

# EFEITOS DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO EM MEIO A LICOR NEGRO, LICOR BRANCO E A CLORETO FÉRRICO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS, AUSTENÍTICO 304 E DUPLEX 2205 E 2304\*

Eron Nadu Santos<sup>1</sup>

## Resumo

Os aços inoxidáveis austeníticos e duplex são caracterizados por apresentar interessante combinação de elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e, por isso, são considerados bastante versáteis. Os aços inoxidáveis duplex são bastante usados nas indústrias químicas e petroquímicas, pois possuem uma maior resistência à corrosão sob tensão. O trabalho estabelece um comparativo entre as resistências à corrosão dos aços inoxidáveis duplex UNS 2304, 2205 e aços inoxidáveis austeníticos AISI 304, amplamente utilizados na indústria brasileira. Os resultados obtidos no laboratório de experiências práticas desses materiais foram apresentados neste trabalho.

**Palavras-chave:** Austenítico, corrosão, duplex, resistência.

## EFFECTS OF THERMAL TREATMENTS ON RESISTANCE TO CORROSION WITH BLACK LIQUOR, WHITE LIQUOR AND FERRIC CHLORIDE IN STAINLESS STEEL, AUSTENIC 304 AND DUPLEX 2205 AND 2304

### Abstract

Duplex and austenitic stainless steels are characterized by presenting interesting combination of high mechanical properties and corrosion resistance and, therefore, it is considered quite versatile. Duplex stainless steels are widely used in chemical and petrochemical industries, because it has a greater resistance to corrosion under tension. The document shows a comparison between the corrosion resistance of duplex stainless steels UNS 2304, 2205 and AISI 304 austenitic stainless steel, widely used in the Brazilian industry. The results obtained in laboratory practice experiences have shown these materials.

**Keywords:** Austenitic, corrosion, duplex, resistance.

<sup>1</sup> Engenheiro Químico, Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, Minas Gerais, Brasil..

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro (Fe) e cromo (Cr), com um mínimo de 10,50% de Cr. Outros elementos metálicos também integram estas ligas, mas o Cr é considerado o elemento mais importante porque é o que dá aos aços inoxidáveis uma elevada resistência à corrosão [1](Carbó, 2001). Os aços inoxidáveis austeníticos e duplex são usados como uma alternativa prática e econômica para substituição dos aços carbono como inibidores de corrosão. Os tratamentos térmicos, como têmpera e revenimento possuem objetivo de aperfeiçoar as propriedades químicas, devido ao efeito da corrosão que age sobre esses metais.

Nos aços inoxidáveis austeníticos e duplex não é recomendado o tratamento térmico. Quando os austeníticos são aquecidos numa faixa de 500° a 800°C e esfriados lentamente, tornam-se suscetíveis à corrosão intergranular, e os aços inoxidáveis duplex que apresentam uma estrutura bifásica, a presença de determinados elementos de liga pode levar à precipitação de compostos intermetálicos nos aços inoxidáveis duplex como salienta RALSTON; BIRBILIS; DAVIES, 2010; TAVARES, ET AL., 2010; KRAUSS, 1990; MARTINS; CASTELETTI citado por [2]Queiroz (2013, p. 22):

Essa precipitação pode ocorrer durante tratamentos térmicos ou termomecânicos, abaixo da temperatura de solubilização ou sob altas temperaturas durante processos de resfriamento após a solidificação.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Materiais e Métodos

Os materiais estudados foram aço inoxidável austenítico AISI 304, duplex UNS 2304 e 2205, todos fornecidos pela empresa Aperam, na forma de chapas retangulares e lisas.

| Tabela 1   |         | Tabela 3   |         | Tabela 4   |         |
|--|---------|--|---------|--|---------|
| Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 304. |         | Composição química do aço inoxidável duplex UNS 2304 |         | Composição química do aço inoxidável duplex UNS 2205 |         |
| Elementos  | Valores | Elementos  | Valores | Elementos  | Valores |
| C  | 0,0700  | C  | 0,0152  | C  | 0,0188  |
| Mn   | 2,0000  | Mn   | 1,5459  | Mn   | 1,8277  |
| Si   | 0,7500  | Si   | 0,464   | Si   | 0,2717  |
| P  | 0,0450  | P  | 0,0225  | P  | 0,0281  |
| S  | 0,0150  | S  | 0,0002  | S  | 0,0002  |
| Cr   | 17,500  | Cr   | 22,4059 | Cr   | 22,5386 |
| Ni   | 8,0053  | Ni   | 4,1015  | Ni   | 5,3248  |
| N <sub>2</sub>   | 0.10    | N <sub>2</sub>                                       | 1152    | N <sub>2</sub>                                       | 1523    |

Foram extraídos corpos de prova de 25 mm por 50 mm.

## **2.2 Tratamentos térmicos**

### **2.2.1 Solubilização**

Os corpos de prova foram expostos a temperaturas de 1100°C por 1 hora e 30 minutos e resfriados por têmpera e a temperatura ambiente.

### **2.2.2 Preparação dos corpos de prova**

Todas as amostras, após o tratamento térmico, foram embutidas em baquelite, de modo a deixar a parte transversal da peça cortada virada para baixo. Após o embutimento, as amostras foram devidamente lixadas até a lixa de 1200, logo em seguida foi feito o polimento em todas as amostras embutidas para realizar a análise da microestrutura das peças embutidas em diferentes tipos de tratamento térmico.

### **2.2.3 Equipamentos utilizados**

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Metalúrgica do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais (UNILESTE), em um forno Jung, modelo 2310, equipado com controle digital de temperatura, para processos laboratoriais de pesquisa, controle de qualidade e testes gravimétricos.

A análise microscópica foi realizada em um microscópio óptico (MO), modelo QUIMIS Q-106C2.

As amostras foram cortadas em uma cortadeira modelo Arocor 80, da marca Arotec para cortes gerais.

As peças foram embutidas em uma embutidora metalográfica, modelo PRE- 30Mi com controle digital de temperatura.

As peças embutidas foram lixadas e polidas em uma politriz/lixadeira modelo AROPOL 2V200.

## **2.3 Métodos**

### **2.3.1 Ensaio para corrosão**

As amostras foram imersas em três tipos de soluções, solução de licor branco, licor negro e cloreto férrico (segundo as recomendações da norma ASTM G-48) durante um período de 96 horas. Após a retirada das amostras da solução, as amostras foram lavadas com uma bucha de aço com água corrente para remover os produtos da corrosão.

### **2.3.2 Análise microscópica**

Para caracterização microestrutural dos corpos de prova dos aços inoxidáveis austenítico 304 foi feito ataque metalográfico convencional com reagente de Água Régia (30 ml de H<sub>2</sub>O destilada + 20 ml de ácido clorídrico + 15 ml de ácido nítrico). Para os aços inoxidáveis duplex 2205 e 2304 foi utilizado o reagente Behara (48 g de bifluoreto de amônio + 800 ml de H<sub>2</sub>O + 400 ml de HCl + 1 g de bissulfito de potássio).

## **3 RESULTADOS**

### **3.1 Análises microestruturais**

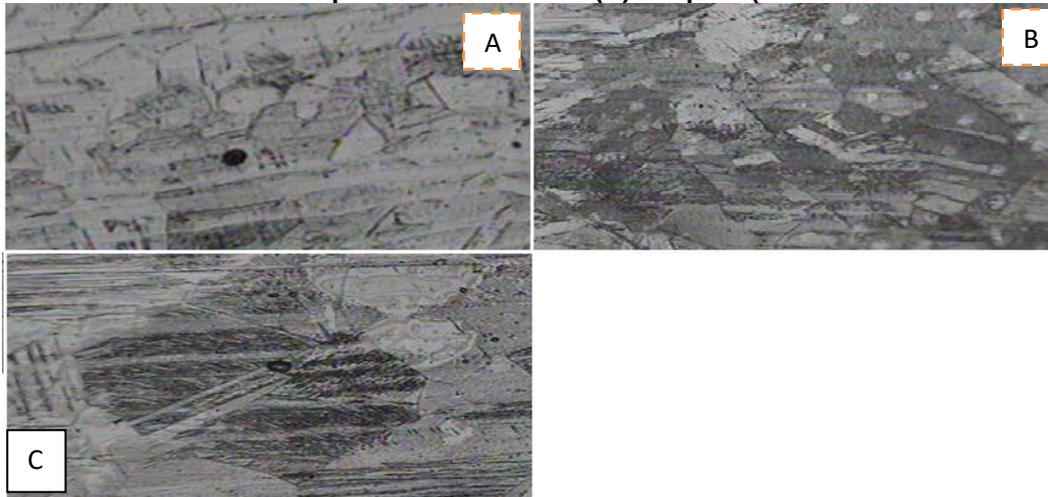
Os corpos de provas embutidos no baquelite apresentam as microestruturas características dos aços inoxidáveis austenítico 304, duplex 2205 e duplex 2304 para os diferentes tratamentos térmicos.

#### **3.1.1 Análises da microestrutura do aço inoxidável austenítico**

Na figura 1 (A) pode ser observada a presença de grãos e maclas, microestrutura típica do material analisado. Na figura 1 (B) observa-se a presença de grão de austenita e maclas,

considerando a presença de grãos de tamanho elevados devido ao tempo de encharque que o material ficou exposto. E na figura 1 (C) observa-se um acentuado crescimento dos grãos, ao mesmo tempo em que são dissolvidos os precipitados.

**Figura 1- Microestruturas do aço inoxidável austenítico (A) sem tratamento térmico, (B) resfriado a temperatura ambiente e (C) têmpera (aumento nominal de 40x).**

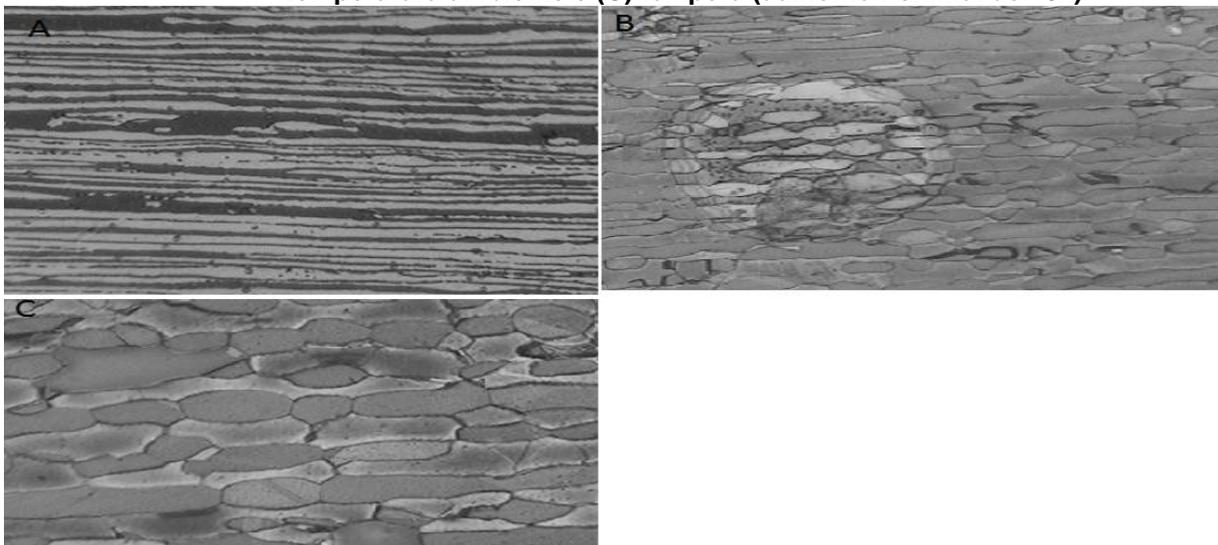


Fonte: Autor, 2015.

### 3.1.2 Análises da microestrutura do aço inoxidável duplex 2205

A figura 2 (A) evidencia a presença da estrutura bifásica da liga: grãos de ferrita (escura) e austenita (cinza). A figura 2 (B) mostra um aumento dos grãos de austenita (devido a precipitação dos grãos de ferrita levou a desestabilização, havendo assim uma transformação do restante da matriz ferrítica original em austenita secundária ou nova) e a presença da fase sigma entre o grãos de austenita e ferrita. E a figura 2 (C) mostra a microestrutura bifásica e o desaparecimento da fase sigma devido a têmpera.

**Figura 2 – Microestruturas do aço inoxidável duplex 2205 (A) sem tratamento térmico, (B) resfriado a temperatura ambiente e (C) têmpera (aumento nominal de 40x).**

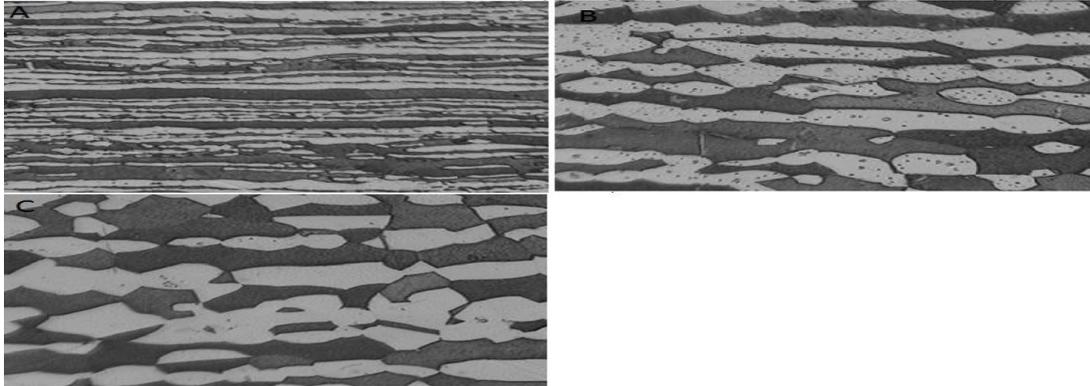


Fonte: Autor, 2015.

### 3.1.3 Análises da microestrutura do aço inoxidável duplex 2304

A figura 3 (A) evidencia a presença da estrutura bifásica da liga: grãos de ferrita (escura) e austenita (cinza). Já a figura 3 (B) e (C) mostra um aumento dos grãos de austenita em relação a ferrita e o surgimento da fase sigma.

Figura 3 – Microestrutura do aço inox duplex 2304 (A) sem tratamento termico, (B) resfriado a temperatura ambiente e (C) têmpera (aumento nominal de 40x).



Fonte: Autor, 2015.

#### 4 DISCUSSÕES

A seguir serão discutidas as análises procedidas em amostras que sofreram ataque químico da solução de cloreto férrico, pois as amostras imersas em solução de licor negro e licor branco, não apresentaram perda de massa de valor significativo. Tais análises serão apresentadas pela taxa de penetração de corrosão (TCP) e pela perda de massa, e o cálculo para taxa de penetração de corrosão é dado pela equação a seguir.

$$TCP = (k.w)/(p.A.t) \quad [1]$$

Onde:

K = constante cuja magnitude depende do sistema de unidades utilizado (87,6);

W = perda de peso após um tempo de exposição t (mg);

$\rho$  = massa específica ( $g/cm^3$ );

A = área exposta da amostra ( $cm^2$ );

t = tempo de exposição (horas)

##### 4.1 Amostras de aço inoxidável austenítico

Após os testes realizados em soluções corrosivas concluiu-se que as amostras de aço inoxidável austenítico sofreram corrosão por pite, quando imersos em solução de cloreto férrico.

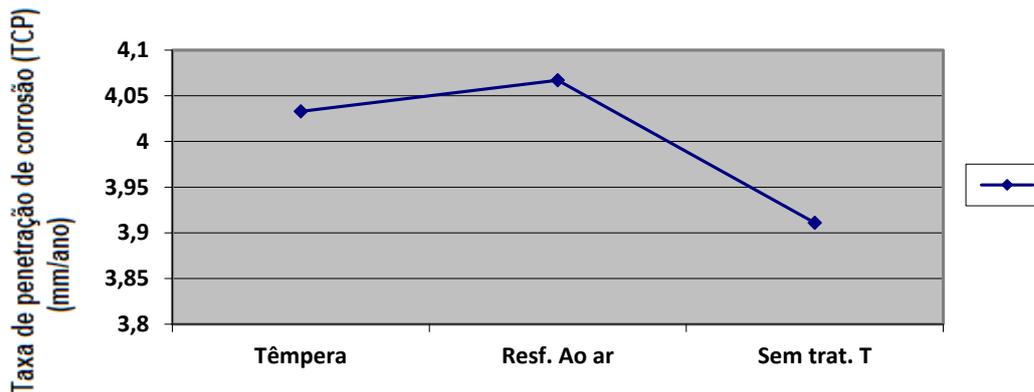
Tabela- 1 Cálculo da taxa de penetração por corrosão (TCP)

| Aço inoxidável austenítico 304 | Peso original da amostra (g) | Peso atual da amostra (g) | Perda de peso (W- mg) | TCP (mm/ano) |
|--------------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------|
| Têmpera                        | 29,959                       | 28,903                    | 1056                  | 4,033        |
| Resfriado ao ar                | 35,441                       | 34,376                    | 1065                  | 4,067        |
| Sem tratamento térmico         | 26,267                       | 25,243                    | 1024                  | 3,911        |

Fonte: Autor, 2015.

Os resultados apresentados a tabela 1 acima estão representados no gráfico 1.

Gráfico 1- Taxa de penetração de corrosão.



Fonte: Autor, 2015.

Pela análise do gráfico 1 e da tabela 1 depreende-se que o aço inoxidável austenítico, sem tratamento térmico, teve uma melhor resistência ao ataque corrosivo da solução de cloreto férrico, isso devido a camada de cromo que envolve o material. E as outras amostras que foram levadas aos tratamentos térmicos sofreram uma dispersão ou precipitação da camada passivadora de cromo.

## 5.2 Amostras de aço inoxidável duplex 2205

Após as avaliações realizadas, percebeu-se que nas soluções corrosivas o aço inoxidável duplex 2205 não sofreu perda de massa significativa, como é mostrado na imagem a seguir. As perdas de massa e a taxa de penetração de corrosão são apresentadas na tabela 2 e no gráfico 2 abaixo.

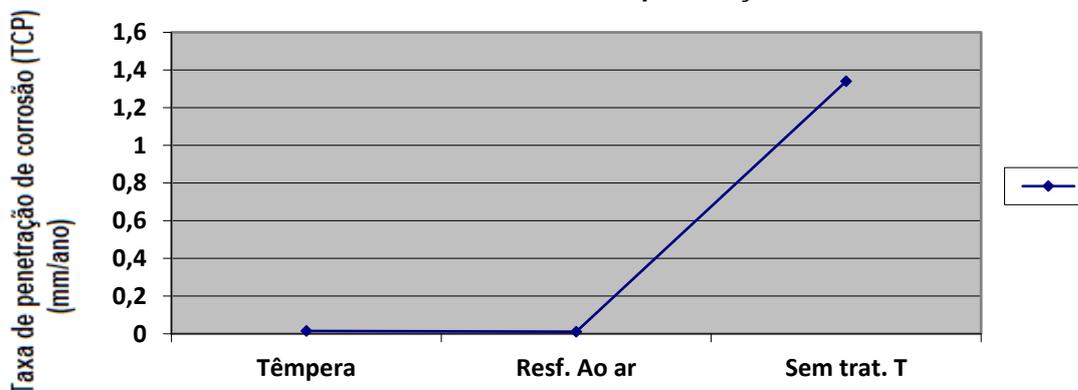
Tabela- 2 Cálculo da taxa de penetração por corrosão (TCP)

| Aço inoxidável Duplex 2205 | Peso original da amostra (g) | Peso atual da amostra (g) | Perda de peso (W- mg) | TCP (mm/ano) |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------|
| Têmpera                    | 39,607                       | 39,603                    | 4                     | 0,015        |
| Resfriado ao ar            | 37,393                       | 37,390                    | 3                     | 0,011        |
| Sem tratamento térmico     | 40,739                       | 40,384                    | 355                   | 1,340        |

Fonte: Autor, 2015.

Os resultados apresentados na tabela 2 acima estão representados no gráfico 2.

Gráfico 2- Taxa de penetração de corrosão



Fonte: Autor, 2015.

Pela observação da tabela 2 e do gráfico 2 percebe-se que o aço duplex 2205 sem tratamento térmico sofreu uma maior corrosão em relação aos outros dois tipos de tratamentos térmicos em que foi submetido, o que acontece devido ao não crescimento dos grãos, pois os tratamentos térmicos por tempera e resfriamento ao ar evidenciam um aumento dos grãos de austenita.

### 5.3 Amostras de aço inoxidável duplex 2304

Após os testes realizados em solução de cloreto férrico, os aços inoxidáveis duplex 2304 sofreram corrosão do tipo alveolar, de acordo com a foto apresentada abaixo. As perdas de massa e a taxa de penetração de corrosão serão apresentadas na tabela 3 e no gráfico 3.

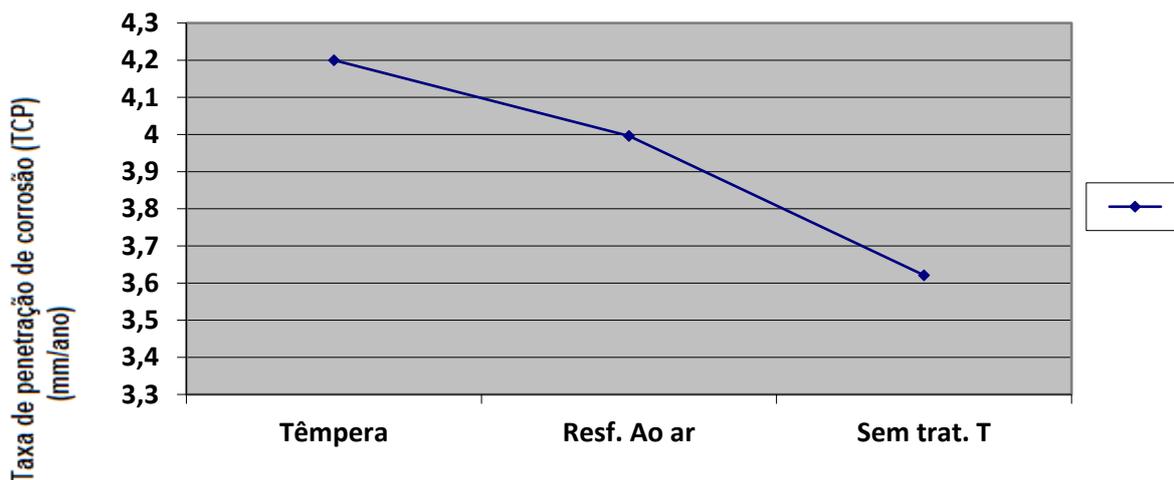
Tabela- 3 Cálculo da taxa de penetração por corrosão (TCP)

| Aço inoxidável Duplex 2304 | Peso original da amostra (g) | Peso atual da amostra (g) | Perda de peso (W- mg) | TCP (mm/ano) |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------|
| Têmpera                    | 24,921                       | 23,885                    | 1036                  | 4,200        |
| Resfriado ao ar            | 24,246                       | 23,255                    | 991                   | 3,996        |
| Sem tratamento térmico     | 26,649                       | 25,751                    | 898                   | 3,621        |

Fonte: Autor, 2015.

Os resultados apresentados a tabela 3 acima estão representados no gráfico 3.

Gráfico 3- Taxa de penetração de corrosão



Fonte: Autor, 2015.

Pela análise do gráfico e da tabela, a amostra que sofreu mais corrosão foi a amostra que sofreu têmpera, devido ao surgimento da fase sigma, como salienta [3]Solomon e Devine (1982) citado por [4]Santos (2010, p. 47):

[...] algumas transformações de fase sofridas por estes aços envolvendo a formação de fases ricas em cromo (como fase sigma), podem provocar a formação de zonas empobrecidas neste elemento causando problemas relativos a corrosão deste material.

#### 4 CONCLUSÕES

De acordo com os materiais estudados neste trabalho, verificou-se que a solução de cloreto férrico causou vários tipos de corrosão nos aços inoxidáveis, em compensação, as soluções de licor negro e licor branco não causaram corrosão significativas nas amostras, constatou-se também que diferentes tratamentos térmicos agem na microestrutura do material. A seguir serão apresentadas as principais conclusões encontradas neste trabalho:

As amostras de aço inoxidável duplex 2205 foram as que mais resistiram à corrosão e de acordo com os testes, o duplex 2205 é recomendado para áreas de alta concentração de cloretos e armazenamento de diversas substâncias corrosivas. As amostras que foram resfriadas ao ar e por têmpera obtiveram um melhor resultado, pois a sua perda de massa foi insignificante. De acordo com esse trabalho, o uso do tratamento térmico foi benéfico ao material, pois a taxa de penetração corrosiva foi muito baixa.

As amostras de aço austenítico 304 sofreram corrosão por pite, que decorreu da exposição ao cloreto férrico, porém a taxa de penetração de corrosão não foi muito elevada nos corpos de prova sem tratamento térmico, resfriado ao ar e por têmpera. Porém, essas amostras resfriadas ao ar e por têmpera obtiveram uma pequena elevação na taxa de penetração de corrosão em relação aos corpos de prova, os quais não sofreram tratamento térmico. Assim, recomenda-se o uso desses materiais sem o tratamento térmico, pois a corrosão foi em menor grau.

Os corpos de prova de aço duplex 2304 não toleraram a solução de cloreto férrico, sofrendo assim corrosão alveolar, sendo esta devido ao crescimento da fase sigma, causando a perda de massa por corrosão. Portanto, aconselha-se o uso desses materiais sem tratamento térmico, pois o tratamento propicia o aparecimento da fase sigma.

#### REFERÊNCIAS

CARBÓ, H, M. Aço Inoxidável – Aplicações e Especificação. Acesita, p.1, 2001.

QUEIROZ, M, S. Análise da influência dos processamentos térmicos e mecânico na formação de fases intermetálicas e seu efeito nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do aço inoxidável austeno-ferrítico. Dissertação apresentada ao Programa de PósGraduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), p.22, 2013.

SOLOMON, H.D.; DEVINE, T.M.Jr. Duplex Stainless Steel: A tale of two phases. In: DUPL EX STAINLESS STEELS, 1982, Ohio, Conference Proceedings. ASM Metals Park. p. 693-756.

SANTOS, D, C. Corrosão por pite em solução 0,6M cloreto de sódio do aço UNS S31803 em função do tempo de envelhecimento entre 700°C e 900°C. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica com Ênfase em Materiais e Processos - Centro Universitário da FEI, p.47, 2009.