

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

COMPORTAMENTO À CORROSÃO E À CORROSÃO SOB TENSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX AISI 318 EM MEIO CONTENDO CLORETO, CO₂ E pH4

Maiquel A. da Rosa¹, Taíse M. Manhabosco², Roberto M. Schroeder³, Iduvirges L. Muller⁴

Abstract

Corrosion and stress corrosion cracking behavior of duplex stainless steel in aqueous chloride at pH 4 at room temperature, in anodic and cathodic potentials was studied. It was determined the yield strength in air and in NaCl solution, applying or not potential, to verify the behavior of duplex stainless steels alloys. These tests are "preliminary" tests, it is important later, to determine the susceptibility of materials to fatigue and corrosion fatigue, since we provide important mechanical properties such as yield strength and elongation of the material.

A tensile test is proposed in this work and it was done for the alloy duplex stainless steel AISI 318. In case of a ductile alloy, the tests showed a tensile behavior in air with significant elongation and reduction of the area. In tensile tests with application of cathodic potential, there were features of brittle fracture in strain levels than those seen in the air because of the likely involvement of hydrogen in the collapse process. In tensile tests with application of anodic potential, corresponding to the zone of duplex passivation, there were no significant changes in elongation, but in potential higher, than the passive region, a significant decrease in elongation was observed, because of the anodic steel dissolution due to pitting corrosion.

Resumo

Foi estudado o comportamento à corrosão e à corrosão sob tensão do aço inoxidável duplex em meio aquoso contendo cloreto em pH4, à temperatura ambiente, em potenciais anódicos e catódicos. Determinou-se a curva de tração ao ar e em solução de NaCl, aplicando ou não potencial, para verificar o comportamento das ligas de aços inoxidáveis duplex. Estes testes são ensaios "preliminares" importantes para posteriormente determinar a susceptibilidade desses materiais à fadiga e à corrosão fadiga, uma vez que nos fornecem importantes propriedades mecânicas, tal como a tensão de escoamento e alongamento do material.

Este ensaio de tração é o proposto neste trabalho, feito para a liga de aço inoxidável duplex AISI 318. Tratando-se de uma liga dúctil, esses ensaios apresentaram um comportamento em tração ao ar com alongamento e redução de área consideráveis. Nos ensaios de tração com aplicação de potenciais catódicos, observaram-se fraturas de características frágeis em deformações menores que as observadas ao ar, devido à provável participação do hidrogênio no processo de ruptura. Nos ensaios de tração com aplicação de potenciais anódicos, correspondentes à zona de passivação do duplex, não ocorreram

¹ Engenheiro Metalúrgico - Pesquisador - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

² Dra - Professora - Universidade Federal de Ouro Preto

³ Dr - Pesquisador - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

⁴ Dra - Professora - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

mudanças consideráveis do alongamento, porém, em potencial superior ao da região de passivação, observou-se importante decréscimo do alongamento máximo, proveniente da dissolução anódica do aço devido à corrosão por pites.

Palavras-chave: corrosão sob tensão, polarização, aço duplex.

Introdução

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis denominados “duplex” vem resultando, nos últimos anos na sua crescente utilização, principalmente em aplicações industriais, que exigem maior resistência à corrosão, maior resistência a oxidação e tenacidade adequada, dos que as apresentadas pelos aços inoxidáveis austeníticos. Também apresentam melhor resistência à corrosão localizada (pites) e melhor resistência ao trincamento por corrosão sob tensão (1,2). A principal característica dos aços inoxidáveis duplex está em sua estrutura bifásica constituída de ferrita e austenita, determinada, sobretudo pelos teores de ferro cromo e níquel. Dentre as diversas aplicações dos aços inoxidáveis duplex, como material estrutural, podemos citar a utilização como material alternativo para revestir aços convencionais utilizados em alimentadores (“risers”) na extração do petróleo. Essas tubulações sofrem ação de esforços estáticos como seu próprio peso, e esforços cíclicos como movimento de marés que, quando associados ao meio corrosivo (água do mar do lado externo e produtos contendo cloretos, gás carbônico e possivelmente bactérias do lado interno), reduzem o limite de fadiga a valores bastante baixos, conduzindo, entre outras formas de corrosão, à corrosão fadiga, podendo colocar toda a estrutura em riscos de sofrer falhas por esse processo.

A água do mar e os elementos que acompanham o petróleo são eletrólitos sabidamente agressivos, com diversos sais e gases dissolvidos, podendo, através de processos corrosivos como: corrosão generalizada, corrosão localizadas ou ainda corrosão por frestas, causar dissolução anódica. Um dos meios mais utilizados para proteção contra corrosão em meios agressivos é a aplicação de potenciais catódicos, porém, uma das reações catódicas é a redução do hidrogênio a gás, podendo causar o ingresso deste elemento (H) no aço, que juntamente com as tensões cíclicas poderiam levar o material à ruptura(2).

O presente estudo teve a finalidade de conhecer a resistência a todo conjunto de fatores que possam reduzir ou comprometer o desempenho da liga de aço inoxidável duplex AISI 318 na presença de meio aquoso contendo 115.000 ppm de íons cloreto e pH 4, com e sem a aplicação de potenciais anódicos e catódicos.

Metodologia

O material utilizado neste estudo foi o aço inoxidável duplex AISI 318 com composição química mostrado na tabela 1. Este material passou pelo processo de laminação até adquirir o formato de barras de 1000 mm de comprimento por 16 mm de diâmetro, posteriormente sofreu tratamento térmico de normalização. As microestruturas, após tratamento térmico, das orientações, longitudinal e transversal, podem ser observadas na figura 1(a) e (b), respectivamente.

Curvas de polarização potenciodinâmica foram obtidas com um potenciostato EG&G Princeton Applied Research Modelo 273, com velocidade de varredura de potencial igual a 1mV/s, utilizou-se platina como contra-eletrodo, eletrodo de referência de calomelano

saturado (ECS), e solução de NaCl contendo 115.000 ppm e pH 4 ajustado com a adição de ácido acético, saturada de CO₂ durante todo o ensaio. Os corpos de prova foram preparados com lixas de SiC até a granulometria 1000, montados em resina epóxi, conectados à parte traseira através de um fio de cobre. A determinação das curvas de polarização iniciaram com 50mV abaixo e acima do potencial de circuito aberto para as curvas anódicas e catódicas, respectivamente.

Nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação, a velocidade utilizada foi de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, até a ruptura do corpo de prova. Os corpos de prova foram usinados segundo os procedimentos da norma NACE TM0177-90(6), conforme ilustrado na figura 2, e lixados até a granulometria 600 com a finalidade de remover as marcas de usinagem.

Foram realizados ensaios de tração com baixa taxa de deformação ao ar e em solução saturada por CO₂ contendo 115.000 ppm e pH4, sem e com a aplicação de potenciais. Para este último caso, utilizaram-se resultados das curvas de polarização na escolha dos potenciais catódicos e anódicos a serem aplicados.

Utilizou-se uma célula eletroquímica composta de três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado, um contra eletrodo de platina e o corpo de prova (eletrodo de trabalho). Na caracterização física das amostras, após ruptura dos corpos de prova, empregou-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM 5800, operando a 25 kV e um microscópio óptico Leica DMR.

Resultados e Discussão

A curva de polarização do aço duplex, conforme figura 3, indica, através da extrapolação das retas de Taffel (1), o valor de aproximadamente $-300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ para o potencial de corrosão e uma zona de passivação entre os potenciais de $-100 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ e $1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, muito superior à zona de passivação apresentada pelo aço inox austenítico (4).

Nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação com aplicação de potenciais catódico, é possível observar, conforme figura 4, que o aço duplex sofre forte influência da aplicação desses potenciais catódico sobre o alongamento máximo registrado no ensaio de baixa taxa de deformação, ao contrário dos aços com estrutura integralmente austenítica que são praticamente imune à fragilização pelo hidrogênio.

Provavelmente a fase ferrita, que é susceptível a esse tipo de fragilização compromete a integridade de todo o aço. Esse comportamento foi evidenciado por Wen-Ta Tsai et al. (5), onde somente a fase ferrita (α), fragiliza, permanecendo a fase austenita (γ) inalterada.

Os testes desses autores foram realizados em uma solução aquosa a 26% de NaCl com pH2 em 90°C.

Na temperatura ambiente pode-se definir como potencial catódico de segurança o valor de aproximadamente $-750 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, conforme figura 3. Desta forma, em casos de onde haja tensões e meios contendo cloretos, deve-se evitar proteção catódica com potenciais inferiores a esse, sob o risco de provável fragilização por hidrogênio do aço.

Observando-se as curvas de polarização catódica, figura 3 pode-se constatar que o potencial de $-750 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ corresponde ao início da reta associada a redução de hidrogênio sobre o aço duplex, ou seja, quando o processo catódico começa a prevalecer pela redução desse íon.

Os ensaios de tração com baixas taxas de deformação, realizados com aplicação de potenciais anódicos, figura 5, que correspondem à zona passiva do aço na curva de polarização (figura 3), não causaram, consideravelmente, nenhum tipo de alteração nas propriedades mecânicas, em comparação à curva realizada ao ar para o aço duplex. Somente no potencial de

1100mV_{ECS}, que corresponde ao potencial de pite desse aço (figura 3) é que se detectou alteração no comportamento em tração mostrando uma redução importante no alongamento máximo, logo após o início de deformação plástica. No entanto a observação da morfologia do corpo de prova após ensaio caracterizou um ataque tipo pite, não apresentando fissuras típicas de corrosão sob tensão (figura 6).

Os resultados parecem indicar que a fase austenita, presente no aço, não sofreu corrosão sob tensão à temperatura ambiente em presença de cloretos. Pode-se afirmar então que em potenciais anódicos o aço duplex é praticamente imune ao processo de corrosão sob tensão, mas sendo deteriorado por corrosão por pites se potenciais da ordem de 1.100mV_{ECS} ou maiores forem aplicados. Cabe salientar que esses valores de potenciais estão muito afastados do potencial do corrosão aço duplex (E_{corr} -300mV_{ECS}) sendo pouco provável que sejam atingidos em aplicações práticas tornando o aço duplex um material de alta resistência à corrosão à temperatura ambiente mesmo na presença de tensões.

Conclusões

A liga de aço inoxidável duplex, AISI 318, em solução salina contendo 115.000 ppm de íons cloreto, pH4 e CO₂, apresentou uma grande amplitude na zona de passivação anódica.

A suscetibilidade do AISI 318 à corrosão sob tensão é fortemente dependente do potencial aplicado. Nos potenciais intermediários entre, -300mV_{ECS} e 1.000mV_{ECS}, não foi observada a influência do meio nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação. No entanto, em potenciais, maiores que o potencial de pite e menores que os limites catódicos citados, ocorreram reduções drásticas no alongamento total. No lado anódico essa redução foi causada por dissolução em função do potencial aplicado ter superado o potencial de pite para esse sistema, e no catódico pela presença de microtrincas geradas, provavelmente, por um processo de fragilização pelo hidrogênio.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável duplex AISI 318, realizada por espectrometria de emissão atômica.

Elemento	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	S	P	Nb
Percentual em massa (%)	0,02	0,43	1,51	5,43	22,76	2,81	0,157	0,0008	0,024	0,02

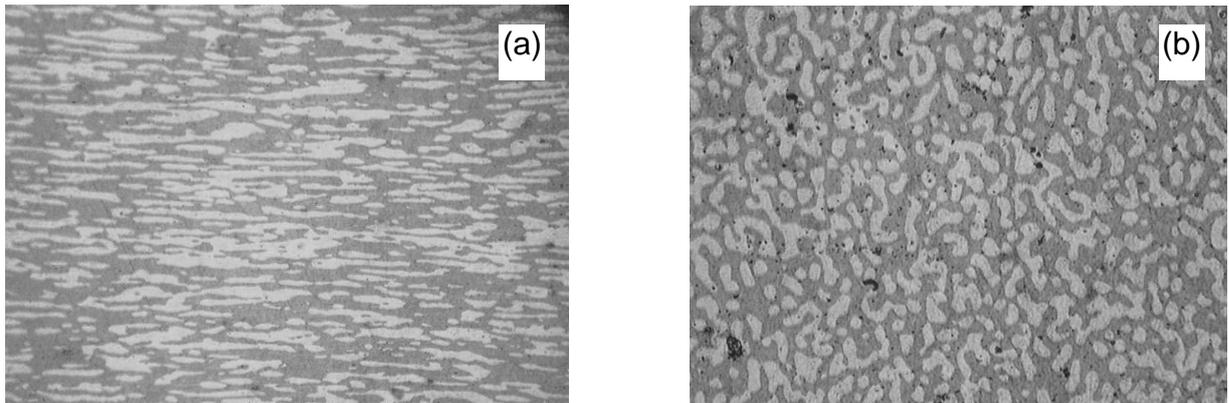


Figura 1. Micrografia do aço inoxidável duplex AISI 318, microestruturas apresentadas após corte longitudinal (a), e transversal (b). Regiões claras e escuras representam as fases austenita e ferrita respectivamente.

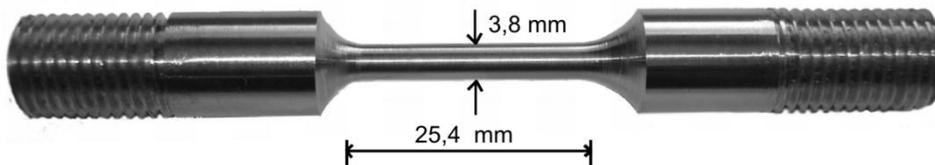


Figura 2. Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração, segundo a norma NACE TM0177-90(6).

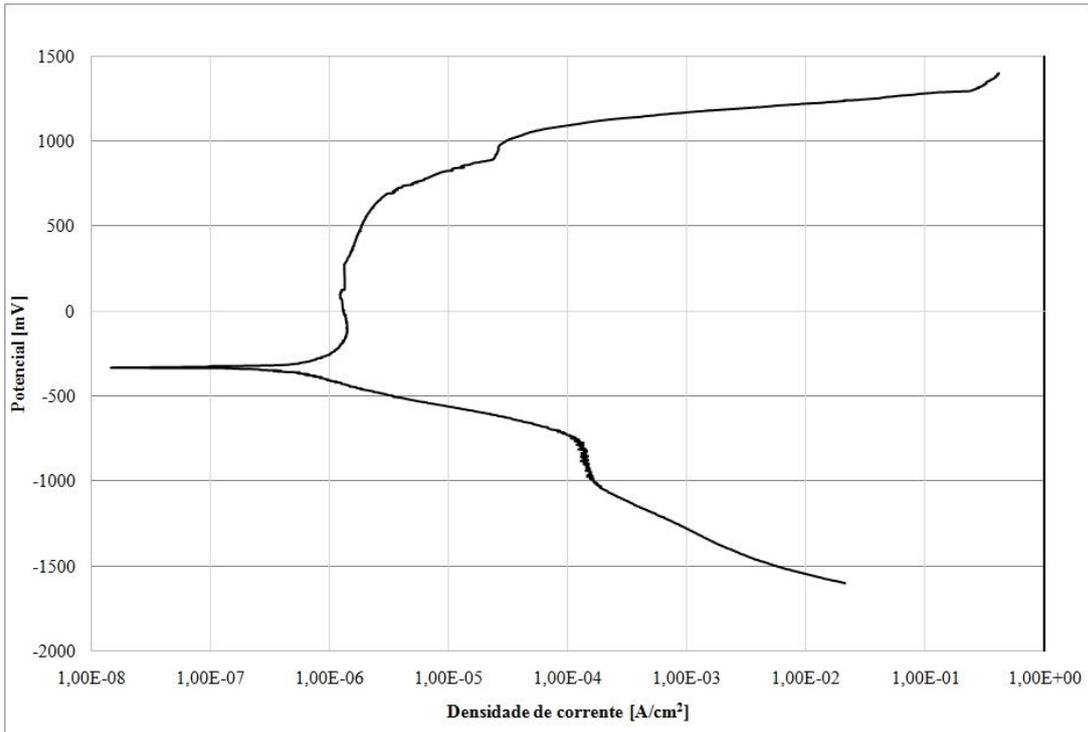


Figura 3. Curvas de polarização do aço inoxidável duplex, AISI 318.

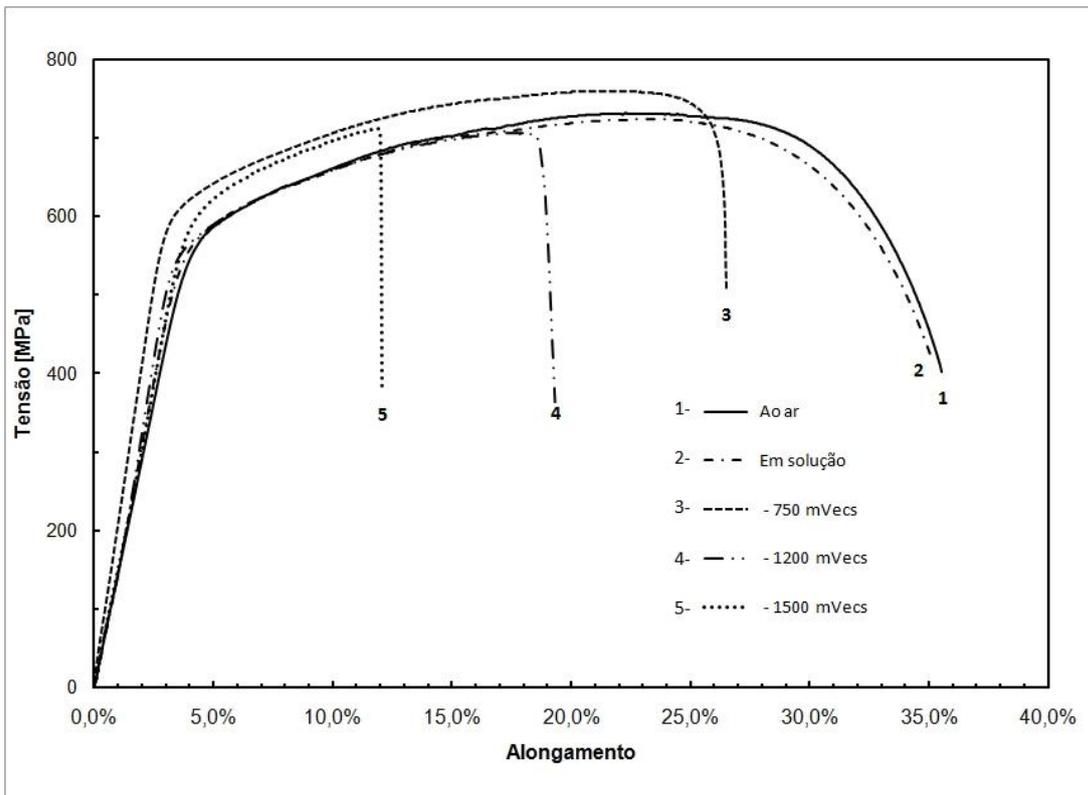


Figura 4. Efeito do potencial catódico aplicado nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação do AISI 318, velocidade de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

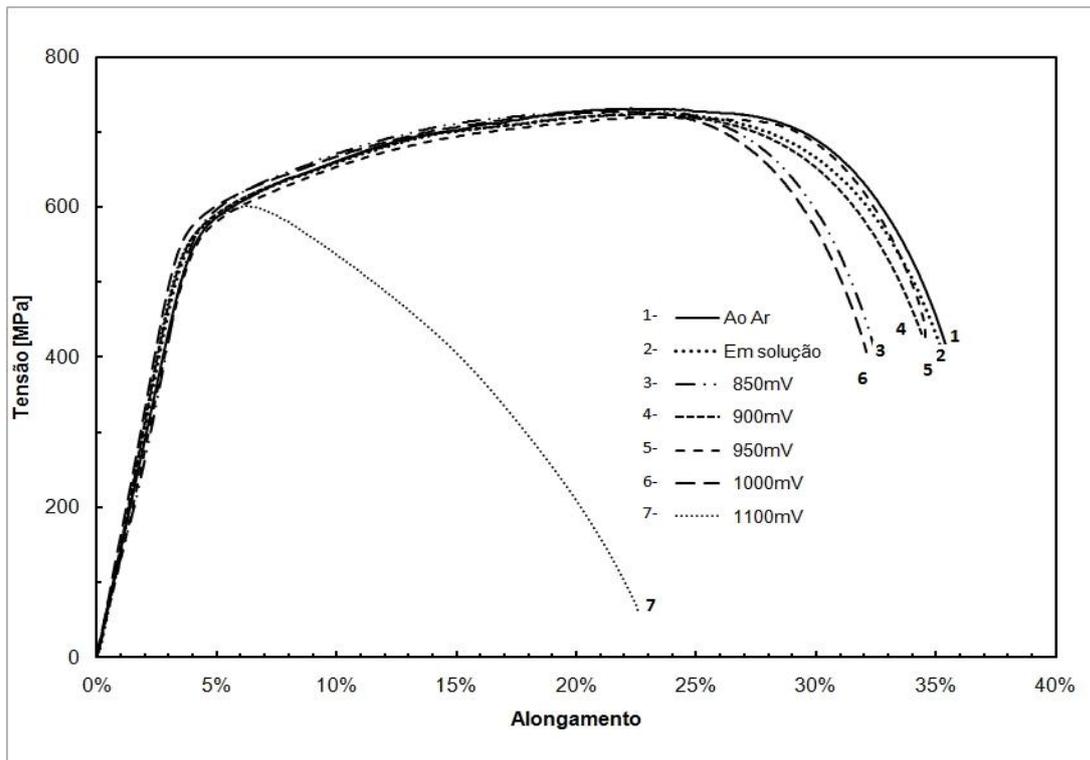


Figura 5. Efeito do potencial anódico aplicado nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação do AISI 318, velocidade de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Referências bibliográficas

- [1] CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. 7.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, 2002.
- [2] SHREIR, L. L. et al. **Corrosion**: Metal/environmental reactions. 3.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. v.1.
- [3] SHREIR, L. L. et al. **Corrosion**: Corrosion control. 3.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. v.2.
- [4] WEN-TA TSAI.; SHYAN-LIANG CHOU. Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution. **Corrosion Science**, Oxford, v. 42, n. 10, p. 1741-1762, Oct. 2000.
- [5] WEN-TA TSAI.; MING-SHAN CHEN. Stress corrosion cracking behavior of 2205duplex stainless steel in concentrated NaCl solution. **Corrosion Science**, Oxford, v. 42, n. 3, p. 545-559, Mar. 2000.
- [6] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. TM0177-90, n. 53040: Standart Test Method. Houston, 1990. 22 p.