

AÇOS INOXIDÁVEIS APLICADOS NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA: ESTUDO COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Leonardo Augusto Luiz¹

Sérgio Luiz Henke¹

Bruna Corina Emanuely Schibicheski Kurelo²

Gelson Biscaia de Souza²

Juliano de Andrade³

Cláudia Eliana Bruno Marino¹

Resumo

O objetivo deste estudo foi analisar comparativamente a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis UNS S41426 (martensítico), AISI 444 (ferrítico), UNS S31254 (austenítico) e UNS S32205 (duplex), em solução de 3,5% NaCl por voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os aços inoxidáveis duplex, austenítico e ferrítico se apresentaram estáveis e com valores elevados de resistência à polarização, enquanto o aço martensítico se apresentou suscetível a dissolução e repassivação em solução salina ao longo de 30 dias, conforme medidas de EIE e potencial de circuito aberto. O aço duplex exibiu maior resistência à quebra do filme de passivação, seguido do austenítico, ferrítico e martensítico, além deste apresentar maior densidade de pites em sua superfície, o que foi revelado por microscopia eletrônica de varredura após medidas de VC. Esses resultados apontam que Cr, Mo e N atuam de forma sinérgica na proteção, formação e repassivação do filme de óxido de cromo. Por fim, é ressaltada a importância dos aços inoxidáveis ferríticos e duplex, em que mesmo com menor teor de Ni é possível obter aços de resistência à corrosão superior ou equivalente aos tão comerciais austeníticos.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis; Elementos de liga; Técnicas eletroquímicas; Resistência à corrosão.

STAINLESS STEELS APPLIED IN THE PETROCHEMICAL INDUSTRY: A COMPARATIVE STUDY OF CORROSION RESISTANCE USING ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

Abstract

The objective of this study was to analyze comparatively the corrosion resistance of UNS S41426 (martensitic), AISI 444 (ferritic), UNS S31254 (austenitic) and UNS S32205 (duplex) stainless steel (SS) in NaCl 3.5 wt%. The duplex, austenitic and ferritic SS showed a stable behaviour and high values of polarization resistance, while the martensitic SS was unstable in saline solution along 30 days of immersion, which was obtained by electrochemical impedance spectroscopy and open circuit potential. The duplex SS exhibited the more anodic passivity breakdown potential, followed by the austenitic, ferritic and more susceptible to corrosion, the martensitic SS, in addition presents a larger amount and size of pits, which was obtained by scanning electron microscopy after cyclic voltammetry. These data show that Cr, Mo and N acts synergistically in the protection, formation and repassivation of the chromium oxide film. Lastly, the importance of duplex and ferritic stainless steel is emphasized, in which is possible to obtain steels with superior or equivalent corrosion resistance than the commercial austenitic, using lower Ni content.

Keywords: Stainless steel; Alloying elements; Electrochemical methods; Corrosion resistance.

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, Brasil. E-mail: leonardoal2012@gmail.com

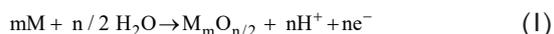
²Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Ponta Grossa, PR, Brasil.

³Laboratório de Corrosão, Institutos Lactec, Curitiba, PR, Brasil.



I INTRODUÇÃO

Cerca de 20% da produção mundial de aço é perdida devido à corrosão, e além disso, aproximadamente 1% a 5% do produto interno bruto (PIB) dos países é utilizado com gastos provenientes de efeitos corrosivos [1]. Os equipamentos para aplicação na indústria petroquímica, em especial, estão sujeitos a diferentes formas de corrosão. Dentre os principais mecanismos, se tem a ação de íons cloreto provenientes da água do mar, corrosão sob tensão em equipamentos submetidos a cargas mecânicas, ação corrosiva de ácido sulfúrico e dióxido de carbono na extração do petróleo e corrosão microbiológica, devido a microrganismos existentes no oceano [2,3]. A combinação dos fatores mencionados e a importância econômica mundial apresentada por esta indústria, motivam o desenvolvimento de tecnologias que reduzam ou inibam a corrosão nesses meios altamente agressivos, assim como também o desenvolvimento de materiais com elevada resistência à corrosão, como os aços inoxidáveis [2,3]. Estas ligas Fe – Cr e Fe – Cr – Ni possuem um mecanismo chamado de passivação, ou seja, a formação de um filme, na ordem de nanômetros, de óxido protetor na superfície do material, o qual confere propriedades de resistência à corrosão em diferentes meios. Isso se deve, principalmente, à presença do teor de Cr acima de 10,5% em solução sólida, de forma que este sofre uma oxidação controlada, formando um filme passivo de óxido de cromo. Em soluções aquosas, o mecanismo de formação deste filme está ligado principalmente a desprotonação da água e de hidróxidos, como na Reação 1, em que M é um metal capaz de formar óxidos [4].



Além disso, os aços inoxidáveis podem ser separados em diferentes grupos, como: austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecidos por precipitação. Cada um destes grupos apresenta propriedades mecânicas e de resistência à corrosão únicas, devido às diferentes microestruturas e composições químicas apresentadas por estes materiais. Portanto, propriedades como resistência, crescimento, durabilidade e estabilidade do filme de óxido são influenciadas por outros elementos além do Cr, como Ni, N e Mo por exemplo [4]. Da mesma forma, a microestrutura e tamanho de grão podem influenciar na estabilidade do filme de Cr_2O_3 dos aços inoxidáveis [5,6]. A adição de Mo em aços inoxidáveis é comprovadamente benéfica, aumentando a estabilidade do filme passivo, porém, os mecanismos envolvidos ainda são tema de debate. Estudos apontam mecanismos em que o Mo auxilia no crescimento do filme através da desprotonação de hidróxidos, enriquecendo a interface metal/filme passivo com oxigênio e facilitando a formação de Cr_2O_3 [7]. Outro mecanismo proposto, é o impedimento da ação de íons agressivos pelo Mo através da formação de molibdatos, os quais atuam como uma barreira protetora

e aumentando a estabilidade do óxido de cromo [7,8]. Por outro lado, a influência do N está relacionada aos mecanismos provenientes da formação de amônia e amônio, em que estes atuam como barreira físico-química à passagem de íons agressivos, mantendo a estabilidade do filme passivo. Além disso, estes dois compostos inibem a nucleação e crescimento de pites. O Mo e N ainda possuem mecanismos sinérgicos, em que a presença de amônia aumenta o pH da solução, promovendo a formação de molibdatos. Já a adição de Ni foi estudada em conjunto com a influência de outros elementos de liga, sendo encontrado em quantidades mínimas no filme passivo em seu estado metálico [7-9]. Elementos como manganês, enxofre e carbono, tendem a ter um efeito negativo na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, formando o sulfeto de manganês e carbonetos de cromo, os quais geram regiões preferenciais para nucleação de pites [4]. Para evitar a sensibilização do aço inoxidável através da precipitação destes carbonetos, elementos estabilizadores como Ti, W, V e Nb podem ser adicionados, visto que possuem maior afinidade química com o C quando comparado ao Cr [4]. Metalurgicamente, os elementos de liga possuem diferentes influências nos aços inoxidáveis, sendo separados em estabilizadores da ferrita (Cr, Mo, Si e Nb) e estabilizadores da austenita (Ni, N, C e Mn) [10]. Assim, são agrupados em expressões em função de seu efeito ferritizante, denominado de cromo equivalente ($Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%N$) e austenitizante, denominado de níquel equivalente ($Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30(\%C + \%N)$). Desta forma, são elementos de liga de elevada importância para obtenção da microestrutura adequada durante a produção de aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex [4,10,11]. Teores excessivos de Cr e Mo podem ainda levar a precipitação de fases deletérias como σ e χ , dando origem a regiões susceptíveis à corrosão localizada. Isto se torna mais crítico em peças soldadas e tratadas termicamente, pois podem promover a segregação do Cr e Mo, facilitando a formação destas fases prejudiciais a resistência mecânica e à corrosão dos aços inoxidáveis [4,11]. O teor de níquel pode ainda melhorar a tenacidade e a resistência à quente dos aços inoxidáveis, enquanto o N retarda a formação da fase σ . Já elementos como alumínio e silício podem levar a formação de um segundo filme passivo nos aços inoxidáveis, constituído por Al_2O_3 ou SiO_2 , principalmente em condições de oxidação em elevada temperatura [12,13]. Além dos elementos de liga, estudos recentes encontraram evidências de interação galvânica entre a fase α e γ de aços inoxidáveis duplex, que potencializam o efeito dos elementos de liga na formação do óxido de cromo [9,14]. Na literatura, é possível encontrar diversas publicações abordando a resistência à corrosão de diferentes aços inoxidáveis. Entretanto, estes estudos tendem a analisar um único material durante períodos curtos de imersão (1h a 2 dias). Visto que na indústria petroquímica diferentes aços inoxidáveis são utilizados, e a durabilidade dos componentes é de extrema

importância, existe a necessidade de se compreender como estes materiais se comportam por longos períodos de exposição em um meio corrosivo. Assim, este trabalho tem como objetivo a análise da resistência à corrosão de quatro ligas de aços inoxidáveis, as quais são aplicadas em componentes do processamento e extração do petróleo, sendo avaliadas de forma precisa pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica ao longo de 30 dias de imersão em 3,5% NaCl. Além disso, as propriedades eletroquímicas são discutidas em função da composição química e fases destas ligas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados quatro tipos de aços inoxidáveis: martensítico (UNS S41426), ferrítico (AISI 444), austenítico (UNS S31254) e duplex (UNS S32205). A composição química destes aços, obtida por um analisador de fluorescência de raios X (FRX) portátil da marca Oxford Instruments modelo X-Met 7000, é apresentada na Tabela I. A técnica de FRX permite obter com precisão de até 0,01% o teor de elementos com massa atômica superior à do flúor. Com isso, os teores de nitrogênio dos aços duplex e austenítico, estão em torno de 0,2% de acordo com a norma ASTM A 240/A 240M. Já os demais elementos se encontram dentro da faixa requerida pela norma.

A caracterização das microestruturas e fases cristalinas foi feita por metalografia e difração de raios X (DRX). As amostras foram lixadas partindo de uma granulometria de 420 até 1500 mesh e em seguida polidas em alumina 3 μm , até a condição especular. O ataque químico destes materiais para o ensaio metalográfico foi realizado com os seguintes reativos: reagente de Marble (4 g CuSO_4 + 20 ml HCl + 20 ml H_2O) para o aço martensítico, para os aços ferrítico e duplex, um ataque eletroquímico em solução de 10 g de ácido oxálico + 100 ml H_2O , sob potencial de 3 V durante 30 segundos. Por fim o aço austenítico teve sua microestrutura revelada em um ataque por imersão em solução de 100 ml HCl + 100 ml H_2O . Foi utilizado um microscópio óptico Olympus BX51M para metalografia e para ensaio de DRX um difratômetro Shimadzu XRD-6000. Com o intuito de se analisar a corrosão em um ambiente agressivo e representativo à indústria petroquímica, os ensaios eletroquímicos foram realizados em solução de 3,5% NaCl. A estabilidade eletroquímica, assim como a caracterização

da interface metal/solução ao longo do tempo, foi obtida por medidas de potencial de circuito aberto (ECA) em conjunto com espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estas medidas foram analisadas em tempos de imersão de 1 h, 4 h, 1 dia, 2 dias, 7 dias, 15 dias e 30 dias, e em uma faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz, com potencial de perturbação senoidal AC de 10 mV e potencial DC sendo o ECA.

A análise da reatividade das superfícies dos aços inoxidáveis foi realizada por meio dos valores de potencial de pite (E_p) e potencial de repassivação (E_R), obtidos por medidas de voltametria cíclica (VC). As voltametrias iniciaram (E_i) em -500 mV vs ECS e o potencial foi variado no sentido anódico até que a densidade de corrente atingisse 10 mA.cm⁻², para a primeira análise, e até 1500 mV vs ECS para a segunda análise, sendo feita então uma varredura catódica até um potencial final (E_f) igual ao E_i . Todos os perfis voltamétricos foram obtidos com uma taxa de varredura de 5 mV/s, onde estas condições foram otimizadas e empregadas nesta pesquisa a fim de assegurar a resposta anódica do sistema eletroquímico. A primeira análise foi realizada com o intuito de obter o E_p e em seguida visualizar os efeitos corrosivos pela análise da morfologia superficial, com auxílio de um microscópio eletrônico Tescan Vega3 LMU. A segunda análise foi feita com o intuito de submeter os aços inoxidáveis a condições severas de corrosão e assim, analisar a capacidade de repassivação através do E_R . Além disso, foi calculado o valor do *Pitting equivalent Number* (PREn). Este parâmetro está correlacionado a resistência à corrosão por pites dos aços inoxidáveis, e é obtido em função da concentração dos principais elementos de sua composição química que auxiliam na resistência à corrosão (Cr, Mo e N) [8, 15]. Dentre as diversas equações para calcular esta variável, umas das mais utilizadas e aplicada nos cálculos deste trabalho é a $\text{PREn} = [\text{Cr}] + 3.3[\text{Mo}] + 16[\text{N}]$. Para todos estes ensaios eletroquímicos, as amostras foram lixadas antes da imersão em solução contendo íons cloreto, partindo de uma granulometria de 420 até 1500 mesh e posteriormente limpas em água destilada. Foi utilizada uma célula eletroquímica padrão com três eletrodos, onde o eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado (ECS – Hg, H_2Cl_2 , KCl_{sat}), o contra eletrodo sendo uma espiral de platina e o eletrodo de trabalho, com uma área útil de 0,265 cm², foram os aços inoxidáveis. O equipamento utilizado para todos os ensaios eletroquímicos foi um potenciostato-galvanostato da marca Gamry modelo Reference 3000.

Tabela I. Composição química obtida por FRX dos aços martensítico (UNS S41426), ferrítico (AISI 444), austenítico (UNS S31254) e duplex (UNS S32205)

Aço	%Cr	%Mo	%Ni	%Mn	%Cu	%W	%Nb	%Fe
UNS S41426	11,8	2,1	5,8	0,5	0,1	-	0,1	Bal.
AISI 444	17,8	2,5	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	Bal.
UNS S31254	18,6	6,9	17,9	0,5	0,7	-	-	Bal.
UNS S32205	22,5	3,4	5,3	1,6	0,2	-	-	Bal.
Erro (%)								0,01

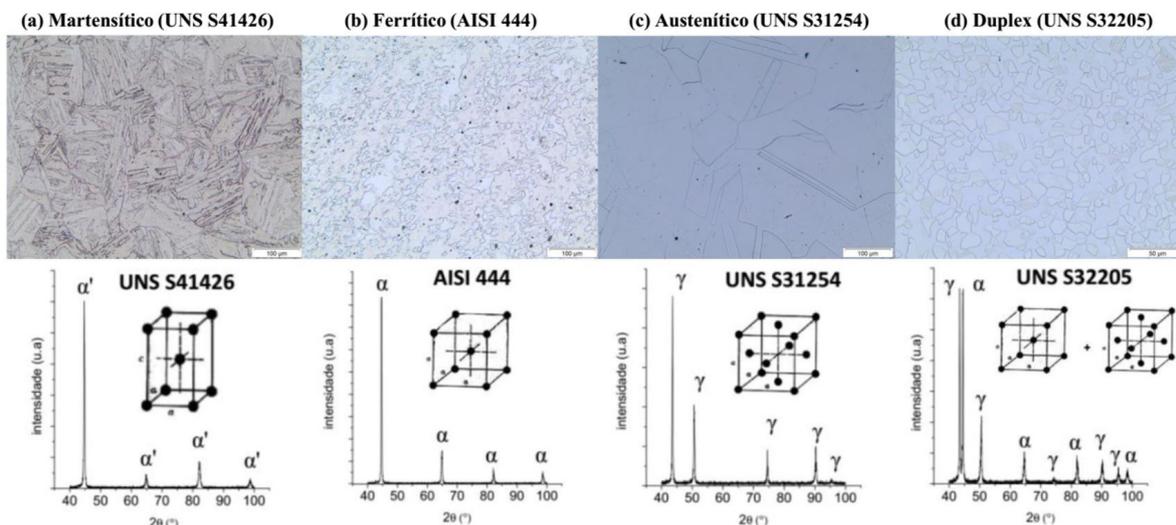


Figura 1. Microestruturas e estruturas cristalinas obtidas por metalografia e DRX para os aços martensítico (UNS S41426) (a), ferrítico (AISI 444) (b), austenítico (UNS S31254) (c) e duplex (UNS S32205) (d).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural e Cristalográfica

As microestruturas e estruturas cristalinas obtidas por metalografia e DRX são apresentadas na Figura 1. O aço UNS S41426, Figura 1a, possui uma microestrutura martensítica no seu estado temperado, caracterizada por seu formato acicular. No entanto, os ângulos detectados no difratograma indicam uma estrutura cúbica de corpo centrada (CCC) ao invés de uma estrutura tetragonal de corpo centrada (TCC). Isto se deve ao baixo teor de C ($0,03\% \leq$) que este aço inoxidável possui, de forma que não há uma grande distorção da rede cristalina por supersaturação de carbono, ou seja, se trata de uma martensita de baixo carbono, que confere elevada rigidez e baixa tenacidade a este aço [4,16]. Os contornos de macla, Figura 1c, caracterizam a fase γ do aço UNS S31254. A microestrutura é confirmada pelos picos em ângulos típicos de uma estrutura cúbica de face centrada (CFC). A presença de nitretos é comum na microestrutura ferrítica (α) do aço AISI 444, Figura 1b, pois como é confirmado pela estrutura CCC obtida por DRX, este material é susceptível à fragilização por elementos intersticiais, de forma que é necessária a adição de elementos estabilizadores (W, Ti, Nb e V) para evitar este efeito [4]. Por fim, o aço inoxidável duplex, Figura 1d, é caracterizado por sua microestrutura bifásica formada por ilhas de fase γ e uma matriz α , assim como também pelos picos correlacionados a estruturas CFC e CCC. Devido a esta microestrutura bifásica, os aços inoxidáveis duplex possuem uma sinergia entre as propriedades mecânicas e de corrosão dos austeníticos e ferríticos, como a resistência à corrosão sob tensão dos ferríticos em conjunto com a elevada tenacidade e estabilidade eletroquímica dos austeníticos [4,16].

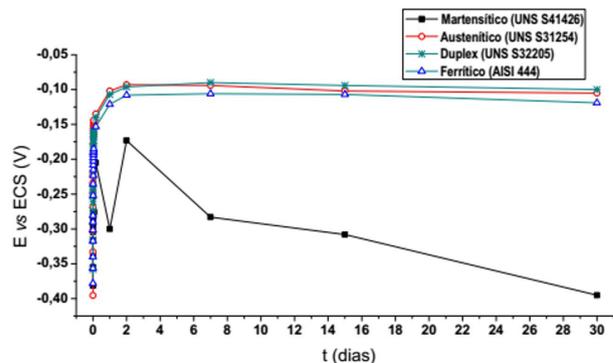


Figura 2. Potencial de circuito aberto em função do tempo dos aços martensítico (UNS S41426), ferrítico (AISI 444), austenítico (UNS S31254) e duplex (UNS S32205).

3.2 Estabilidade Eletroquímica: por ECA e EIE

Com o objetivo de se avaliar a estabilidade dos aços inoxidáveis e analisar a susceptibilidade à corrosão/dissolução, foi realizado o ensaio de ECA, em que os dados são apresentados, para 30 dias de imersão em solução de 3,5% NaCl, na Figura 2. Inicialmente, nota-se que os aços ferrítico, austenítico e duplex apresentam potenciais mais nobres do que o aço martensítico. Além disso, estes três materiais atingirem, ao fim de 30 dias de imersão em solução salina, potenciais mais positivos ($\cong -0,100$ V) do que em I_h, sendo consideravelmente estáveis. Já o aço martensítico apresentou uma superfície muito ativa, com oscilações do ECA e tendendo a potenciais mais negativos ao fim de 30 dias de imersão ($-0,395$ V) ou seja, apresenta instabilidade da interface metal/solução podendo estar susceptível à dissolução do filme de Cr_2O_3 em meio contendo íon cloreto.

A fim de se caracterizar a interface metal/solução e analisar a estabilidade eletroquímica do sistema através de parâmetros elétricos, como a resistência à polarização (R_p),

foram realizadas medidas de impedância eletroquímica. Os espectros de Nyquist e Bode dos respectivos aços inoxidáveis são apresentados na Figura 3a-d.

Os aços duplex, austenítico e ferrítico apresentam um filme estável de óxido, o que pode ser visto pela sobreposição das curvas no espectro $\log |Z|$ vs $\log f$ ao longo do tempo de imersão em solução salina, Figura 3. Pela análise do espectro $-\theta$ vs $\log f$, estes materiais possuem uma grande faixa de frequências (10^2 a 10^{-2} Hz) em que o ângulo de fase se encontra próximo de -90° , ou seja, apresentam um comportamento capacitivo com mínima transferência de carga, característico de um filme passivo do tipo barreira. A presença de apenas um máximo de ângulo de fase no espectro $-\theta$ vs $\log f$, uma reta no espectro do $\log |Z|$ vs $\log f$ e um semicírculo no espectro de Nyquist leva a inferência de que os aços ferrítico e duplex apresentam apenas um fenômeno capacitivo em sua interface, sendo atribuído à capacitância

do filme passivo. No entanto, o aço austenítico possui, após 30 dias de imersão em solução salina, um segundo máximo do ângulo de fase, localizado em ângulos com indicação de comportamento menos capacitivo ($\cong -62^\circ$) no domínio de baixas frequências. Além disso, é possível observar a formação de um segundo semicírculo no espectro de Nyquist, o que pode ser visualizado na análise dos espectros na Figura 4.

Isto pode estar correlacionado a fenômenos de transferência de carga devido dissolução do óxido de ferro na região mais externa do filme. Diversos autores descrevem o filme passivo de aços inoxidáveis como uma bicamada, sendo a camada interna rica em óxido de cromo, com características de semicondutor do tipo p, e a externa rica em óxido de ferro com característica de semicondutor tipo n [17, 18]. Considerando esta hipótese, após 30 dias exposto em solução corrosiva, é possível que a região externa do filme passivo do aço inoxidável austenítico

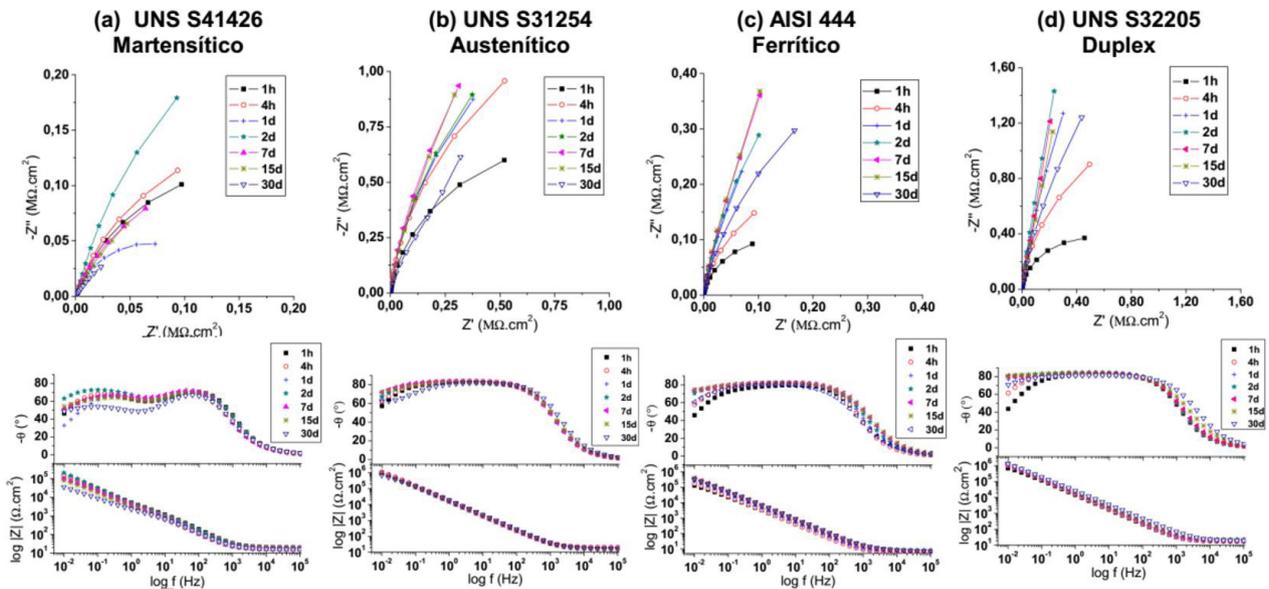


Figura 3. Espectros de Nyquist e Bode para o aço martensítico (UNS S41246) (d), ferrítico, (AISI 444) (c), austenítico (UNS S31254) (a) e duplex (UNS S32205) (b) na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz, no potencial DC de circuito aberto com perturbação senoidal de 10 mV, em solução de 3,5% NaCl.

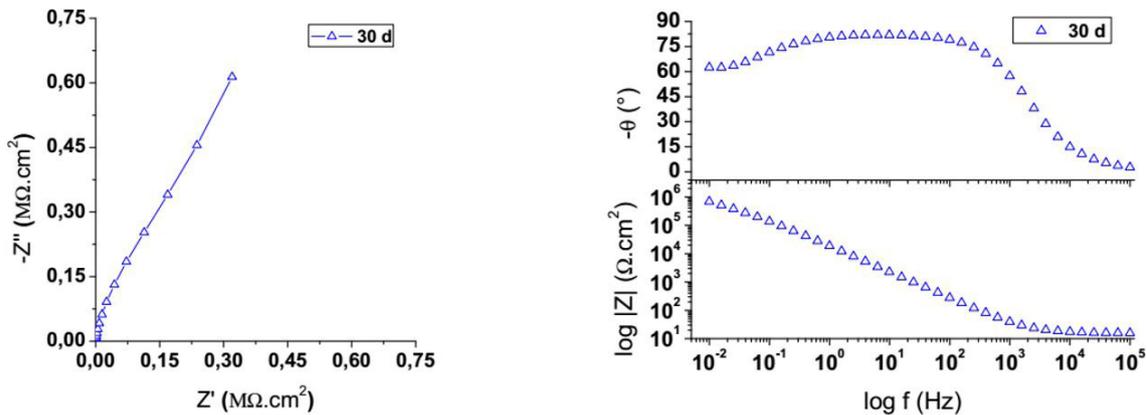


Figura 4. Espectros de Nyquist e Bode para o aço austenítico (UNS S31254) na faixa de frequência de 10^5 a 10^{-2} Hz, no potencial DC de circuito aberto com perturbação senoidal de 10 mV, após 30 dias de imersão em solução de 3,5% NaCl.

seja formada majoritariamente por óxido de ferro, além de possuir defeitos devido a fácil dissolução deste óxido, como é apresentado no esquema da Figura 5.

Enquanto os aços inoxidáveis ferrítico, austenítico e duplex possuíam um comportamento estável da interface metal/solução, o aço martensítico se apresentou instável ao longo do tempo. Isto é analisado, além da oscilação do ECA deste material, pela oscilação do módulo da impedância ($\log |Z|$ vs $\log f$) e dos diâmetros dos semicírculos no espectro de Nyquist ao longo dos 30 dias de imersão, sugerindo processos de dissolução e repassivação, Figura 3a. Ademais, há a presença de dois máximos do ângulo de fase no espectro $-\theta$ vs $\log f$. A partir do estudo realizado por Marcelin *et al.* utilizando um aço inoxidável martensítico, a constante de tempo no domínio de altas frequências pode ser associado a capacitância do filme passivo, enquanto que a localizada no domínio de baixas frequências, pode ser atribuída aos processos de transferência de carga correlacionados a oxidação do substrato e redução do oxigênio [19]. As análises realizadas pelos espectros de impedância permitem a escolha de circuitos elétricos equivalentes (CEQ) que representem os sistemas eletroquímicos em estudo. Através destes, é possível obter parâmetros elétricos que permitem interpretações mais representativas da interface metal/solução e dos processos cinéticos que nesta região ocorrem. Os CEQ utilizados para caracterizar a interface metal solução são apresentados na Figura 6.

Os elementos R1 e R2/CPE1 estão correlacionados, respectivamente, para todos os circuitos como a resistência do eletrólito, resistência do filme passivo e a capacitância do

filme passivo por um elemento de fase constante, considerando o desvio da idealidade de um capacitor puro. A impedância de um CPE pode ser calculada pela seguinte Equação 2:

$$\hat{Z} = \left[\frac{\cos(n\pi/2)}{Y\omega^n} \right] - j \left[\frac{\sin(n\pi/2)}{Y\omega^n} \right] \quad (2)$$

em que n é o fator de fase constante ($0 \leq n \leq 1$), Y está correlacionado com a capacitância do CPE, ω é a frequência angular e j é a unidade imaginária do vetor complexo da impedância. Quando o fator n é tal que $n=1$, o CPE representa um capacitor puro, para $n=0$ representa um resistor puro e para $n=0,5$; uma impedância de Warburg relacionada com fenômenos difusionais. Os elementos R3/CPE2, para o aço martensítico, Figura 6a, representam a resistência à transferência de cargas e a capacitância da dupla camada elétrica. Para o aço austenítico, Figura 6c, R3/CPE2 representam a resistência e capacitância da região externa do filme rica em Fe_2O_3 , após 30 dias de imersão em solução salina. Todos os circuitos aqui apresentados já foram sugeridos por outros autores na caracterização de alguns aços inoxidáveis em meios contendo íons cloretos e outras soluções [5,6,8,9,19]. Os valores dos elementos elétricos foram obtidos pelo *fitting* utilizando o *software Zview* e são apresentados na Tabela 2.

Os valores de Y do CPE1 destes aços inoxidáveis podem ser aproximados para um valor de capacitância do filme, visto que os valores de n estão muito próximos de 1, ou seja, de um capacitor puro. Analogamente a um capacitor, a capacitância pode variar em função da distância entre as placas (análoga a espessura do filme) [5,8,19]. Outra variável

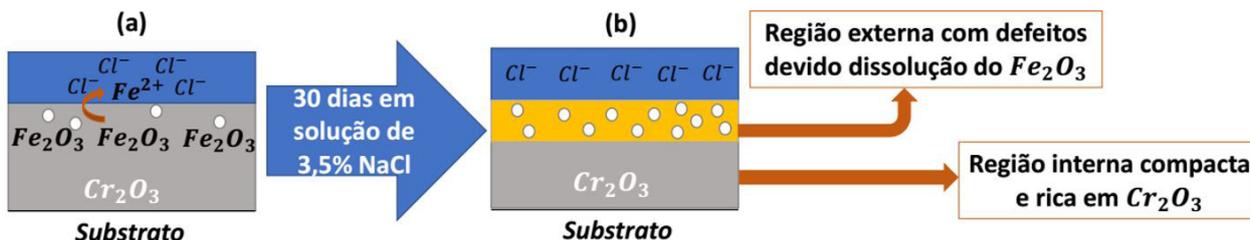


Figura 5. Dissolução do óxido de ferro ao longo do tempo na região mais externa do filme passivo do aço austenítico (UNS S31254) (a), gerando, após 30 dias de imersão, uma estrutura de bicamada, sendo a região externa rica em Fe_2O_3 e a região interna rica em Cr_2O_3 (b).

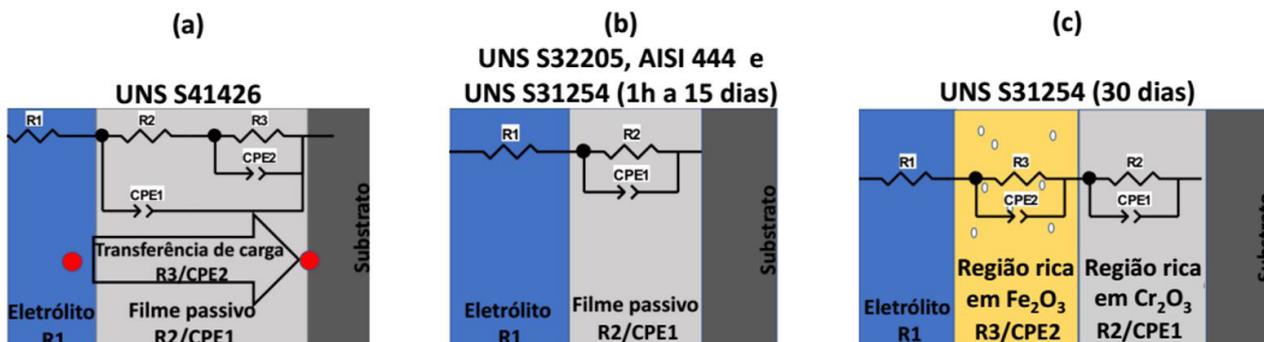


Figura 6. Circuitos elétricos equivalentes utilizados para caracterizar a interface metal/solução dos aços inoxidáveis UNS S41426 (a), AISI 444 (b), UNS S32205 (b), UNS S31254 na faixa de 1h a 15 dias (b) e em 30 dias (c) de imersão em solução de 3,5% NaCl.

Tabela 2. Valores obtidos para o fitting dos componentes do circuito apresentado na Figure 5a-c, para os aços martensítico (UNS 41426), austenítico (UNS S31254), ferrítico (AISI 444) e duplex (UNS S32205)

T	$R_1 (\Omega.cm^2)$	$R_2 (\Omega.cm^2)$	CPE1		$R_3 (\Omega.cm^2)$	CPE2		χ^2
			$Y (\mu F.cm^{-2})$	n		$Y (\mu F.cm^{-2})$	n	
Martensítico UNS S41426								
1 h	19,95	$3,1 \times 10^3$	18,81	0,880	$3,0 \times 10^5$	32,07	0,767	$2,3 \times 10^{-4}$
4 h	18,89	$3,0 \times 10^3$	22,06	0,873	$3,4 \times 10^5$	32,51	0,786	$1,7 \times 10^{-4}$
1 dia	16,98	$2,3 \times 10^3$	22,63	0,878	$1,3 \times 10^5$	38,83	0,769	$1,7 \times 10^{-4}$
2 dias	18,76	$2,9 \times 10^3$	20,95	0,819	$9,5 \times 10^5$	26,28	0,819	$1,3 \times 10^{-4}$
7 dias	16,14	$2,6 \times 10^3$	31,30	0,882	$2,8 \times 10^5$	39,99	0,717	$5,0 \times 10^{-4}$
15 dias	15,69	$2,2 \times 10^3$	39,50	0,860	$3,2 \times 10^5$	51,23	0,690	$6,4 \times 10^{-4}$
30 dias	15,67	$1,7 \times 10^3$	36,99	0,849	$1,5 \times 10^5$	133,42	0,653	$3,1 \times 10^{-4}$
Austenítico UNS S31254								
1 h	19,53	$2,1 \times 10^6$	10,76	0,922	-	-	-	$9,0 \times 10^{-4}$
4 h	19,70	$2,8 \times 10^6$	10,17	0,929	-	-	-	$1,1 \times 10^{-3}$
1 dia	18,12	$3,3 \times 10^6$	12,25	0,919	-	-	-	$1,2 \times 10^{-3}$
2 dias	18,08	$3,5 \times 10^6$	12,05	0,921	-	-	-	$1,3 \times 10^{-3}$
7 dias	18,78	$4,7 \times 10^6$	12,07	0,920	-	-	-	$1,8 \times 10^{-3}$
15 dias	17,50	$4,5 \times 10^6$	12,20	0,915	-	-	-	$1,9 \times 10^{-3}$
30 dias	16,08	$3,4 \times 10^6$	16,35	0,978	$2,3 \times 10^5$	10,88	0,887	$6,3 \times 10^{-4}$
Ferrítico AISI 444								
1 h	14,73	$2,1 \times 10^5$	63,04	0,888	-	-	-	$2,1 \times 10^{-3}$
4 h	14,25	$3,8 \times 10^5$	57,72	0,916	-	-	-	$2,2 \times 10^{-3}$
1 dia	14,04	$1,1 \times 10^6$	48,19	0,918	-	-	-	$3,2 \times 10^{-3}$
2 dias	16,18	$1,7 \times 10^6$	34,11	0,899	-	-	-	$2,5 \times 10^{-3}$
7 dias	15,04	$2,4 \times 10^6$	29,83	0,903	-	-	-	$3,6 \times 10^{-3}$
15 dias	15,07	$2,7 \times 10^6$	29,48	0,901	-	-	-	$4,6 \times 10^{-3}$
30 dias	15,82	$1,0 \times 10^6$	29,00	0,876	-	-	-	$4,7 \times 10^{-3}$
Duplex UNS S32205								
1 h	17,85	$7,8 \times 10^5$	13,43	0,920	-	-	-	$1,1 \times 10^{-3}$
4 h	17,89	$2,6 \times 10^6$	11,10	0,933	-	-	-	$7,6 \times 10^{-4}$
1 dia	17,55	$8,8 \times 10^6$	9,56	0,935	-	-	-	$1,4 \times 10^{-3}$
2 dias	22,79	$1,8 \times 10^7$	8,81	0,934	-	-	-	$1,5 \times 10^{-3}$
7 dias	20,11	$1,8 \times 10^7$	9,82	0,915	-	-	-	$2,1 \times 10^{-3}$
15 dias	22,17	$1,3 \times 10^7$	10,18	0,913	-	-	-	$2,1 \times 10^{-3}$
30 dias	19,78	$1,1 \times 10^7$	7,66	0,868	-	-	-	$4,3 \times 10^{-3}$

T (tempo), R_1 (resistência do eletrólito), R_2 (Resistência do filme passivo), R_3 (resistência à transferência de cargas para o aço martensítico e resistência da camada mais externa do filme passivo para o aço austenítico), Y (capacitância), n (fator de fase constante), CPE1 e CPE2 (elementos de fase constante), e χ^2 (Parâmetro estatístico Chi-quadrado).

importante é a resistência à polarização (R_p). Este parâmetro pode ser correlacionado diretamente a propriedade de barreira do filme passivo, indicando o quão resistente é a camada de óxido perante processos corrosivos. Os aços austenítico e duplex apresentaram os menores valores de Y_{CPE1} em conjunto com valores elevados da R_p , na ordem de $10^6 \Omega.cm^2$ (austenítico) e $10^7 \Omega.cm^2$ (duplex), ou seja, filmes mais espessos e de elevada resistência à dissolução. Ademais, os valores de Y_{CPE1} exibiram mínima oscilação ao longo do tempo, ou seja, houve mínima variação da espessura do filme durante os 30 dias de imersão em solução corrosiva. Este conjunto de resultados indica a formação de um filme de óxido de cromo estável e com propriedade de barreira

frente à corrosão. O aço ferrítico apresentou valores de R_p pouco inferiores aos dos aços austenítico e duplex, porém na mesma magnitude de $10^6 \Omega.cm^2$. Além disso, exibiu valores de Y até 485% maiores do que dos aços anteriores, indicando um filme de menor espessura. Isto pode ser causado pela ausência de N, quando comparado aos aços austenítico e duplex, não havendo assim o mecanismo sinérgico entre Mo e N na interface metal solução do aço ferrítico [8,9]. Já o aço martensítico apresentou oscilações da resistência de polarização e capacitância devido ao baixo teor relativo de Cr (11,82%). Em períodos longos de imersão, houve um decréscimo de 52,92% da R_p e aumentos de até 49,40% da Y_{CPE1} , indicando, em conjunto com as variações do ECA, a

instabilidade da interface metal/solução e susceptibilidade à corrosão deste material. O aço martensítico ainda possui os menores valores de R_p na ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, conferindo assim, uma resistência à corrosão inferior quando comparado aos outros aços inoxidáveis em estudo.

3.3 Resistência à Ruptura do Filme e Capacidade de Repassivação

Os perfis voltamétricos apresentados na Figura 7 permitem analisar o E_p e E_R dos aços inoxidáveis através da varredura anódica e catódica. A principal região a ser analisada no voltamograma, é a faixa de potenciais em que a densidade de corrente se encontra próxima de zero, ou seja, mesmo o aço sendo polarizado, o filme de óxido resiste à corrosão evitando o fluxo de cargas. Desta forma, esta faixa de potenciais é avaliada até o potencial em que há o aumento brusco da densidade de corrente, caracterizando o E_p . Assim, quanto maior for o E_p , mais o aço inoxidável resiste à polarização e conseqüentemente aos efeitos corrosivos, sendo este parâmetro obtido pelo perfil voltamétrico da Figura 7a [20]. Já o E_R é obtido pela intersecção da varredura catódica com a anódica, sendo o potencial em que o material tornará a ter um fluxo de corrente nulo. Isto caracteriza a repassivação, em outras palavras, a reconstrução do filme de óxido de cromo, sendo o E_R obtido no voltamograma da Figura 7b [20]. Os valores do PREn, E_p , E_R , R_p (30 dias de imersão) são apresentados

na Tabela 3, em função dos principais elementos de liga que atuam na formação do filme de óxido de cromo e proteção à corrosão.

De acordo com os valores calculados do PREn, o aço austenítico deveria apresentar a maior resistência à corrosão localizada, seguido do aço duplex, ferrítico e por fim e mais suscetível à quebra do filme passivo, o aço martensítico. No entanto, estes resultados não estão completamente em concordância com os valores de E_p e R_p havendo discordância entre a resistência à corrosão localizada do aço austenítico e do aço duplex. Através da análise do potencial de pite e da resistência à polarização, o aço duplex apresenta um filme mais resistente à formação de pites. Esta aparente incoerência pode ser proveniente do valor do PREn levar em conta apenas a composição química dos aços inoxidáveis, desconsiderando a influência de variáveis metalúrgicas como tamanho de grão, interação entre fases e segregação de elementos de liga. Estudos recentes mostram que pode haver uma interação galvânica entre as fases α e γ , a qual potencializa o efeito dos elementos de liga na formação de um filme compacto de óxido de cromo [9,14], podendo ser uma importante hipótese para a elevada resistência à polarização e potencial de pite do aço duplex (UNS S32205), mesmo possuindo PREn inferior ao do aço austenítico. Entretanto, de uma forma geral, estes dois aços apresentam as maiores resistências à corrosão em solução contendo íons cloreto, de acordo com seus valores de PREn, E_p , E_R e R_{p30} . Isto se deve pela presença de elevados teores de Mo no aço

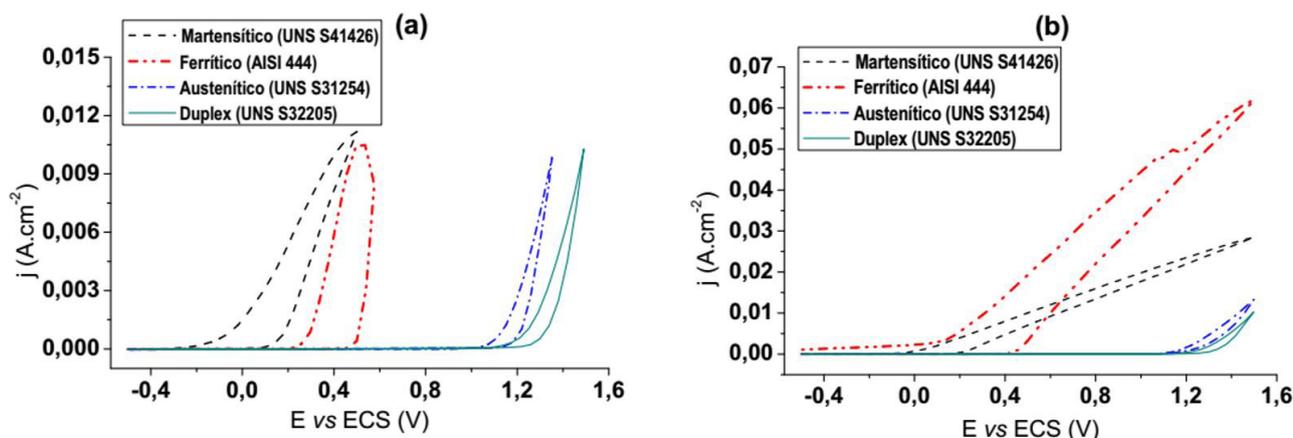


Figura 7. Voltamogramas dos aços martensítico (UNS S41426), ferrítico (AISI 444), austenítico (UNS S31254) e duplex (UNS S32205) em solução de 3,5% NaCl, com E_i igual a -500 mV. E_F (a) igual ao potencial em que a densidade de corrente atinge $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e E_F (b) igual a 1500 mV, ambos sob uma velocidade de varredura de 5 mV/s.

Tabela 3. Correlação entre a composição química e os potenciais de quebra (E_b), repassivação (E_R), resistência à polarização (R_{p30}) após 30 dias de imersão em solução de 3,5% NaCl e o PREn dos aços ferrítico (AISI 444), martensítico (UNS S41426), austenítico (UNS S31254) e duplex (UNS S32205)

Aço	PREn	E_p (mV)	E_R (mV)	R_{p30} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	%Cr	%Mo	%Ni
UNS S41426	18,73	100,2	-19,9	$1,5 \times 10^5$	11,8	2,1	5,8
AISI 444	26,05	459,8	-219,9	$1,0 \times 10^6$	17,8	2,5	0,3
UNS S31254	44,57	1099,5	1019,5	$3,6 \times 10^6$	18,6	6,9	17,9
UNS S32205	36,92	1219,4	1139,3	$1,1 \times 10^7$	22,5	3,4	5,3

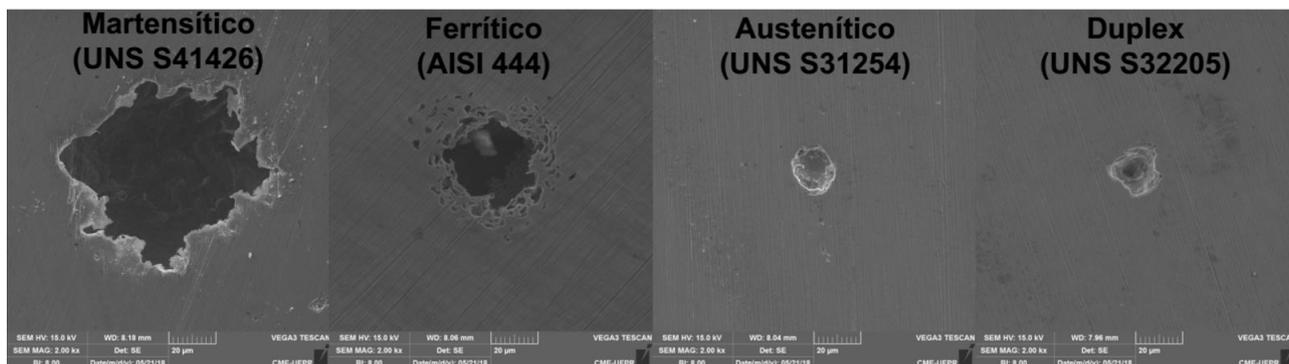


Figura 8. Imagens de MEV com ampliação de 2000x dos aços martensítico (UNS S41426), ferrítico (AISI 444), austenítico (UNS S31254) e duplex (UNS S32205) após ensaio de voltametria cíclica.

duplex e austenítico (3,4% e 6,9% respectivamente), em conjunto com aproximadamente 0,2% de N existente nessas ligas [7,8]. O elemento molibdênio atua na desprotonação de hidróxidos que enriquecem a interface metal/filme com oxigênio, facilitando a formação de óxido de cromo [7,8]. Além disso, o elemento nitrogênio atua na formação de amônio e amônia que aumentam o pH do ambiente facilitando a formação de molibdatos [7,8]. A formação destes molibdatos como o MoO_4^{2-} , assim como oxianions provenientes do nitrogênio (NO_x^-), repelem eletrostaticamente íons cloreto (Cl^-), ou seja, aumentam o E_p e os valores de R_p pela propriedade cátion-seletiva da camada externa do filme de Cr_2O_3 [7,8]. Na repassivação do filme, estes compostos aumentam o pH dentro do pite, reduzindo os efeitos corrosivos e facilitando a formação do óxido de cromo, além de atuarem como barreira físico-química à entrada de íons corrosivos, elevando o valor do E_R dos aços duplex e austenítico [7,8].

A menor estabilidade da interface metal/solução e potencial de pite do aço ferrítico com relação ao austenítico podem ser função da ausência de N. Isto se deve a tendência de haver uma redução do pH da solução ao longo do tempo de imersão, em conjunto com a necessidade de um ambiente neutro ou alcalino para formação de molibdatos, requisito que é atendido pela formação de amônia e amônio através da presença do N. A magnitude do E_R do aço ferrítico, cerca de 91% inferior ao do martensítico, pode estar correlacionado a ausência de Ni, que atua na repassivação, sendo corroído preferencialmente ao substrato metálico. O teor de níquel pode também explicar a elevada estabilidade eletroquímica do aço austenítico, contendo em torno de 17,9% deste elemento [6-8].

As imagens reveladas por MEV, após a varredura de potenciais em meio agressivo contendo cloretos, são exibidas na Figura 8. Os aços martensítico e ferrítico, possuíram os maiores pites, tanto em quantidade como em dimensão. Já os aços austenítico e duplex, contendo a sinergia entre Cr – Mo – N, possuem menos e menores pites, corroborando com os dados obtidos por VC e EIE. Assim, os aços austenítico e duplex apresentam resistência

à corrosão localizada superior quando comparado aos demais aços inoxidáveis em estudo, corroborando com os valores de PREn , E_p e R_p .

4 CONCLUSÕES

O estudo comparativo entre aços inoxidáveis de diferentes classes permite o conhecimento e desenvolvimento de ligas cada vez mais resistentes à corrosão. Por técnicas eletroquímicas específicas, os aços ferrítico (AISI 444), austenítico (UNS S31254) e duplex (UNS S32205) apresentaram filmes estáveis de Cr_2O_3 do tipo barreira, ao longo de 30 dias de imersão em meio agressivo contendo cloretos, enquanto o aço martensítico (UNS S41426) se apresentou instável devido ao seu baixo teor relativo de Cr (11,8%). Já os aços duplex (UNS S32205) e austenítico (UNS S31254) apresentaram excelente resistência à corrosão por pites quando comparados aos aços ferrítico (AISI 444) e martensítico (UNS S41426). O maior teor de Cr aumenta de forma expressiva a resistência e estabilidade do filme passivo de Cr_2O_3 , além da coexistência de Cr – Mo – N como elementos de liga promoverem mecanismos que melhoram a propriedade de barreira do filme passivo dos aços inoxidáveis. Por fim, conclui-se que aços inoxidáveis ferríticos e duplex podem possuir resistência à corrosão semelhante e até superior do que um aço inoxidável austenítico (UNS S31254), podendo ser potenciais substitutos aos aços inoxidáveis austeníticos comerciais, como o AISI 304 e AISI 316.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento Capes e CNPq e aos laboratórios e grupos de pesquisa: Grupo de Biomateriais e Eletroquímica (GBio - UFPR), Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFPR), Laboratório de Óptica de raios X e Instrumentação (LORXI – UFPR), e ao Laboratório de Corrosão e Eletroquímica do Instituto LACTEC.

REFERÊNCIAS

- 1 Koch G, Brongers M, Thompson N, Virmani Y, Payer J. Corrosion costs and preventive strategies in the United States, FHWA-RD-01-156. Houston: US Department of Transportation, Federal Highway Administration (FHWA); 2001.
- 2 Groysman A. Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry. 32nd ed. Cham: Springer; 2017. 351 p.
- 3 Brondel D, Edwards R, Hayman A, Hill D, Semerad T. Corrosion in the oil industry. *Oilfield Review*. 1994;6(2):4-69.
- 4 Davison M, DeBold T, Johnson M. Corrosion of stainless steels. In: American Society for Metals. *Metals handbook*. 10th ed. Materials Park: ASM; 1991. p. 1325-1381. (vol. 13).
- 5 Jinlong L, Tongxiang L, Chen W, Limin D. Comparison of corrosion properties of passive films formed on coarse grained and ultra fine grained AISI 2205 duplex stainless steels. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015;757:263-269.
- 6 Fattah-Alhosseini A, Vafaeian S. Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott-Schottky analysis and EIS measurements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;639:301-307.
- 7 Olsson A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austeno-ferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. *Corrosion Science*. 1995;37(3):467-479.
- 8 Loable C, Viçosa IN, Mesquita TJ, Mantel M, Nogueira RP, Berthomé G, et al. Synergy between molybdenum and nitrogen on the pitting corrosion and passive film resistance of austenitic stainless steels as a pH-dependent effect. *Materials Chemistry and Physics*. 2017;186:237-245.
- 9 Cheng X, Wang Y, Li X, Dong C. Interaction between austenite-ferrite phases on passive performance of 2205 duplex stainless steel. *Journal of Materials Science and Technology*. 2018;34(11):2140-2148.
- 10 Vicente AA, Cabral DA, Espinosa DCR, Tenório J A S. Efeito dos gases de proteção na microestrutura e nas cinéticas de oxidação a altas temperaturas ao ar de juntas soldadas de um aço inoxidável austenítico através do processo MIG/MAG. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2017;14(4):357-365.
- 11 Vicente AA, Cabral DA, Coleti JL, Telles VB, Santos T F A, Tenório J A S. Caracterização microestrutural e análises químicas semi-quantitativas das fases ferrita e austenita em aços inoxidáveis duplex. In: *Anais do 72º Congresso Anual da ABM*; 2017; São Paulo. São Paulo: ABM; 2017.
- 12 Yamamoto Y, Brady MP, Lu ZP, Maziasz PJ, Liu CT, Pint BA, et al. Creep-resistant Al₂O₃ austenitic stainless steels. *Science*. 2007;316:433-436.
- 13 Sabioni ACS, Huntz AM, Luz EC, Mantel M, Haut C. Comparative study of high temperature oxidation behaviour in AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Research*. 2003;6(2):179-185.
- 14 Cheng X, Wang Y, Dong C, Li X. The beneficial galvanic effect of the constituent phases in 2205 duplex stainless steel on the passive films formed in a 3.5% NaCl solution. *Corrosion Science*. 2018;134:122-130.
- 15 Jiang Y, Sun T, Li J, Xu J. Evaluation of pitting behavior on solution treated duplex stainless steel UNS S31803. *Journal of Materials Science and Technology*. 2014;30(2):179-183.
- 16 Bird CR. Stainless steel casting alloys: metallographic techniques and microstructures. In: American Society for Metals. *Metals handbook*. 10th ed. Materials Park: ASM; 1991. p. 1325-1381. (vol. 9).
- 17 Carmezim MJ, Simões AM, Montemor MF, Belo MC. Capacitance behavior of passive films on ferritic and austenitic stainless steel. *Corrosion Science*. 2005;47(3):581-591.
- 18 Hakiki NE, Boudin S, Rondot B, Belo MC. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. *Corrosion Science*. 1995;37(11):1822-1837.
- 19 Marcelin S, Pébère N, Régnier S. Electrochemical characterisation of a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution. *Electrochimica Acta*. 2013;87:32-40.
- 20 Fonseca I, Proença L, Capelo S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão. *Corrosão e Proteção de Materiais*. 2015;34(1):12-21.

Recebido em: 7 Set. 2019

Aceito em: 20 Jan. 2020