

EFEITO DO TEOR DE ÍONS CLORETOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX COM E SEM MOLIBDÊNIO¹

Filipe Henrique Andrade Silva²
José Carlos de Lacerda³
Luiz Cláudio Cândido⁴

Resumo

Foram avaliados os parâmetros eletroquímicos, empregando-se polarização potenciodinâmica, em diferentes sistemas (aços inoxidáveis duplex/cloretos). Os aços inoxidáveis duplex (AID) analisados foram: UNS S31803 (SAF 2205), com molibdênio e UNS S32304 (SAF 2304) sem molibdênio. As soluções aquosas de cloreto de sódio, foram com concentrações 3,5 e 20% (em massa). Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente com taxa de varredura dos potenciais de eletrodo de aproximadamente 0,17mV/s. Pôde-se observar que o efeito do aumento da concentração de íons cloretos aumenta a taxa de corrosão dos materiais. Notou-se, também, que a ausência de molibdênio (liga SAF 2304) promove uma redução no potencial de pite do material nos diferentes meios.

Palavras-chave: Aço UNS S31803; Aço UNS S32304; Polarização; Cloretos.

CHLORIDE IONS EFFECT ON CORROSION RESISTANCE OF DUPLEX STAINLESS WITH AND WITHOUT MOLYBDENUM

Abstract

Electrochemical parameters were evaluated, using polarization in different systems (duplex stainless steels / chlorides). The duplex stainless steels (AID) were analyzed: UNS S31803 (SAF 2205), with molybdenum and UNS S32304 and (SAF 2304) without molybdenum. Aqueous solutions of sodium chloride, with concentrations were 3.5 and 20% (by mass). Electrochemical tests were carried out at room temperature with sweep rate of potential electrode of approximately 0.17 mV / s. It was observed that the effect of increasing the concentration of chloride ions increases the rate of corrosion of the materials. It was noted also that the absence of molybdenum (SAF 2304 alloy) promotes a reduction in the pitting potential of the material in different ways.

Key words: UNS S31803 steel; UNS S32304 steel; Polarization; Chlorides.

¹ Contribuição técnica ao XIII ENEMET, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Graduando Engenharia Metalúrgica, Escola de Minas - UFOP; Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. filipehs@gmail.com;

³ Eng. Mecânico. Doutorando da REDEMAT; Prof. Universidade Federal de Itajubá, Campus Itabira, MG, Brasil; jlacerda.cem@gmail.com

⁴ Eng. Metalurgista. Membro da ABM. Eng. Metal; M.Sc.; D.Sc. Prof. Associado IV do Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais/Escola de Minas/UFOP; Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil. candido@em.ufop.br.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas que contém basicamente Fe-C-Cr, sendo o teor mínimo de cromo de 10,5% (em massa). Esses aços geralmente são bem resistentes à corrosão uniforme em meios oxidantes. Entretanto, em meios que contém íons halogenetos, principalmente íons cloretos, a camada protetora de óxido de cromo impermeável e aderente é desestabilizada devido à ação destes íons, gerando corrosão localizada.⁽¹⁾

Estes aços são divididos em famílias de acordo com a sua microestrutura e fases presentes que são os aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecidos por precipitação.⁽²⁾

Os aços inoxidáveis duplex (aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita) combinam boa resistência à corrosão e alta resistência mecânica. Suas propriedades físicas são propriedades intermediárias dos aços convencionais, ferríticos e austeníticos. São empregados em indústrias químicas, indústria petrolífera, alimentícia, e na arquitetura.

Entre os métodos utilizados para análise da susceptibilidade à corrosão em um determinado meio estão os ensaios eletroquímicos que possibilitam a construção de curvas de potencial de eletrodo *versus* densidade de corrente e, assim, pode-se determinar a taxa de corrosão.

Neste contexto, o presente trabalho se propôs a estudar a propensão dos aços inoxidáveis duplex à corrosão localizada. As características comportamentais destes materiais foram avaliadas empregando-se ensaios de polarização potenciodinâmica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A partir de chapas de aços inoxidáveis duplex (SAF 2205 e SAF 2304), com espessura de 3mm, estudou-se o comportamento eletroquímico de diferentes sistemas. As amostras foram lixadas até a granulometria número 600 e desengraxadas com acetona e álcool. Os ensaios de polarização foram realizados na temperatura ambiente.

A Tabela 1 apresenta a composição química destes dois aços em porcentagem em massa (%).

Tabela 1 - Composição química nominal dos aços SAF 2205 e SAF 2304 (% massa).⁽³⁾

Aços SAF/UNS	C _{máx}	Cr	Ni	Mo	N	Mn _{máx}	Si _{máx}	P _{máx}	S _{máx}
2205/S31803	0,03	21,00-23,00	4,50-6,50	2,50-3,50	0,08-0,20	2,00	1,00	0,03	0,02
2304/S32304	0,03	21,50-24,50	3,00-5,50	---	0,05-0,20	2,50	1,00	0,04	0,04

Levantaram-se curvas de polarização potenciodinâmica dos aços em soluções aquosas contendo 3,5, 20% (em massa) de cloreto de sódio (NaCl) para obtenção de parâmetros eletroquímicos característicos na temperatura ambiente. Empregaram-se recursos do sistema composto por um potenciostato/galvanostato (PAR, modelo 273 A) acoplado a um computador, interligado por uma interface padrão IEEE-4888 (*SoftCorr* III), com taxa de varredura de 0,167mV/s. A célula

eletroquímica utilizada foi de três eletrodos, com contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado.

Procurou-se, nos ensaios potenciodinâmicos, aplicar a taxa de varredura baixa para que os ensaios não fossem acelerados, pois poderia influenciar as condições reais. Inicialmente, deixa-se o potencial de corrosão estabilizar por 3600 segundos. Com isso, obtêm-se as curvas potencial (E) *versus* tempo (t). Posteriormente, é feita a varredura na aplicação de potenciais (250 mV abaixo do potencial de corrosão estabilizado até 1600 mV). O preparo dos corpos de prova (CPs) e os ensaios de curvas de polarização foram realizados de acordo com as Normas da ASTM G1⁽⁴⁾ e G5,⁽⁵⁾ respectivamente.

A Figura 1 apresenta os sistemas de equipamentos utilizados no ensaio de polarização potenciodinâmica.



Figura 1 – Conjunto de equipamentos utilizados para a realização de ensaios de polarização.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizaram-se ensaios para obtenção de curvas de polarização que mostraram a diferença do grau de corrosão dos aços inoxidáveis duplex que possuem molibdênio e dos que não possuem em soluções contendo cloretos 3,5 e 20% de NaCl, a temperatura ambiente.

3.1 Ensaios de Polarização

Tem-se na Figura 2 as curvas referentes ao comportamento dos dois aços em 3,5% de NaCl. Pode-se observar que os aços apresentam comportamento relativamente semelhante em termos de densidade de corrente de corrosão; no entanto, o aço com Molibdênio (classe 2205) apresenta maior zona de passivação.

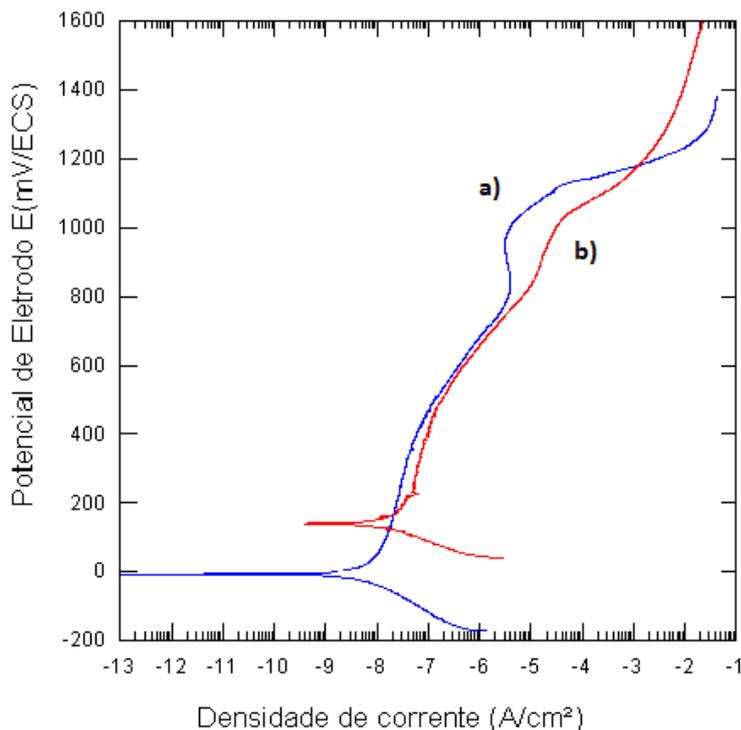


Figura 2 – Curvas de polarização potenciodinâmica; 0,17mV/s, T = 25°C; sistema solução aquosa contendo 3,5% NaCl / aços inoxidáveis duplex; a) SAF2304; b) SAF2205.

Entretanto, em 20% de NaCl (Figura 3), nota-se uma diminuição brusca no potencial de pite do aço “2304”, portanto, um comportamento pior desse aço em função do menor potencial de corrosão, maior densidade de corrente de corrosão e o potencial de pite em torno de 600mV_{ecs}. Assim, nesta concentração, observa-se um ataque mais severo, devido a alta concentração do íon cloreto, o que promove maior desestabilização da camada passiva.

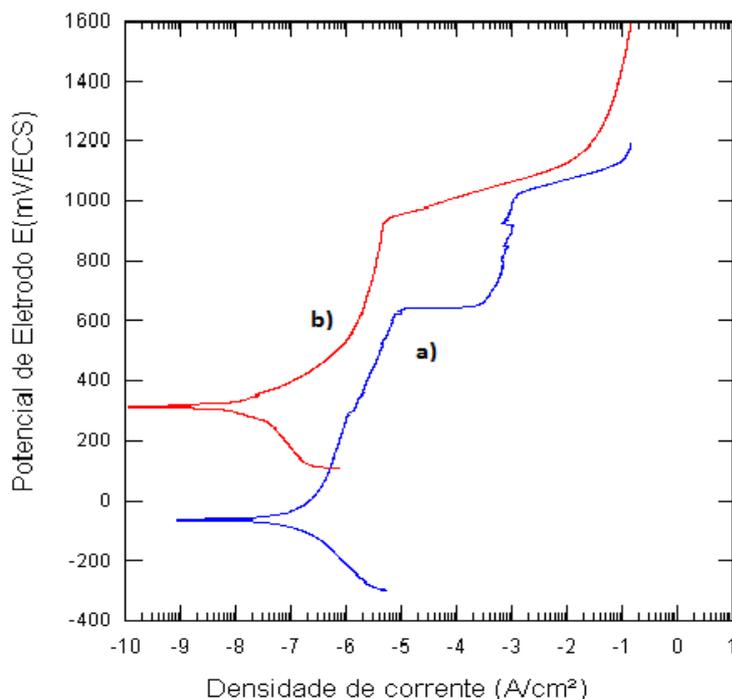


Figura 3 – Curvas de polarização potenciodinâmica; 0,17mV/s, T = 25°C; sistema solução aquosa contendo 20% NaCl / aços inoxidáveis duplex; a) SAF2304; b) SAF2205.

A Figura 4, mostra o desempenho da liga SAF 2304 nos diferentes meios ensaiados. À medida que se aumenta o teor do íon cloreto, observa-se uma diminuição no potencial de pite e também queda no potencial de corrosão. Analogamente, a Figura 5 ilustra o comportamento da liga SAF 2205 nos diferentes meios. Observa-se, semelhante ao caso anterior, uma diminuição do potencial de pite, à medida que o teor do íon cloreto aumenta. Para este aço, o efeito do aumento da concentração não foi tão significativo quanto no caso anterior.

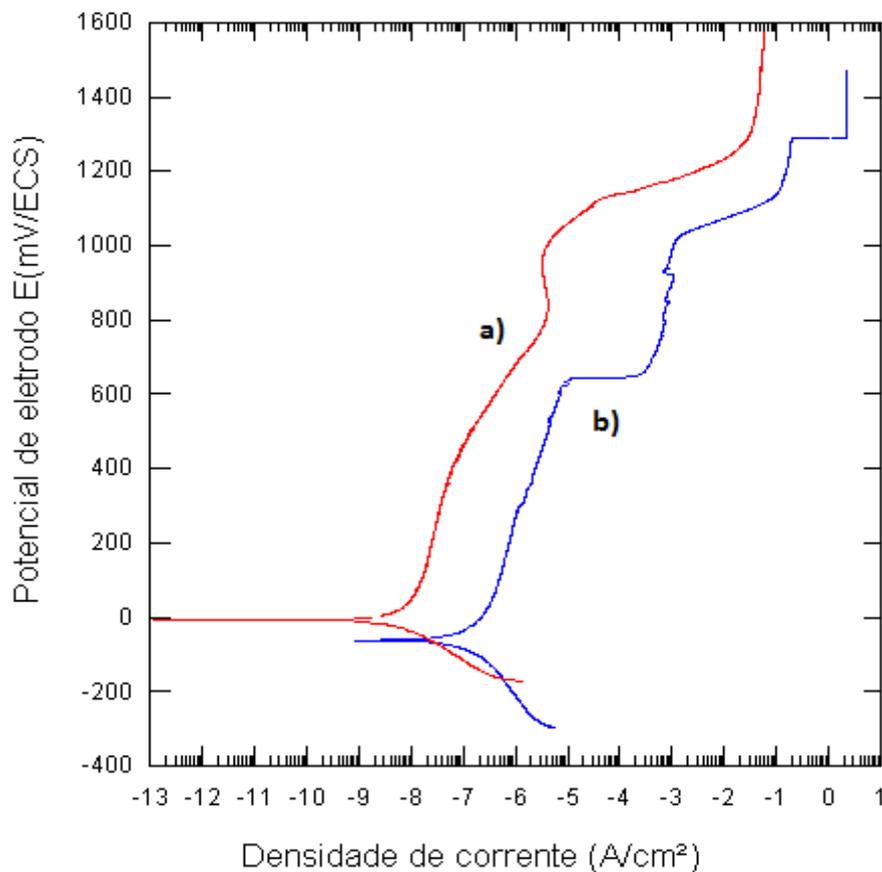


Figura 4 – Curvas de polarização potenciodinâmica; 0,17mV/s, T = 25°C; sistema aço inoxidável duplex SAF2304/ solução aquosa de NaCl; a) 3,5%; b) 20%.

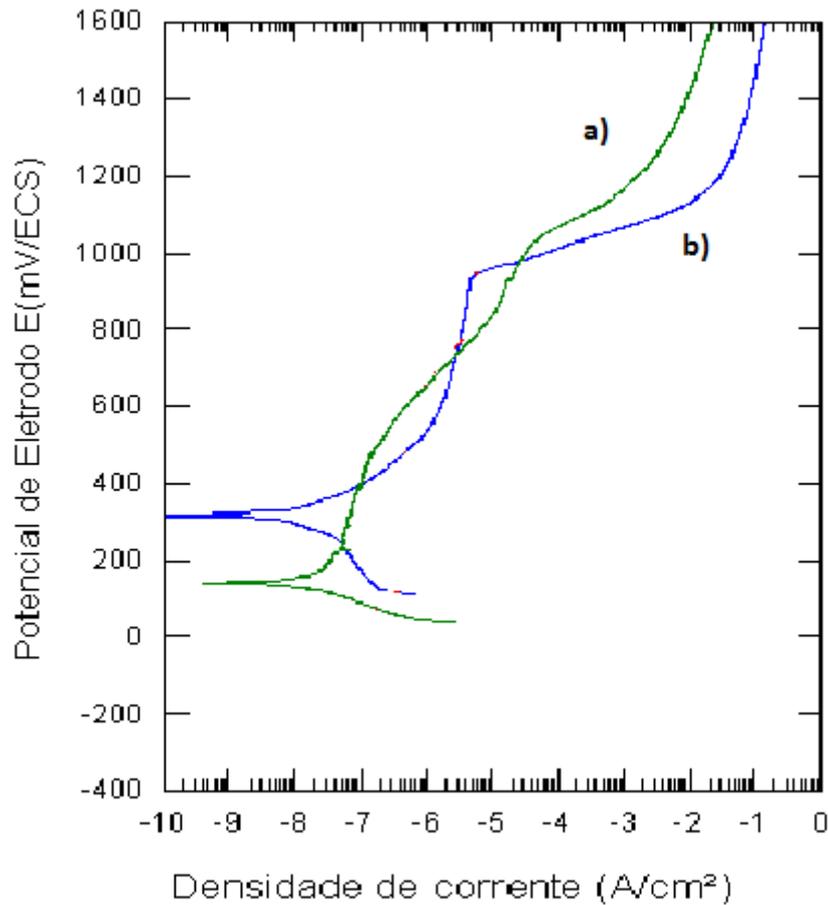


Figura 5 – Curvas de polarização potenciodinâmica; 0,17mV/s, T = 25°C; sistema aço inoxidável duplex SAF2205/ solução aquosa de NaCl; a) 3,5%; b) 20%.

Rosa⁽⁶⁾ comparou curvas de polarização potenciodinâmica nos meios 3,5 e 20% de NaCl para o aço inoxidável convencional austenítico ABNT 304 (Figura 6). Observa-se um comportamento bem inferior deste aço quando comparado com ligas duplex nos mesmos meios. Nota-se uma diminuição dos potenciais de pite e de corrosão, bem como um aumento significativo da densidade de corrente de corrosão.

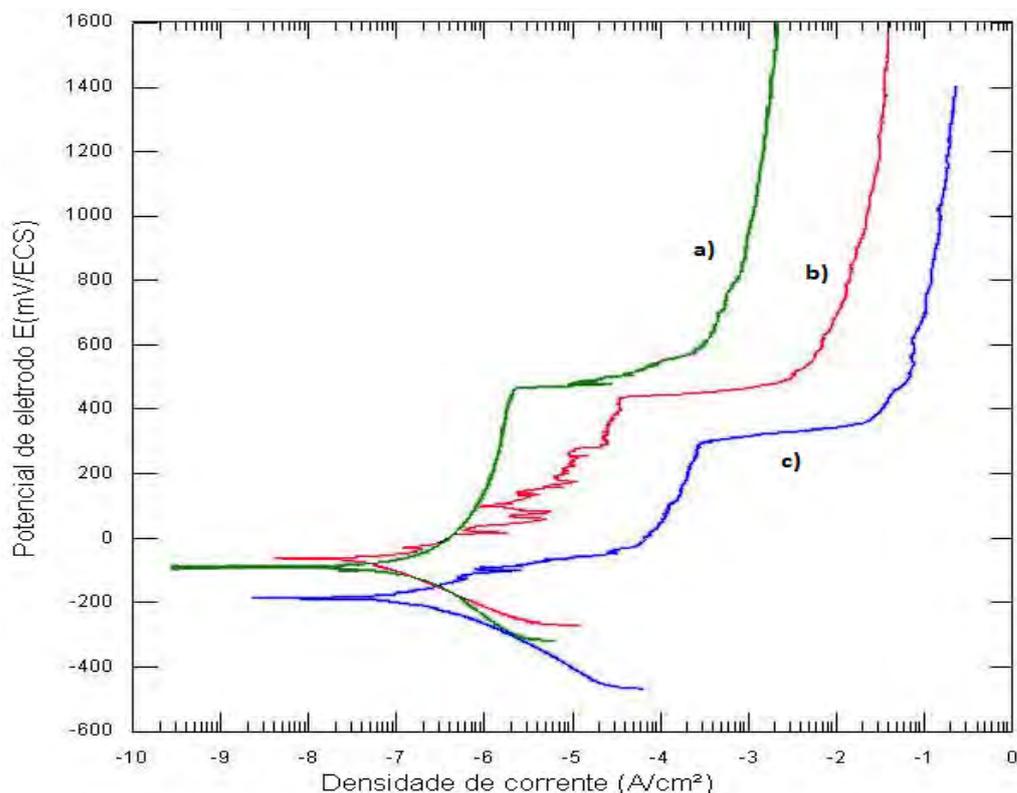


Figura 6 – Curvas de polarização potenciodinâmica; 0,17mV/s, T = 25°C; sistema solução aquosa NaCl / aço inoxidável austenítico ABNT 304; a) 0,2%; b) 3,5%; c) 20% (Rosa, 2006).

O molibdênio atua nos aços inoxidáveis em geral para reforçar a resistência à corrosão por pites. Este elemento possui um óxido bem resistente a meios ácidos que ajuda a película passivante no combate à corrosão. Quando o teor de cromo de um aço inoxidável é de pelo menos 18% em massa, o efeito de adições de molibdênio é cerca de três vezes mais eficaz do que o cromo contra a corrosão por pites e frestas em ambientes contendo cloretos⁽⁷⁾. Ainda, o molibdênio é um elemento alfa-gêneo (estabilizador da ferrita) e aumenta a tendência de um aço inoxidável a formar fases intermetálicas (precipitados) que podem ser prejudiciais. Em função dessas considerações seu teor em um aço inoxidável é, em geral, limitado a menos de cerca de 7,5% em aços inoxidáveis austeníticos e 4% em aços inoxidáveis duplex (porcentagem em massa).

Para o caso em estudo, a liga SAF 2205 apresenta um teor considerável deste elemento em sua composição ao passo que a outra liga não apresenta. A este fato justifica-se o melhor comportamento em todos os meios da liga com molibdênio.

Atualmente os aços inoxidáveis duplex são uma classe de aços inoxidáveis que pode ser dividida em cinco grupos distintos⁽⁷⁾. Esta divisão é função da composição química e da resistência à corrosão por pites, sendo que esta é mensurada a partir do número equivalente de resistência ao pite (PREN), de acordo com a equação: $PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5W) + 16\%N$. O UNS S32304 é denominado *Lean Duplex* ou duplex de baixo custo, pois não contém Mo⁽⁷⁾. Em muitas aplicações pode ser empregado para substituir os aços inoxidáveis da série 300, como por exemplo, o ABNT 304 (um dos aços inoxidáveis mais utilizados no mundo). Ao passo que o UNS S31803, denominado *Standard Duplex* ou duplex

padrão corresponde a grande maioria dos aços inoxidáveis duplex (80%) produzidos atualmente. Estes aços possuem resistência à corrosão em geral entre os aços inoxidáveis austeníticos, por exemplo, ABNT 316 (também possuem Mo) e os superausteníticos, com teores de Molibdênio entre 5 e 6%. Os valores de PREN para os aços inoxidáveis duplex das classes 2304 e 2205 são 25 e 35, respectivamente. Já um *Hiper Duplex* (UNS S33207), classe 2705, o valor de PREN ≥ 45 , indicando que quanto mais ligado for o aço maior será o desempenho em termos de corrosão localizada.

Portanto, pode-se notar a importância que uma boa e criteriosa escolha da combinação material/ambiente exerce em um projeto de engenharia. Técnicas eletroquímicas aliadas à seleção correta de materiais são de suma importância para que, por exemplo, se tenha o controle do potencial que o material está submetido a fim de, manter sua passividade, mas não atingir valores críticos que possam causar degradação localizada, como o pite.

4 CONCLUSÕES

- Em meios com teores maiores de íons clores, portanto, mais agressivos, o desempenho dos materiais foi pior em relação aos meios menos concentrados.
- O aço da classe 2205 (UNS S31803), por conter molibdênio apresentou maior resistência à corrosão por pites quando comparado ao aço da classe 2304 (UNS S32304) em todos experimentos realizados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Gorceix pela concessão da bolsa de iniciação científica e à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da UFOP (PROPP).

REFERÊNCIAS

- 1 CASTANHEIRA, G. D. **Avaliação do Fenômeno de Corrosão em Diferentes Ligas Ferrosas – Caracterização de Produtos de Corrosão**, X ENEMET, 25-28 de Julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ .
- 2 CÂNDIDO, L.C., **Notas de Aula, Disciplina Corrosão**, MET 301, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET), Escola de Minas – UFOP, 2012.
- 3 SEDRIKS, A.J., **Corrosion of Stainless Steels**, 1996
- 4 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens: G1**, Philadelphia – USA, 1981
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **Standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements: G5**, Philadelphia – USA, 1982.
- 6 ROSA, A. **Susceptibilidade de aços inoxidáveis à corrosão sob tensão em meios contendo cloretos**. Monografia de graduação em Engenharia Metalúrgica, Escola de Minas – UFOP, 2006
- 7 IMO A **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels** London: International Molybdenum Association, 2009.