

EFEITO DA ACIDEZ NA ESTABILIDADE DA CAMADA PASSIVA DE AÇOS INOXIDÁVEIS EM SOLUÇÕES CONTENDO ÍONS CLORETOS

Fernanda Martins Sousa Dias¹
Luiz Cláudio Cândido²

Resumo

Através de ensaios eletroquímicos de polarização potenciodinâmica caracterizaram-se diferentes sistemas. Avaliaram-se diferentes condições de acidez (pH entre 0,0 e 4,0) de soluções aquosas (1 M NaCl + 1 M HCl) no comportamento da camada passiva de aços inoxidáveis: ferrítico (AISI 444), austeníticos (AISI 304 e 316L) e duplex (“SAF 2205”), através do levantamento de curvas de densidade de corrente crítica em função de diferentes pHs. Assim, avaliou-se o pH de depassivação (pH_d) a partir do qual os aços sofrem ataque corrosivo acentuado. O aço “2205” apresentou melhor desempenho com menor pH_d e, também, menor densidade de corrente crítica.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis; Cloretos; pH de depassivação.

EFFECT OF ACIDITY IN THE STABILITY OF FILM PASSIVE OF STAINLESS STEELS IN SOLUTIONS CONTAINING CHLORIDES

Abstract

The systems have been electrochemically characterized through parameters obtained by potentiodynamic polarization tests. The steels employed were AISI 444, 304, 316L and a duplex type “2205”. Polarization curves were done using aqueous solutions containing 1 M NaCl + 1 M HCl (pH between \cong 0.0 and 4.0) at room temperature, and pH depassivation curves were obtained. The steel duplex “2205” presented the best performance with smaller pH depassivation.

Key words: Stainless steels; Chlorides; pH depassivation.

1 INTRODUÇÃO

Nos aços inoxidáveis o cromo contribui para a formação de uma fina camada de filme passivo (alguns nanômetros de espessura), que os protege contra o ataque corrosivo. Este filme age como uma camada protetora e reduz drasticamente a transferência de íons metálicos do metal para o meio ambiente. Mesmo quando rompido, este filme se regenera em atmosfera oxidante e mantém a capacidade de proteção à corrosão.⁽¹⁻⁵⁾

Em meios com maior concentração de íons cloretos e mais ácidos geralmente ocorre dissolução de cloretos o que não permite a passivação do material.⁽⁵⁾ Portanto, os halogenetos, particularmente, os íons cloretos tendem a desestabilizar o filme passivo em aços inoxidáveis.

Avalia-se a estabilidade de filmes passivos através de ensaios eletroquímicos de polarização. O efeito do pH pode ser compreendido medindo-se a densidade de corrente crítica (valor máximo na região de ativação) em função do pH. O pH de depassivação (pH_d)

é o pH abaixo do qual a passividade não é estável. De um modo geral, quanto mais baixo é o pH de depassivação, mais resistente é o material.⁽⁵⁾

Ressalta-se que no potencial eletroquímico de transpassivação, as propriedades do filme passivo mudam e a velocidade de dissolução aumenta. Esse comportamento, chamado de depassivação anódica, resulta de uma oxidação do filme passivo ou de interações específicas com certos ânions.⁽⁶⁾

A estabilidade de um filme passivo depende fortemente dos elementos de liga presentes no aço. O principal deles é o molibdênio, que tem correlação direta com a maior homogeneidade do filme. Sendo assim, a escolha de um material adequado (baixo pH_d, alto potencial de pite em meios ácidos) torna-se fundamental.

¹Enga Metalúrgica – Escola de Minas/UFOP; Membro da ABM. Morro do Cruzeiro - 35400-000 - Ouro Preto, MG. fernandamsdias@yahoo.com.br

²Engo Metal.; M.Sc.; D.Sc; Membro da ABM; Prof. Associado I; Grupo de Estudos sobre Fratura de Materiais; Dep. Eng. Metalúrgica e de Materiais – Escola de Minas/UFOP. Morro do Cruzeiro - 35400-000 - Ouro Preto, MG. candido@em.ufop.br.

Neste trabalho fez-se caracterização eletroquímica de diferentes sistemas (metal/meio), através de curvas de polarização, e obtiveram-se curvas de densidade de corrente crítica (i_{crit}) versus pH das soluções, indicando valores de pHd.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A partir de chapas de aços inoxidáveis AISI: 304, 316L, 444 e um duplex do tipo “SAF 2205” foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica. As Tabelas 1-4 apresentam as composições químicas dos materiais estudados.

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 304 (% peso).

C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	N ₂
0,056	18,110	8,070	1,290	0,400	0,028	0,001	0,033

Tabela 2. Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L (% peso).

C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Mo
0,021	17,281	11,031	1,501	0,687	0,029	0,003	2,049

Tabela 3. Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 444 (% peso).

C	Cr	Mo	Nb	Ti	Ni	Mn	Cu
0,009	17,680	1,810	0,170	0,140	0,200	0,140	0,039
V	Al	Co	Si	P	S	N ₂	O ₂
0,048	0,009	0,028	0,360	0,027	0,002	0,012	0,004

Tabela 4. Composição química do aço inoxidável duplex “SAF 2205” (% peso).

C	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	P	S	N
0,003	23,380	2,550	5,320	1,480	0,350	0,029	0,003	0,112

Para avaliar as características eletroquímicas dos sistemas, foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica empregando-se um potenciostato tipo *Princeton Applied Research* – modelo 237A. As amostras, com 1 cm² de área, foram lixadas até a granulometria número 600 e desengraxadas em acetona e álcool. Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica do tipo plana, com 3 eletrodos (contra-eletródo de platina e eletródo de referência de calomelano saturado), em condições aeradas e na temperatura ambiente. Estabilizou-se o potencial de corrosão (E_{cor}) durante 3.600 s. A taxa de varredura de potencial eletroquímico foi de 0,166 mV/s.

As soluções empregadas continham 1 M NaCl e foram acidificadas com 1 M HCl. Foram utilizadas soluções com pH: 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 a 6 mostram curvas de polarização potenciodinâmica nos diferentes sistemas analisados. Nota-se que quanto menor o pH do meio, menor a zona de passivação, maior o grau de corrosão do material, portanto, maior densidade de corrente crítica.

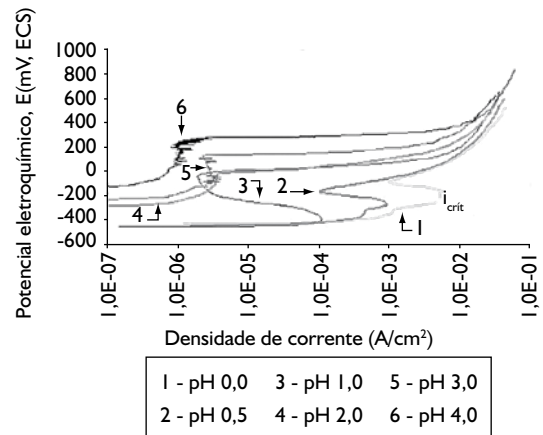


Figura 1. Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166 mV/s) para o aço AISI 304 em diferentes pHs (1 M NaCl + 1 M HCl).

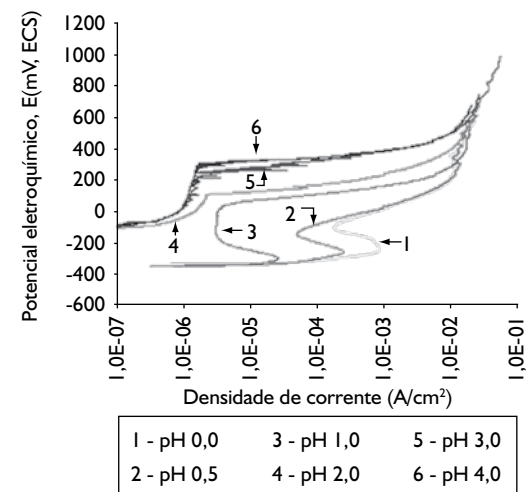


Figura 2. Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166 mV/s) para o aço AISI 316L em diferentes pHs (1 M NaCl + 1 M HCl).

As Figuras 5 e 6 comparam os quatro aços em termos de desempenho, através de curvas de polarização potenciodinâmica, para pH = 0,0 e 4,0. Nota-se o efeito mais agressivo nos aços para meio com pH = 0,0, com menores valores de potencial de corrosão. Para esta condição as densidades de corrente são relativamente altas, indicando que os aços não apresentam estabilidade do filme passivo. No caso de pH = 4,0 a resistência à corrosão é notada, pois todos apresentam características passivantes, destacando-se maior resistência do aço inoxidável duplex “2205” (ampla zona de passivação) em relação aos outros aços. Isto se deve ao maior teor de cromo e a presença de molibdênio nesta liga.

A partir dos dados obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica fez-se o levantamento de curvas de densidade de corrente crítica (i_{crit}) versus pH do meio com objetivo

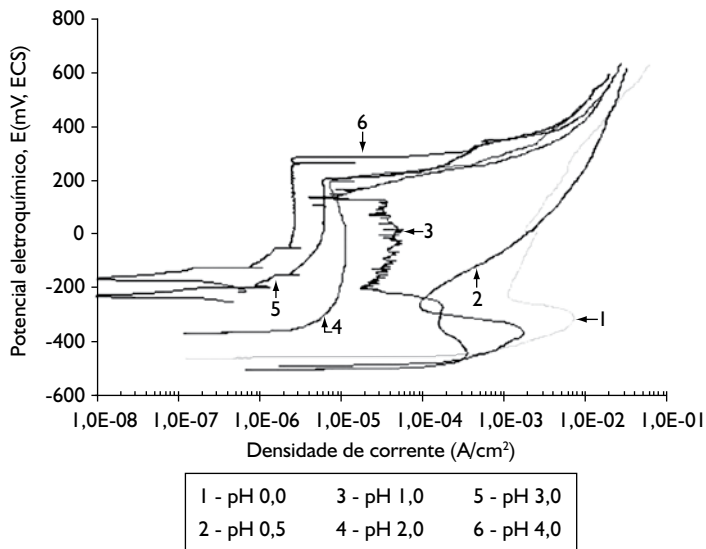


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166 mV/s) para o aço AISI 444 em diferentes pHs (1 M NaCl + 1 M HCl).

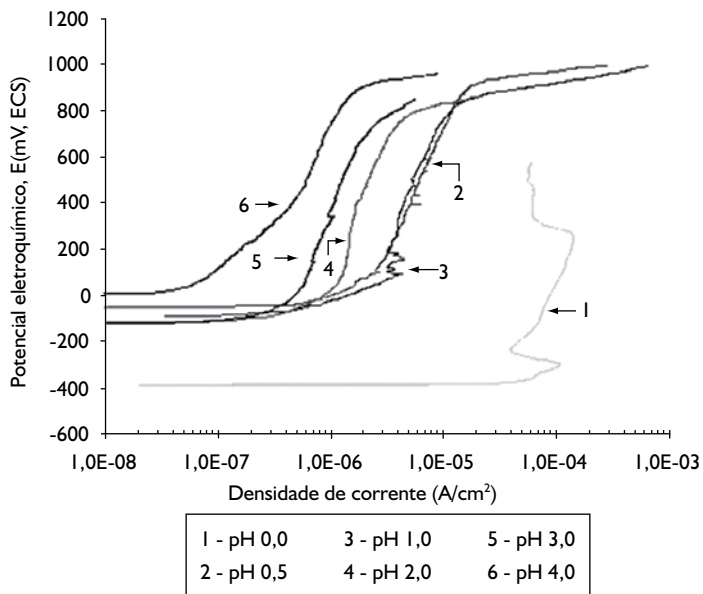


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166 mV/s) para o aço duplex "2205" em diferentes pHs (1 M NaCl + 1 M HCl).

de identificar o pH de depassivação (pH_d) dos aços (Figura 7). Observa-se que para os aços AISI 304, AISI 316L e AISI 444 baixando-se o pH até 2,0 os aços apresentam passivação, com certa estabilidade do filme. No entanto, para pHs inferiores ocorre um incremento na i_{crit} , indicando o pH_d, com pior desempenho para o aço AISI 444 (inoxidável ferrítico) em relação aos aços inoxidáveis austeníticos (AISI 304 e AISI 316L). Nota-se, também, o melhor desempenho do aço duplex "2205" (apresenta menores valores de i_{crit} em todos pHs). E, ainda, esta liga apresentou pH_d ≤ 1,0 indicando maior estabilidade o filme passivo em relação aos outros aços.

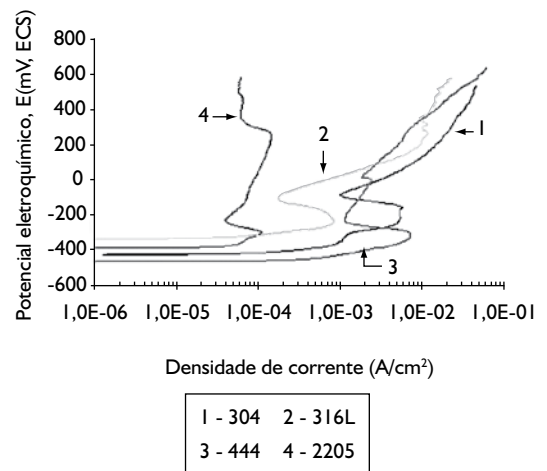


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166 mV/s) para os aços AISI: 304, 316L e 444, e o duplex "2205" em meio com pH = 0,0 (1 M HCl).

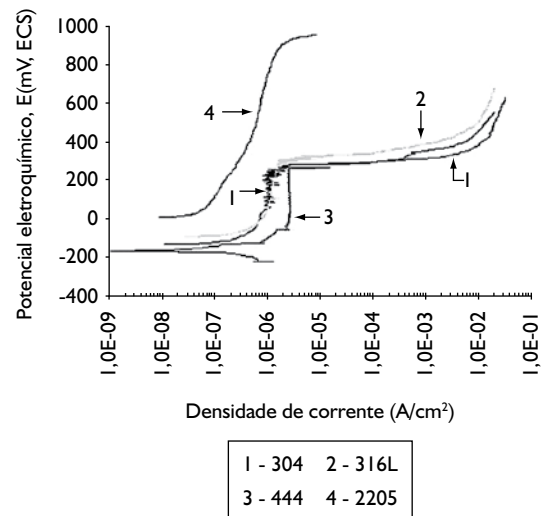


Figura 6. Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166 mV/s) para os aços AISI: 304, 316L e 444, e o duplex "2205" em meio com pH = 4,0 (1 M NaCl + 1 M HCl).

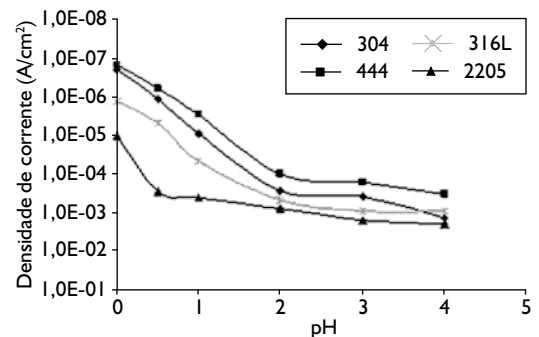


Figura 7. Curvas de densidade de corrente crítica (log) versus pH (soluções com 1 M NaCl + 1 M HCl) para os aços AISI: 304, 316L e 444, e o duplex "2205".

Miranda e Santandréa⁽⁷⁾ avaliaram as características comportamentais de aços inoxidáveis ferríticos, com e sem molibdênio, estabilizados com titânio e nióbio, comparativamente ao aço do tipo AISI 304, em ensaios eletroquímicos onde obtiveram curvas de pHd. Observaram que o desempenho dos aços ferríticos foi função da proporcionalidade de molibdênio na liga. No entanto, a mudança onde ocorreu a instabilidade no filme passivo (incremento no i_{crit} – correspondendo ao pHd), foi muito acentuada para os aços inoxidáveis ferríticos em relação ao aço inoxidável austenítico. Nota-se na Figura 7 que o aço duplex “2205” apresentou mudança mais brusca apenas em $pH \cong 0,50$.

Faria⁽⁸⁾ também avaliou o pH de depassivação de quatro aços inoxidáveis ferríticos (tipos ACE/UGI: F17T; 430E; 439A; 441A; F18TNb), estabilizados e não estabilizados com titânio e nióbio. Verificou-se maior pHd ($\cong 3,05$) para o aço 430E (16Cr4Nb). No entanto, para os outros aços o pHd foi aproximadamente 2,20.

Azuma et al.⁽⁹⁾ notaram que adição de níquel em aço inoxidável ferrítico (25Cr3Mo - % peso) foi efetiva na diminuição do pHd e na taxa de dissolução em frestas para soluções contendo ácido clorídrico.

Nota-se que os dados obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura mencionada, e que este mostra faixas de pHs de soluções em que os materiais podem ou não ter um bom desempenho em termos de resistência à corrosão.

4 CONCLUSÕES

- Os ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram que os aços em meios com $pH \cong 4,0$ apresentaram características passivantes;
- Em todos os meios analisados o aço do tipo AISI 444 apresentou pior desempenho; contrariamente, o duplex “2205” o melhor; E
- As curvas de pH de depassivação indicaram que o aço duplex “2205” apresentou $pHd \leq 1,0$, o que confirma a presença de molibdênio e o maior teor de cromo na liga.

REFERÊNCIAS

- 1 CHAWLA, S.L.; GUPTA, R.K. **Materials selection for corrosion control**. Materials Park, OH: ASM International, 1995.
- 2 DAVIS, J.R. **ASM speciality handbook: stainless steels**. Materials Park, OH: ASM International, 1996.
- 3 SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed.[S.l.]: Lavoisier, 1996.
- 4 GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.
- 5 MANTEL, M.J. Título do trabalho. In: SEMINÁRIO INOX 2000; 2000. Roças Novas, MG. **Anais...** Timóteo: Acesita, 2000. p.inicial-p.final
- 6 GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro:LTC, 2001.
- 7 MIRANDA, L.; SANTANDRÉA, R. Corrosão localizada em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 20.; SEMINÁRIO DE DEGRADAÇÃO DA ABRACO, 2., 2000, Fortaleza, CE. **Anais...** Rio de Janeiro: Abraço, 2000 . p.inicial-p.final.
- 8 FARIA, R.A. Efeito dos elementos Ti e Nb no comportamento em fadiga de aços inoxidáveis ferríticos utilizados no sistema de exaustão de veículos automotores. 2006,244p. Tese (Doutorado – Engenharia de Materiais)– Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2006 .
- 9 AZUMA, S.; KUDO, T.; MIYUKI, H.; YAMASHITA, M.; UCHIDA, H. Effect of nickel alloying on crevice corrosion resistance of stainless steels. **Corrosion Science**, v. 46, n. 9, p. 2265-80, 2004.

Recebido em: 13/12/07

Aceito em: 09/04/08

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM - INTERNACIONAL, 62., 2007, Vitória, ES.São Paulo: ABM, 2007.