Efeito dos Halogenetos nas características de resistência à corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex

Na tabela periódica dos elementos químicos, aqueles da coluna VIIA (família dos halogênios) tem a tendência de formarem sais, a partir dos seus ácidos, ao reagirem com quase todos os outros elementos, especialmente os mais comuns das colunas IA (família dos metais alcalinos - 1) e IIA (família dos metais alcalinos terrosos - 2).

São estes sais, aos quais nos referimos mais comumente como Halogenetos, que são mais agressivos e causadores de rupturas nas camadas passivas dos aços inoxidáveis, de morfologias mais localizadas, isto é, pontos ou áreas de corrosão mais restritas, como o fazem os cloretos, brometos, fluoretos e iodetos.

Nos processos corrosivos subsequentes, estes sais, comumente hidrolisados, isto é, dissolvidos em água, atacam os outros metais e ligas, formando novos sais ou óxidos ou hidróxidos, que são os resultados do popular “enferrujamento” que é largamente conhecido e visto nas mais diversas aplicações metálicas.

Quanto aos principais aços inoxidáveis duplex, que apresentam resistência à corrosão melhorada, de forma a fazer frente, especialmente aos ataques corrosivos localizados, como mencionado, suas composições químicas típicas mais comuns são:

Tipo	EN / UNS	Classe	Composição aproximada						
			Cr	Ni	Mo	N	Mn	W	Cu
2101 LDX	1.4162/ S32101	Padrão	21.5	1.5	0.3	0.22	5	-	-
DX2202	1.4062/ S32202	Padrão	23	2.5	0.3	0.2	1.5	-	-
RDN 903	1.4482/S32001	Padrão	20	1.8	0.2	0.11	4.2	-	-
2304	1.4362/S32304	Padrão	23	4.8	0.3	0.10	-	-	-
2205	1.4462/S31803/ S32205	Padrão	22	5.7	3.1	0.17	-	-	-
2507	1.4410/S32750	Super	25	7	4	0.27	-	-	-
Zeron 100	1.4501/S32760	Super	25	7	3.2	0.25	-	0.7	0.7
Ferrinox 255 / Urano 2507Cu	1.4507/S32520/ S32550	Super	25	6.5	3.5	0.25	-	-	1.5

Resumo das Características dos Aços Duplex

- Resistência mecânica superior à dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, possibilitando ganhos na redução de espessura;
- Maior resistência à corrosão que as demais famílias dos aços inoxidáveis, em especial no que se refere a corrosão sob tensão;
- Boa tenacidade até - 80ºC, mas não em aplicações criogênicas;
- Boa soldabilidade, entretanto são necessários alguns cuidados em espessuras grossas;
- Mais difícil de deformar do que a classe dos austeníticos;
- Restrito a máxima temperatura de trabalho de 300 ºC.

Resistência à Corrosão – Princípios para halogenetos.

Os halogenetos são sais resultantes da combinação química dos elementos da tabela periódica, da coluna 7A, com ácidos e bases em meios aquosos, com implicações nos valores de acidez, característicos para cada uma dessas interações.

Estes sais exercem um papel fundamental na ruptura do filme passivo formado nas superfícies de todos os aços inoxidáveis, e que é responsável pela resistência à corrosão destas ligas, e de sua manutenção ao longo do tempo de uso.

- Quando o íon halogeneto, especialmente o cloreto, está presente no meio corrosivo, ocorre um agravamento da ruptura do filme passivo.

- O acúmulo de cátions dentro da região de ruptura (pites ou frestas) atrai mais e mais íons halogenetos para esta região confinada e eles são mais ágeis que as hidroxilas.

- Desta forma o halogeneto do metal se hidrolisa (dissolve-se) produzindo o hidróxido do metal e ácidos halogênicos. O hidróxido do metal se precipita constituindo a lama ou “ferrugem”.

- O ambiente que era praticamente neutro vai se tornando mais e mais ácido, e sendo cada vez mais agressivo.

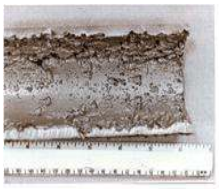
EQUAÇÕES PARA CLORETOS E BROMETOS:

$MCl + H_2O \rightarrow MOH + HCl$ (pH) ↘
$MBr + H_2O \rightarrow MOH + HBr$ (pH) ↘

Onde M é uma referência genérica a um metal qualquer, que é resultante da corrosão de um elemento químico metálico ou de uma liga metálica

Esta é uma explicação resumida da queda de pH (formação de ácidos) quando ocorre corrosão por pite e/ou frestas em ambiente salino, inicialmente com pH neutro, na presença de água ou umidade.

Nestas condições de corrosão por pites / frestas os aços inox de forma geral, e especialmente os aços inox duplex, são fortemente favorecidos pela adição de Molibdênio, Mo, que atua reforçando a camada passiva, fazendo com que sua formação ocorra de maneira mais rápida e com maior proteção anticorrosiva, especialmente em ácidos redutores, como os apresentados acima.



Corrosão por Pite / Frestas



Corrosão por Pites →

Corrosão em Frestas →

Aumento da resistência da camada passiva? Troca de Materiais? Alterações no Meio? Evitar Frestas?

CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES PARA APLICAÇÃO DOS AÇOS DUPLEX:

O aço inox duplex 2205 apresenta uma excelente combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão.

A estrutura da liga, basicamente de 50% ferrita e 50% austenita gera uma excelente resistência à corrosão por pites e corrosão em frestas, com aproximadamente o dobro do limite de escoamento dos aços inox austeníticos tradicionais, como o 304 e 316.

Os teores mais altos de Cr e de Mo, simultaneamente às adições intencionais de Nitrogênio, melhoram significativamente a resistência à corrosão geral, corrosão por pites e corrosão em frestas, superiores àquelas dos aços 316 e 317L.

Quando comparado com o aço 316 o aço 2205 apresenta uma resistência à corrosão / erosão superior e não é susceptível à corrosão intergranular na condição soldada. Apresenta teor de Carbono mais baixo, sendo, portanto, mais resistente a

que ocorra a sensitização (precipitação de Carbonetos de Cromo nos contornos de grão).

O aço 2205 resiste também à maioria dos ácidos minerais oxidantes, além dos ácidos redutores, e a meios aquosos com halogenetos (cloretos, brometos, etc.) e meios com ácido sulfídrico (H2S).

Comparativamente ao aço inox 2205 o aço inox duplex 2304, exatamente por conter Mo em teores bem mais baixos, não apresenta estas mesmas propriedades de resistência á corrosão mencionadas acima, não sendo, portanto, recomendado para aplicações com halogenetos em meio aquoso.

Pesquisas recentes conduzidas com os aços inoxidáveis duplex mostraram que há interações complexas entre os diversos elementos de liga presentes nos aços, e uma relação direta com a resistência à corrosão por pites e em frestas destas ligas.

Testes eletroquímicos de polarização potenciodinâmicas mostraram que os potenciais de pites mais altos (e, portanto, mais resistentes os aços correspondentes) ocorreram para os aços 2507, e em sequência, para os aços 2205 e 2304. Todos estes aços, por terem a microestrutura duplex, são imunes aos fenômenos de corrosão sob tensão.

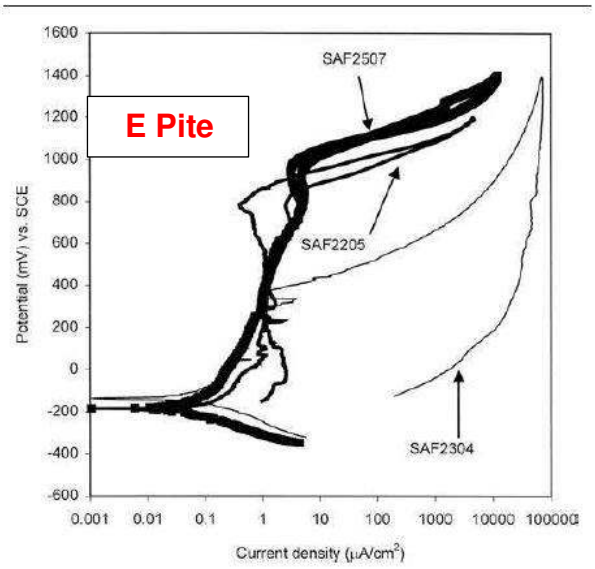
Os aços 2205 e 2507 foram imunes à corrosão por pites em água do mar sintética, enquanto o aço 2304 apresentou este tipo de ataque corrosivo. Além disso, o local mais vulnerável a este tipo de ataque foi na interface entre austenita – ferrita, na microestrutura, seguido, posteriormente pelo ataque na fase austenítica, e somente depois, é que ocorria o ataque na fase ferrítica, função, provavelmente, da ação dos elementos alfagêneos nesta resistência à corrosão.

Composição química típica dos principais aços inox duplex:

	2205	2304	2507
Chromium (Cr)	21.92	22.71	24.86
Nickel (Ni)	5.52	4.74	6.75
Molybdenum (Mo)	2.94	–	3.83
Manganese (Mn)	1.62	1.49	0.40
Nitrogen (N)	0.14	0.078	0.28
Silicon (Si)	0.32	0.38	0.20
Carbon (C)	0.012	0.017	0.016
Phosphorus (P)	0.025	0.020	0.016
Sulphur (S)	0.003	0.001	0.001
Copper (Cu)	–	–	0.065

CURVAS DE POLARIZAÇÃO – VARREDURA CÍCLICA PARA OS AÇOS INOX DUPLEX EM ÁGUA DO MAR SINTÉTICA – 3,5% NaCl.

Valores mV ao crescer a densidade de corrente



Potenciais de Pite – E pite

O Potencial de pite, representado por E Pite, e que no gráfico acima é, no eixo vertical, um valor para cada tipo de aço, indicado pela seta vermelha, no qual ocorre o crescimento intenso da densidade de corrente, é a indicação desta resistência a este tipo de corrosão.

O aço duplex 2507 tem o maior valor de E pite entre os 3 tipos de duplex citados. Em sequência, os mais resistentes foram o 2205 e o 2304. Este ordenamento é coerente com as fórmulas empíricas de cálculo desta resistência à corrosão:

Resistência ao Pite (PRE) = % Cr + 3.3 % Mo + 16 % N.

Por esta fórmula e pela composição química típica da tabela, o PRE é 42 para o aço 2507, é 34 para o aço 2205 e é de apenas 24 para o aço 2304.

A maior resistência do aço 2507 foi atribuída aos efeitos sinérgicos entre o Cr e o Mo. Segundo a literatura, o efeito do Mo é três vezes mais efetivo que o do Cr, na resistência à corrosão localizada, e o aço 2507 é o que tem o teor mais alto de Mo, entre eles.

Também há um efeito sinérgico entre o N e o Mo. Novamente aço 2507 tem os teores mais altos para estes dois elementos.

Porém, também de acordo com a literatura, se o teor de Mo excede o limite de solubilidade, que é de 3,5%, esse excesso se precipita e estes precipitados passam a atuar como locais preferenciais de nucleação e crescimento de pites, fazendo com que esta resistência à corrosão caia significativamente.

Também, pela literatura, há trabalhos que indicam que quanto mais altos forem os teores dos elementos C e Si, pior seria a resistência à corrosão por pites, sendo os efeitos atribuídos a precipitados (carbonetos) e a inclusões dispersas nos contornos de grão da matriz do aço inox duplex.

Os locais de incidência dos pites sempre foram nos contornos de grão entre a ferrita e austenita, posteriormente se expandindo para o interior da fase austenítica, e finalmente pela fase ferrítica.

Para os aços inox mais comuns, como são o 304 e o 316, estes são mais susceptíveis ao ataque por pites quanto maiores forem os teores de cloretos e de brometos no meio corrosivo. Temperaturas mais altas do meio corrosivo sempre aumentam a possibilidade do ataque corrosivo. A agressividade do íon cloreto também foi identificada ser mais intensa que a do íon brometo, especialmente para estes dois tipos de aço inox. Quanto ao formato das regiões corroídas, foi observado que os pites provocados pela presença de cloretos foram mais irregulares e de bordas mais serrilhadas que aquelas regiões corroídas pelos meios corrosivos com brometos, com aspectos morfológicos mais circulares. Estes estudos com os aços 304 e 316 foram conduzidos para meios corrosivos com 3,5% NaCl e 3.5% NaBr.

Referência: Number 1 Volume 24 January 2018 Journal of Engineering 53
Pitting Corrosion Behavior of 304 SS and 316 SS Alloys in Aqueous Chloride and Bromide Solutions

Redação: Msc. Eng. José Antônio Nunes de Carvalho

Coordenação: Abinox

Para maiores informações entre e contato com a Abinox abinox@abinox.org.br

---