

Estudo das taxas de corrosão dos aços estruturais de alta resistência HARDOX® 450 e HARDOX® 500 em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄)

RESUMO

Luiz Gustavo Pellissari Rosa Lima
Luizgpellissari@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Oscar Regis Júnior
Regis@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Alfredo José Zara
Zara@uepg.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Ponta Grossa, Paraná, Brasil

OBJETIVO: Determinação das taxas de corrosão, dos aços Hardox® 450 e Hardox® 500 em solução de ácido sulfúrico. **MÉTODOS:** Através do método eletroquímico, com a exposição à solução aerada de 0,1 mol/L de ácido sulfúrico (H₂SO₄) nas temperaturas de 16, 24, 35 e 45°C. **RESULTADOS:** Os comportamentos corrosivos dos aços Hardox® 450 e 500 em 0,1 mol/L de ácido sulfúrico a 24°C são respectivamente 22,74 mm/ano para o Hardox® 450 e uma taxa de corrosão mais baixa de 15,37mm/ano para o Hardox® 500. **CONCLUSÕES:** Não são recomendáveis os seus usos nesse meio proposto, pois possuem acentuadas taxas de corrosão.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão. Hardox®. Ácido Sulfúrico.

INTRODUÇÃO

O aço é fundamental para a fabricação da maioria dos produtos empregados pela nossa sociedade. Presente no dia a dia, desde os primórdios da civilização hoje compõe a grande parte dos produtos manufaturados. Aos aços são atreladas diversas propriedades como alta resistência mecânica, resistência térmica, condutividade elétrica e facilidades de projeto como: Plasticidade, ductilidade, resiliência, tenacidade, entre outros.

Portanto aços são descritos como ligas de ferro carbono, com teores máximos de carbono na faixa de 2,14%, as propriedades mecânicas são sensíveis ao teor de carbono, que é geralmente inferior a 1%, levando a caracterização de aços baixo, médio e alto teor de carbono. Podendo conter outros elementos químicos adicionados propositalmente para os aços-liga ou conter resquícios oriundos dos processos de fabricação (CALLISTER, 2012).

A corrosão é descrita de maneira geral como a degradação de um determinado material, sendo assim um processo espontâneo que modifica diretamente as suas propriedades, seja ele metálico ou não, por ação química ou eletroquímica do meio onde está submetido, podendo também em alguns casos estar aliado a esforços mecânicos que favorecem seu surgimento e desenvolvimento (GENTIL, 1996).

Acredita-se que a degradação atribuída à corrosão é atualmente a responsável pela grande maioria do descarte e desuso de componentes metálicos empregados na fabricação de máquinas, processos e equipamentos em geral. Busca-se por meio de técnicas aprimorar o controle e atribuir aos materiais aumento de resistência a corrosão, para que possam ter então a sua vida útil estendida e diminuir o impacto financeiro que causam nos processos.

A indústria metal mecânica pesada, na fabricação de escavadeiras, pás carregadeiras, caminhões basculantes, contêineres e carretas rodoviárias em geral, faz uso de materiais desenvolvidos para se atingir altos valores de dureza e resistência a abrasão para serem empregados nas situações mais severas, tais como os aços Hardox® 450 e 500.

Esses aços possuem elementos de liga como Mn, Si e Cr, tais elementos quando dissolvidos em ferrita tem como consequência o aumento da dureza e da resistência mecânica, ainda mais se aliados a processos de compressão e esforços mecânicos e também a processos de têmpera. Acaba finalmente atingindo valores de dureza em torno de 425 a 530 HBW (SSAB, 2016).

Por possuir alta empregabilidade de uso, amostras de aços Hardox® 450 e 500 foram expostas a ensaios de corrosão em soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4), para constatar sua resistência efetiva a corrosão nesse meio proposto.

MÉTODOS

Através da eletroerosão, foram extraídas amostras cilíndricas de 5mm de diâmetro por 10mm de comprimento dos aços Hardox® 450 e 500, com a finalidade de através desse método minimizar possíveis modificações na microestrutura do aço. Na face superior foram soldados cabos elétricos, com soldas a base de chumbo-estanho a fim de promover o contato dos eletrodos, que após isso foram embutidos em resina acrílica para envolver a amostra, e manter a estanqueidade do sistema com relação ao meio eletrólito, conferindo apenas uma face de contato.

Lixas de carbetto de silício em diferentes granulações 320 a 1200 mesh foram utilizadas para garantir o polimento da face de trabalho.

As amostras foram ensaiadas em uma solução de H_2SO_4 , com pH próximo de 1,0 e concentração molar de 0,1 mol/L.

Um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30, foi utilizado para a medição das taxas de corrosão. Uma célula eletroquímica composta de três eletrodos, sendo eles: Um eletrodo de referência de calomelano saturado, imerso no interior de um capilar de Luggin; um contra eletrodo de platina, com uma área de 6,28 cm², e finalmente o eletrodo de trabalho ao qual deseja ser analisado.

Através de um dispositivo que controla automaticamente as variações de temperatura, foram determinadas as medidas elétricas para as temperaturas de 16°C, 24°C, 35°C e 45°C, sendo utilizado um termômetro convencional imerso na solução para atestar os valores. As variações de temperaturas foram possíveis, através da passagem de um fluxo de água pela célula, fornecido por um termostato da marca Brookfield, modelo TC-501.

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM G59-97, e foi respeitado um tempo de 15 minutos para que o equilíbrio térmico da solução fosse alcançado, assim como a aeração natural da solução para cada temperatura desejada.

Após a estabilização da temperatura do sistema e a conexão elétrica dos eletrodos de trabalho estabelecida. Foram introduzidos previamente os eletrodos de referência e o contra eletrodo na solução de ácido sulfúrico, que recebeu finalmente após polimento, os eletrodos de trabalho. Aonde foi feito o acompanhamento durante 55 minutos, que ao final pode expressar o potencial de corrosão (E_{corr}).

Logo após se determinar o potencial de corrosão, sem alterar a estabilidade do sistema, foram realizados os testes de micropolarização. Realizando uma varredura 20mV no sentido mais anódico até 20mV no sentido catódico, com relação ao potencial de corrosão, com uma velocidade de varredura constante de 1mV/s. Foi possível assim determinar a resistência de polarização (R_p).

Após a determinação da polarização linear (micropolarização), preservando a estabilidade do sistema, uma nova varredura partindo de 150mV mais catódico, seguindo em direção a 150mV mais anódico, seguindo como base de variação o potencial de corrosão, a uma velocidade constante de 1mV/s. Foi possível a determinação das constantes de Tafel anódica e catódica, (β_a) e (β_c) respectivamente.

De acordo com a equação (1) (STERN; GEARY, 1957), podemos encontrar as correntes de corrosão (i_{corr}), e com a equação (2) (ASTM, 1989), as taxas de corrosão (em mm/ano):

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3 \times R_p \times (\beta_a + |\beta_c|)} \quad (1)$$

Onde,

- i_{corr} = corrente de corrosão (A);
- β_a = coeficientes de Tafel associado à cinética da reação anódica (V/dec);
- β_c = coeficientes de Tafel associado à cinética da reação catódica (V/dec);
- R_p = resistência de polarização (Ω).

$$Tx_{corr} = \frac{K \times i_{corr} \times EW}{D} \quad (2)$$

Onde,

- i_{corr} = corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);
- EW = Média dos pesos atômicos dos elementos de liga, dividido pelo número de elétrons;
- K = constante $3,27 \times 10^{-3}$ (mmg/ $\mu\text{A} \cdot \text{cm} \cdot \text{ano}$);
- D = densidade do material (g/cm³).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em meio de ácido sulfúrico, pH próximo de 1,0, os aços encontram-se na mesma região do diagrama, isto é, em condições de corrosão. Neste caso, a reação catódica observada foi a reação de evolução de hidrogênio e a reação anódica como sendo a oxidação do ferro.

Os potenciais de corrosão, foram analisados em comparação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS) que possui um potencial de equilíbrio anódico em +0,242 V em relação ao potencial de referência do hidrogênio ($2H^+/H_2$), a 25°C (WOLYNEC, 2003).

Tabela 1 - Potenciais de corrosão dos aços Hardox® 450 e 500 versus ECS e $E_{2H^+/H}$ (E_H), a diferentes soluções e pH a 24°C.

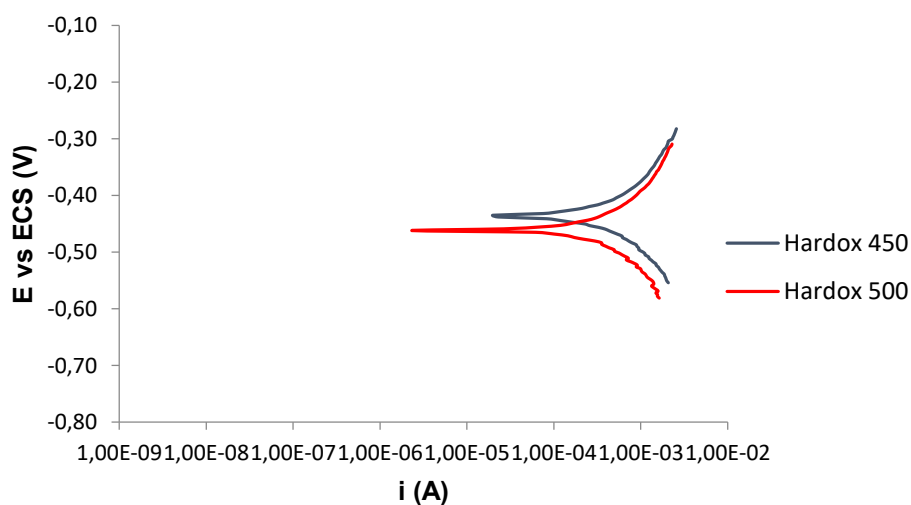
Soluções 0,1 (mol/L), a 24°C	Eletrodos Hardox	E_{corr} vs ECS (V)	E_{corr} vs $2H^+/H_2$ (V)	pH
H ₂ SO ₄	450	-0,434	-0,192	1
H ₂ SO ₄	500	-0,461	-0,219	1

Fonte: Autoria própria (2017).

Após a determinação dos potenciais de corrosão foram realizadas as análises das polarizações lineares (+/- 20 mV) e polarizações anódicas e catódicas (+/- 150 mV) em torno dos valores de referência dos potenciais de corrosão equivalentes.

As regiões mais lineares das curvas catódicas e anódicas permitem o cálculo dos coeficientes de inclinação das curvas, apontando assim as constantes de Tafel catódicas (β_c) e anódicas (β_a) respectivamente associadas a cinética das reações eletroquímicas catódicas e as reações de oxidação dos aços nesse meio.

Figura 1 – Curvas de polarização dos aços Hardox® 450 ou 500 em 0,1 mol/L de H₂SO₄, aerada a 24°C.



Fonte: Autoria própria (2017).

As tabelas 2 e 3 apresentam os parâmetros eletroquímicos dos aços Hardox® 450 e 500 em solução de ácido sulfúrico.

Tabela 2 – Parâmetros eletroquímicos para o aço Hardox® 450 em 0,1mol/L de H₂SO₄, aerada e a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	E _{corr} (v)	R _p (KΩ/cm²)	β _a (V/dec)	β _c (V/dec)	I _{corr} /A (A/cm²)	TX _{corr} (mm/ano)
16	-0,436	0,447	0,141	0,149	1,844E-03	21,275
24	-0,435	0,347	0,151	0,100	1,956E-03	22,725
35	-0,469	0,382	0,160	0,092	1,725E-03	20,047
45	-0,501	0,270	0,108	0,093	2,088E-03	24,268

Fonte: Autoria própria (2017).

Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos para o aço Hardox® 500 em 0,1mol/L de H₂SO₄, aerada e a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	E _{corr} (v)	R _p (KΩ/cm²)	β _a (V/dec)	β _c (V/dec)	I _{corr} /A (A/cm²)	TX _{corr} (mm/ano)
16	-0,452	0,479	0,121	0,117	1,397E-03	16,223
24	-0,461	0,474	0,122	0,103	1,323E-03	15,371
35	-0,486	0,296	0,120	0,105	2,138E-03	24,840
45	-0,498	0,265	0,116	0,108	2,383E-03	27,677

Fonte: Autoria própria (2017).

Observa-se nas tabelas 2 e 3, que os potenciais de corrosão dos aços Hardox® 450 e 500 apresentam um deslocamento nos potenciais de corrosão para valores mais catódicos com o acréscimo da temperatura, assim como, uma diminuição das resistências de polarização. Entretanto, os valores das resistências de polarização dos aços 450 e 500 em ácido sulfúrico são bem menores do que em sulfato de sódio, na ordem de 82 vezes menor a 24°C. Os valores baixos das resistências mostram que a corrente de corrosão é elevada nos potenciais de corrosão, como apresentado nas tabelas 2 e 3, produzindo taxas de corrosão elevadas para os dois aços. Os valores de 22,72 mm/ano para o Hardox® 450 e 15,37 mm/ano para o aço Hardox® 500, a 24°C, são considerados não recomendados para este meio. Na verdade, estes valores indicam que os aços estão sofrendo dissolução elevada, como observado pela evolução de hidrogênio em circuito aberto. Entretanto, observa-se que a taxa de corrosão do Hardox® 450 é maior que a do aço 500 em ácido sulfúrico em quase todas as temperaturas ensaiadas.

Assim foi possível observar que as taxas de corrosão aumentam com o acréscimo da temperatura, mais claramente a partir de 24°C.

CONCLUSÃO

Em meio de ácido sulfúrico com concentração de 0,1 mol/L, os aços Hardox® 450 e 500 apresentam elevadas taxas de corrosão na ordem de 15 a 22 mm/ano, a 24°C. Portanto, a utilização das ligas Hardox® 450 e 500 em pH baixos não é recomendável.

Study about the corrosion rates of high resistance structural steels HARDOX® 450 e HARDOX® 500 in sulfuric acid solution

ABSTRACT

PURPOSE: To determine the corrosion rates of Hardox® 450 and Hardox® 500 steels in sulfuric acid solution. **METHODS:** Electrochemical method, with exposure to the aerated solution of 0,1 mol/L sulfuric acid (H_2SO_4) at temperatures of 16, 24, 35 and 45°C. **RESULTS:** The corrosive behavior of Hardox® 450 and 500 steels in 0,1mol/L sulfuric acid at 24°C are 22.74 mm/year for Hardox® 450 steel and a lower corrosion rate of 15.37 mm/year for the Hardox® 500. **CONCLUSIONS:** It is not recommended the use of the mentioned steels in this kind of environment, because they have high corrosion rates.

KEY WORDS: Corrosion. Hardox®. Sulfuric acid.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Ponta Grossa, pelo apoio e disponibilidade no uso da estrutura e Laboratórios e ao laboratório de Medidas Elétricas e Térmicas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela disposição e disponibilidade, também a empresa Ferro Extra por nos conceder as amostras dos aços Hardox® para confecção dos corpos de prova.

REFERÊNCIAS

CALLISTER, William D.. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc - Livros Técnicos e Científicos Editora Sa, 2007. p. 210-218.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Ltc - Livros Técnicos e Científicos Editora Sa, 1996. p. 1-6.

SSAB. **Hardox 450 sheet**. Disponível em:
<<http://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-450#!accordion=downloads>>. Acesso em: 12 jul. 2017.

SSAB. **Hardox 500 sheet**. Disponível em:
<<http://www.ssab.com.br/products/brands/hardox/products/hardox-500#!accordion=downloads>>. Acesso em: 12 jul. 2017.

STERN, M.; GEARY, A. L. Electrochemical Polarization: A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. **Journal Of The Electrochemical Society**. New York, p. 56-63. jan. 1957.

ASTM – American Society for Testing Materials, G102-89. **Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**, West Conshohocken, 1989.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas de Corrosão**. 1. ed. São Paulo: Editora USP, 2003. p. 24 e 73.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

LIMA, L. G. P. R. et. al. Estudo das taxas de corrosão dos aços estruturais de alta resistência HARDOX® 450 e HARDOX® 500 em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Luiz Gustavo Pellissari Rosa Lima

Rua Fagundes Varela, número 1720, Bairro Jardim Florença, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

