e super-duplex (UNS S32760), foi obtido 24,58 e 40,72, respectivamente. Assim, nota-se que a resistência a corrosão por pite do aço UNS S32760 é bem superior à do aço UNS S31603.

Na tabela abaixo, os valores da taxa de corrosão para diferentes valores de PREn, em condição salina a 3,5% de NaCl.

Tabela 1: Taxa de corrosão x PREn (CATÁLOGO: ATI AL-6XN Alloy)

Liga	taxa de corrosão (mm/ano)	PREn	Observação
304	0,025	18	Material exposto a água do mar (fluindo) e temperatura de variando entre 9-15°C.
316	0,025	24	
AL-6X	0,025	44	
90:10 Cu-Ni	0,63	-	
6061 Alumínio	1,6	-	
Aço carbono	3,8	-	Água do mar parada
AISI 304	0,165	18	
Zircadyne® 702 Zirconium UNS R60702	0,02	-	
SAE 1006	1,374	-	

Para avaliação da resistência a corrosão por pite é necessário a análise das curvas de polarização utilizando o modelo de Tafel, onde é levado em consideração a inclinação das curvas anódicas e catódicas. Assim, podem-se obter valores das correntes de corrosão, potencial de corrosão e resistência da polarização através de curvas de polarização (Pereira et al ,2014).

As curvas de polarização são obtidas a partir da técnica potenciodinâmica, técnica essa bastante utilizada devido a sua simplicidade. A curva de polarização é obtida com o metal dentro da solução de ensaio, na direção anódica, a partir de um potencial de corrosão (E^*) com velocidade de varrimento padronizada. Como o metal é passivo, a densidade de corrente inicial é pequena (ordem de grandeza 10^{-6} a 10^{-5} A/cm²) e a mesma varia pouco com o aumento do potencial. Quando atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente, conforme ilustrado abaixo (Wolyneec, 2003). A curva de polarização ilustrada abaixo tem na abscissa y o potencial (E) e na abscissa x densidade de corrente.

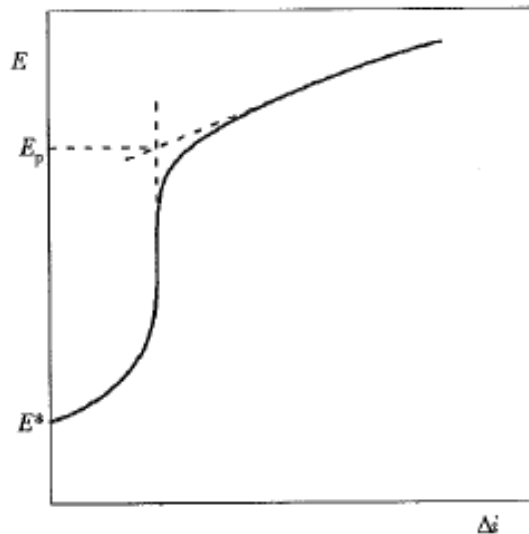


Figura 3: Curva de polarização (Wolyneec, 2003)

O potencial de pite (E_p) é considerado, normalmente, como sendo a intersecção da reta definida pela curva antes do aumento brusco da densidade de corrente com a reta definida pela curva após esse aumento (Wolyneec, 2003).

As reações eletroquímicas que podem ocorrer na interface entre o metal e a solução circundante dependem do potencial de eletrodo a que a superfície do metal está submetida e o estudo destas reações pode ser feito através da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada nas reações eletroquímicas (anódicas e catódicas) que se desenvolvem. Assim o estudo das reações eletroquímicas de um determinado aço pode ser avaliado mediante as curvas de polarização que são obtidas a partir da varredura contínua de potencial e registro da corrente (Magnabosco, 2001).

Na figura abaixo, é apresentado um esquema típico de curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido, onde é apresentado duas regiões, catódica e anódica, sendo que esta última pode ser dividida em três regiões: ativa, passiva e transpassiva.

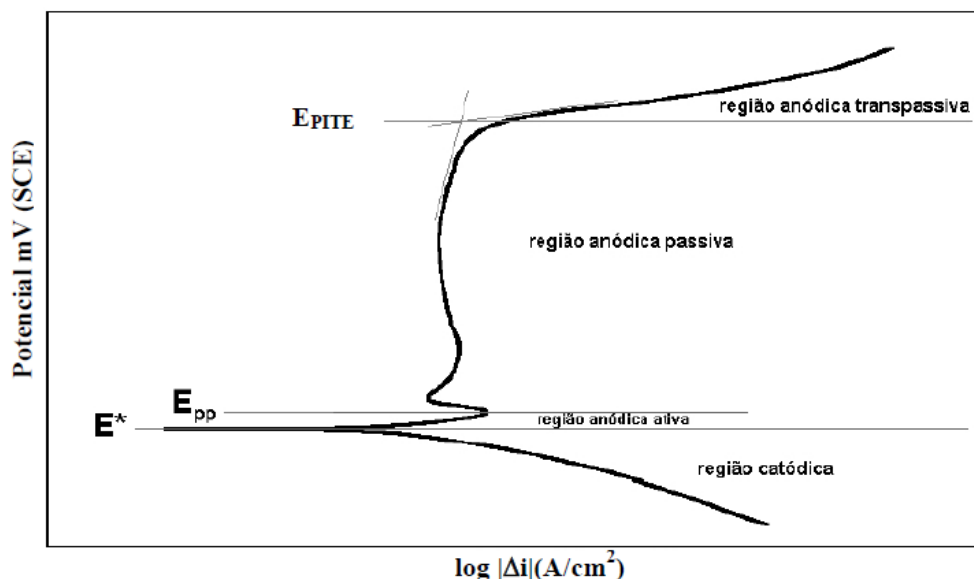


Figura 4: Esquema de curva de polarização anódica. E* - potencial de corrosão; E_{pp} – Potencial de passivação; E_{pite} – potencial de ruptura da película passiva (Andrade, 2016)

As regiões apresentadas na figura 5 é melhor descrita abaixo segundo Andrade, 2016.

- Região catódica: Potencial abaixo do potencial de corrosão, ocorrendo nessa região baixa taxa de dissolução devido à predominância de reações catódicas, como por exemplo evolução de hidrogênio ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$). Com o aumento do potencial há reversão de corrente no potencial de corrosão e consequente início da região anódica.
- Região anódica ativa: a densidade de corrente aumenta com o aumento do potencial, iniciando o processo corrosivo ou dissolução anódica. Em alguns materiais como aços inoxidáveis ao atingir o valor máximo de corrente há formação de películas aderentes ou atinge determinado equilíbrio (metal-íon, metal-óxido ou metal hidróxido). Com a redução da densidade de corrente se inicia a região anódica passiva.
- Corrente anódica passiva: Nesta região a taxa de corrosão é baixa devido a baixa densidade de corrente. Essa região ocorre nos aços inoxidáveis, pois este tipo de aço forma uma fina película protetora bastante aderente à sua superfície e com capacidade de regeneração.
- Região transpassiva: Com o contínuo aumento do potencial há um consequente aumento da densidade de corrente o que gera desestabilização das películas ou do

equilíbrio formado na região passiva. Como exemplo, nos aços inoxidáveis, por exemplo, as películas formadas por C_2O_3 podem dissolver na forma de íons cromato CrO_4^{-2} , podendo ainda ocorrer evolução de oxigênio.

A região anódica passiva pode ser prematuramente danificada, ocasionando a corrosão por pite. Numa curva de polarização, a ocorrência do pite gera um grande aumento de corrente, sendo o potencial que isto acontece, potencial de pite E_{pite} . Quanto mais elevado for esse potencial maior a resistência do aço a corrosão por pite (Magnabosco, 2001).

Para comparação dos aços inox aço inoxidável austenítico (UNS S31603) e super-duplex (UNS S32760) em diferentes meios salinos, foram levantadas curvas anódicas através da polarização potenciodinâmica, para obtenção dos valores de potencial de corrosão por pite. Nos itens a seguir, a metodologia adotada e os resultados obtidos de teste.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para atender ao dimensional da célula eletroquímica, para utilização dos catódos eletroquímicos, foram usinados tarugos para obtenção de discos com dimensionais finais: diâmetro 14 mm e espessura de 8 mm. Os discos passaram por um processo de lixamento e polimento utilizando as lixas de mesh 80, 120 e 220 nesta sequência. O lixamento é realizado a modo de se obter reprodutibilidade na natureza da superfície da amostra. (Ramanathan, 2011)

A limpeza dos discos foi realizada com água corrente e em seguida álcool etílico e jato de ar quente, conforme norma ASTM G5.

A tabela 2 abaixo, apresenta os dados de composição química dos tarugos de aço inoxidável austenítico (UNS S31603) e super-duplex (UNS S32760), realizado através do aparelho espectrômetria de emissão óptica (marca ARL - modelo 3460).

Tabela 2 – Análise química dos materiais testados (% em peso).

Aço	%C	%Si	%P	%Mn	%Mo	%Ni	%Cr	%Cu	%N	%Nb
UNS S31603	0,018	0,388	0,029	1,440	2,102	10,246	16,397	0,228	0,078	0,018
UNS S32760	0,019	0,406	0,023	0,561	3,660	6,796	25,022	0,518	0,226	0,033

A célula eletroquímica utilizada consta de três eletrodos, conforme apresentado na figura 5, sendo o eletrodo auxiliar de Zircônio, e o de referência é o prata/cloreto de prata (G/AGCC).

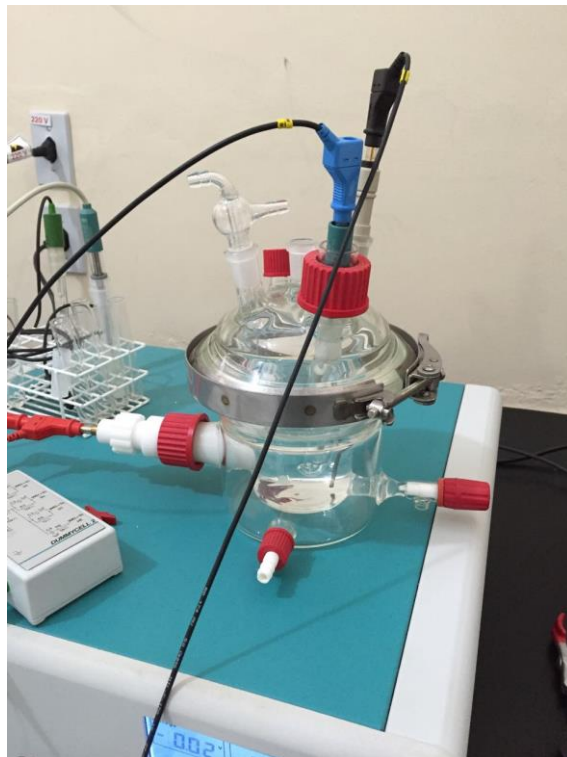


Figura 5: Foto da célula eletroquímica utilizada no experimento. Fonte: Próprio autor

O eletrólito utilizado foram soluções de NaCl, em concentração em peso de 3,5% e 1,5%. Abaixo uma tabela resumo dos corpos de provas e condição ambiente.

Tabela 3 – Corpos de prova versus condições de teste.

Eletrodo	Material	Dimensional	Temperatura	Fluido	Concentração do sal	Condição
1	Super duplex	d=14mm/a=8mm	25°C	água + sal	3,50%	imerso
2	austenítico	d=14mm/a=8mm	25°C	água + sal	3,50%	imerso
3	austenítico	d=14mm/a=8mm	25°C	água + sal	1,50%	imerso
3	Super duplex	d=14mm/a=8mm	25°C	água + sal	1,50%	imerso

Os ensaios foram conduzidos utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab da marca Metrohm[®], modelo PGSTAT 302N, conectado a um computador controlado pelo programa NOVA[®] de mesmo fabricante.

Inicialmente foi determinado o potencial de corrosão durante 1800s e após obtenção desse valor, iniciou-se a polarização anódica a uma taxa de varredura de 1mVs^{-1} . (BO Deng et al,2008)

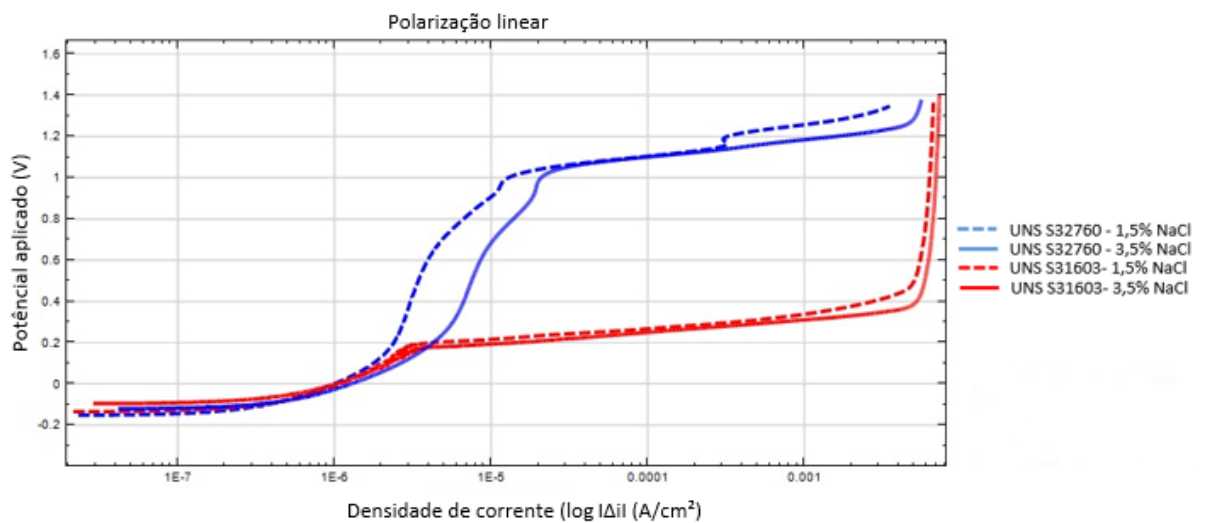


Figura 6: Curva de polarização linear. Fonte: Próprio autor

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para avaliação da resistência a corrosão, em uma primeira etapa, os eletrodos de aço inoxidável austenítico (UNS S31603) e super-duplex (UNS S32760) foram submetidos a solução salina de 1,5% e 3,5% de concentração de sal (em peso). As curvas de polarização potenciodinâmicas, para ambos os materiais estão apresentadas na figura 6.

Comparando as curvas anódicas obtidas para o super-duplex (em azul) e do aço inox (em vermelho), nota-se que a corrosão no aço inox em meio salino tende ser mais agressivo devido à corrente alcançada, mas a taxa de corrosão final dependerá também do lado catódico, visto que houve a passivação do metal em uma densidade de corrente superior à do aço-super duplex. Adicionalmente, a corrosão do aço inox ocorre em um potencial inferior ao do super-duplex, indicando que este último é uma liga mais resistente a corrosão.

Analisando as curvas anódicas obtidas para o aço inox, para a concentração de cloreto de sal de 1,5% (linha vermelha tracejada) e 3,5% (linha vermelha contínua), observa-se que não houve significativa alteração da resistência a corrosão do metal supracitado em ambas as concentrações de sal. O meio salino a 1,5% é levemente menos agressivo do que o meio a 3,5%.

Analisando as curvas anódicas obtidas para o super-duplex, para a concentração de cloreto de sódio de 1,5% (linha azul tracejada) e 3,5% (linha azul contínua), observa-se que ocorreu passivação do metal em meio salino a 1,5% em uma densidade de corrente menor, indicando menor agressividade do meio no aço supracitado. Adicionalmente é observado o deslocamento da curva azul contínua para direita, indicando uma densidade de corrente mais elevada e conseqüentemente, maior taxa de corrosão do material.

Nota-se que no aço super-duplex em meio salino de 1,5%, ocorre uma leve repassivação do aço antes de continuar o processo corrosivo em um potencial mais elevado.

Em 2008, A.M do Nascimento et al, obteve a curva de polarização potenciodinâmica para o aço duplex ASTM A890 3A, de PRE 36, em meio salino de 3,5%, em peso, de NaCl, e o resultado obtido de potencial de corrosão foi de aproximadamente 1,1V. Comparando com o resultado de teste obtido com o aço super-duplex (UNS S32760), de PRE 40,77, no qual foi encontrado o potencial de corrosão de aproximadamente 1,1V, mostra que o método utilizado neste trabalho está coerente com testes já realizados anteriormente.

4 CONCLUSÕES

O aço super-duplex (UNS S32760), apresenta maior resistência em meio salino do que o aço inoxidável austenítico (UNS S31603). Esse comportamento é o esperado visto que o PRE do aço duplex é superior ao do aço inox, 40,77 e 25,28, respectivamente. Tanto para o aço super-duplex quanto para o aço inoxidável austenítico, não houve diferença em relação resistência a corrosão, visto que o potencial de corrosão obtido não apresentou variação significativa.



FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC

**CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA DE
SOLDAGEM**

O que indica que o PRE pode ser utilizado como uma boa referência para seleção e aplicação de outros materiais no mesmo meio, evitando custos com ensaios e testes futuros.

**COMPARATIVE STUDY OF RESISTANCE TO STAINLESS STEEL CORROSION
AND SUPER DUPLEX WITH APPLICATION IN INJECTION HOSES IN PETROLEUM
WELLS**

Rodrigo Britto Pimenta

Ivo Andrei Lima

ABSTRACT

Austenitic and super duplex steels are widely used in severe working conditions and subject to corrosive environments. This work determined the electrochemical properties and compared the resistance to alveolar corrosion (pitting) between austenitic steel 316L and super duplex steel 32760, in aqueous saline with 1.5% and 3.5% sodium chloride concentrations, in Weight. The choice of 3.5% is related to its concentration in sea water and to 1.5% for comparison. The electrochemical properties were verified using open circuit polarization curves (OCP) to verify corrosion potential. As a result, duplex steel is more resistant to corrosion than austenitic stainless steel, a fact indicated by the higher corrosion potential value found.

Keywords: Corrosion resistance. Austenitic steel. super duplex steel. Polarization curves. Alveolar corrosion.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM G5. West Conshohocken, 2014;



FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC

**CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA DE
SOLDAGEM**

ANDRADE, A.S.V. Influência da Temperatura na Resistência a Corrosão por Pite no Aço UNS S32750 EM Solução 3,5% m/v NaCl. Dissertação (Bacharel em Engenharia Química) – Instituto Federal da Bahia (IFBA), Simões Filho, 2016.

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P. Ciência e Engenharia dos Materiais. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

BO Deng; YIMING Jiang; JIA Gong; CHENG, Zhong; JUAN Gao; JIN Li. Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions. Material and Design, Shanghai, 2008.

CATÁLOGO: ATI ALLEGHENY LUDLUM: ATI AL-6XN Alloy. Pittsburgh. 2010.

GIRÃO, I.F. Caracterização da resistência a corrosão por Pite do Aço UNS S31803 Após Soldagem., São Bernado do Campo, 2008.

MANOBOSCO, Rodrigo. Influência da Microestrutura no Comportamento Eletroquímico do Aço Inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). Dissertação (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

NASCIMENTO, A.M, Lerardi, M.C.R, KINA, A.Y, TAVARES, S.S.M., Pitting corrosion resistance of cast duplex stainless steels in 3.5%NaCl solution. P.1738 Graduação em Engenharia metalúrgica – Universidade federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2008.

PARDAL, J.M.:TAVARES, S.S.M.:PONZIO.E.A. Uma Revisão da Resistência a corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex. Revista Virtual de Química. Niterói, 2013, v.5, n.4, p. 658-677.

PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, São Paulo:IPT, 1993.



FACULDADE DE TECNOLOGIA SENAI CIMATEC

**CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA DE
SOLDAGEM**

PEREIRA, Gustavo Balderramas Hulpan. Influência do grau de deformação na cinética de precipitação de fases intermetálicas dos aços inoxidáveis Duplex UNS S31803 e Lean Duplex UNS S32304. P.65 Graduação em Engenharia metalúrgica – Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

RAMANATHAN, Lalgudi V. Corrosão e seu controle. São Paulo: Hemus, 2011.

SEDRIKS, A.J. Corrosion of Stainless Steel, 2nd ed., New York: Jhon Wiley & Sons, 1986.

SILVA, A.L.V.V, MEI, P.R, Aços e Ligas Especiais, 3ª ed., São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2010.

WOLYNEC, Stephan. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão. São Paulo: EDUSP, 2003.