

# AVALIAÇÃO DA INTEGRIDADE DA CAMADA PASSIVA EM AÇOS INOXIDÁVEIS ATRAVÉS DO LEVANTAMENTO DO pH DE DEPASSIVAÇÃO EM MEIOS CONTENDO ÍONS CLORETOS<sup>1</sup>

Fernanda Martins Sousa Dias<sup>2</sup>  
Luiz Cláudio Cândido<sup>3</sup>

## 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 (1M NaCl + 1M HCl) no comportamento da camada passiva de aços inoxidáveis: ferrítico (AISI 444), austeníticos (AISI 304 e 316) 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<sub>d</sub>) a partir do qual os aços sofrem ataque corrosivo acentuado. O aço “2205” apresentou melhor desempenho com menor pH<sub>d</sub> e, também, menor densidade de corrente crítica.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis; Densidade de corrente crítica; Depassivação

## pH DEPASSIVATION OF STAINLESS STEELS IN ENVIRONMENT CONTAINING CHLORIDES EVALUATION

### Abstract

The systems have been electrochemically characterized through parameters obtained by potentiodynamic polarization tests. The steels employed were AISI 444, 304, 316 and a duplex type “2205”. Polarization curves were done using aqueous solutions containing 1M NaCl + 1M 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.

**Keywords:** Stainless steels; pH depassivation; Chlorides

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

<sup>2</sup> Aluna de Iniciação Científica do Curso de Engenharia Metalúrgica, 9º período – UFOP;

<sup>3</sup> Engº 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; candido@em.ufop.br;

## 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.<sup>(1-5)</sup>

Em meios com maior concentração de íons cloretos e mais ácidos geralmente ocorre dissolução de cloretos o que não permite a passivação do material<sup>(5)</sup>. 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.<sup>(5)</sup>

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.<sup>(6)</sup>

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.

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  $pH_d$ .

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A partir de chapas de aços inoxidáveis AISI: 304, 316, 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 <sub>2</sub>
0,056	18,110	8,070	1,290	0,400	0,028	0,001	0,033

**Tabela 2** - Composição química nominal do aço inoxidável austenítico AISI 316 (% peso)<sup>(\*)</sup>.

C	Cr	Ni	Mn <sub>máx</sub>	Si <sub>máx</sub>	P	S	Mo
0,080	16,00-18,00	10,00-14,00	2,000	1,000	0,045	0,030	2,00-3,00

<sup>(\*)</sup> Dados da literatura<sup>(2)</sup>.

**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 <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
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).

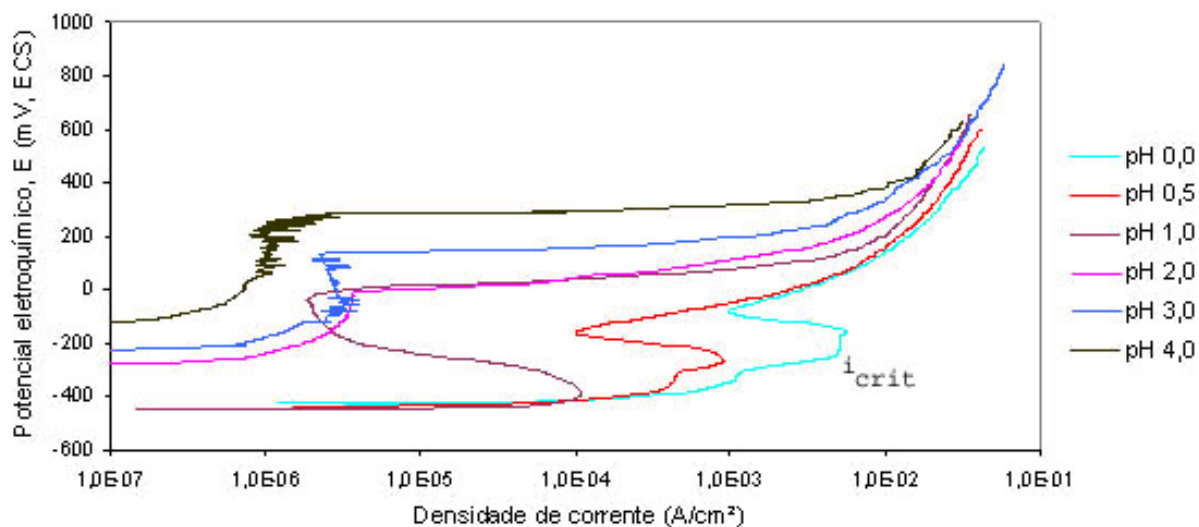
C	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	P	S	N
0,003	23,380	2,550	5,320	1,480	0,350	0,029	0,003	0,112

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 cm<sup>2</sup> 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 3600s. A taxa de varredura de potencial eletroquímico foi de 0,166mV/s.

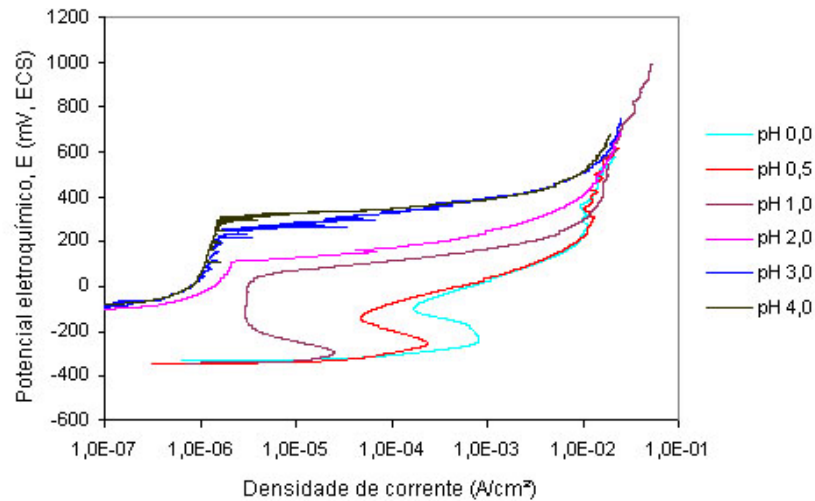
As soluções empregadas continham 1M NaCl e foram acidificadas com 1M HCl. Foram utilizadas soluções com pH: 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

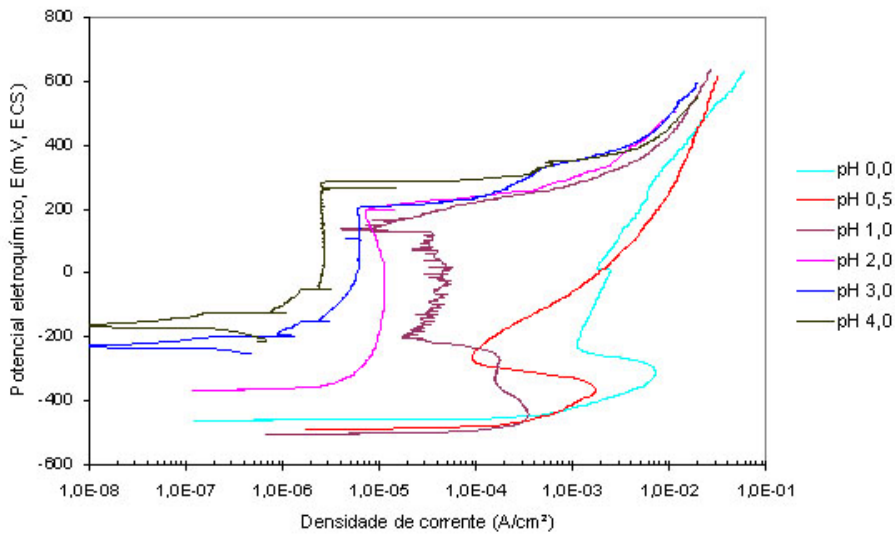
As Figuras 1-6 mostram curvas de polarização potenciodinâmica nos diferentes sistemas analisados. Nota-se que quanto menor o pH do meio, menor a zona de passivação, maior o grau de corrosão do material, portanto, maior densidade de corrente crítica.



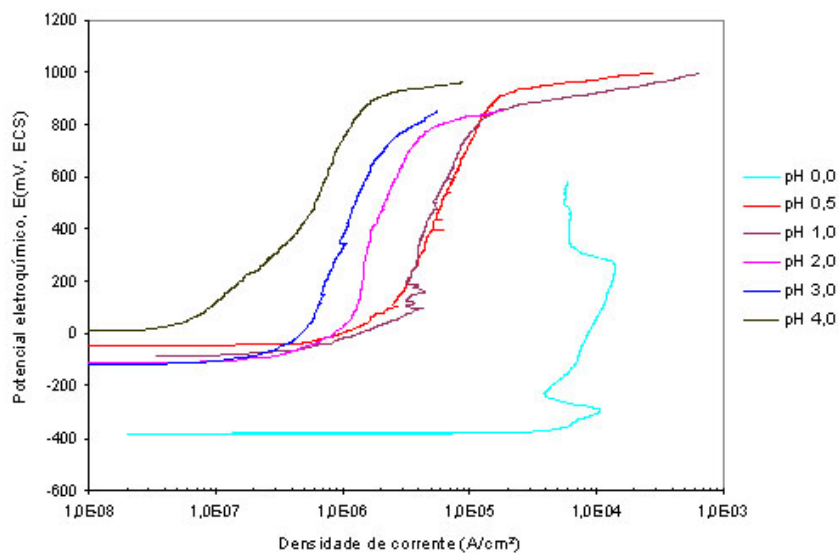
**Figura 1** – Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166mV/s) para o aço AISI 304 em diferentes pHs (1M NaCl +1M HCl).



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

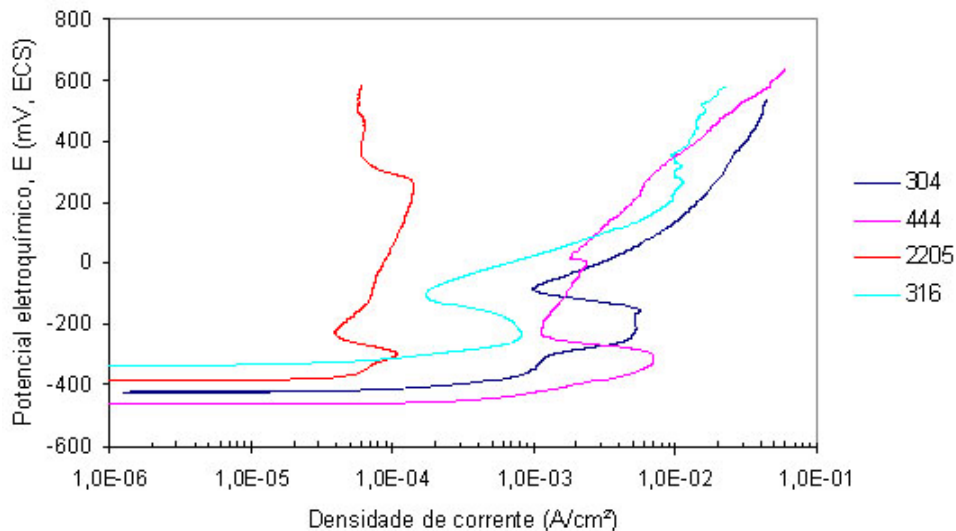


**Figura 3** – Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166mV/s) para o aço AISI 444 em diferentes pHs (1M NaCl +1M HCl).

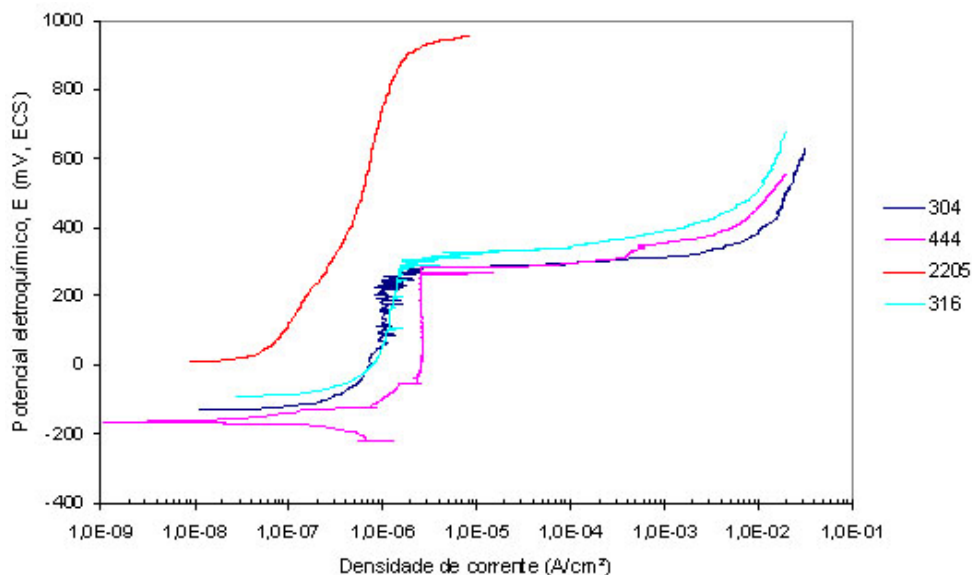


**Figura 4** – Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166mV/s) para o aço duplex “2205” em diferentes pHs (1M NaCl +1M HCl).

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.



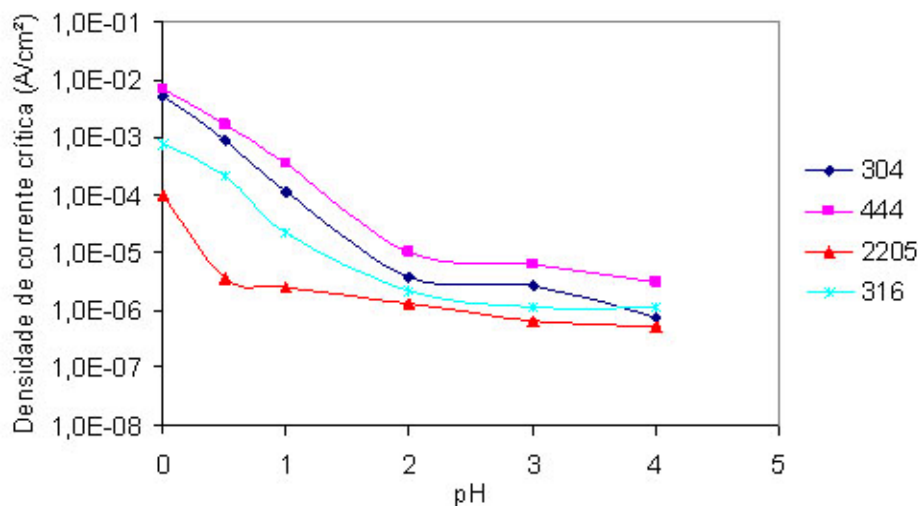
**Figura 5** – Curvas de polarização potenciodinâmica (0,166mV/s) para os aços AISI: 304, 316 e 444, e o duplex “2205” em meio com pH = 0,0 (1M HCl).



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

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 de identificar o pH de depassivação ( $pH_d$ ) dos aços (Figura 7).

Observa-se que para os aços AISI 304, 316 e 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 316). Nota-se, também, o melhor desempenho do aço duplex “2205” (apresenta menores valores de  $i_{crit}$  em todos pHs). E, ainda, esta liga apresentou  $pH_d \leq 1,0$  indicando maior estabilidade o filme passivo em relação aos outros aços.



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

Miranda et al.<sup>(7)</sup> 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  $pH_d$ . Observaram que o desempenho dos aços ferríticos ficou em função da proporcionalidade de molibdênio na liga. No entanto, a mudança onde ocorreu a instabilidade no filme passivo (incremento no  $i_{crit}$  – correspondendo ao  $pH_d$ ), 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<sup>(8)</sup> 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  $pH_d$  ( $\cong 3,05$ ) para o aço 430E (16Cr4Nb). No entanto, para os outros aços o  $pH_d$  foi aproximadamente 2,20.

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

## CONCLUSÕES

- Os ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram que os aços em meios com  $\text{pH} \cong 4,0$  apresentaram características passivantes;
- Em todos os meios analisados o aço do tipo AISI 444 apresentou pior desempenho; contrariamente, o duplex “2205” o melhor;
- As curvas de  $\text{pH}$  de depassivação indicaram que o aço duplex “2205” apresentou  $\text{pH}_d \leq 1,0$ , 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, Editora Materials Park: ASM International, 1995.
- 2 ASM SPECIALTY HANDBOOK. Stainless Steels. ASM International, 1996.
- 3 SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels. 2ª Edição, 1996, 437p.
- 4 GENTIL, V., Corrosão, Livros Técnicos e Científicos Editora, 2003.
- 5 ACESITA S.A. Módulo Geral. Seminário Inox`2000.
- 6 GEMELLI, E. Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização. Ed. LTC, 2001.
- 7 MIRANDA, L., SANTANDRÉA, R. Corrosão localizada em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados. In: XX Congresso Brasileiro de Corrosão & II Seminário de Degradação da ABRACO, 2000.
- 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. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação da Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT), 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, 46 (2004), 2265-2280